

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Ecole Nationale de Polytechnique

Département de Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Memoire de Fin d'Etudes

Ingéniorat d'Etat de Génie Chimique

Thème

CATALYSEURS A BASE DE NICKEL

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION CH_4/H_2O

ETUDE DE LA REACTION CO/H_2O ET CO_2/H_2

Proposé par

Pr. M.M. BETTAHAR

Etudié par

H. ALOUI

R. BOUHALI

Dirigé par

Pr. M.M. BETTAHAR

Mme. O. CHERIFI

Mr. A. BOULAHOUACHE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE DE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

INGENIORAT D'ETAT EN GENIE CHIMIQUE

THEME

CATALYSEURS A BASE DE NICKEL
ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION CH_4 / H_2O
ETUDE DE LA REACTION CO / H_2O ET CO_2 / H_2

PROPOSE PAR :

Pt M.M. BETTAHAR

ETUDIE PAR :

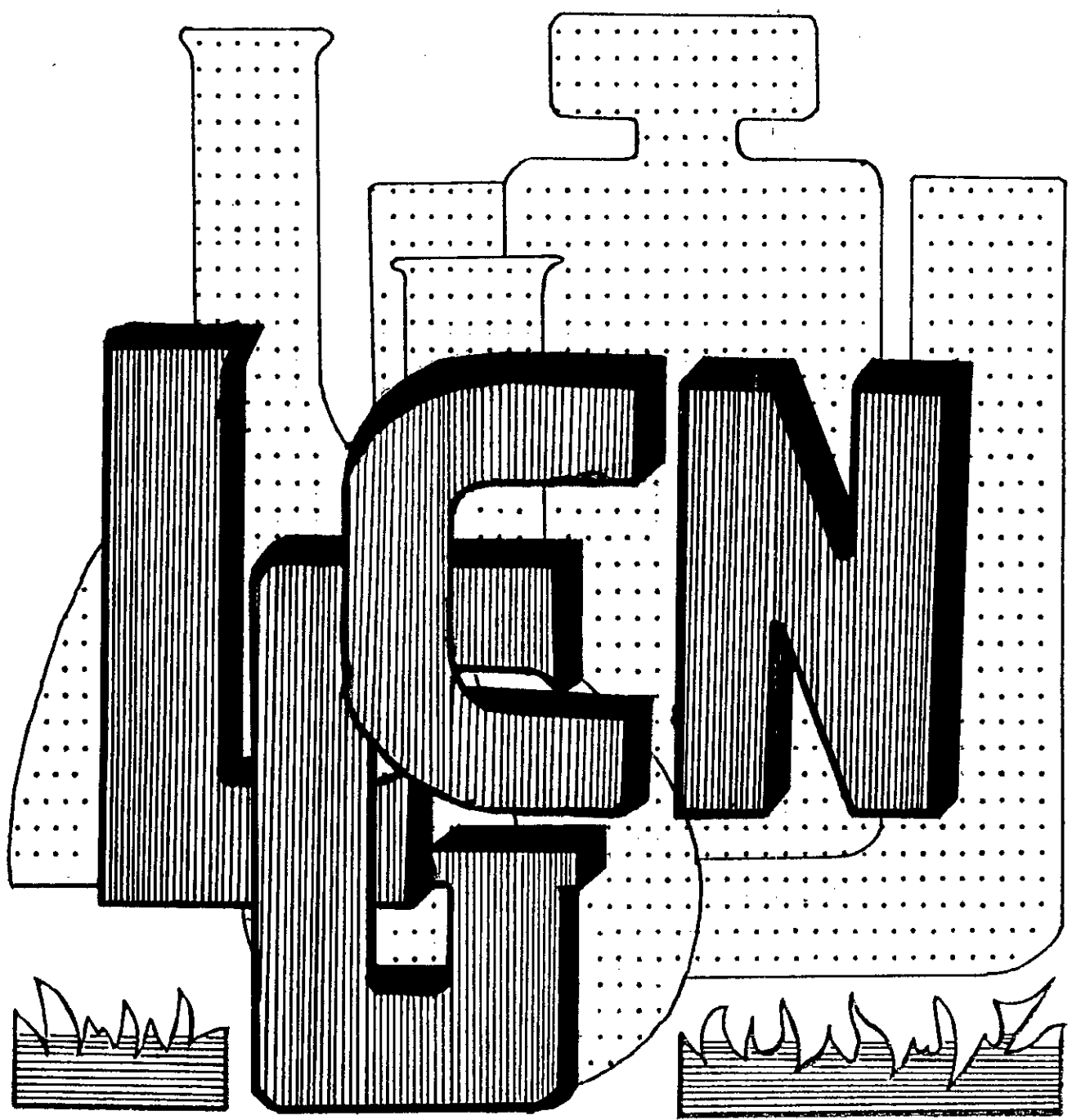
H. ALCUI
R. BOUHALI

DIRIGE PAR :

Pt M.M. BETTAHAR
Mme: O. CHERIFI
Mr: A. BOULAHOUACHE

PROMOTION : JUILLET 1994

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique



Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel

REMERCEMENTS



Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie du Gaz Naturel de l'institut de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (U. S. T. H. B).

Nous sommes très heureux d'exprimer notre reconnaissance et notre gratitude à Monsieur M.M.BETTAHAR, professeur à l'U. S. T. H. B. et Directeur du laboratoire de chimie du Gaz Naturel, pour nous avoir proposé ce sujet, encouragé, guidé dans nos recherches et pour l'honneur qu'il nous fait de bien vouloir participer à ce jury.

Nous remercions profondément Madame O.CHERIFI, Maître de conférence à l'U. S. T. H. B. ainsi que Monsieur A.BOULAHOUACHE, Maître assistant à l'Université de BLIDA pour nous avoir aidé et dirigé dans l'élaboration de ce travail et de faire partie du jury.

Nous remercions très respectueusement Monsieur R.BELABBES d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et de présider ce jury.

Nos remerciements vont également à Madame A.MEFTI, chargée de cours à l'École Nationale Polytechnique pour avoir accepté de participer au jury.

Nous exprimons notre reconnaissance et gratitude à Monsieur AHMED ZAID, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur M.S.ALOUI et Mademoiselle S.BOUGLIMINA ainsi que Monsieur H.NADJI et Mademoiselle N.SALHI pour leurs aides généreuses et leurs soutiens moraux, qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de notre sympathie.

Que toute l'équipe du laboratoire de chimie du Gaz Naturel de l'U. S. T. H. B. trouve ici l'expression de notre sympathie pour le climat

de travail agréable et très chaleureux qu'elle a su créer et dont nous avons bénéficié continuellement.

SUMMARY

The steam reforming of Methane on Ni/ α -Al₂O₃ catalysts has done the object of a kinetic study.

The obtained results give place to the following mechanism:



The study of the conversion reaction activity on the same catalysts has allowed to confirm the noticed mechanism.

RESUME

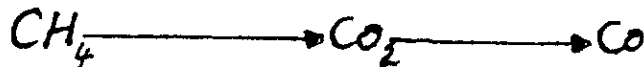
L'étude cinétique de la réaction du vaporeformage du Méthane sur des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ a abouti à un mécanisme réactionnel qui décrit une réaction successive :



Une étude de la réaction de conversion sur ces mêmes catalyseurs a fait l'objet de confirmer ce mécanisme.

مُلخَص

أثناء دراسة سكونا الحركية للتفاعل الذي يحدث بين الميثان وبخار الماء على سطح المحفزات من نوع Ni/ α -Al₂O₃، اتضح لنا أن غان أكسيد الكربون الناتج يتبع المسار التفاعلي الآتي :



ولتأكيد هذه النتيجة، قمنا بدراسة التفاعلين التاليين: $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ و CO_2/H_2 المجدولين ضمن أهم التفاعلات التي يطررها إنتاج الغان الإصطناعي على نفس المحفزات.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.	4
I- Production du gaz de synthèse.	5
II- Catalyseurs du vaporéformage.	5
III- Méthode de préparation des catalyseurs.	7
IV- Comparaison des catalyseurs imprégnés et coprécipités.	9
V- Desactivation des catalyseurs.	11
1- Le coke.	11
2- Le soufre.	15
3- Frittage des catalyseurs.	17
VI- Les promoteurs des catalyseurs de réformage.	18
VII- Thermodynamique de la réaction de vaporéformage du méthane.	19
- Influence de la température.	21
- Influence de la dilution sur la réaction.	21
- Influence du rapport molaire méthane/vapeur d'eau sur la réaction.	21
VIII- Cinétique et mécanisme de la réaction de vaporéformage du méthane.	22
XI- Chemin réactionnel de la réaction de vaporéformage du méthane.	25
CHAPITRE II : TEST CATALYTIQUE.	27
I- Appareillage.	28
I-1/ Le saturateur d'eau.	28
I-2/ Les vannes.	28
I-3/ Le réacteur.	28

I-4/ Le four.	28
I-5/ Le régulateur.	29
I-6/ Le piège à froid.	29
I-7/ Le chromatographe.	29
I-8/ Le débitmètre à bulle de savon.	31
II- Caractéristique et étalonnage chromatographique.	31
II-1/ Conditions d'analyse chromatographique.	31
II-2/ Détermination des facteurs de réponse en fonction des débits.	31
CHAPITRE III : MODE OPERATOIRE DES EXPERIENCES.	34
I- Activation du catalyseur.	35
II- Mode opératoire.	35
III- Formules de calcul utilisées.	37
III-1/ Calcul des débits molaires.	37
III-2/ Calcul des conversions.	39
III-2-1/ Calcul des taux de conversions.	39
III-2-2/ Calcul de sélectivité.	40
III-2-3/ Calcul des vitesses.	40
III-2-4/ Calcul des énergies d'activation.	42
III-2-5/ Définition du temps de contact.	43
CHAPITRE IV : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION CH₄/H₂O :	44
MECANISME DE LA FORMATION DE CO ET CO₂.	
Introduction.	45
I- Etude préliminaire.	47
II- Etude cinétique : mécanisme de la formation de CO et CO ₂ .	48
II-1/ Influence du temps de contact sur le rapport [CO]/[CO ₂].	50

II-1-1/ Catalyseur à 1,2% en Nickel.	50
II-1-2/ Catalyseur à 10,79% en Nickel.	50
II-1-3/ Catalyseur à 28,5% en Nickel.	51
II-1-4/ Catalyseur à 10,79% en Nickel promu par 2,57% de Cérium.	51
II-1-5/ Catalyseur à 6,62% en Nickel promu par 0,62% de Potassium.	51
II-2/ Influence du pourcentage en Nickel sur le mécanisme réactionnel	53
II-3/ Influence du cérium sur le mécanisme réactionnel.	53
II-4/ Influence du Potassium sur le mécanisme réactionnel.	54
Discussion.	54
Conclusion.	55
CHAPITRE V : ETUDE DE LA REACTION DE CONVERSION	57
CO + H₂O <----> CO₂ + H₂ EN PRESENCE DES	
CATALYSEURS Ni/α-AL₂O₃ et Ni-Ce/α-AL₂O₃.	
Introduction.	58
A : Etude des catalyseurs Ni/α-AL ₂ O ₃ et Ni-Ce/α-AL ₂ O ₃ en réaction de conversion CO + H ₂ O.	58
Introduction.	58
I- Influence de la température sur la réaction CO/H ₂ O.	59
I-1/ Catalyseur à 1,2% en Ni.	59
I-2/ Catalyseur à 10,79% en Ni.	60
I-3/ Catalyseur à 28,5% en Ni.	60
I-4/ Catalyseur à 10,79% en Ni et 2,57% en Ce.	61
II- Influence de la teneur en Nickel.	62
III- Influence de l'ajout de Cérium.	63

IV- Comparaison des catalyseurs à 1,2% Ni, 10,79% Ni, 28,5% Ni et 10,79% Ni promu par le Cérium en TTG, Si, Ni, et V à T=500°C.	63
V- Influence du rapport molaire H ₂ O/CO sur la réaction de conversion.	64
B : Etude du catalyseur Ni/ α -Al ₂ O ₃ actif dans la réaction CO ₂ /H ₂ : Influence de la température sur la réaction CO ₂ /H ₂ .	66
Discussion.	67
Conclusion.	68
 CONCLUSION GENERALE.	 70
BIBLIOGRAPHIE.	73
ANNEXE A.	
ANNEXE B.	

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

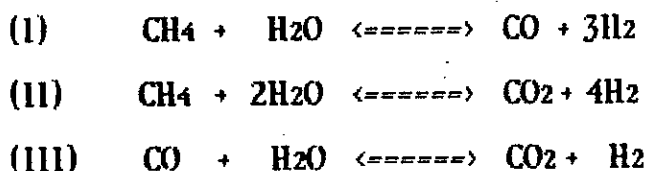
INTRODUCTION

Le Gaz de Synthèse est principalement utilisé dans le monde comme source d'énergie industrielle et domestique. Mais il reste peu exploité comme matière première chimique. L'Algérie possède une gigantesque réserve de gaz naturel qui est constituée essentiellement de méthane 85%, ce qui nécessite une valorisation de cette richesse. En effet le Gaz Naturel est non seulement la base de fabrication de NH_3 et CH_3OH , mais il pourrait permettre la production d'hydrocarbures et de composés chimiques habituellement dérivés de la pétrochimie. Ainsi, à partir du Gaz de Synthèse ou de l'un des ses dérivés, -le méthanol- il est déjà possible industriellement d'obtenir :

- des alcools supérieurs.
- des aldéhydes et cétones.
- des acides carboxyliques.
- des oléfines.
- des carburants et autres hydrocarbures (Pétrole Synthétique).
- du méthane (Gaz Naturel Substitué).
- de l'hydrogène.

La chimie du Gaz Naturel ou Gazochimie serait donc en grande partie celle du Gaz de Synthèse, en plein développement. La promotion de la Gazochimie, via le Gaz de Synthèse, nous ferait accéder, en outre, à la technologie de demain. Il en résulte ainsi qu'une bonne connaissance de la fabrication du Gaz de Synthèse à partir du Gaz Naturel est une étape indispensable pour accéder à cette technologie.

La production du Gaz de Synthèse s'effectue industriellement par vapocraquage du Gaz Naturel. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes:



Les réactions indiquent que le Gaz de Synthèse s'accompagne toujours de quantités importantes de CO₂.

Nous présenterons dans le premier chapitre une étude bibliographique sur la réaction de vaporéformage. Le second chapitre portera sur la description du montage expérimental utilisé, ainsi que l'étalonnage chromatographique. Dans le chapitre suivant, nous détaillons, le mode opératoire des expériences et les différentes formules de calcul utilisées.

Le chapitre -IV-, concerne l'étude du chemin réactionnel de la réaction de vaporéformage, base de notre travail. Comme appui pour les résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous avons jugé utile d'étudier dans le chapitre -V- l'activité des catalyseurs (déjà préparés) dans la réaction (III) (sens 1 et 2). Enfin nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

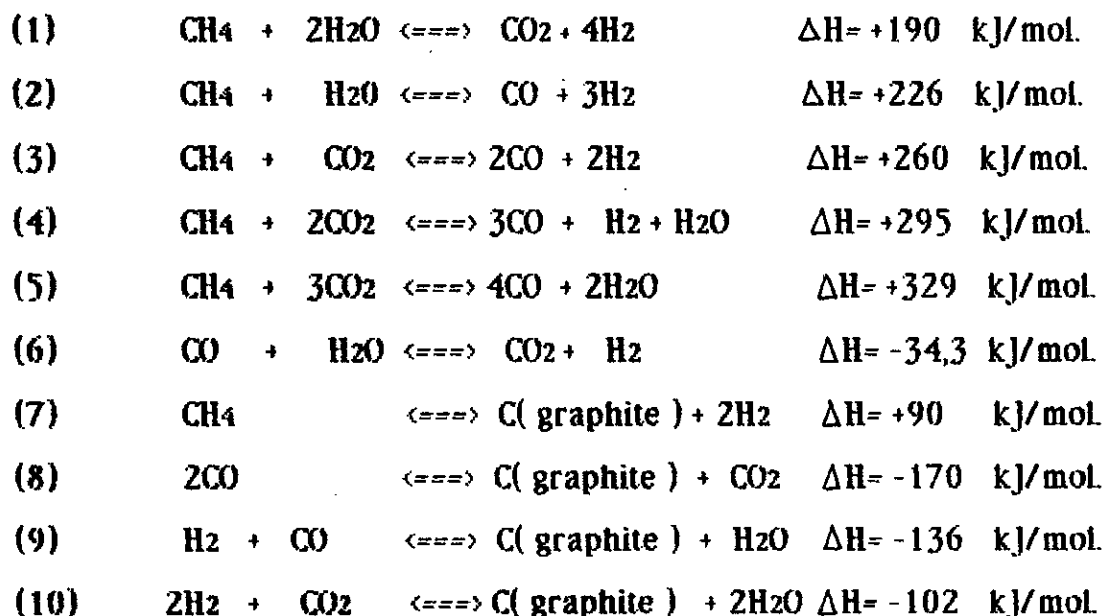
PLAN

- I-** Production du gaz de synthèse.
- II-** Catalyseurs du vaporéformage.
- III-** Méthode de préparation des catalyseurs.
- IV-** Comparaison des catalyseurs imprégnés et coprécipités.
- V-** Désactivation des catalyseurs.
- VI-** Les promoteurs des catalyseurs de réformage.
- VII-** Thermodynamique de la réaction de vaporéformage du méthane.
- VIII-** Cinétique et mécanisme de la réaction de vaporéformage du méthane.
- IX -** Chemin réactionnel du vaporéformage du méthane.

I- PRODUCTION DU GAZ DE SYNTHÈSE

Le gaz de synthèse est un mélange d'hydrogène (H₂) et de monoxyde de carbone (CO), utilisé à plusieurs variétés en pétrochimie et métallurgie. le gaz de synthèse peut être utilisé comme mélange H₂/CO ou séparément, avec une grande pureté d'H₂ et de CO. Comme mélange, il est utilisé dans la synthèse du méthanol, l'oxochimie et dans la réduction des minerais de fer. Séparément, H₂ et CO sont utilisés dans la production de l'ammoniac ; ils sont à l'origine de la production d'intermédiaires nécessaires aux différents procédés pétrochimiques [1].

Aujourd'hui le gaz de synthèse est produit principalement à partir du méthane par vaporeformage. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes, les différentes enthalpies de réactions sont données à 760°C [2].



II- CATALYSEUR DU VAPOREFORMAGE

L'évolution continue du procédé de réformage a augmenté

l'efficacité des installation tout en réduisant les frais. Les progrès effectués ont exigé un développement parralléle des catalyseurs de réformage pour les adapter à des conditions d'utilisation de plus en plus sévères. Dans l'industrie, le catalyseur le plus utilisé dans le réformage du méthane est à base de Nickel, celui-ci représente l'élément actif le plus utilisé du groupe VIII [3], choisi pour son pouvoir adsorbant prononcé du fait que chaque atome de Nickel est entouré de 7 à 9 atomes au lieu de 12.

Néanmoins, le Nickel seul ne présente pas une bonne dispersion d'atomes à la surface [4]. Il faut donc penser à améliorer sa surface spécifique et sa dispersion pour augmenter sa performance, ce qui conduit à utiliser un support bien défini. Les supports utilisés sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calicium soit des oxydes de magnésium ou d'aluminium [2].

Cependant, l'évolution des conditions du réformage sous pression a conduit à éliminer les catalyseurs à base de silice au profit des catalyseurs réfractaires dits catalyseurs céramiques, très résistants aux chocs thermiques.

On note par ailleurs que si dans le cas de support de silice, le frittage du Nickel est le phénomène déterminant à partir d'une température de réduction de 350°C, dans le cas des supports d'alumine, ce frittage ne devient gênant qu'au delà d'une température de réduction de l'ordre de 450°C.

Cette stabilité du Nickel dans l'état de dispersion optimale confère au catalyseur sur alumine une durée de vie prolongée (8 à 10 ans) et une bonne régénérabilité [2].

Une étude portant sur la texture des catalyseurs [4] a montré que le catalyseur à base de Nickel sur de l'alumine présente une surface totale importante comparée au catalyseur dopé avec du Fer ou du Cuivre. Cependant, l'alumine γ étant instable se transforme en alumine α à haute température, c'est pourquoi le support des catalyseurs du vaporéformage du méthane est généralement de l' α -alumine.

III- METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS [5]

Les catalyseurs métalliques supportés sont une classe particulièrement importante de catalyseurs dont les performances sont étroitement liées aux conditions de leurs préparation. Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés.

Qu'il soit massif ou supporté, la mise au point d'un catalyseur comporte plusieurs étapes :

- La première étape consiste à sélectionner les substances actives les plus aptes à réaliser la catalyse désirée. Le choix de ces substances est fondé sur l'expérience et les connaissances de l'Homme de l'art, (c'est-à-dire celles du spécialiste en catalyse), sur des analogies qui peuvent être faites entre réactions catalytiques voisines et enfin sur les résultats de la recherche explorative.

-La seconde étape consiste à rechercher les produits de départ les mieux adaptés, renfermant ou préfigurant les substances actives. Ces produits de départ, qui sont appelés précurseurs, se transformeront plus ou moins au cours de la fabrication pour finalement aboutir à l'espèce catalytique la plus performante.

Parallèlement à cette seconde étape, une recherche du schéma de fabrication le plus simple possible doit être lancée à partir des précurseurs choisis.

PRINCIPALES OPERATIONS UNITAIRES

- Préparation d'un solide.
- Précipitation .
- Gélification .
- Imprégnation .
- Transformations hydrothermiques .
- Traitements thermiques (séchage, calcination...)
- Séparations (décantation, filtration, essorage) .
- Lavage .
- Broyage .
- Tamisage .
- Mise en forme (extrusion, pastillage, atomisation) .

Les catalyseurs supportés représentent la famille la plus importante de catalyseurs . En effet, un grand nombre de catalyseurs industriels du raffinage, de la pétrochimie, ainsi que la plupart de ceux étudiés dans des domaines aussi variés que la purification des gaz d'échappements automobile ; la chimie du $\text{CO} + \text{H}_2$ ou la chimie fine, sont constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxyde ou de sulfures dispersés sur un support de grande surface.

Les raisons pour lesquelles certains éléments ou composés métalliques sont de préférence déposés sur un support plutôt qu'utilisés sous la forme dite "massique" sont essentiellement les suivantes :

- Le prix élevé de métaux nobles rares et chers (Rh, Pd, Pt, Ir par exemple) impose une utilisation optimale des atomes métalliques engagés. Le but est alors d'atteindre la dispersion maximale, c'est-à-dire la surface active la plus grande possible avec un poids de précurseur métallique le plus faible possible.

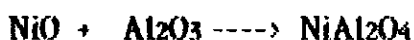
- Le support peut favoriser la présence de l'agent actif dans des états de symétrie, de valence et/ou d'oxydation particulière qui lui confère les propriétés catalytiques recherchées.

- Enfin, dans le cas des catalyseurs bifonctionnels, le support peut apporter une fonction catalytique supplémentaire, acide par exemple, complémentaire de celle de l'agent actif. Une bonne dispersion de ce dernier sur le support, c'est-à-dire un bon contact entre les deux phases peut être un gage de "bonne collaboration".

IV-COMPARAISON DES CATALYSEURS IMPREGNES ET COPRECIPITES [6]

Les catalyseurs coprécipités présentent une résistance mécanique en réacteur industriel faible : leur résistance vient des liaisons hydriques, comme dans le ciment. Ces liaisons sont détruites par l'eau et le dioxyde de carbone aux hautes températures et pressions, ce qui n'est pas le cas des catalyseurs imprégnés dans lesquels les liaisons de type céramiques sont moins sensibles à l'eau et au dioxyde de carbone.

Pour les catalyseurs coprécipités la réduction de l'oxyde de nickel NiO en nickel élémentaire Ni⁰ s'effectue en surface et dans la matrice aluminique. Il s'en suit une fragilisation de cette dernière, d'où un affaiblissement de la résistance après réduction. Cela n'est pas le cas des catalyseurs imprégnés pour lesquels la réduction de NiO en Ni⁰ ne s'effectue qu'en surface, ne touchant pas la matrice aluminique : ils sont donc plus résistants au prétraitement réducteur. En cours d'activité, le catalyseur coprécipité subit un autre type de désactivation qui provient de l'interaction entre l'oxyde de nickel et l'alpha-alumine conduisant à la formation d'une spinelle selon la réaction suivante [7] :



modifiant ainsi la stabilité de la matrice originale. Ceci entraîne aussi une diffusion du Nickel de la surface vers la matrice, et la phase active se trouve diminuée. La réduction de l'aluminate de nickel est très difficile et incomplète [8, 9]. Pour les catalyseurs imprégnés, ces phénomènes n'ont pas lieu, car il y'a moins d'interaction entre NiO et Al₂O₃ à cause de la structure céramique du support. Le catalyseur imprégné, donne une meilleure dispersion de la phase active que le catalyseur coprécipité. La dispersion étant la fraction d'atomes de Ni accessible aux réactifs.

Il ressort de cette étude comparative, que l'imprégnation est la méthode de préparation la plus appropriée des catalyseurs de vaporeformage du méthane, à condition que le support ne soit pas nécessairement inerte mais joue un rôle important sur les propriétés spécifiques du catalyseur [9], ainsi que sa durée de vie. C'est pour cela

qu'on a recours aux supports réfractaires qui assurent une grande surface spécifique ainsi qu'une bonne résistance thermique : l' α -Alumine est la plus utilisée.

V- DESACTIVATION DES CATALYSEURS

Dans de nombreux cas, l'activité d'une charge catalytique diminue avec le temps. Certaines substances peuvent en réduire ou même anéantir complètement son activité.

Les principales causes de cette désactivation sont :

- 1- Formation de surface de résidus de carbone : **coke**.
- 2- Empoisonnement par les sulfures présents dans les hydrocarbures.
- 3- Frittage catalytique.

De même les corps nocifs en quantités relativement faibles sont dits poisons du catalyseur.

1-Le coke

La désactivation des catalyseurs métalliques supportés par la formation à la surface de résidus de carbone ou de coke est un sérieux problème dans le steam-reforming et dans d'autres procédés catalytiques.

Les quantités de coke déposé et la nature des dépôts dépendent du catalyseur, des réactifs utilisés et des conditions expérimentales. Le coke contient essentiellement du carbone et de l'hydrogène et il peut être représenté par la formule CH_x où x peut varier de 0,5 à 2.

En se déposant, le coke contribue à modifier la quantité des sites actifs en diminuant la surface active ce qui entraîne une chute d'activité rapide du catalyseur. On peut schématiser le cokage de la manière suivante, dans le cas du GAZ NATUREL comme charge :



Plusieurs études ont été réalisées, celle de **BARBIER [10]** a montré que la vitesse du dépôt de carbone est proportionnelle à la surface métallique active et que l'excès relatif du carbone déposé attribue la formation d'une multicouche de carbone et une migration de ce dernier au support adjacent.

D'autre part **ROSTRUP-NIELSEN** et **TRIMM [11]** ont montré que le carbone diffuse dans la matrice du Nickel. Les cristaux de carbone ayant migré dans le support adjacent ne bloquent pas les pores de ce dernier, mais il résulte une destruction du catalyseur. Les travaux réalisés par **RIVIERE** et **GOODMAN [11]**, en utilisant la microscopie électronique ont révélé deux structures de carbone qui sont le graphite et Ni_3C ; ce dernier est thermodynamiquement instable à 400°C et cause la plus grande part de l'empoisonnement du catalyseur.

Par ailleurs, des études faites par **SACCO [12]** sur la nature de ce carbone ont montré que ce dernier provient de la réaction :



M.HADJ AISSA [13], de sa part a montré que l'eau n'a aucun effet sur ce cokage ; par contre elle est très efficace dans la gazeification du dépôt constitué et que le nickel a une tendance très prononcée à former des filaments de carbone, les whiskers, lors de sa mise en contact avec différents hydrocarbures [14, 15]. Le filament se formerait par insertion de carbone entre la particule métallique et le support d'après une étude par microscopie électronique [16]. Sur le même problème de cokage, **M.HADJ AISSA** a constaté que le carbone déposé sur Ni/Al₂O₃ est difficilement oxydable avant 500°C et requiert des températures élevées 600°C - 700°C pour être entièrement brûlé.

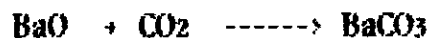
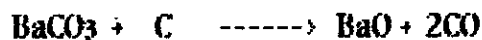
Mc-CARTY et **WISE [11]** ont observé deux types de carbone qui se forment sur le Nickel ; le premier est de la forme α , reste à l'état gazeux mais il peut se transformer à un état moins réactif sous forme β , qui désactive le catalyseur. Des études faites au laboratoire [17] ont montré qu'il y'a peu de coke (des traces de carbone) formé au cours de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Afin de maintenir la stabilité chimique du catalyseur, il est nécessaire de procéder à la régénération qui s'effectue soit par combustion ménagée en présence d'air (ceux-ci sont transformés en gaz : oxyde de carbone, gaz carbonique et vapeur d'eau) ; soit par incorporation des substances alcalines par différents moyens [18] ; soit en augmentant le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ [2].

Les additifs basiques font disparaître le coke en neutralisant les sites acides où ce dernier est déposé ; le Sodium, le Potassium et le Baryum sont les plus utilisés comme par exemple le Potassium qui est incorporé dans le support sous forme d'aluminate de potassium, élimine le dépôt de carbone suivant la réaction :



et par l'action de l'oxyde de Baryum ; le même effet est obtenu :



L'adjonction d'oxyde de magnésium à l'alumine confère au support du catalyseur un caractère légèrement basique [2].

D'autres adjuvants sont recommandés tels que les oxydes d'uranium, de lanthanum ou de zirconium [19]. Ces derniers auraient en outre l'avantage de stabiliser le Nickel et de favoriser la dissociation de l'eau.

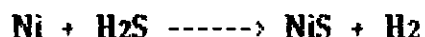
D'autre part, des expériences établies sur le dépôt de carbone en fonction de la température, en présence de catalyseurs à différents pourcentages en cérium, montrent que la vitesse du dépôt de carbone augmente dans l'intervalle de 450°C - 560°C puis diminue jusqu'à atteindre la valeur zéro à une température de 650°C [20]. D'autres travaux ont montré que les conditions d'entrée de la charge dans le four de réformage impliqueraient sur le plan thermodynamique la formation inévitable de carbone et que le rapport H_2O/CH_4 influe beaucoup sur ce problème ; il est préférable de travailler avec un rapport molaire supérieur à 2 [2] ; car la présence de vapeur d'eau permet de réduire sensiblement, voire même d'éliminer le dépôt de coke sur le catalyseur de steam-reforming.

Il est également remarqué qu'en absence de vapeur d'eau, la vitesse de cokage est plus élevée et que le temps de séjour des précurseurs

de coke est plus grand. Ces résultats suggèrent que les meilleurs catalyseurs de steam-reforming sont ceux qui sont actifs pour l'adsorption simultanée des hydrocarbures et de la vapeur d'eau [2].

2-Le soufre [2]

Le poison principal des catalyseurs de réformage est le soufre qui réagit directement avec le Nickel selon la réaction totale :



Moins d'un atome de soufre pour 1000 atomes de Nickel est suffisant pour empoisonner sérieusement le catalyseur, ce qui se traduira par un changement dans le profil des températures dans le sens de l'accroissement des températures, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du gaz entrant, qui est la plus exposée à l'empoisonnement. Une autre conséquence directe sera l'augmentation sensible de la teneur en méthane non converti. Dans la production d'hydrogène par réformage des hydrocarbures, la mise en œuvre des catalyseurs nécessite l'élimination totale du soufre dans la charge d'hydrocarbures.

La plupart des charges d'hydrocarbures alimentant les réformages sont déjà prédésulfurées, aussi la réaction industrielle la plus communément rencontrée est le traitement de la charge par désulfuration finale.

- Désulfuration finale

La désulfuration finale est l'élimination presque totale du soufre

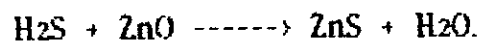
de la charge qui alimente un four de réformage à partir d'une charge à faible teneur en soufre ; la teneur résiduelle maximale admissible est de 0,1 ppm en soufre.

Les composés du soufre présents dans le gaz sont généralement :

- Du sulfure d'hydrogène H₂S.
- Des mercaptans légers R-SH, tels que le méthylmercaptan et l'éthylmercaptan .
- Du sulfure de carbone COS, notamment lorsque le gaz contient des oxydes de carbone .

Les gaz distribués par les réseaux nationaux contiennent souvent des traceurs odorants tel que le tétrahydrothiophène (THT), à raison de 1 à 5 ppm. Les naphthas, outre les composés précédemment cités, contiennent des sulfures, composés plus lourds du type R-S-R'.

L'élimination complète du soufre se fera par combinaison irréversible du sulfure d'hydrogène avec de l'oxyde de zinc selon la réaction :



Une des premières étapes de la désulfuration est donc la transformation de tous les composés du soufre en H₂S par hydrogénation catalytique.

La désulfuration finale sera constituée :

- Soit d'un premier réacteur d'hydrogénation suivi d'un ou deux réacteurs d'absorption de H₂S.
- Soit parfois de deux réacteurs disposés en parallèle ou en série, contenant un catalyseur qui assure simultanément l'hydrogénation et l'absorption du soufre.

D'autres éléments sont aussi des poisons du catalyseur :

-Les uns, volatils, créent un empoisonnement temporaire : ce sont par exemple le Chlore souvent présent dans la vapeur d'eau (problème de la pureté) et le Brome (produit additif de certains hydrocarbures) .

-Les autres, non volatils, constituent des poisons permanents conduisant à la détérioration définitive du catalyseur : ce sont des composés tels que l'Arsenic , le Plomb et le Vanadium. Ces deux derniers proviennent d'additifs des hydrocarbures.

3- Frittage des catalyseurs

La stabilité des catalyseurs dépend surtout de leurs résistance au frittage dans les conditions d'utilisation. On peut simuler ce vieillissement normal par l'opération de réduction à plus haute température. J.BARCICKI et Coll [4], ont fait une étude portant sur la texture de certains catalyseurs à base de Nickel sur la Gamma-Alumine et du Nickel dopé au Cuivre et au Fer. Les mesures des surfaces totales et du degré de réduction avant et après frittage à 1100°C, ont montré une diminution du degré de réduction des catalyseurs de 8% et une diminution de la surface totale du catalyseur supporté par la Gamma-Alumine, alors que la surface total des deux autres catalyseurs ne varie pas d'une prononcée. Cette diminution du degré de réduction est due au grossissement des cristallites et à leur regroupement. Ceci provoque une chute de la surface métallique et occasionne une baisse de l'accessibilité des

atomes de la surface aux réactifs. L'optimum du catalyseur est défini par le meilleur compromis entre le mode de préparation (calcination) des catalyseurs et par le traitement de réduction à plus haute température.

VI-LES PROMOTEURS DES CATALYSEURS DE REFORMAGE

Dans la production des gaz de synthèse par la réaction de vaporéformage du méthane, le catalyseur de base utilisé est du Nickel déposé sur l'alpha-alumine, pour obtenir des propriétés catalytiques satisfaisantes, il pourrait être nécessaire de mélanger en proportions variables deux ou plusieurs composés (coactivation). Une augmentation importante de l'activité de certains solides pourrait être produite par l'adjonction de composés en très faibles proportions qui ne possèdent eux-mêmes aucune activité propre : ces corps sont appelés promoteurs.

QUAN ZHUANG [20], a étudié l'effet du Cérium, des alcalins et des alcalino-terreux sur des catalyseurs à base de Nickel sur de l'alpha-Alumine. Il a pu observer comme **N.SALHI [17]**, que le Cérium avait un effet positif en augmentant l'activité du catalyseur pour la production d'hydrogène et que l'oxyde de cerium était fortement dispersé et totalement associé avec le Nickel ; il favorise ainsi la dissociation de l'eau sur le catalyseur, il a par ailleurs montré que l'ajout des alcalins et des alcalino-terreux enlève totalement le carbone déposé [20, 21]. Néanmoins, la volatilité de ces produits provoque une perte continue au niveau de la charge catalytique [2].

N.SALHI [17], a obtenu une sélectivité relative en CO de 100% à 700°C en présence de Cérium, alors que pour des catalyseurs sans Cérium cette sélectivité est atteinte à 900°C. Le Cérium a également

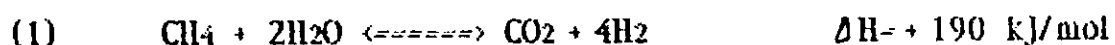
un effet positif dans la diminution du dépôt de carbone, ce dernier décroît en augmentant le pourcentage en Cérium [20].

J. BARCICKI [4], a étudié les effets du Cuivre, Fer et alumine sur les propriétés du catalyseur à base de Nickel. Il a constaté que le catalyseur promu par la γ -alumine donne une activité nettement plus grande que le Nickel seul. En effet, l'introduction de Al_2O_3 donne une bonne dispersion des atomes métalliques, mais à une température de $1100^\circ C$. Cette dispersion devient faible car la γ -alumine se transforme en α -alumine de surface plus faible. Par contre, l'addition de 1% en poids de Cuivre au Nickel supporté par de l'alumine augmente sensiblement l'activité sans causer de changement dans la texture du système, tandis que le Fer influe légèrement sur l'activité du catalyseur.

T. BOROWIECKI [22], a étudié la réaction de vaporeformage du méthane sur des catalyseurs $Ni/\alpha-Al_2O_3$ dopés par du Ruthénium, du Platine et du Palladium. La sélectivité en CO_2 augmente avec le degré de conversion du méthane pour le catalyseur Ni/Pd contrairement à ce qui a été observé avec les catalyseurs Ni/Ru et Ni/Pt .

VII-THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION DE VAPOREFORMAGE DU METHANE

Le réformage du gaz naturel peut se définir globalement par les réactions du méthane avec la vapeur d'eau produisant l'hydrogène et les oxydes de carbone selon les équations (1) et (2) suivantes : (ΔH calculée à $760^\circ C$) [23, 24].

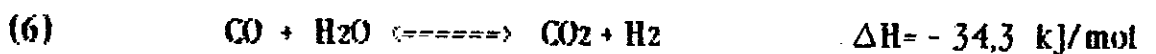


Ce sont tout d'abord ces deux réactions endothermiques de conversion du méthane par la vapeur d'eau qui régissent la conversion ; elles sont favorisées par de hautes températures et de basses pressions. A partir des constantes d'équilibre K_1 et K_2 des deux réactions précédentes :

$$K_1 = \frac{(P_{H_2})^4 \cdot (P_{CO_2})}{(P_{CH_4}) \cdot (P_{H_2O})} = \frac{X_{H_2}^4 \cdot X_{CO_2}}{X_{CH_4} \cdot X_{H_2O}}$$

$$K_2 = \frac{(P_{H_2})^3 \cdot (P_{CO})}{(P_{CH_4}) \cdot (P_{H_2O})} = \frac{X_{H_2}^3 \cdot X_{CO}}{X_{CH_4} \cdot X_{H_2O}}$$

On peut déduire qu'un excès d'eau est favorable au réformage du méthane. La réaction de conversion du CO ci-dessous :



est une réaction exothermique favorisée par de basses températures et un excès d'eau comme le montre la constante d'équilibre K_3 .

$$K_3 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} = \frac{X_{CO_2} \cdot X_{H_2}}{X_{CO} \cdot X_{H_2O}}$$

Ces trois réactions suffisent à définir complètement le système méthane-vapeur d'eau à l'équilibre.

- Influence de la température

Une étude [25] portant sur l'influence de la température a été effectuée pour la gamme de température : 200°C à 800°C pour mieux localiser le domaine favorable à la production de gaz de synthèse.

L'analyse des résultats montre que le domaine favorable pour la production du gaz de synthèse, c'est-à-dire pour obtenir des produits aussi pauvres que possible en CO₂ se trouve à partir de 600°C et au dessus. Dans ce domaine la teneur en gaz carbonique diminue et on observe une bonne sélectivité en monoxyde de carbone.

- Influence de la dilution sur la réaction

Pour effectuer la réaction à faible conversion de méthane sélectivement en monoxyde de carbone en régime cinétique, il faut diluer les réactifs par un gaz inerte .

H.MIAH [25] a pu montrer que l'influence de la dilution sur le taux de conversion du méthane est forte aux basses températures mais faible pour les températures élevées. Pour une température donnée, la dilution (jusqu'à 80%) augmente le taux de conversion du méthane. Ceci s'explique par le fait que l'équilibre entraîne une augmentation du nombre de moles. Au dessus de 80% de dilution, l'influence de celle-ci diminue et devient négligeable aux environs de 90%.

- Influence du rapport méthane/vapeur d'eau sur la réaction

La bibliographie reflète des opinions divergentes sur l'influence du rapport méthane/vapeur d'eau. PEREGUDOV et Coll [26], prétendent

qu'un excès de vapeur d'eau désactive le catalyseur par une formation éventuelle de composés entre métal et support (exemple : aluminat de nickel) ; **BRIDGER [27]** montre qu'un excès d'eau favorise la cokéfaction du catalyseur ; **HOCHLEIN [28]** admet qu'un excès d'eau est nécessaire pour éviter la carbonisation du catalyseur ; **ATROSHCHENKO et Coll [29]** suggèrent qu'un excès d'eau inhibe la réaction par l'hydrogène formé ; **TALBERT [30]** enfin, avance qu'un rapport bien défini de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3,00$ est préférable pour la formation de $\text{CO} + \text{H}_2$. Il s'en suit qu'une bonne connaissance du rapport méthane/vapeur d'eau est nécessaire d'une part, pour orienter la réaction vers la formation sélective de monoxyde de carbone et d'autre part, pour réaliser une étude cinétique avec un catalyseur stable.

L'analyse des résultats obtenus par **H. MIAH**, montre qu'aux basses températures (exemple : 500°C , 550°C), la conversion du méthane diminue lorsqu'on augmente le rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Cette conversion est minimale aux environs de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$, et augmente ensuite lentement, puis devient constante vers $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3$.

Pour les hautes températures (exemple : 650°C - 750°C) la conversion du méthane est pratiquement indépendante du rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. A toute température, la sélectivité en monoxyde de carbone est fortement conditionnée par le rapport $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$. Un fort excès d'eau ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} \ll 1$) favorise la formation de CO_2 , alors qu'un excès de méthane ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} > 1,5$) favorise celle de CO .

VIII- CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE LA RÉACTION DE VAPOREFORMAGE DU MÉTHANE

La cinétique de la réaction de réformage du méthane en

présence de Ni / -Al₂O₃ a fait l'objet de plusieurs études et la majorité d'entre elles propose l'étape correspondante à l'adsorption du CH₄ comme étant celle déterminant la vitesse de réaction.

La cinétique trouvée par **AKERS et CAMP [8]** de la réaction de steam-reforming sur un catalyseur Ni/Kieselguhr est du premier ordre par rapport à la pression partielle du méthane (P_{CH₄}) alors qu'elle est indépendante des pressions partielles de l'eau et des produits formés. **BODROV [8]**, utilisant un réacteur à recirculation a trouvé que la vitesse de la réaction est du premier ordre par rapport à la pression de CH₄, en travaillant sur un catalyseur sous forme de feuille de Nickel, ainsi que sur deux autres types de catalyseurs. Dans les trois cas, la dépendance entre la vitesse de réaction et les pressions partielles de H₂O, CO et H₂ a été observée sauf qu'elle est plus importante dans le cas de la feuille de Nickel. Il a été démontré que la cinétique de la réaction de réformage du méthane à la vapeur d'eau dépend de la structure des catalyseurs.

V.A.SOBYANIN [31] a montré que la vitesse de réaction s'écrit :

$$V = k (P_{CH_4} - P^*_{CH_4})$$

P_{CH₄}, P*_{CH₄} : la pression partielle et celle à l'équilibre du méthane.

Mais cette dernière est inacceptable pour certaines conditions expérimentales [31].

De son côté, **V.I.ATROSHCKENKO [31]** a montré que la vitesse de la réaction de steam-reforming est inhibée par les molécules d'H₂.

$$V = k \cdot (P_{CH_4} - P^*_{CH_4}) / P_{H_2}$$

Ou par les molécules d'eau :

$$V = k \cdot (P_{CH_4} - P^*_{CH_4}) / P_{H_2O}$$

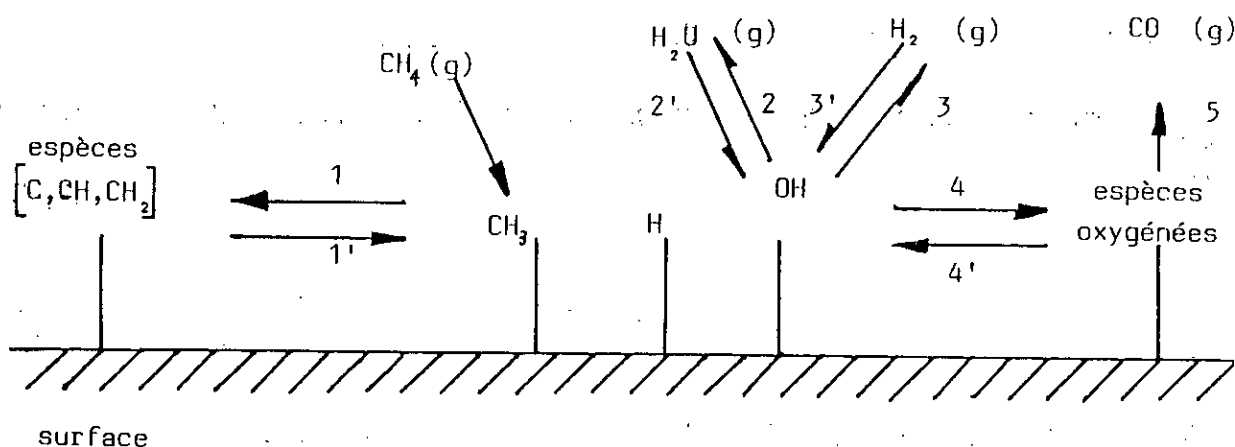
Cette dernière correspond à l'équation de vitesse d'une réaction dans un réacteur tubulaire. Ces résultats sont basés sur l'hypothèse que la réaction occupe plus de deux sites actifs sur le catalyseur; et que ce dernier est presque complètement occupé par les molécules d'eau.

ROSS et STEEL [8] ont montré que la vitesse de la réaction CH_4/H_2O sur Ni/Al_2O_3 s'écrit :

$$V = \frac{dP_{CH_4}}{dt} = k \cdot P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^{-0.5}$$

ceci en supposant que les produits de réaction n'affectent pas la vitesse de réaction.

La dépendance de la vitesse avec $P_{H_2O}^{-0.5}$ indique que l'eau est en compétition avec CH_4 au niveau des sites actifs. La vitesse de la réaction CH_4/H_2O étant du premier ordre par rapport à P_{CH_4} , ces deux auteurs considèrent l'étape correspondante à l'adsorption dissociative du CH_4 comme étape limitant la vitesse de réaction et proposent le mécanisme suivant [8].



L'adsorption de H₂O est en compétition avec celle de CH₄. CH₃ une fois formé, peut donner les espèces : CH₂, CH ou C qui peuvent former des espèces oxygénées par interaction avec les groupements OH, ce qui donne le monoxyde de carbone (CO). Si CO est adsorbé, on aura formation de CO₂.

IX - CHEMIN REACTIONNEL DE LA REACTION DE VAPOREFORMAGE DU METHANE :

Dans la production des gaz de synthèse, plusieurs études ont été réalisées du point de vue cinétique [8, 31], mécanisme réactionnel [31], activité de la réaction [20] ; mais du point de vue chemin mécanistique, les réactions proposées (2, 6) semblent évidentes sans qu'aucune étude n'ait été faite .

La plupart des auteurs représentent le processus de steam reforming du méthane par la réaction :



CHAPITRE II

TEST

CATALYTIQUE

PLAN

I- Appareillage

I-1/ Saturateur d'eau

I-2/ Les vannes

I-3/ Le réacteur

I-4/ Le four

I-5/ Le régulateur

I-6/ Le piège à froid

I-7/ Le chromatographe

I-8/ Le débitmètre à bulle de savon

II- Caractéristique et étalonnage chromatographique

II-1/ Conditions d'analyse chromatographique

II-2/ Détermination des facteurs de réponse en fonction des débits

I- APPAREILLAGE

Le test catalytique utilisé est constitué des éléments suivants (schéma n° 11-1)

I-1/ Le saturateur d'eau

Le méthane à 10% dilué dans l'argon, passe à travers un saturateur d'eau de longueur 80mm et de diamètre 25mm, thermostaté à une température de 65°C maintenue au moyen d'un cryostat. Cette température permet d'obtenir un rapport H₂O/CH₄ de 3,27.

I-2/ Les vannes

Une vanne à trois voies, placée à l'entrée du saturateur nous permet de mesurer le débit du gaz sec (CH₄/Ar, CO/Ar, CO₂/Ar). Une vanne à 4 voies, permet l'introduction de l'hydrogène de réduction ou du mélange réactionnel CH₄/H₂O dans le réacteur. Une vanne à 6 voies sélectionne le parcours du mélange gaz-vapeur d'eau en l'envoyant soit vers le réacteur puis le chromatographe soit directement vers le chromatographe ensuite vers le réacteur.

I-3/ Le réacteur

Le réacteur utilisé est en quartz et de forme tubulaire, il est muni d'un disque fritté sur lequel est déposé le catalyseur sous forme de lit. Le réacteur a une longueur de 650mm et un diamètre de 10mm, il peut être chauffé jusqu'à une température de 1200°C.

I-4/ Le four

Le réacteur est placé dans un four de forme cylindrique de type HERMANN-MORITZ dont la hauteur est de 410mm, de diamètre intérieur et

extérieur de 55mm et 230mm respectivement. Ce four fonctionne à l'aide d'un régulateur de température.

1-5/ Le régulateur

Un régulateur de température relié au four affiche les températures de l'expérience lues aux moyen d'un millivoltmètre relié à un thermocouple de type CHROMEL-ALUMEL à deux branches, l'une d'elle est placée à l'intérieur du four tandis-que l'autre jouant le rôle de référence est placée dans un DEWAR contenant de la glace.

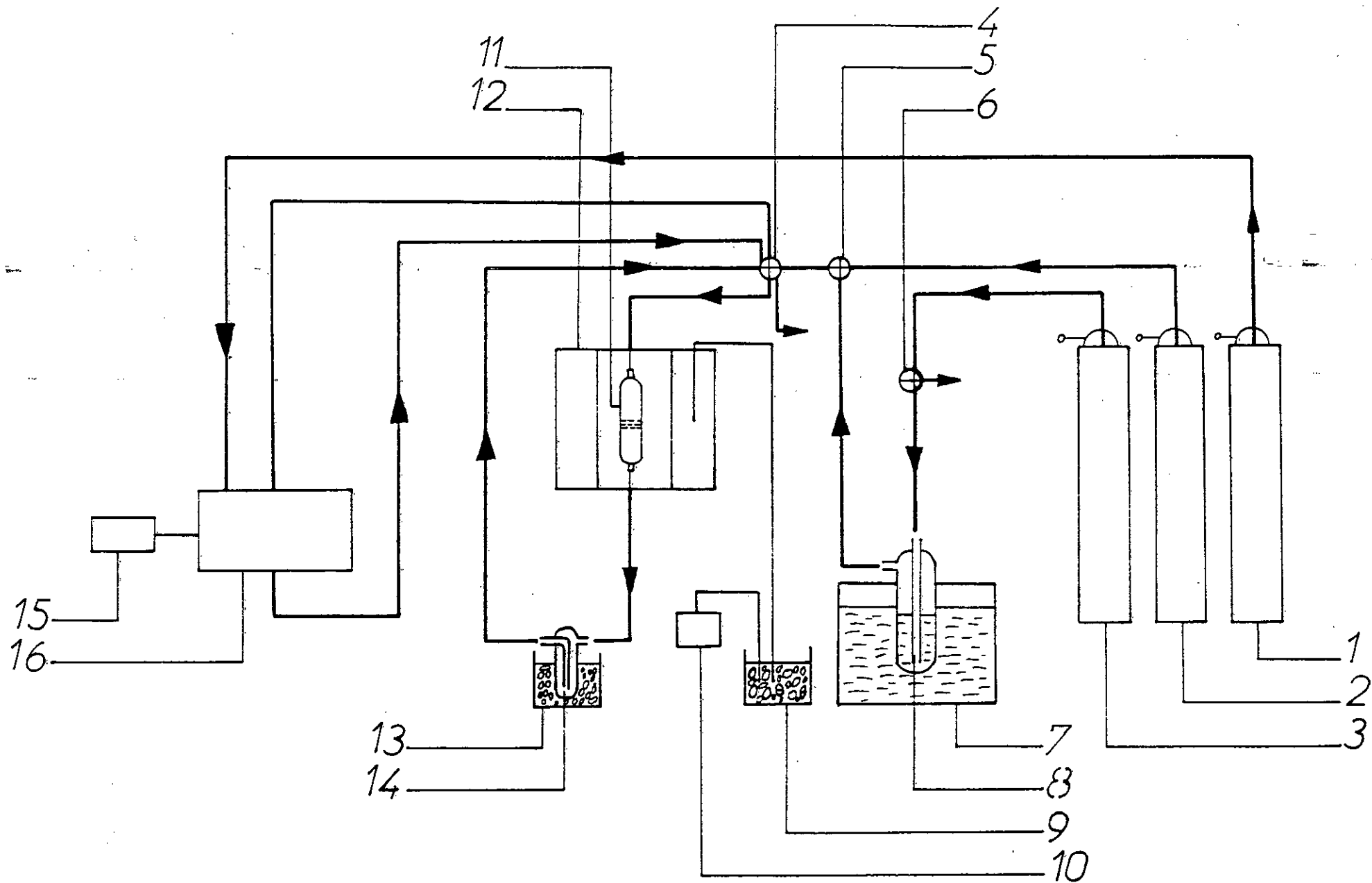
1-6/ Le piège à froid

A la sortie du réacteur le mélange réactionnel passe à travers un piège à froid en verre de forme cylindrique plongé dans un DEWAR contenant de la glace, celui-ci permet la condensation de l'eau n'ayant pas réagi.

Pour éviter toute condensation des réactifs et des produits, un cordon chauffant est placé autour des canalisations.

1-7/ Le chromatographe

Un chromatographe à détecteur catharométrique de type HEWLETT-PACKARD 5730A est placé en sortie pour l'analyse du mélange réactionnel et des produits de la réaction. Son principe de fonctionnement est de séparer les constituants gazeux selon leurs natures et leurs volatilités. Le gaz vecteur utilisé est de l'hydrogène, les produits détectés sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'argon et le méthane. Les aires des pics sont calculées à l'aide d'un intégrateur de type



Schema n° II-1 : Schéma du test catalytique.

Legende du montage expérimental

- 1 - Bouteille d'Hydrogène servant de gaz vecteur.
- 2 - Bouteille d'Hydrogène de réduction.
- 3 - Bouteille du mélange gazeux CH_4/Ar , CO/Ar ou $\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{H}_2$.
- 4 - Vanne à 6 voies.
- 5 - Vanne à 4 voies.
- 6 - Vanne à 3 voies.
- 7 - Cryostat.
- 8 - Saturateur d'eau.
- 9 - DEWAR rempli de glace.
- 10- Régulateur de température.
- 11- Réacteur.
- 12- Four.
- 13- DEWAR rempli de glace.
- 14- Piège à froid.
- 15- Intégrateur.
- 16- Chromatographe.

INTERSMAT ICR-1B. Le chromatographe est muni d'une vanne d'injection avec une boucle de 0,5ml qui permet d'envoyer les échantillons dans la colonne.

I-8/ Le dibimètre à bulle de savon

Il est largement utilisé en chromatographie en phase gazeuse pour sa précision. il est constitué d'un tube gradué en verre muni d'une poire, il nous permet de mesurer le passage d'un volume déterminé de gaz en fonction du temps.

II- CARACTERISTIQUES ET ETALONNAGE **CHROMATOGRAPHIQUE**

II-1 / Conditions d'analyse chromatographique

- Colonne en Acier inoxydable :
 - Longueur 200 mm
 - Diamètre 0,125 in
- Carbo-siève B, granulométrie : 100-200 mesh.
- Température de la colonne : T=96°C.
- Température du détecteur : T= 150°C.
- Température d'injection : T= 150°C.
- Intensité du courant du détecteur : I= 160 mA.
- Débit du gaz vecteur H₂ : D=1,2 l/h

II-2/ Détermination des facteurs de réponse en fonction du débit

La composition d'un composé "T" dans un mélange donné est proportionnelle à l'aire du pic qui apparaît sur le chromatogramme.

Le facteur de proportionnalité est connu sous le nom de facteur de réponse. Il est donné par la relation suivante:

$$K_{Ti} = \frac{X_i}{S_i} \cdot 10^6$$

Avec :

X_i : pourcentage du composé T dans le mélange étalon analysé.

S_i : surface du pic donné par l'intégrateur en μm .

Durant nos analyses, nous avons constaté que la surface du pic du méthane avant réaction varié en fonction du débit, ceci nous a amené à calculer les facteurs de réponse des différents composés à savoir le méthane, le CO et le CO₂ à différents débits.

Dans notre laboratoire, nous disposons des bouteilles étalons suivantes :

Tableau II-1: Composition des bouteilles étalons

Bouteille étalon	Composition
CH ₄ /Ar	CH ₄ : 10% Ar : 90%
CO/CO ₂ /H ₂	CO : 15% CO ₂ : 5,93% H ₂ : 78,67 %

Les résultats d'étalonnage ainsi que les résultats des calculs des facteurs de

réponse sont illustrés dans les tableaux (II-2) et (II-3) ainsi que les figures [(II-1) ... (II-4)] correspondant à l'Ar, le CH₄, le CO₂ et le CO.

Exemple de calcul :

- pour un débit de 1,8 l/h :

$$K_{\text{CH}_4} = \frac{X_{\text{CH}_4}}{S_{\text{CH}_4}} \cdot 10^6 = \frac{0,1}{24907} \cdot 10^6 = 4,01$$

Tableau II-2: Etalonnage et facteur de réponse du mélange CH₄ / Ar

Débit (l/h)	0,30	0,60	0,75	1,20	1,80	3,00	3,60	4,50
Surface moyenne du CH₄ (mm²)	23085	23506	23980	24490	24907	25204	25541	25915
Surface moyenne de Ar (mm²)	226123	231725	243492	249864	251668	258080	260104	263992
Kf (CH₄)	4,33	4,25	4,17	4,08	4,01	3,96	3,91	3,85
Kf (Ar)	3,98	3,88	3,69	3,60	3,57	3,48	3,46	3,40

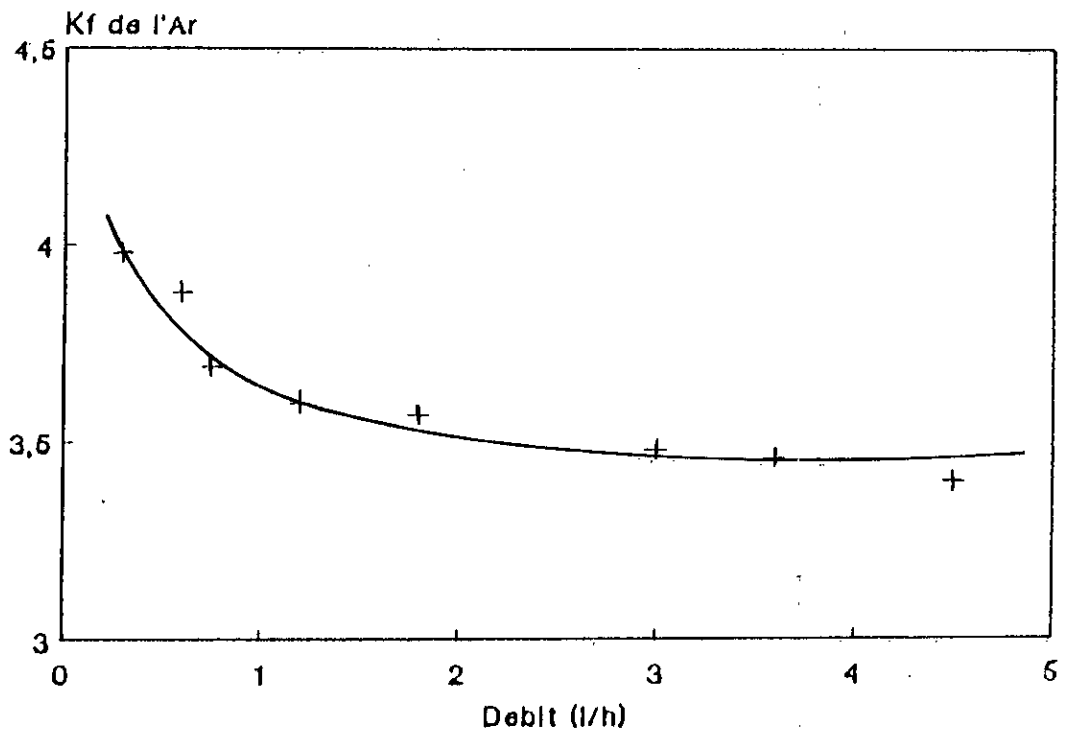


Figure II-1 : Facteur de réponse de l'Argon en fonction du débit.

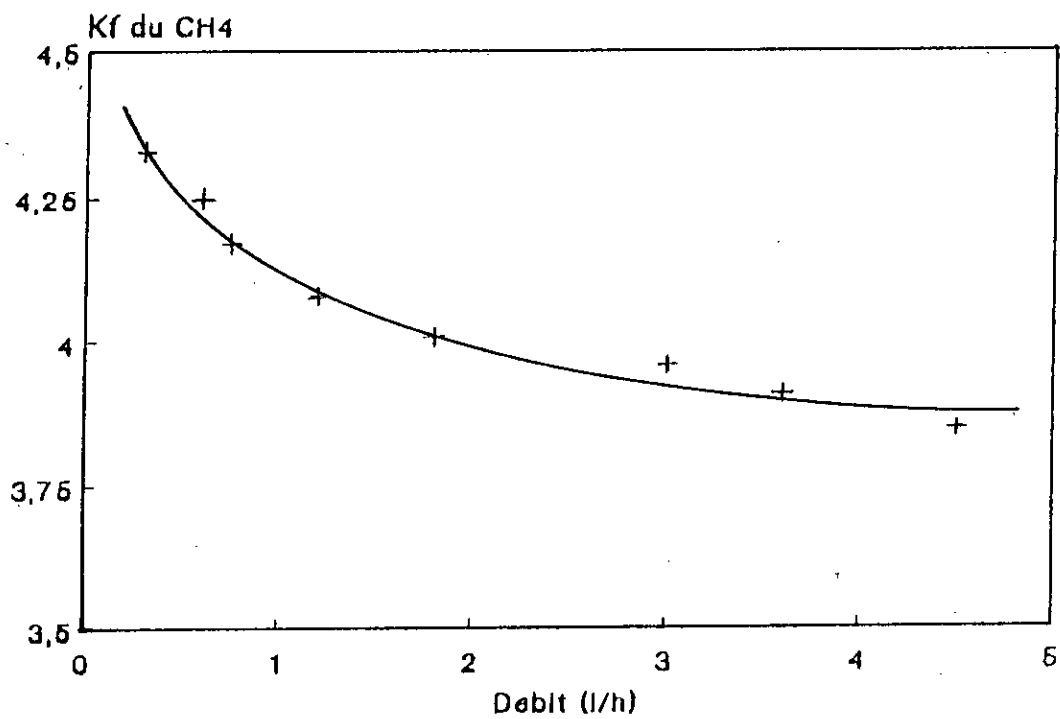


Figure II-2 : Facteur de réponse du méthane en fonction du débit.

Tableau II-3: Etalonnage et facteur de réponse du mélange CO / CO₂

Débit (l/h)	0,30	0,60	0,75	1,20	1,80	3,00	3,60	4,50
Surface moyenne du CO (mm²)	44058	44766	44950	45400	45421	46278	46387	46941
Surface moyenne de CO₂ (mm²)	14554	14894	15075	15162	16382	17276	17668	18090
Kf (CO)	3,49	3,44	3,42	3,39	3,39	3,32	3,31	3,28
Kf (CO₂)	4,07	3,98	3,93	3,91	3,62	3,43	3,35	3,27

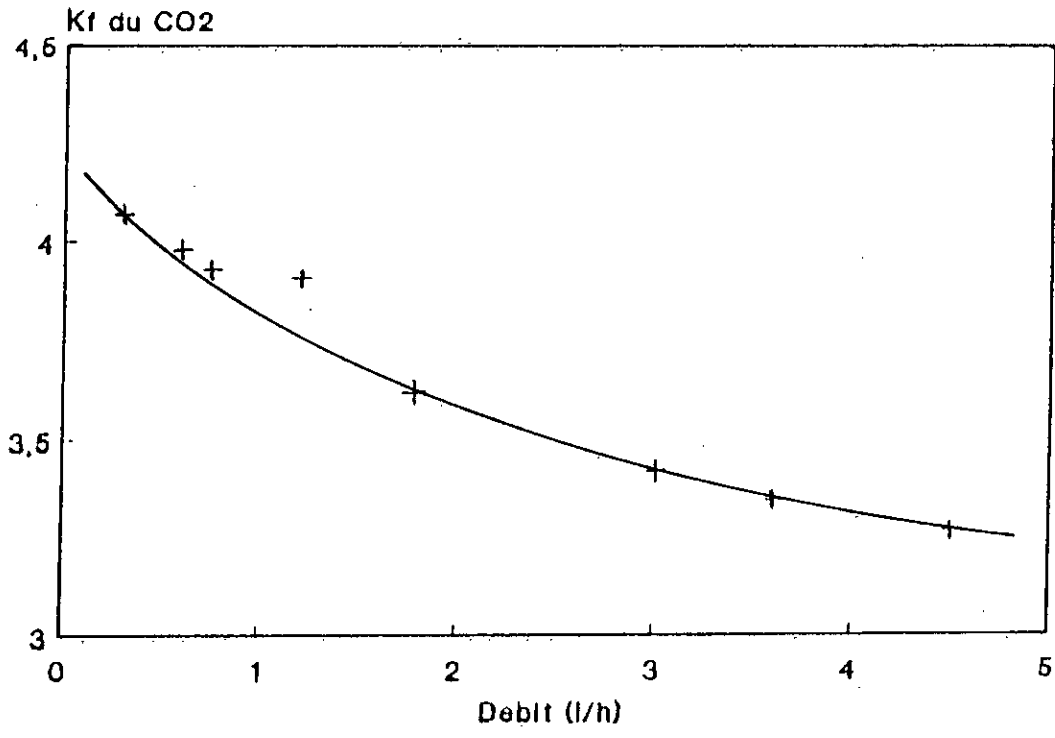


Figure II-3 : Facteur de réponse du dioxyde de carbone en fonction du débit.

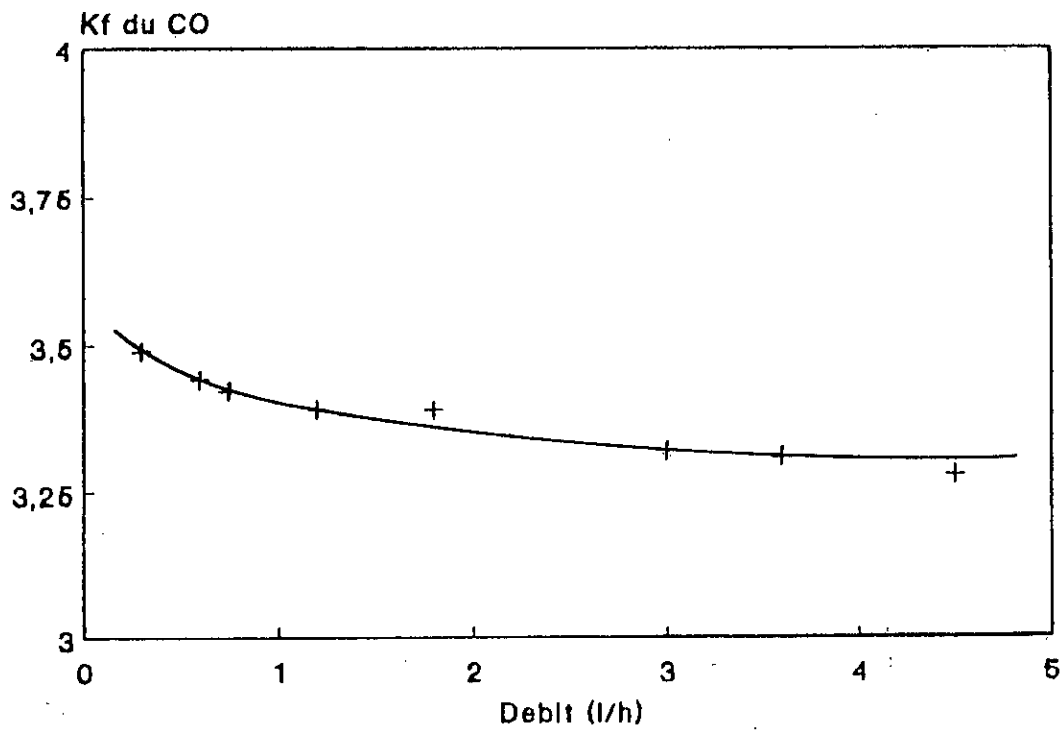


Figure II-4 : Facteur de réponse du monoxyde de carbone en fonction du débit.

CHAPITRE III

MODE OPERATOIRE

DES

EXPERIENCES

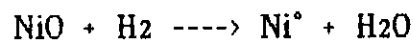
PLAN

- I - Activation du catalyseur.**
- II - Mode opératoire.**
- III- Formules de calcul utilisées.**
- III-1/ Calcul des débits molaires.**
- III-2/ Calcul des conversions.**
- III-2-1/ Calcul des taux de conversions.**
- III-2-2/ Calcul de sélectivité.**
- III-2-3/ Calcul des vitesses.**
- III-2-4/ Calcul des énergies d'activation.**
- III-2-5/ Définition du temps de contact.**

I- ACTIVATION DU CATALYSEUR

Avant chaque réaction, une masse de catalyseur est réduite en présence d'hydrogène avec un débit de 1,2 l/h et à une température de 600°C pendant une nuit.

La réduction consiste à activer le catalyseur en réduisant l'oxyde de nickel NiO en nickel élémentaire Ni° selon la réaction suivante:



Le catalyseur peut également subir un prétraitement sous un courant d'hydrogène à 700°C pendant 2 heures pour se transformer en Ni élémentaire [8].

II- MODE OPERATOIRE

Après réduction, le précurseur catalytique est porté à la température de la réaction, l'hydrogène est alors remplacé par le mélange réactionnel :

- CH₄/H₂O dans le cas de l'étude cinétique de la réaction de vaporéformage.
- CO/H₂O dans le cas de l'étude de l'activité des catalyseurs vis-à-vis de la réaction de conversion.
- CO₂/H₂ dans le cas de l'étude de l'activité du catalyseur à 28,5% en Nickel pour la réaction CO₂ + H₂.

La réaction de vaporéformage du méthane a lieu avec un rapport molaire H₂O/CH₄ supérieur à 1. Nous avons fixé pour notre travail

ce rapport égal à 3,27 voisin de celui utilisé dans l'industrie. Pour cela nous entraînons la vapeur d'eau du saturateur par du méthane dilué dans l'argon (CH₄/Ar : 10%/90%).

Pour déterminer la pression partielle théorique de la vapeur d'eau, on procède de la façon suivante :

La pression totale du système CH₄/Ar/H₂O est P_T = 760 mmHg (pression atmosphérique). D'autre part, si P_i est la pression du mélange CH₄/Ar. On aura:

$$P_T = P_{H_2O} + P_i \quad \text{d'où} \quad P_i = P_T - P_{H_2O} .$$

Comme la pression partielle du méthane représente 10% de la pression du mélange CH₄/Ar ; on aura :

$$P_{CH_4} = \frac{P_i}{100} \cdot 10 = 0,1 \cdot P_i .$$

Dans un gaz, le rapport molaire est le même que le rapport des pressions partielles, donc :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{CH_4}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{CH_4}}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les températures que l'on doit utiliser pour un rapport d'environ 1, 3 et 6.

T (°C)	$P_{H_2O}^{(1)}$	$P_{CH_4/Ar}$	P_{CH_4}	$\frac{P_{H_2O}}{P_{CH_4}}$ $\frac{n_{H_2O}}{n_{CH_4}}$
	(mmHg)	(mmHg)	(mmHg)	
45	71,88	668,12	68,81	1,04
65	187,54	572,46	57,24	3,27
75	289,10	760,90	47,09	6,13

III- FORMULES DE CALCUL UTILISEES

III-1/ CALCUL DES DEBITS MOLAIRES

$$N_i = \frac{X_i \cdot d}{V_m} \quad (a)$$

N_i : débit molaire du constituant " i " .

d : débit volumique du mélange : à l'entrée si " i " est un produit.

à la sortie si " i " est un réactif.

V_m : volume molaire à la température ambiante (20°C) .

Le volume molaire à la température ambiante est calculé de la façon suivante :

(1) : P_{H_2O} sont lues à partir des tables concernant la vapeur d'eau(ou sur l'abaque de MOLLIER).

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_m}{T_2}$$

tels que :

P_1 - T_1 - V_1 : pression, température et volume molaire dans les conditions normales.

P_2 - T_2 - V_m : pression, température et volume molaire dans les conditions ambiantes.

d'où :

$$V_m = \frac{P_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{P_2 \cdot T_1}$$

Application numérique :

$$V_m = \frac{1 \cdot 22,4 \cdot (273 + 20)}{1 \cdot 273} = 24,04 \text{ l/mol}$$

d'autre part :

Le facteur de réponse s'exprime en fonction de la fraction du constituant et de sa surface donnée par l'intégrateur .

$$K_{Ti} = \frac{X_i}{S_i} \cdot 10^6$$

d'où :

$$X_i = \frac{K_{Ti} \cdot S_i}{10^6}$$

En remplaçant dans l'équation (a) on aura :

$$N_i = \frac{K_{ri} \cdot S_i \cdot d}{V_m \cdot 10^6} = \frac{K_{fi} \cdot S_i \cdot d}{24,04 \cdot 10^6}$$

d'où :

$$N_i = \frac{K_{ri} \cdot S_i \cdot d}{24,04 \cdot 10^6} \quad (b) .$$

III-2/ CALCUL DES CONVERSIONS

III-2-1/ Calcul des taux de conversions

Le taux de conversion ou de transformation d'un composé " i " est le rapport du débit molaire du produit " i " formé sur le débit molaire total de réactifs (CH₄, CO ou CO₂) introduits.

$$TT_i = \frac{N_i}{N(\text{réactifs}) \text{ total}} = \frac{K_{fi} \cdot S_i}{K_l(\text{réactif}) \cdot S(\text{réactif}) \text{ entrée}} \quad (c)$$

Le taux de conversion global ou taux de transformation global TTG est le rapport du débit molaire total de produits formés sur le débit molaire du réactif introduit.

$$TTG = \frac{N_i}{N(\text{réactif}) \text{ total}} = \frac{N(\text{réactif}) \text{ réagit ou consommé}}{N(\text{réactif}) \text{ total introduit}} \quad (d)$$

III-2-2/ Calcul de sélectivité

On appelle sélectivité S_i d'un produit " i ", le rapport du taux de transformation du produit " i " formé sur le taux de transformation du réactif ayant réagi.

$$S_i = \frac{TT_i}{TTG} = \frac{N_i}{N_i} \quad (e)$$

III-2-3/ Calcul des vitesses

Le réacteur utilisé est un réacteur à lit fixe différentiel. un réacteur à lit fixe est dit différentiel lorsqu'on peut supposer que la vitesse de la réaction reste constante en tout point de la masse catalytique. Cela nous permettra de donner une expression de la vitesse V_a d'après la formule suivante :

$$\frac{m_{cat}}{N_a} = \int_{TT_a(\text{entrée})}^{TT_a(\text{sortie})} \frac{d(TT_a)}{V_a}$$

Puisque notre réacteur est différentiel :

$$\frac{m_{cat}}{N_a} = \frac{1}{V_a} \int_{TT_a(\text{entrée})}^{TT_a(\text{sortie})} d(TT_a) = \frac{1}{V_a} [TT_a(\text{sortie}) - TT_a(\text{entrée})]$$

d'où :

$$V_a = \frac{N_a}{m_{cat}} [TT_a(\text{sortie}) - TT_a(\text{entrée})] \quad (f)$$

où :

V_a : vitesse de la réaction.

N_a : débit molaire du réactif (A).

$TT_a(\text{sortie})$: taux de conversion du réactif(A) à la sortie du réacteur.

$TT_a(\text{entrée})$: taux de conversion du réactif(A) à la l'entrée du réacteur.

m_{cat} : masse de catalyseur.

Etant donné qu'à l'entrée du réacteur nous n'avons pas de conversion, alors $TT_a(\text{entrée}) = 0$.

L'équation de la vitesse sera alors :

$$V_a = \frac{N_a}{m_{cat}} TT_a \quad (g)$$

On peut également écrire la vitesse en fonction de la pression partielle.

$$P_a \cdot d_e = N_a \cdot R \cdot T$$

d'où :

$$N_a = \frac{P_a \cdot d_e}{R T}$$

P_a : pression partielle du réactif(A) à l'entrée du saturateur.

d_e : débit volumique d'entrée du réactif(A) à l'entrée du saturateur.

R : constante des gaz parfait ; $R = 0,083 \text{ l.atm/mol.k}$.

T : température du gaz avant l'entrée du réacteur.

$$V_a = \frac{P_a \cdot d_e}{R \cdot T \cdot m_{cat}} \quad \text{TTG} \quad (\text{h}) \quad \text{avec : } P_a = 0,1 \text{ mmHg.}$$
$$T = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K.}$$

En général :

$$V_i = \frac{N_a}{m_{cat}} \quad \text{TTi} \quad (\text{i})$$

où : " i " peu être un produit ou un réactif de la réaction.

III-2-4/ Calcul des énergies d'activations

En répondant à l'équation d'Arrhénius, la vitesse pourra s'écrire :

$$V_a = k \exp(-E_a/R T).$$

où :

E_a représente la barrière que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits ; plus connus sous le nom d'énergie d'activation.

L'équation précédente pourra aussi s'écrire :

$$\ln(V_a) = \ln k - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

En traçant le graphe $\ln(V_a) = f(1/T)$, on obtient une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln k$, ce qui nous permet d'accéder à E_a .

III-2-5/ Définition du temps de contact

Le temps de " contact " est défini comme étant l'inverse du débit gazeux (d) à l'entrée du réacteur.

$$\tau = \frac{1}{d}$$

CHAPITRE IV

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$: MECANISME DE LA FORMATION DE CO ET DE CO_2

PLAN

Introduction.

- I - Etude préliminaire.
- II - Etude cinétique : mécanisme de la formation de CO et de CO₂.
 - II-1/ Influence du temps de contact sur le rapport [CO]/[CO₂].
 - II-1-1/ Catalyseur à 1,2% en Nickel.
 - II-1-2/ Catalyseur à 10,79% en Nickel.
 - II-1-3/ Catalyseur à 28,5% en Nickel.
 - II-1-4/ Catalyseur à 10,79% en Nickel promu par 2,57% de Cérium.
 - II-1-5/ Catalyseur à 6,62% en Nickel promu par 0,62% de Potassium.
 - II-2/ Influence du pourcentage en Nickel sur le mécanisme réactionnel.
 - II-3/ Influence du Cérium sur le mécanisme réactionnel.
 - II-4/ Influence du Potassium sur le mécanisme réactionnel.

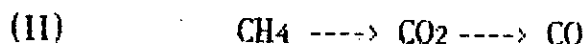
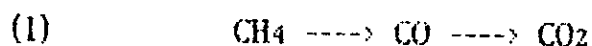
Discussion.

Conclusion.

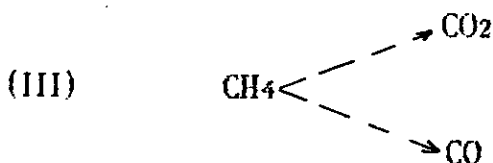
INTRODUCTION

Lors de la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, les produits obtenus sont essentiellement CO et H_2 . Cette réaction de formation du gaz de synthèse à partir de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, du point de vue mécanisme réactionnel, n'a pas fait l'objet d'une étude cinétique à notre connaissance

La question posée est de savoir si CO et CO_2 sont issus de CH_4 par des réactions successives telles-que :



ou alors par des réactions parallèles telles-que :



Pour ce faire, nous avons réalisé une étude cinétique pour différents catalyseurs de laboratoire. Il est possible d'atteindre le mécanisme réactionnel en faisant varier les débits. En effet, l'évolution de la sélectivité relative en fonction du temps de contact nous permet de préciser le mécanisme mis en jeu (I, II ou III déjà cités). Cette étude est donc basée sur l'évolution du rapport $\sqrt{[\text{CO}]/[\text{CO}_2]}$ en fonction du temps de contact $Z = l/d$.

Si le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone résultent de réactions successives, le rapport \mathcal{J} tend vers l'infini lorsque le temps de contact est nul (mécanisme I)

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{J} \rightarrow \infty$$

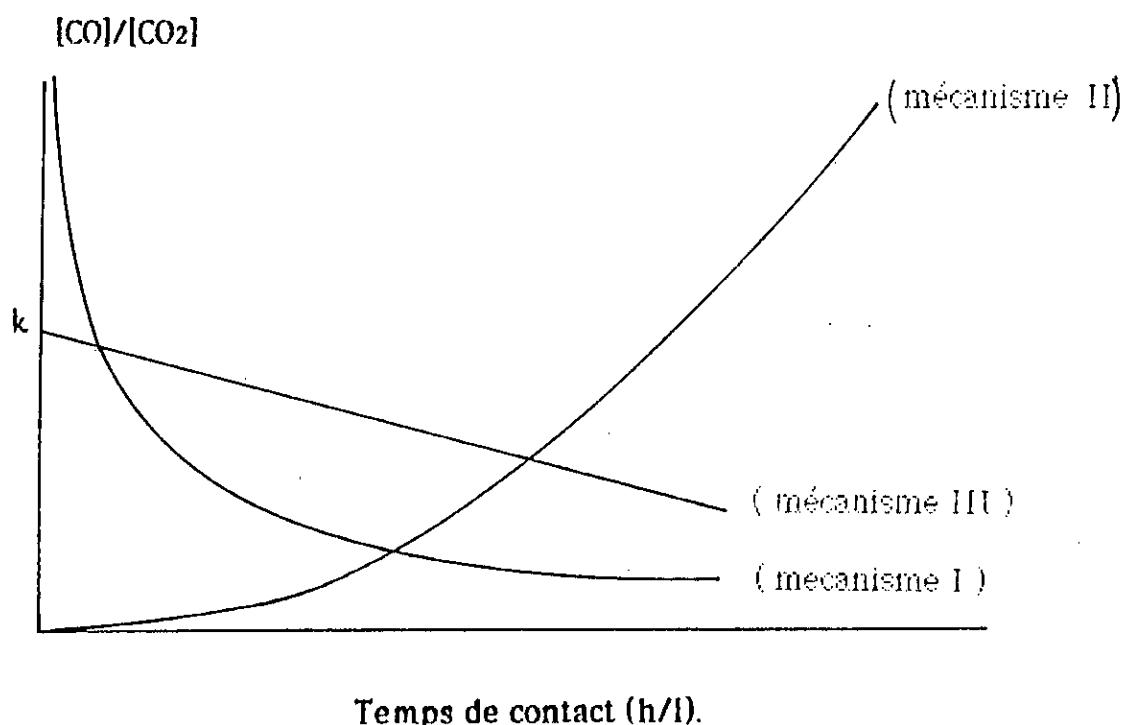
Si nous avons affaire au mécanisme II, le rapport \mathcal{J} doit diminuer au fur et à mesure que le temps de contact décroît pour atteindre la valeur zéro.

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{J} \rightarrow 0$$

Si le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone se forment par des voies indépendantes (mécanisme III), alors le rapport \mathcal{J} doit tendre vers une valeur finie différente de zéro lorsque le temps de contact tend vers zéro.

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mathcal{J} \rightarrow k \neq 0$$

Nous portons sur la figure ci-dessous l'allure des courbes théoriques pour chacun des mécanismes précités.



I- ETUDE PRELIMINAIRE

Pour effectuer l'étude cinétique de la réaction de vaporéformage du méthane, certaines conditions de travail doivent être respectées (chp I-IIV), à savoir la température de la réaction, la dilution, le rapport H_2O/CH_4 ainsi qu'un faible taux de conversion du méthane en CO et CO_2 .

Pour cela lors de la première expérience, nous avons utilisé une masse déterminée de catalyseur et nous avons fait varier la température jusqu'à obtenir un taux de conversion adéquat (faible), ensuite, nous avons maintenu cette température et fait varier la masse du catalyseur.

Nous avons, dans un premier temps entrepris l'étude cinétique de la réaction CH_4/H_2O en présence du catalyseur à 10,79% en Nickel, en prenant 40mg et en faisant varier la température, la température retenue

pour notre étude cinétique est comprise entre 500°C et 550°C.

Le tableau ci-après regroupe les différentes masses de catalyseurs testés dans le domaine de température cité.

Remarque :

Nous avons également testé un catalyseur à 100% en Nickel. Un faible taux de conversion s'est produit à 790°C pour une masse de 100mg, ce qui est largement au-dessus de la température du test. Ce catalyseur n'a donc pas fait l'objet d'une étude cinétique.

II- ETUDE CINETIQUE : MECANISME DE LA FORMATION DE CO ET CO₂

Cette étude consiste à suivre l'évolution de la sélectivité relative [CO]/[CO₂] en fonction du temps de contact. Pour cela, nous avons fait varier le débit entre 0,6 l/h et 4,5 l/h pour les catalyseurs suivants :

- catalyseur à 1,2% en Nickel.
- catalyseur à 10,79% en Nickel.
- catalyseur à 28,5% en Nickel.
- catalyseur à 10,79% en Nickel promu par du Cerium (2,57%).
- catalyseur à 6,65% en Nickel promu par du Potassium (0,62%).

Ces études ont porté sur de faibles masses de catalyseur, les taux de transformation en CO et CO₂ ont été déterminés après la mise en régime des différents catalyseurs.

Composition du catalyseur	Masse de catalyseur (mg)	Masse de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mg)	Observations
1,2 % Ni	5 10 50 65 80	95 90 50 00 00	Pas de conversion Pas de conversion Pas de conversion Pas de conversion Régime cinétique (5,71 < TTG < 22)
10,79 % Ni	40	00	Régime cinétique (2,69 < TTG < 27)
(2) 28,5 % Ni	40 20 20	00 00 20	Conversion élevé Pas de conversion Régime cinétique (8,82 < TTG < 29)
(3) 10,79 % Ni + 2,57 % Ce	40 20 35 23 30	00 00 00 00 30	Conversion élevé Pas de conversion Pas de transformation pour les débits de 3. l/h et 4,5. l/h Régime cinétique (4 < TTG < 20)
6,65 % Ni + 0,62 % K	30 40	00 00	Pas de conversion Régime cinétique (5 < TTG < 17)

(3): Pour ce catalyseur le test a été effectué à 504°C

(2): Pour ce catalyseur le test a été effectué à 530°C

Les résultats obtenus pour tous les catalyseurs sont rassemblés dans les tableaux [(IV-1)... (IV-5)], ainsi que les figures [(IV-1) ... (IV-5)] correspondants respectivement aux catalyseurs à 1,2% en Ni, 10,79% en Ni, 28,50% en Ni, 10,79% en Ni promu par le Cerium et enfin au catalyseur à 6,65% en Ni promu par le Potassium.

Il apparaît dans les tableaux, 2 valeurs de taux de transformations global, un TTG * calculé à partir des surfaces données par l'intégrateur en utilisant l'équation suivante :

$$TTG^* = 1 - \frac{S_{CH_4} \cdot ds}{S_{CH_4} \cdot de}$$

L'autre TTG est déterminé en faisant la somme des débits molaires à la sortie par le débit molaire à l'entrée.

$$TTG = \frac{N_{CO_2} + N_{CO}}{N_{CH_4}}$$

Avec:

S_{CH_4} : surface du méthane à la sortie.

S_{CH_4} : surface du méthane à l'entrée.

N_{CO_2}, N_{CO} : débits molaires du CO_2 et du CO à la sortie respectivement.

N_{CH_4} : débit molaire du méthane à l'entrée.

ds : débit de sortie.

de : débit d'entrée.

II- 1/ INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LE RAPPORT [CO]/[CO₂].

II-1-1/ Catalyseur à 1,2% en Ni

Les résultats obtenus pour ce catalyseur, sont regroupés dans le tableau(IV-1) et sur la figure(IV-1).

Du tableau (IV-1), il ressort que la vitesse globale augmente lorsque le temps de contact augmente.

Sur la figure (IV-1), nous constatons que la sélectivité relative [CO]/[CO₂] tend vers zéro quand le temps de contact tend vers zéro. Ceci montre que le CO₂ et le CO sont formés par des réactions successives telles que :



Le dioxyde de carbone est le produit primaire de cette réaction.

III-1-2/ Catalyseur à 10,79% en Ni

Pour ce catalyseur les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (IV-2) et la figure (IV-2). L'évolution de [CO]/[CO₂] en fonction du temps de contact est la même que pour le catalyseur précédent. En effet, une courbe concave est obtenue avec cette évolution ; aux temps de contact faibles, une pente constante est illustrée par cette figure.

Le tableau de valeurs (IV-2) indique que la vitesse augmente lorsque le temps de contact diminue et que le rapport $V_{\text{CO}}/V_{\text{CO}_2}$ suit la même évolution que [CO]/[CO₂]. Nous constatons

Tableau IV-1: Résultats d'analyses du catalyseur à 1,2 % en Ni
[masse : 80 mg ; T°: 540° C]

1 / d (h/l)	TTG (%)	10 ⁵ Nco (mol/h)	10 ⁵ Nco ₂ (mol/h)	10 ⁵ Vco (mol/h.g)	10 ⁵ Vco ₂ (mol/h.g)	10 ⁵ V _{GLOBAL}	Se (CO) (%)	Se (CO ₂) (%)	$\frac{[CO]}{[CO_2]}$	$\frac{Vco}{Vco_2}$	TTG*
1,66	21,00	22,10	30,30	276,25	378,75	655,00	42,14	57,85	0,73	0,73	18,64
1,33	22,65	23,14	47,50	289,25	593,75	883,00	32,76	67,24	0,49	0,49	19,82
0,83	20,20	28,40	72,10	335,00	901,25	1236,25	28,20	71,80	0,39	0,37	21,15
0,55	13,82	16,30	87,10	203,75	1088,75	1292,50	15,77	84,22	0,19	0,19	14,67
0,33	11,33	18,47	123,00	230,87	1537,50	1768,37	13,06	86,94	0,15	0,15	9,95
0,22	5,71	9,68	123,40	121,00	1542,50	1663,50	9,03	90,97	0,09	0,08	10,36

Tableau IV-2: Résultats d'analyses du catalyseur à 10,79 % en Ni
[masse : 40 mg ; T°: 540° C]

1 / d (h/l)	TTG (%)	10 ⁵ Nco (mol/h)	10 ⁵ Nco ₂ (mol/h)	10 ⁵ Vco (mol/h.g)	10 ⁵ Vco ₂ (mol/h.g)	10 ⁵ V _{GLOBAL}	Se (CO) (%)	Se (CO ₂) (%)	$\frac{[CO]}{[CO_2]}$	$\frac{V_{co}}{V_{co_2}}$	TTG*
1,66	27,13	28,9	38,7	722,5	967,5	1690	42,72	57,28	0,74	0,75	21,48
1,33	26,17	30,98	50,67	774,5	1266,75	2041,25	37,94	62,06	0,61	0,61	26,92
0,83	8,8	6,52	37,4	163	935	1098	14,77	85,22	0,17	0,17	7,64
0,55	8,16	8,22	51,4	205,6	1285	1490,6	13,35	86,64	0,15	0,16	8,55
0,33	6,74	7,21	76,9	181,25	1922,5	2102,75	8,45	91,45	0,09	0,09	6
0,22	5,1	2,69	92,7	67,25	2317,5	2384,75	2,82	97,18	0,03	0,03	13,62

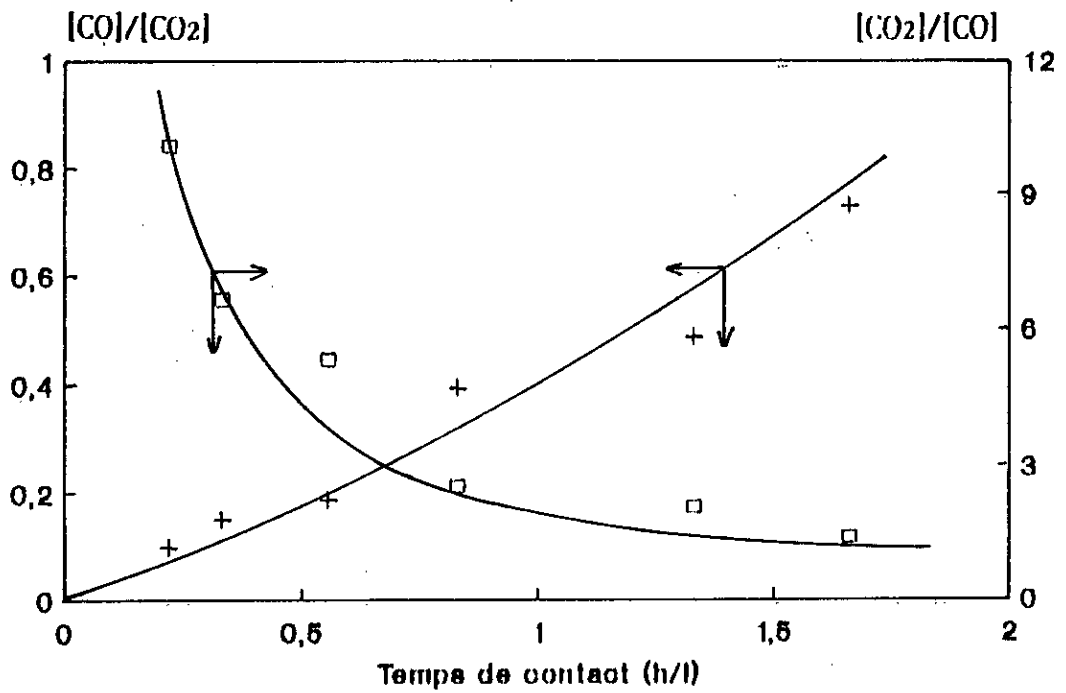


Figure IV-1 : Evolution du rapport $[CO]/[CO_2]$ et $[CO_2]/[CO]$ en fonction du temps de contact [catalyseur (1,2% en Ni)] $T= 540^{\circ}C$.

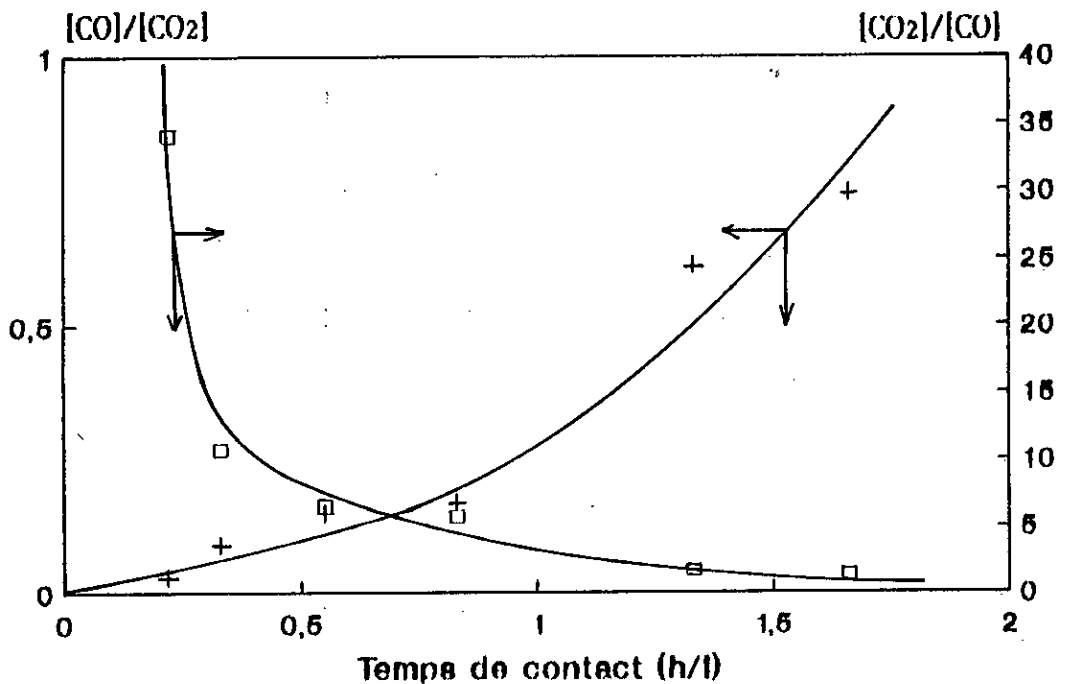


Figure IV-2 : Evolution du rapport $[CO]/[CO_2]$ et $[CO_2]/[CO]$ en fonction du temps de contact [catalyseur (10,79% en Ni)] $T= 540^{\circ}C$.

le même mécanisme (II) de formation de CO et CO₂ que précédemment.

III-1-3/ Catalyseur à 28,5% en Ni

La figure IV-3, montre que la pente de la courbe [CO]/[CO₂] en fonction du temps de contact est constante jusqu'à la valeur de 1,33 h/l, où l'écart se creuse, on observe une variation brusque de la courbe dans le sens croissant. Le tableau IV-3 indique que la vitesse globale augmente lorsque le temps de contact diminue et que V_{CO}/V_{CO_2} suit toujours la même évolution que le rapport [CO]/[CO₂], à savoir que [CO]/[CO₂] → 0 quand $1/d \rightarrow 0$. Nous observons le même mécanisme (II).

III-1-4/ Catalyseur à 10,79% en Ni et 2,57% en Cérium

Comme pour les autres catalyseurs, l'allure de la courbe du catalyseur au Cérium, présente une allure croissante (figure IV-4). Le tableau de valeurs (tableau IV-4) montre que les rapport [CO]/[CO₂] et V_{CO}/V_{CO_2} évoluent de la même manière, c'est à dire [CO]/[CO₂] → 0 quand $1/d \rightarrow 0$ et que la vitesse globale augmente lorsque le temps de contact diminue. Nous déduisons que nous avons toujours affaire au mécanisme (II) malgré la présence du Cérium.

III-1-5/ Catalyseur à 6,65% en Ni et 0,62% en Potassium

La figure IV-5 montre une allure des courbes identiques à celle trouvée pour les catalyseurs précédents. Il ressort de cette figure que le

Tableau IV-3: Résultats d'analyses du catalyseur à 28,5 % en Ni
 [masse : 80 mg et de 20 mg α -Al₂O₃ ; T°: 530° C]

1 / d (h/l)	TTG (%)	10 ⁵ Nco (mol/h)	10 ⁵ Nco ₂ (mol/h)	10 ⁵ Vco (mol/h.g)	10 ⁵ Vco ₂ (mol/h.g)	10 ⁵ V _{GLOBAL}	Se (CO) (%)	Se (CO ₂) (%)	$\frac{[CO]}{[CO_2]}$	$\frac{Vco}{Vco_2}$	TTG*
1,66	29,00	4,34	2,89	217,00	144,50	361,50	60,00	40,00	1,50	1,50	6,78
1,33	18,50	2,56	3,21	128,00	160,50	288,50	44,32	55,67	0,80	0,80	21,29
0,83	13,19	2,03	5,55	101,50	277,50	379,00	30,93	69,06	0,40	0,37	9,98
0,55	12,25	2,60	6,38	130,00	319,00	449,00	28,32	71,67	0,39	0,40	18,87
0,33	9,72	1,93	10,18	96,50	509,00	605,50	15,84	84,15	0,19	0,19	9,89
0,22	7,82	1,91	12,70	95,75	635,00	730,75	13,04	86,95	0,15	0,15	7,62

Tableau IV-4: Résultats d'analyses du catalyseur à 10,79 % en Ni et 2,57 % en Ce
 [masse : 30 mg de catalyseur et 30 mg α -Al₂O₃ ; T°: 504° C]

1 / d (h/l)	TTG (%)	10 ⁵ Nco (mol/h)	10 ⁵ Nco ₂ (mol/h)	10 ⁵ Vco (mol/h.g)	10 ⁵ Vco ₂ (mol/h.g)	10 ⁵ V _{GLOBAL}	Se (CO) (%)	Se (CO ₂) (%)	$\frac{[CO]}{[CO_2]}$	$\frac{Vco}{Vco_2}$	TTG*
1,66	20,20	13,96	36,40	465,33	1210,33	1675,66	27,72	72,27	0,38	0,38	14,24
1,33	17,75	14,86	40,50	495,33	1350,00	1845,33	26,87	73,12	0,36	0,36	11,94
0,83	12,25	9,30	52,00	39,00	1733,33	2123,33	14,77	85,22	0,17	0,17	13,07
0,55	8,87	7,13	59,20	237,66	1973,33	2210,99	10,71	89,27	0,12	0,14	10,61
0,33	6,00	9,93	71,03	131,20	2367,90	2499,10	5,16	94,83	0,05	0,05	5,83
0,22	4,22	2,68	76,10	89,53	2536,67	2626,20	3,32	96,68	0,03	0,03	8,81

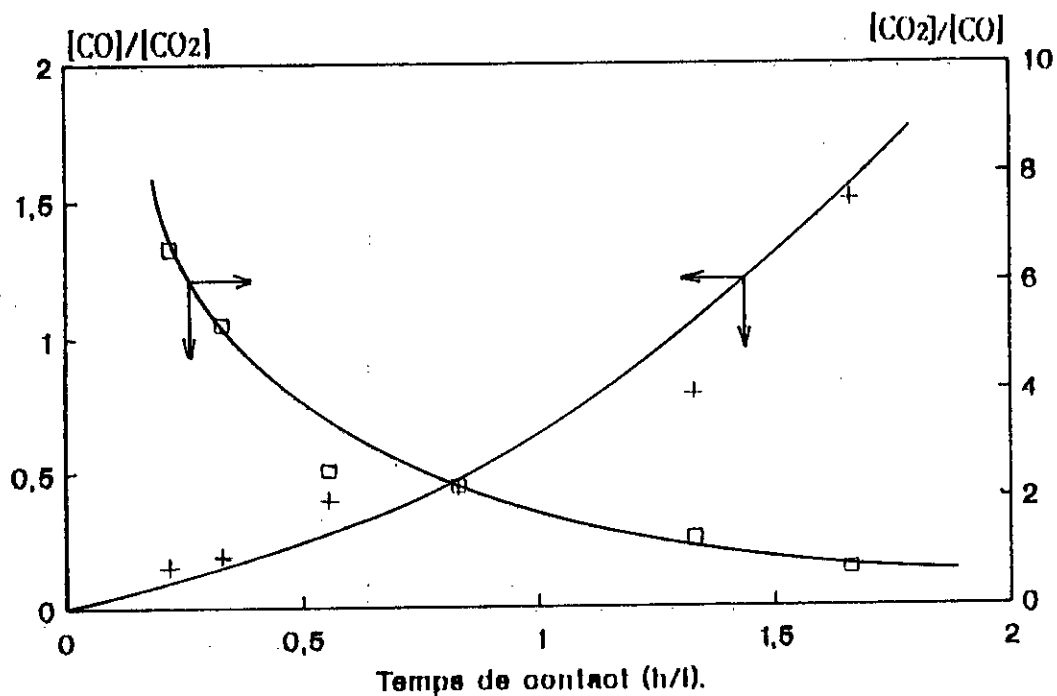


Figure IV-3 : Evolution du rapport $[CO]/[CO_2]$ et $[CO_2]/[CO]$ en fonction du temps de contact [catalyseur (28,5% en Ni)] $T= 530^{\circ}C$.

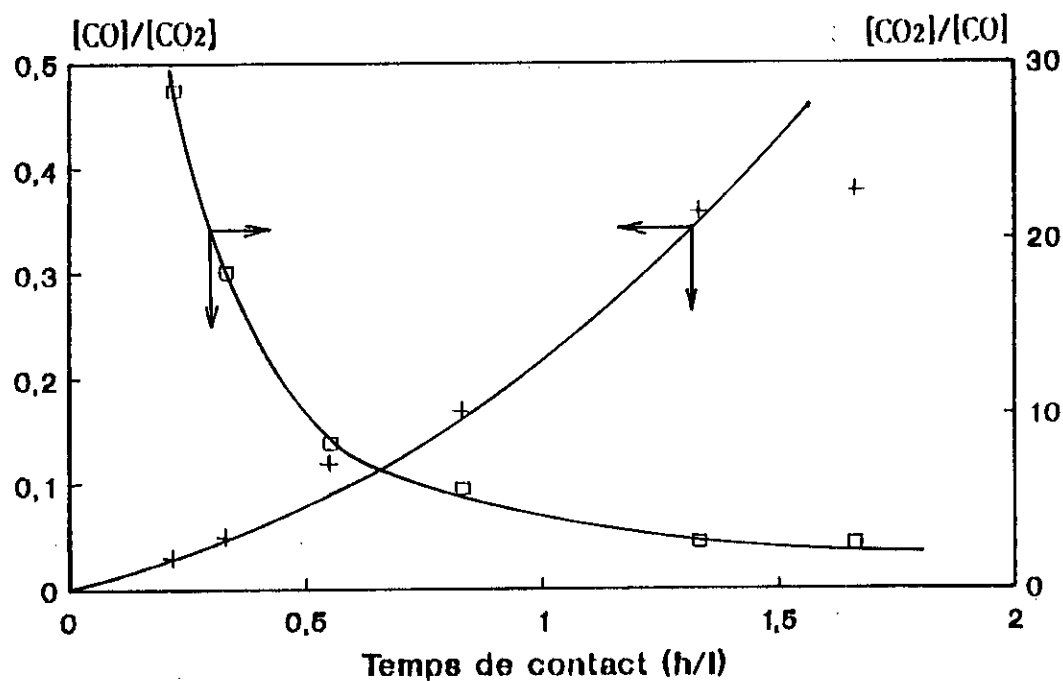


Figure IV-4 : Evolution du rapport $[CO]/[CO_2]$ et $[CO_2]/[CO]$ en fonction du temps de contact [catalyseur (10,79% en Ni et 2,57% en Ce)] $T=504^{\circ}C$.

Tableau IV-5: Résultats d'analyses du catalyseur à 6,65 % en Ni et 0,62 % en K
[masse : 40 mg ; T°: 540° C]

1 / d (h/l)	TTG (%)	10 ⁵ Nco (mol/h)	10 ⁵ Nco ₂ (mol/h)	10 ⁵ Vco (mol/h.g)	10 ⁵ Vco ₂ (mol/h.g)	10 ⁵ V _{GLOBAL}	Se (CO) (%)	Se (CO ₂) (%)	$\frac{[CO]}{[CO_2]}$	$\frac{Vco}{Vco_2}$	TTG*
1,66	17,26	5,87	37,10	146,75	927,50	1074,25	13,61	86,38	0,16	0,16	12,65
1,33	15,05	4,29	42,69	107,25	1067,30	1174,55	9,10	90,89	0,10	0,10	13,36
0,83	9,26	2,23	44,00	55,75	1100,00	1155,75	4,75	95,24	0,05	0,05	8,04
0,55	7,35	1,70	55,20	42,50	1380,00	1422,50	2,99	97,00	0,03	0,03	12,57
0,33	7,05	2,32	85,60	58,00	2140,00	2198,00	2,63	97,36	0,02	0,02	5,34
0,22	5,64	1,46	104,10	36,50	2602,50	2639,00	1,39	98,61	0,01	0,01	9,19

rapport $[CO]/[CO_2]$ -----> 0 quand $1/d$ -----> 0.

Le tableau IV-5 regroupant les résultats pour ce catalyseur montre qu'aux faibles temps de contact, l'écart entre 2 rapports successifs est constant, puis varie à partir de 0,83 h/l. Le rapport des vitesses est identique à celui des débits molaires et la vitesse globale augmente lorsque le temps de contact diminue.

Nous constatons que nous avons affaire au mécanisme (II).

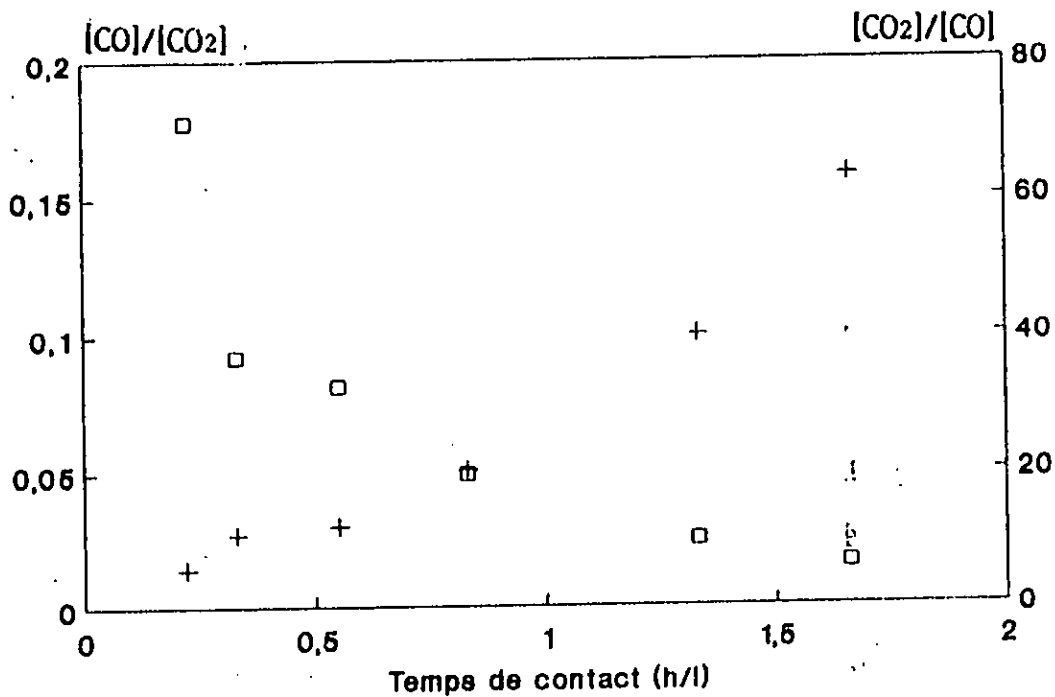


Figure IV-5 : Evolution du rapport $[CO]/[CO_2]$ et $[CO_2]/[CO]$ en fonction du temps de contact | catalyseur (6,65% en Ni et 0,62% en K) | $T= 540^{\circ}C$.

III-2/ INFLUENCE DU POURCENTAGE EN NICKEL SUR LE MECANISME REACTIONNEL

Les courbes obtenues pour l'ensemble des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ sont identiques, dans le sens où aux faibles temps de contact, la pente des courbes est constante, puis au environ de 0,83 h/l, la pente augmente et donne aux courbes une allure concave. Le pourcentage en Nickel n'a pas d'influence sur le mécanisme de formation du CO et du CO₂, de sorte que le mécanisme proposé est le mécanisme (II).



Par contre, le pourcentage en Nickel influe sur les débits molaires en CO et CO₂ et par conséquent sur la valeur du rapport [CO]/[CO₂], qui augmente en fonction du pourcentage en Nickel. La vitesse de la réaction est maximale pour le catalyseur à 10,79% en Ni.

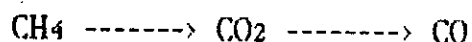
III-3/ INFLUENCE DU CERIUM SUR LE MECANISME REACTIONNEL

En comparant les valeurs des tableaux (IV-2) et (IV-4) correspondant aux catalyseurs à 10,79% en Ni et 10,79% en Ni promu par le Cérium respectivement, nous observons que la vitesse de la réaction est plus grande dans le cas du catalyseur au Cérium, il en est de même pour le rapport [CO]/[CO₂], ce qui confirme l'effet promoteur du Ce sur la réaction étudiée CH₄/H₂O. Cela ne change en rien le mécanisme de la réaction, qui est toujours le mécanisme (II) :



III-4/ INFLUENCE DE L'AJOUT DU POTASSIUM SUR LE MECANISME REACTIONNEL

Le potassium n'influe pas sur le mécanisme de formation du CO et du CO₂ ; néanmoins, ce catalyseur donne un rapport [CO]/[CO₂] le plus faible aux temps de contact élevés, les vitesses de la réaction sont comparables à celles observées avec le catalyseur à 10,79% en Ni. Le mécanisme est le suivant:



DISCUSSION

Les courbes présentent la même allure, on observe une valeur minimale du rapport [CO]/[CO₂] de 0,01 pour le catalyseur promu par le Potassium et une valeur maximale de 1,5 pour le catalyseur à 28,5% en Ni.

Le rapport [CO]/[CO₂] pour le catalyseur promu par le Potassium ainsi que le catalyseur dopé par le Cérium évolue d'une façon lente ; l'écart maximum du rapport [CO]/[CO₂] entre deux temps de contact successifs pour ces catalyseurs est de 0,06 et 0,16 respectivement. Cet écart est plus important pour les catalyseurs à 1,2% en Ni, 10,79% en Ni et à 28,5% en Ni, il est de 0,19, 0,44 et 0,70 respectivement. Pour l'ensemble des catalyseurs, cet écart est minimum aux faibles temps de contact (débit élevé).

Pour l'ensemble des catalyseurs, les rapports [CO]/[CO₂] et $V_{\text{CO}}/V_{\text{CO}_2}$ évoluent de la même manière, mis à part quelques différences dues à la précision des calculs. La fluctuation entre les valeurs de taux de transformation global déterminées de deux façon différentes, peut-être

expliquée par le manque de sensibilité au niveau du détecteur catharométrique (environ 10 fois moins sensible qu'un détecteur à ionisation de flamme par exemple).

Pour les différents catalyseurs, les taux de transformation globaux ne peuvent être comparés, car la masse utilisée n'est pas la même, c'est pour cela que nous avons comparé les vitesses qui elles sont rapportées par gramme de catalyseur. Dans tous les cas, la vitesse globale augmente lorsque le temps de contact diminue.

CONCLUSION

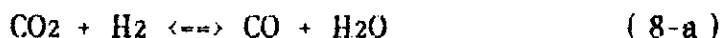
L'étude de l'influence du temps de contact sur la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ montre que la formation du monoxyde de carbone est favorisée à de faible débit. Dans tous les cas de catalyseurs étudiés, nous avons montré que $[\text{CO}]/[\text{CO}_2] \rightarrow 0$ quand $1/d \rightarrow 0$.

Le mécanisme mis en jeu lors de la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, fait intervenir des réactions successives telles-que :

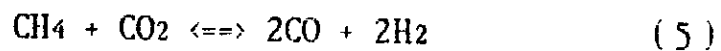


Le dioxyde de carbone est donc le produit primaire et le CO proviendrait probablement des réactions suivantes :

- réduction du CO_2 par l'hydrogène :



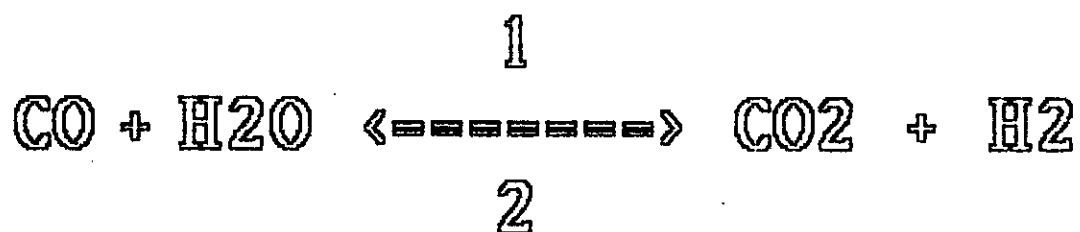
- réduction du CO₂ par le méthane :



La réaction (8-a) est endothermique, elle est donc défavorisée vis-à-vis de la réaction inverse (sens 2). En se basant sur ce principe, **ROSS et STELL [8]** ont supposé que si le CO est adsorbé à la surface du catalyseur, on aura formation de CO₂, sans que cela n'est fait l'objet d'une étude cinétique. Ce qui est contraire au mécanisme déterminé.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA REACTION DE CONVERSION



EN PRESENCE DES CATALYSEURS

Ni/ α -AL₂O₃

et

Ni-Ce/ α -AL₂O₃

PLAN

Introduction.

A : Etude des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ et Ni-Ce/ α -Al₂O₃ en réaction de conversion CO + H₂O.

Introduction.

I - Influence de la température sur la réaction CO + H₂O.

I-1/ Catalyseur à 1,2% en Nickel.

I-2/ Catalyseur à 10,79% en Nickel.

I-3/ Catalyseur à 28,5% en Nickel.

I-4/ Catalyseur à 10,79% en Nickel et 2,57% en Cérium.

II - Influence de la teneur en Nickel.

III - Influence de l'ajout du Cérium.

VI - Comparaison des catalyseurs à 1,2% en Nickel, 10,79% en Nickel, 28,5% en Nickel et 10,79% en Nickel promu par le Cérium en TTG, Si, Ni et V à 500°C.

V - Influence du rapport molaire H₂O/CO sur la réaction de conversion.

B : Etude du catalyseur Ni/ α -Al₂O₃ actif dans la réaction CO₂/H₂ :

Influence de la température sur la réaction CO₂ + H₂.

Discussion.

Conclusion

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus en réaction de conversion $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ pour différents catalyseurs et en réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ pour un seul catalyseur.

A titre comparatif, nous avons choisi le catalyseur $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 28,5% en Ni dans le but de déterminer l'activité catalytique de ce catalyseur dans l'une et l'autre des réactions.

A : ETUDE DES CATALYSEURS $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN REACTION DE CONVERSION $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

INTRODUCTION

L'étude de l'activité des catalyseurs sur la réaction de conversion de CO en présence de vapeur d'eau a été effectuée dans les conditions opératoires suivantes :

- $\text{H}_2\text{O}/\text{CO} = 3,27$.
- débit du gaz (CO/Ar) est de 1,2 l/h.
- dilution du gaz (CO/Ar) est de 10%/90%.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence du paramètre thermique sur le processus réactionnel, entre 200°C et 700°C ainsi que l'influence de l'ajout du Cérium pour le catalyseur à 10,79% en nickel sur le rendement de la réaction $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$.

Les catalyseurs testés :

- Catalyseur à 1,2% en Ni.
- Catalyseur à 10,79% en Ni.
- Catalyseur à 28,50% en Ni.
- Catalyseur à 10,79% en Ni promu par le Ce à 2,57%.

I- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION

CO/H₂O

Les résultats obtenus pour les catalyseurs testés sont rassemblés dans les tableaux [(V-1) ... (V-4)], ainsi que sur les figures [(V-1-(a)), (V-1-(b)), (V-1-(c)) ... (V-4-(a)), (V-4-(b)), (V-4-(c))].

I-1/ Catalyseur à 1,2% en Ni

Comme on peut le remarquer sur la figure (V-1-(a)), qui représente l'évolution du TTG en fonction de la température, la conversion du CO est faible, elle atteint un maximum de 6,12% de conversion pour une température de 600°C. Ce catalyseur est inactif vis-à-vis de la réaction au dessous de 300°C.

D'après les valeurs du débit molaire de CO₂ mentionnés sur le tableau (V-1), le débit molaire du CO₂ croît à partir de 400°C jusqu'à avoir une valeur maximale de $30,25 \cdot 10^{-5}$ mol/h à 600°C, puis décroît brusquement de moitié à une température de 700°C pour atteindre la valeur de $14,48 \cdot 10^{-5}$ mol/h.

L'évolution de la sélectivité en fonction de la température représentée sur la figure (V-1-(b)), montre que le catalyseur à 1,2% en Ni est très sélectif en CO₂ entre 400°C et 700°C, malgré l'apparition des traces

Tableau V-1: Résultats d'analyses de l'activité du catalyseur à 1,20 % en Ni

T (°C)	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	$V_{CO_2} \times 10^4$ (mol/h.g)	$V_{CH_4} \times 10^4$ (mol/h.g)	S(CO_2) (%)	S(CH_4) (%)	$V \times 10^4$ (mol/h.g)
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
300	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
400	3,04	14,91	0,00	14,91	0,00	98,02	0,00	15,21
500	5,88	28,74	0,00	28,74	0,00	97,95	0,00	29,34
600	6,12	30,25	0,00	30,25	0,00	99,01	0,00	30,55
700	3,19	14,48	0,83	14,48	0,83	90,68	5,22	15,96

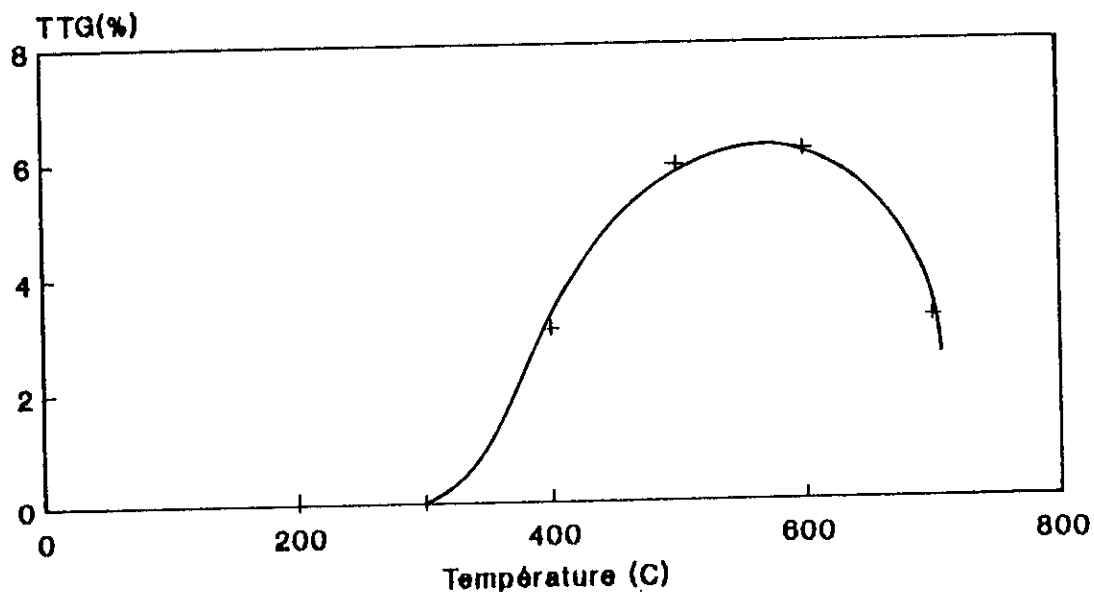


Figure V-1-(a) : Evolution du taux de transformation global en fonction de la température. [Catalyseur : (1,2% Ni)].

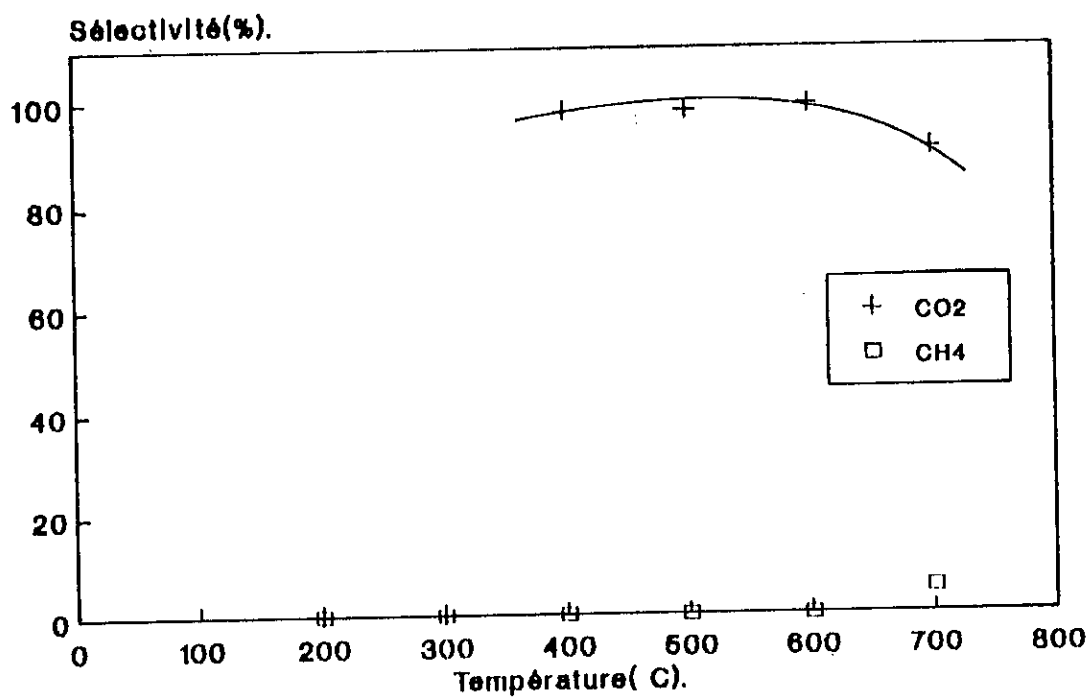


Figure V-1-(b) : Evolution de la sélectivité en fonction de la température. [Catalyseur : (1,2%Ni)].

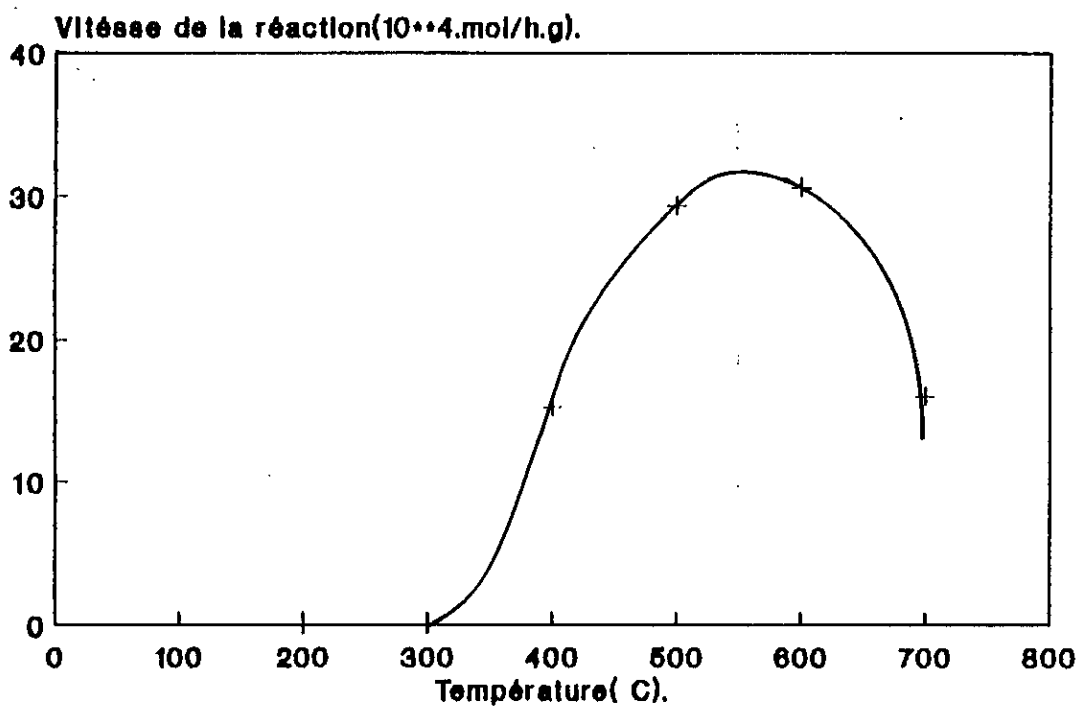


Figure V-1-(c) : Evolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température. [Catalyseur : (1,2%Ni)].

de méthane à 700°C.

La vitesse de la réaction suit la même allure que le taux de transformation global, et passe par un maximum de $30,55 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g à la température de 600°C (figure (V-1-(c))).

1-2/ Catalyseur à 10,79% en Ni

L'influence de la température sur la conversion du CO observée sur la figure (V-2-(a)) est beaucoup plus importante pour ce catalyseur. On observe un maximum de 73,01% de conversion à 500°C. La transformation du CO est nulle à 200°C.

A partir de 300°C, le débit molaire de CO₂ augmente jusqu'à atteindre un optimum de $356,27 \cdot 10^5$ mol/h à 500°C, avec toujours une petite apparition de méthane entre 400°C et 600°C (tableau (V-2)).

Comme pour le catalyseur précédent, on constate d'après l'évolution de la sélectivité en fonction du facteur thermique représentée sur la figure (V-2-(b)) que la sélectivité en CO₂ est élevée. Le méthane apparaît à une température de 400°C pour atteindre une sélectivité maximale de 2,08% à une température de 500°C.

Le catalyseur à 10,79% en Ni donne une vitesse de réaction croissante dans un premier temps, jusqu'à atteindre un maximum de $364,4 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g à 500°C, puis elle diminue à 600°C (figure (V-2-(c))).

1-3/ Catalyseur à 28,5% en Ni

La figure (V-3-(a)) donne l'évolution du TTG en fonction de la température. On remarque que la consommation de CO augmente avec la température jusqu'à avoir une valeur maximale de 73,24% à 500°C, puis diminue à partir de la température de 540°C où le TTG devient égale à 63,32%.

Tableau V-2: Résultats d'analyses de l'activité du catalyseur à 10,79 % en Ni

T (°C)	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	$V_{CO_2} \times 10^4$ (mol/h.g)	$V_{CH_4} \times 10^4$ (mol/h.g)	S(CO ₂) (%)	S(CH ₄) (%)	V x 10 ⁴ (mol/h.g)
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
300	3,95	19,45	0,00	19,45	0,00	98,48	0,00	19,75
400	45,67	223,22	3,97	223,22	3,97	97,90	1,74	228,00
500	73,01	356,27	7,61	356,27	7,61	97,74	2,08	364,48
600	66,48	324,94	1,01	324,94	1,01	97,91	0,30	331,85

Tableau V-3: Résultats d'analyses de l'activité du catalyseur à 28,50 % en Ni

T (°C)	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	$V_{CO_2} \times 10^4$ (mol/h.g)	$V_{CH_4} \times 10^4$ (mol/h.g)	S(CO_2) (%)	S(CH_4) (%)	$V \times 10^4$ (mol/h.g)
200	2,00	9,58	0,00	9,58	0,00	95,50	0,00	10,03
260	2,72	13,11	0,00	13,11	0,00	96,32	0,00	13,61
400	45,09	223,02	0,87	223,02	0,87	99,06	0,38	225,01
500	73,24	351,95	12,24	351,95	12,24	96,27	3,35	365,59
540	63,32	305,72	8,24	305,72	8,24	96,70	2,61	316,11
600	63,98	316,96	1,01	316,96	1,01	99,24	0,10	319,37
700	56,48	276,97	0,00	276,97	0,00	98,22	0,00	281,96

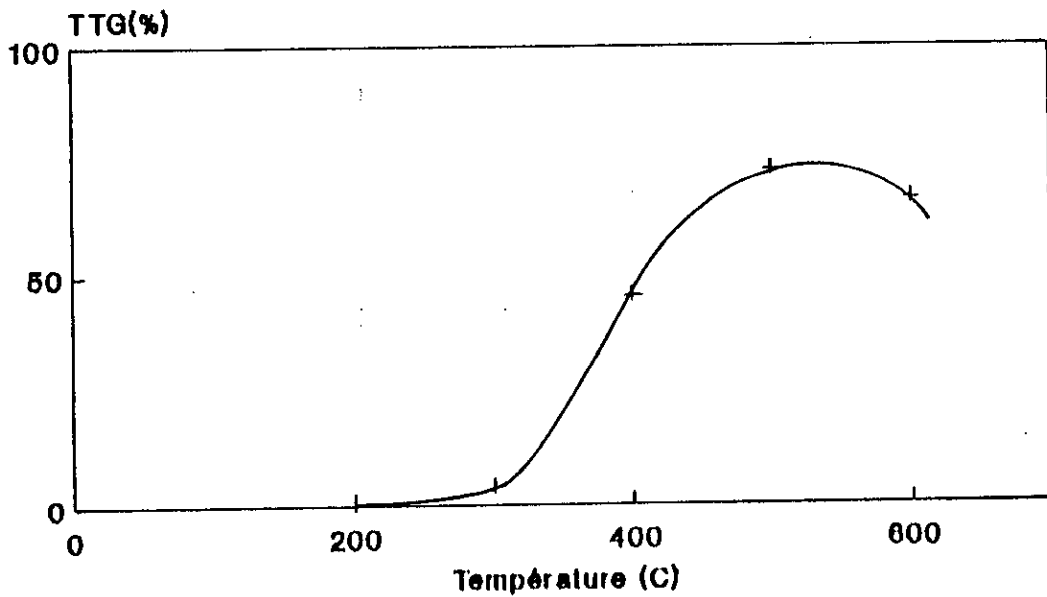


Figure V-2-(a) : Evolution du taux de transformation global en fonction de la température [Catalyseur : (10,79% Ni)].

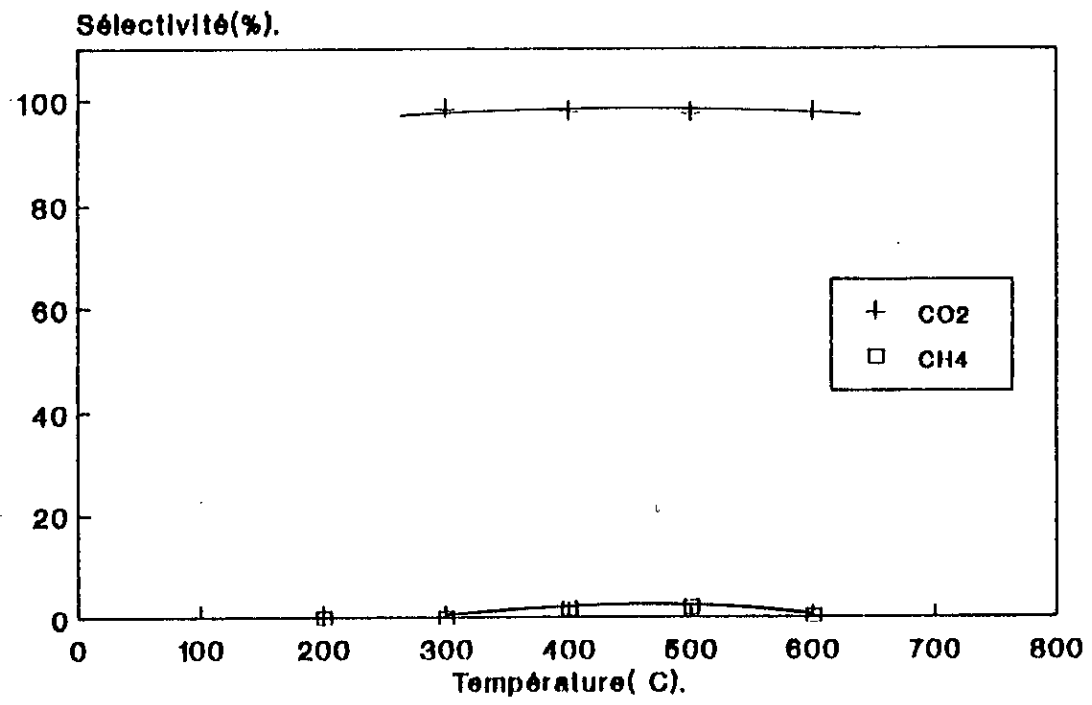


Figure V-2-(b) : Evolution de la sélectivité en fonction de la température. [Catalyseur : (10,79% Ni)].

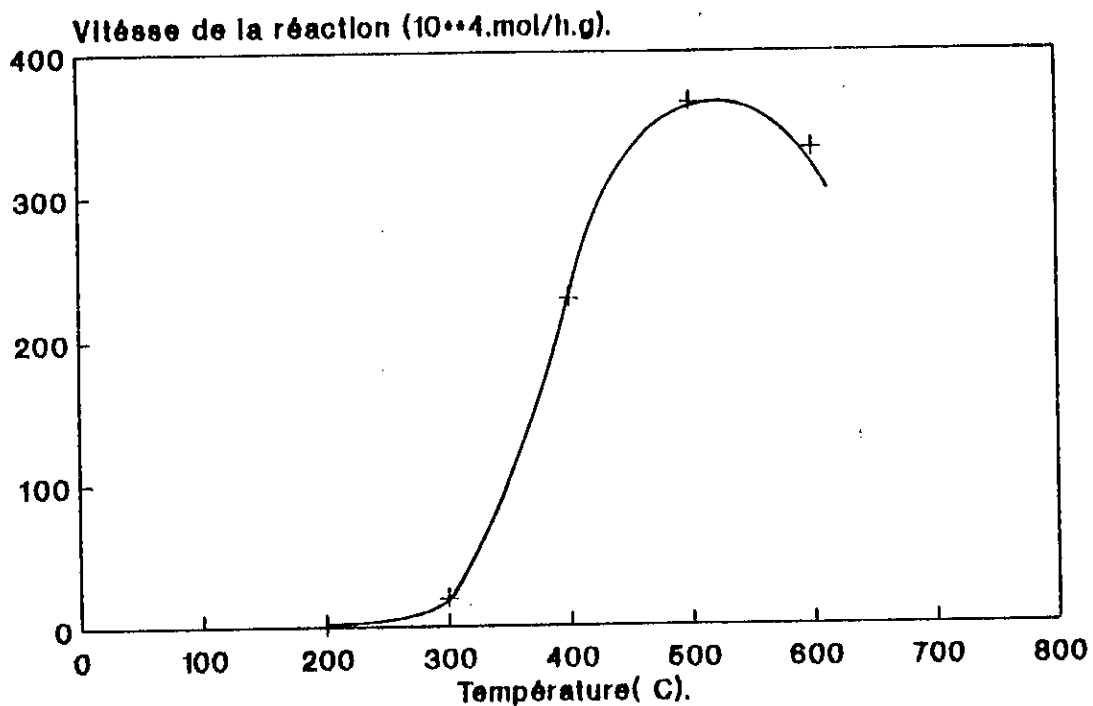


Figure V-2-(c) : Evolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température. [Catalyseur : (10,79% Ni)].

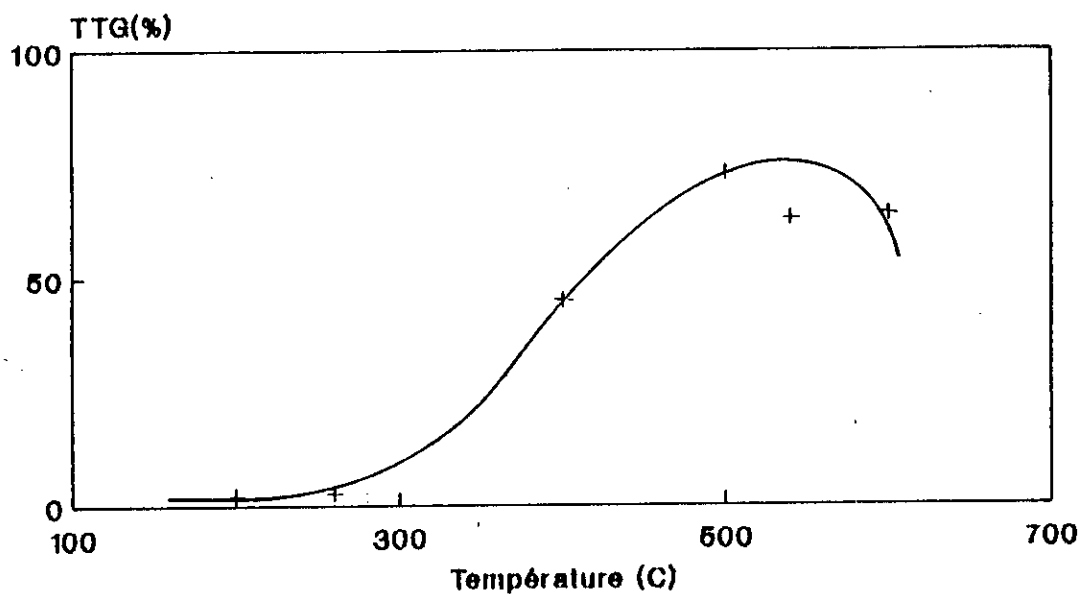


Figure V-3-(a) : Evolution du taux de transformation global en fonction de la température. [Catalyseur : (28,5% Ni)].

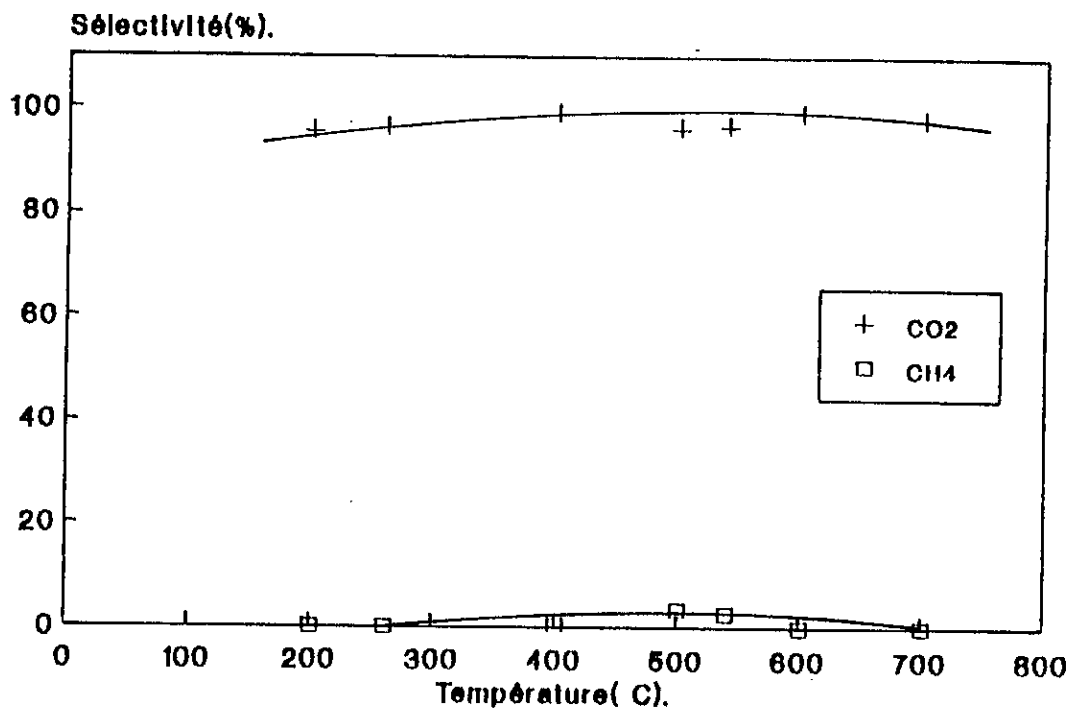


Figure V-3-(b) : Evolution de la sélectivité en fonction de la température.
[Catalyseur : (28,5% Ni)].

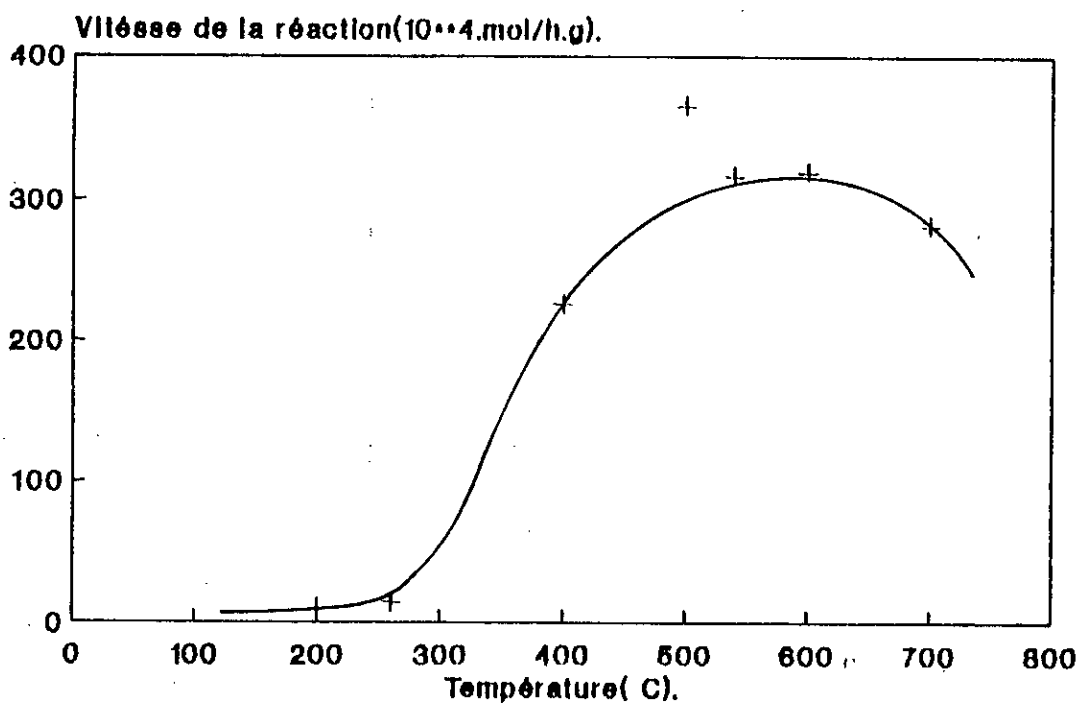


Figure V-3-(c) : Evolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température [Catalyseur : (28,5% Ni)].

En ce qui concerne les débits molaires de CO₂ et CH₄ figurants sur le tableau (V-3), le débit molaire en CO₂ passe par un maximum situé à $351,9 \cdot 10^{-5}$ mol/h pour une température de 500°C, puis décroît jusqu'à $305,7 \cdot 10^{-5}$ mol/h à 540°C, cette valeur est maintenue jusqu'à 600°C. Au delà de cette température, le débit molaire en CO₂ (N_{CO2}) décroît. Pour le méthane, des traces commencent à apparaître à partir de 400°C jusqu'à 700°C, mais celles-ci sont bien quantifiées entre 500°C et 540°C correspondant à $12,24 \cdot 10^{-5}$ mol/h et $8,24 \cdot 10^{-5}$ mol/h respectivement. Les sélectivités représentées sur la figure (V-3-(b)), montrent que le catalyseur à 28,5% en Ni présente une bonne sélectivité vis-à-vis du CO₂, qui approche les 100% à 600°C.

une courbe semblable à celle du taux de transformation global, est obtenue lorsqu'on exprime la vitesse de la réaction en fonction de la température (figure (V-3 (c))).

1-4/ Catalyseur à 10,79% en Ni et 2,57% en Ce

L'allure des figures (V-4-(a)) et (V-4-(c)) représentent la consommation du CO et la vitesse de la réaction en fonction de la température respectivement, celle-ci est identique. On observe un maximum à 400°C correspondant à un TTG de 93,13% et une vitesse de $464,90 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g.

Le tableau (V-4) rassemble les différents débits molaires pour le catalyseur à 10,79% en Ni promu par le Cérium. On remarque que le débit molaire de CO₂ suit une allure convexe, il atteint un maximum de $422,92 \cdot 10^{-5}$ mol/h à une température de 400°C, tandis que le méthane commence à apparaître à 400°C avec un débit molaire de $18,22 \cdot 10^{-5}$ mol/h, puis décroît pour atteindre une valeur de $1,01 \cdot 10^{-5}$ mol/h à 600°C.

Tableau V-4: Résultats d'analyses de l'activité du catalyseur à 10,79 % en Ni
et 2,57 % en Ce

T (°C)	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	$V_{CO_2} \times 10^4$ (mol/h.g)	$V_{CH_4} \times 10^4$ (mol/h.g)	S(CO ₂) (%)	S(CH ₄) (%)	$V \times 10^4$ (mol/h.g)
250	3,44	16,49	0,00	16,49	0,00	95,93	0,00	17,19
310	26,14	129,24	0,00	129,24	0,00	99,04	0,00	130,49
400	93,13	442,92	18,22	442,92	18,22	95,26	3,91	464,90
468	84,74	408,48	11,60	408,48	11,60	96,55	2,74	423,03
500	76,63	373,17	7,71	373,17	7,71	97,55	2,00	382,54
600	70,27	346,98	1,01	346,98	1,01	98,90	0,29	350,79

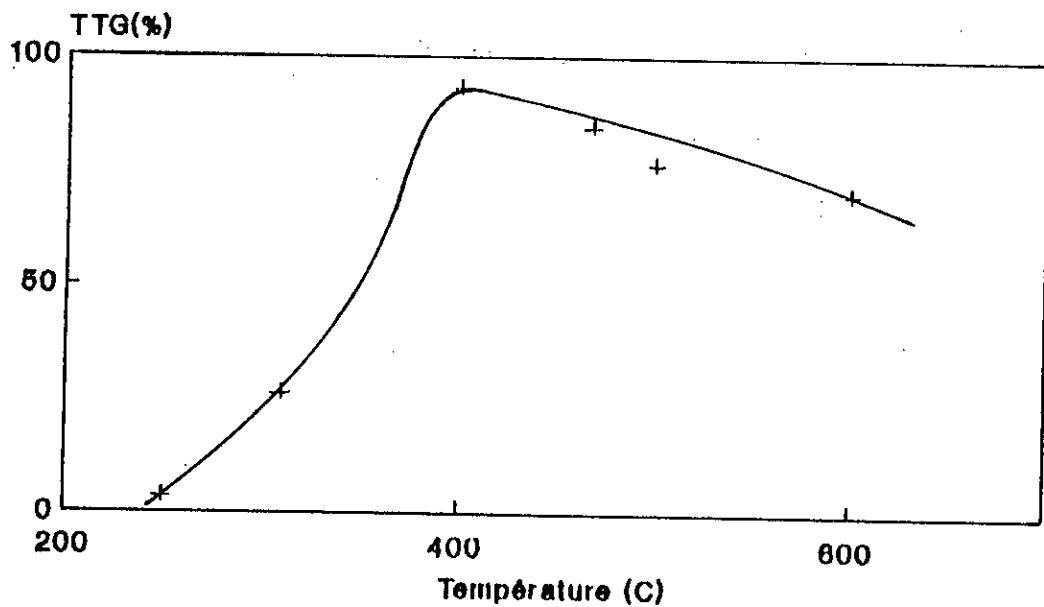


Figure V-4-(a) : Evolution du taux de transformation global en fonction de la température. [Catalyseur : (10,79% Ni et 2,57% Ce)].

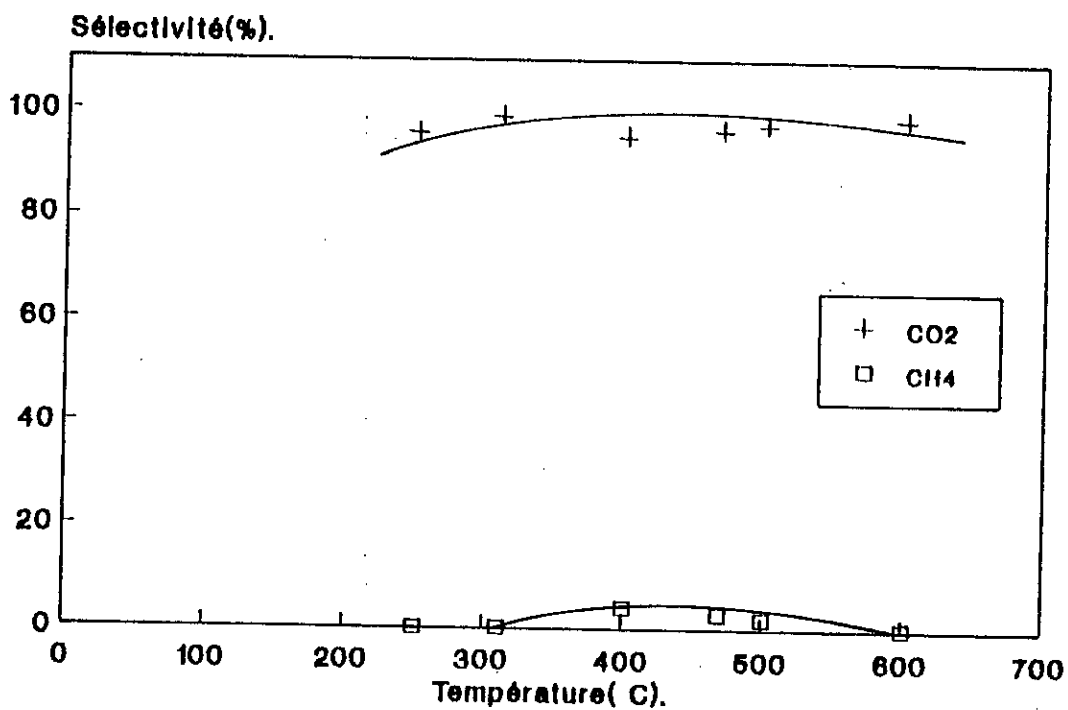


Figure V-4-(b) : Evolution de la sélectivité en fonction de la température. [Catalyseur : (10,79% Ni et 2,57% Ce)].

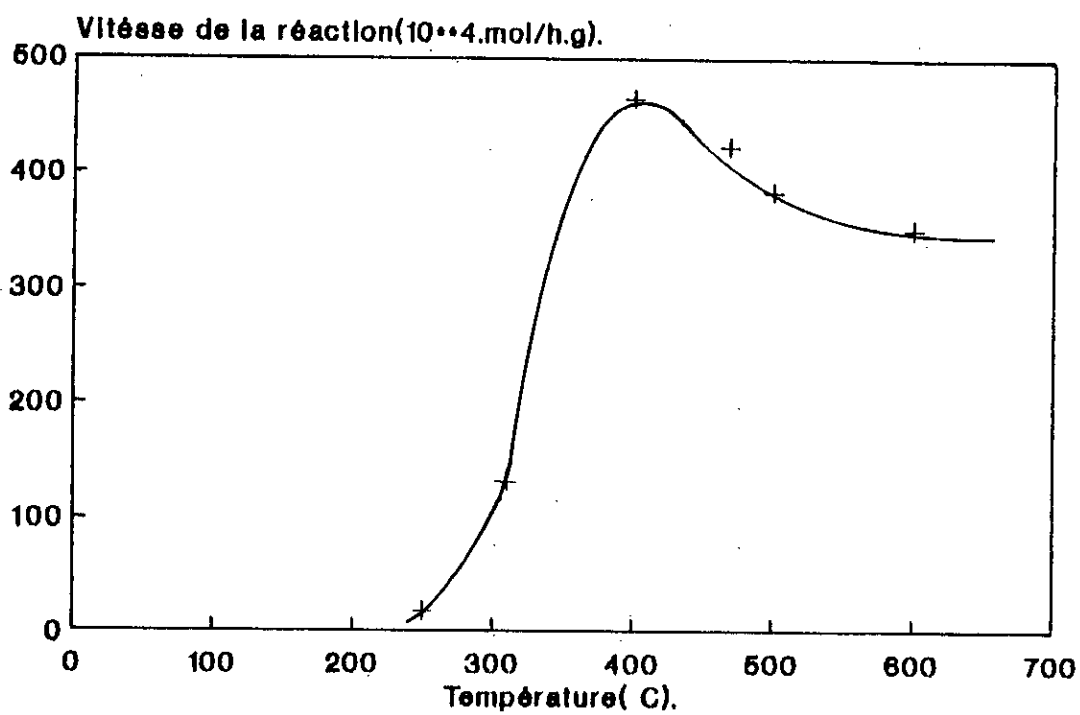


Figure V-4-(c) : Evolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température.[Catalyseur : (10,79% Ni et 2,57% Ce)].

Pour ce qui est de la sélectivité, ce catalyseur est également sélectif en CO_2 , elle atteint 99,04% à 310°C avec des petites perturbations dues à l'apparition du méthane, pour des températures allant de 410°C à 600°C (figure (V-4-(b))).

II- INFLUENCE DE LA TENEUR EN NICKEL

Il s'agit dans ce paragraphe d'étudier l'influence du pourcentage en Nickel, sur le TTG, la sélectivité en CO_2 , la sélectivité en CH_4 , la vitesse de la réaction, et sur les débits molaires de CO_2 et CH_4 pour les catalyseurs à 1,2%, 10,79% et 28,5% en Ni .

On remarque sur la figure (V-5) que le taux de conversion du CO n'est pas sensible à la grande variation du facteur thermique pour le catalyseur à 1,2% en Ni, ce qui n'est pas le cas pour les catalyseurs à 10,79% en Ni et à 28,5% en Ni, on constate également que pour ces deux catalyseurs les valeurs de TTG sont presque identiques pour une même température.

Comme on le constate sur les tableaux (V-1), (V-2) et (V-3), les catalyseurs testés sont très sélectifs en CO_2 , de sorte que la sélectivité varie entre 90% et 99,24%, avec toujours une petite apparition continue de méthane entre 400°C et 700°C.

De même, les valeurs de la vitesse de réaction ont une variation semblable à celle du TTG en fonction de la température pour tous les catalyseurs.

On remarque également que le débit molaire de CO_2 et CH_4 suit une allure convexe, atteignant une valeur maximale à 500°C pour les catalyseurs à 10,79% en Ni et 28,5% en Ni. Pour le catalyseur à 1,2% en Ni, la valeur maximale du débit molaire est atteinte à 600°C sans aucune production de CH_4 , le méthane apparaît seulement à 700°C.

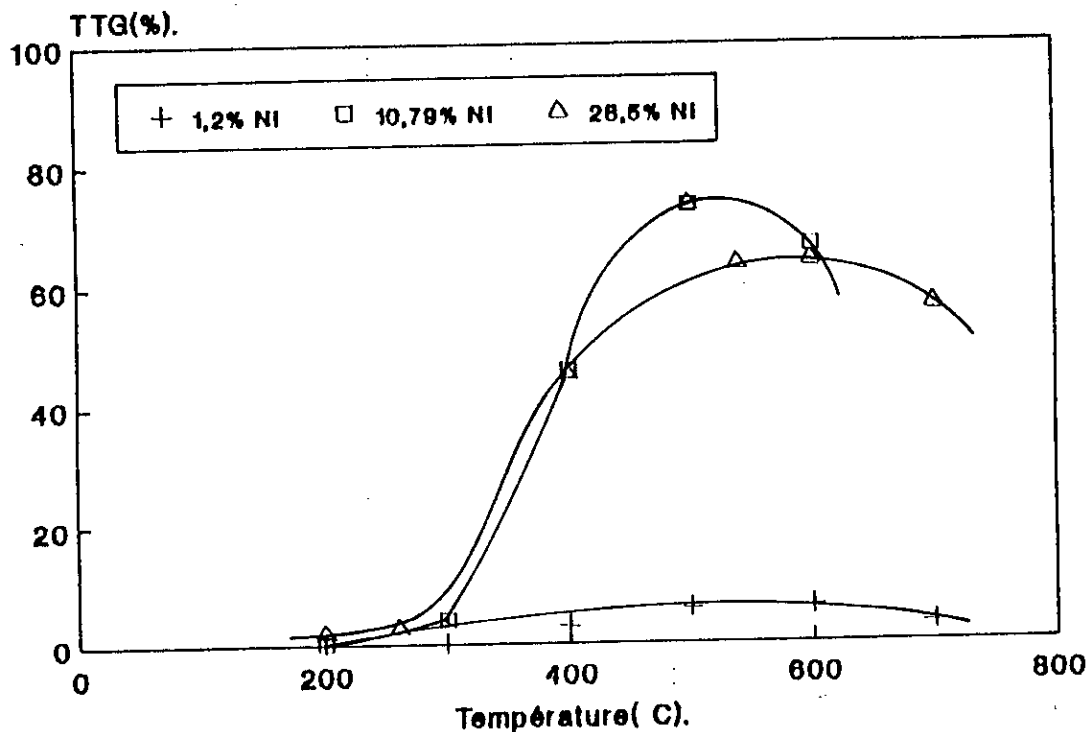


Figure V-5- : Evolution du TTG en fonction de la température pour les catalyseurs à 1,2% Ni, 10,79% Ni et 28,5% Ni

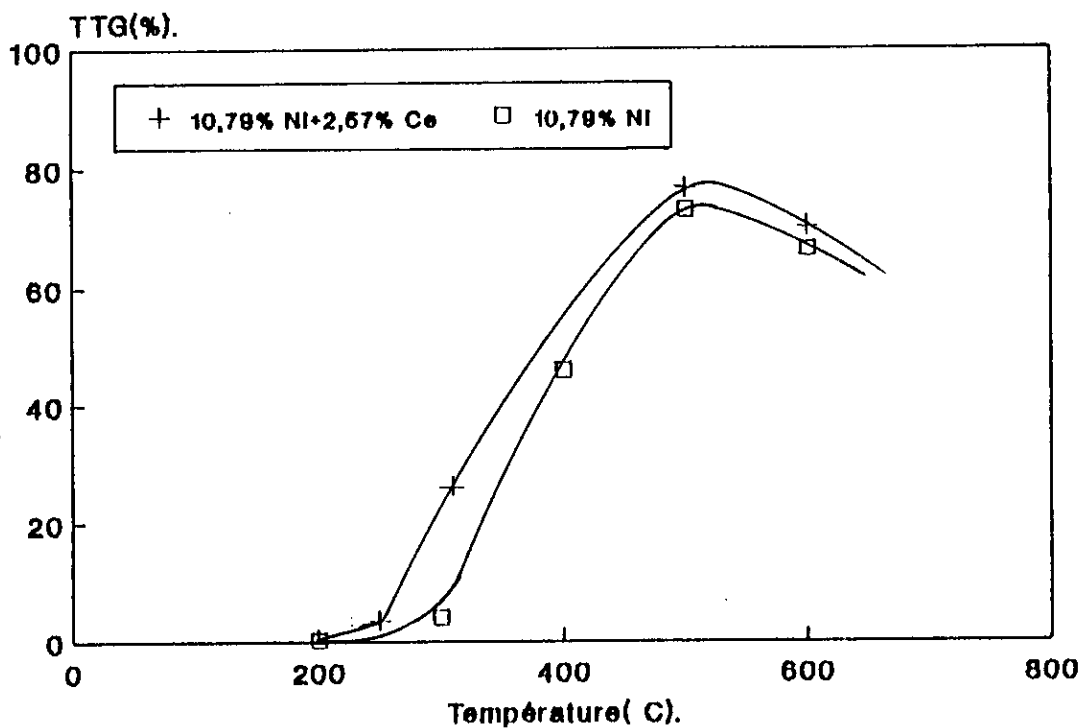


Figure V-6- : Evolution du TTG en fonction de la température pour les catalyseurs à (10,79xNi) et (10,79x Ni + 2,57x Ce)

III- INFLUENCE DE L'AJOUT DU CERIUM

Dans cette partie, on s'intéresse à l'influence du Cérium sur le TTG, la sélectivité en CO₂, la sélectivité en CH₄, la vitesse de la réaction et sur les débits molaires de CO₂ et CH₄, pour le catalyseurs à 10,79% en Ni et le catalyseur à 10,79% en Ni promu par le cérium.

Nous constatons sur la figure (V-6) que la présence du cérium augmente sensiblement Le taux de transformation global vis-à-vis du facteur thermique. En effet, à 400°C nous avons un TTG de 93,13% pour le catalyseur contenant le cérium alors qu'on obtient seulement 47,67% pour le catalyseur à 10,79% en Ni.

Cependant, on constate que l'ajout du cérium n'influe pas d'une façon claire sur la sélectivité en CO₂ et en CH₄.

Nous constatons que la vitesse de la réaction est beaucoup plus importante pour le catalyseur contenant le cérium que celle du catalyseur à 10,79% en Ni.

En ce qui concerne les débits molaires, on remarque que les débits molaires de CO₂ et CH₄ concernant le catalyseur à 10,79% en Ni atteignant une valeur identique de $1,01 \cdot 10^{-5}$ mol/h de méthane à 600°C.

VI- COMPARAISON DES CATALYSEURS A 1,2% Ni, 10,79% Ni, 28,5% Ni et 10,79% Ni PROMU PAR LE CERIUM en TTG, Si, Ni, ET V à T=500°C

Le tableau (V-5) rassemble les différents TTG, Si, Ni, ainsi que la vitesse à T= 500°C, pour l'ensemble des catalyseurs testés à l'exception du catalyseur contenant le cérium.

Le taux de transformation est très faible pour le catalyseur à 1,2% Ni, il atteint la plus faible valeur : TTG= 5,88%, pour les deux autres

Tableau V-5: TTG, N_{CO_2} , N_{CH_4} , S_{CO_2} , S_{CH_4} et V des différents catalyseurs à 500°C

Ni (%)	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$V \times 10^4$ (mol/h.g)
1,20	5,88	28,74	0,00	97,95	0,00	29,34
10,79	73,01	356,27	7,61	97,74	2,08	364,48
28,50	73,24	351,95	12,24	96,27	3,35	365,59
10,79 % Ni + 2,57 % Ce	76,63	373,17	7,71	97,57	2,00	382,54

Les catalyseurs le taux de conversion tourne autour de 73% pour une température de 500°C. A cette même température, on obtient une valeur du taux de transformation globale maximale pour le catalyseur promu par le cérium : TTG=76,63%.

L'ensemble des catalyseurs testés présentent une très grande sélectivité en CO₂, mis à part les catalyseurs à 10,79% Ni et 28,5% Ni et pour le catalyseur promu par le cérium où on constate des faibles quantités de méthane formées.

Le débit molaire du CO₂ est plus faible pour le catalyseur à 1,2% Ni, tandis que pour les deux autres catalyseurs Ni/α-Al₂O₃, il tourne autour de $350 \cdot 10^{-5}$ mol/h, il atteint une valeur maximale pour le catalyseur Ni-Ce/α-Al₂O₃ de $373,17 \cdot 10^{-5}$ mol/h.

On constate également qu'il n'y a pas de production de méthane pour le catalyseur à 1,2%Ni, celle-ci augmente sensiblement avec la charge en nickel.

La vitesse de la réaction croît avec le pourcentage en nickel, elle atteint une valeur qui tourne autour de $364 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g pour les catalyseurs à 10,79% Ni et 28,5% Ni. La vitesse de la réaction à 500°C est maximale pour le catalyseur promu par le cérium.

V- INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRE H₂O/CO SUR LA REACTION DE CONVERSION

En utilisant le catalyseur à 10,79% en nickel promu par 2,57% de Ce, nous avons étudié l'influence du rapport molaire H₂O/CO sur la production de CO₂ et CH₄. Pour cela, il a fallu changer la température du saturateur d'eau, de sorte qu'à :

Tableau V-6: Calcul du TTG, N_{CO_2} , N_{CH_4} , S_{CO_2} , S_{CH_4} et de la vitesse de la réaction pour les différents rapports molaires

Rapport molaire	TTG (%)	$N_{CO_2} \times 10^5$ (mol/h)	$N_{CH_4} \times 10^5$ (mol/h)	S_{CO_2} (%)	S_{CH_4} (%)	$V \times 10^4$ (mol/h.g)
1,044	75,88	368,88	5,37	97,42	1,41	374,25
3,276	76,63	373,17	7,71	97,57	2,00	382,54
6,139	85,87	403,03	25,50	94,06	5,94	428,53

- T = 45°C on a $H_2O/CO = 1,044.$
- T = 65°C on a $H_2O/CO = 3,276.$
- T = 75°C on a $H_2O/CO = 6,139.$

Les résultats obtenus à 500°C sont rassemblés dans le tableau (V-6).

En examinant les résultats du tableau (V-6), on remarque que le taux de transformation globale augmente dans le même sens que le rapport molaire, il en est de même pour les débits molaires en CO_2 et en CH_4 . La sélectivité en CO_2 diminue lorsque le rapport molaire augmente, alors que la sélectivité en méthane augmente. La vitesse de la réaction augmente en fonction du rapport molaire.

B : ETUDE DU CATALYSEUR Ni/ -Al₂O₃ **ACTIF DANS LA REACTION CO₂/H₂ :**

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION **CO₂/H₂**

Dans ce chapitre, nous allons étudier la réaction CO₂/H₂ pour le catalyseur à 28,5% en Ni. Pour ce faire, le mélange réactionnel est envoyé directement dans le réacteur (on effectue un by-pass au niveau du saturateur).

Nous nous sommes intéressés à l'influence du paramètre thermique sur le processus réactionnel, entre 200°C et 700°C.

La réaction a été effectuée dans les conditions opératoires suivantes :

- H₂/CO₂ = 3,276.
- Débit du gaz ((H₂/CO₂)/Ar) est de 1,2 l/h.
- Dilution du gaz ((H₂/CO₂)/Ar) est de 10%/90%.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V-7) ainsi que sur les figures (V-7- (a)), (V-7- (b)), (V-7- (c)).

La figure (V-7- (a)) représente l'évolution du TTG en fonction de la température. Sur cette figure, on remarque que la température a un effet positif sur la transformation du CO₂ en méthane et en CO. Le débit molaire du CO augmente en fonction de la température, il atteint un maximum à 700°C correspondant à un débit molaire de $398,56 \cdot 10^{-5}$ mol/h.

Tableau V-7: Résultats d'analyses de l'activité du catalyseur à 28,50 % en Ni

T (°C)	TTG (%)	Nco x 10 ⁵ (mol/h)	NCH ₄ x 10 ⁵ (mol/h)	Vco x 10 ⁴ (mol/h.g)	VCH ₄ x 10 ⁴ (mol/h.g)	S(co) (%)	S(CH ₄) (%)	V x 10 ⁴ (mol/h.g)
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
234	2,56	10,06	0,87	10,06	0,87	78,70	6,84	12,79
316	25,87	58,12	67,90	58,12	67,90	45,00	52,55	129,17
400	60,13	74,67	223,62	74,67	223,62	24,87	74,50	300,19
460	66,94	107,77	224,98	107,77	224,98	32,24	67,32	334,15
540	67,89	224,55	111,87	224,55	111,87	66,25	33,00	338,86
600	72,72	323,63	36,37	323,63	36,37	89,14	10,00	362,99
700	80,29	398,56	0,46	398,56	0,46	99,43	0,10	400,82

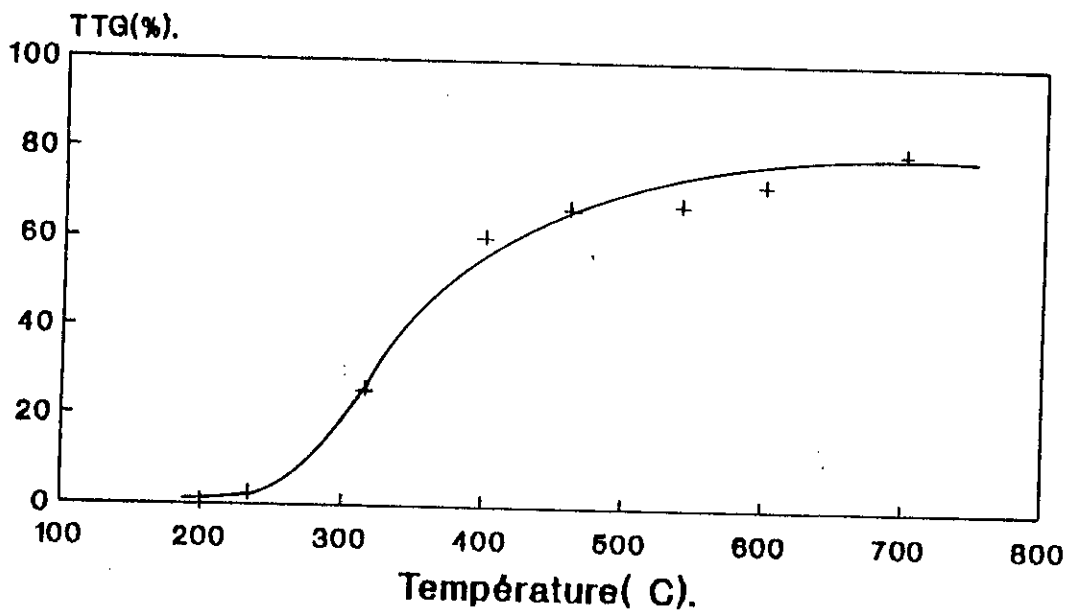


Figure V-7-(a) : Evolution du taux de transformation global en fonction de la température. [Catalyseur : (28,5% Ni)].

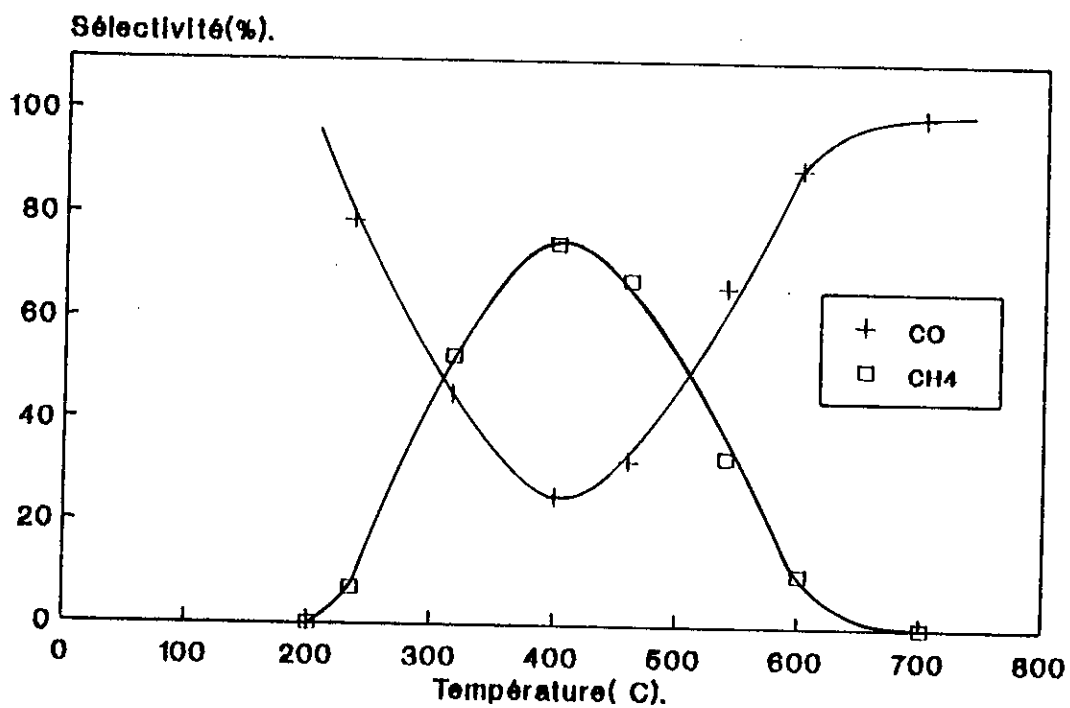


Figure V-7-(b) : Evolution de la sélectivité en fonction de la température. [Catalyseur : (28,5% Ni)].

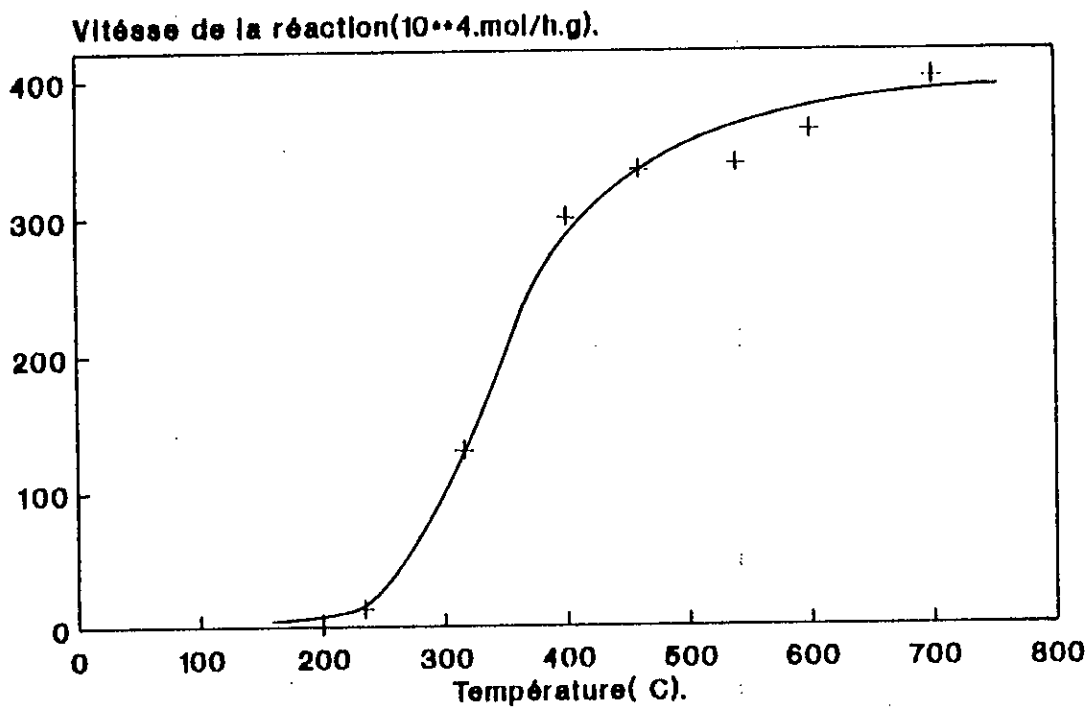


Figure V-7-(c) : Evolution de la vitesse de la réaction en fonction de la température [Catalyseur : (28,5% Ni)].

Le débit molaire du méthane suit une évolution concave avec un maximum à 460°C correspondant à $224,98 \cdot 10^{-5}$ mol/h de méthane. Le catalyseur se trouve être très sélectif en CO aux hautes températures, de sorte qu'à 700°C on obtient une sélectivité en CO de 99,43%.

Pour le méthane, la sélectivité maximum est obtenue à 400°C (figure V-7-(b)). La vitesse de la réaction (figure V-7-(c)) suit la même évolution que le TTG, on obtient ainsi une vitesse maximale à 700°C de $400,82 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g .

DISCUSSION

L'étude de la réaction de conversion a montré que parmi les catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃, le catalyseur à 10,79% en Ni est le plus actif. Ceci nous permet de dire qu'un grand pourcentage en Ni ne confère pas systématiquement au catalyseur une grande activité. Dans le même ordre d'idées une étude faite sur la réaction de vaporeformage du méthane sur des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ pour des pourcentages allant de 0,08% à 2,20% a montré que le catalyseur le plus actif, est cela à partir de 700°C contenait 1,2% en Ni [32], le facteur responsable de l'activité du catalyseur ne serait donc pas le pourcentage en Ni.

Les résultats obtenus en utilisant le catalyseur dopé par le Cérium, montre bien un effet promoteur de ce composé sur les propriétés catalytique du Nickel déposé sur α -alumine. Le rôle du Nickel serait de dissocier le monoxyde de carbone, celui du cérium serait plus complexe. Il contribuerait à une meilleure dispersion du Nickel, ce qui accroîtrait l'activité de ce dernier. Il pourrait aussi contribuer à faciliter la dissociation de l'eau. Comme la dispersion du Nickel par le cérium s'accompagne d'une augmentation de la surface de contact entre les deux espèces, l'effet

dissociatif du Ce accélérerait la vitesse de la réaction de l'eau avec le CO dissocié sur le Nickel [7].

La sélectivité en CO_2 est particulièrement importante aux basses températures entre 300°C et 500°C comme attendu (la thermodynamique indique que CO_2 est un produit de basse température), au delà de 600°C le taux de transformation globale diminue, car contrairement au dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone est un produit de haute température. Par conséquent en augmentant la température, sa dissociation diminue.

Le rapport molaire joue un rôle très important dans l'orientation de la réaction. Il apparaît qu'un excès d'eau favorise la réaction dans le sens de la production de CO_2 et CH_4 , le CO_2 provient de l'oxydation du CO.

L'apparition du méthane est plus complexe, on pense qu'il s'agit de la dissociation du CO et de l'eau à la surface du catalyseur, donnant aussi du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le carbone et l'hydrogène formeraient alors le méthane, l'oxygène servirait d'oxydant pour le catalyseur. On pourrait penser alors qu'au bout d'un certain temps, le catalyseur deviendrait inactif, mais le CO entrant dans la réaction réduirait le catalyseur.

Pour constater l'effet du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ sur la réaction de conversion, il serait judicieux de choisir des rapports allant de 0,1 à 6 et de faire une étude plus détaillée.

CONCLUSION

Le but du présent chapitre a porté sur la réaction de conversion effectuée sur des catalyseurs $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Ce}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Nous avons pu constater que le catalyseur testé contenant du cérium est très actif pour la réaction $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$. Pour l'ensemble des catalyseurs testés la sélectivité en CO_2 est importante de sorte que l'activité du catalyseur à 28,5% Ni est très importante vis-à-vis de la réaction mais il suffit de prendre le catalyseur à 10,79% en Ni pour avoir la même activité, ces derniers présentent une grande sélectivité en CO_2 à 700°C . Le méthane apparaît dans la réaction CO_2/H_2 en quantité non négligeable, particulièrement entre 400°C et 460°C .

Pour le catalyseur à 28% Ni ayant fait l'objet de l'étude cinétique à 540°C , nous avons pris le soin de faire des analyses pour la réaction de conversion, ainsi que la réaction CO_2/H_2 à la même température, ce catalyseur présente une très bonne activité vis-à-vis de la réaction CO_2/H_2 . La vitesse de la réaction à cette température est de $316,11 \cdot 10^{-4}$ mol/h.g et $38,86 \cdot 10$ mol/h.g pour les réactions $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ et CO_2/H_2 respectivement (ces résultats seront utilisés).

CONCLUSION
GENERALE

Le présent travail a porté sur la réaction de vaporéformage du méthane, effectuée sur des catalyseurs NiO/Al₂O₃ permettant l'obtention du gaz de synthèse CO, H₂. Le premier objectif que nous nous sommes fixés a été l'étude cinétique de la réaction CH₄/H₂O sur ces catalyseurs. Nous avons donc été amenés à utiliser un appareillage permettant d'une part l'introduction des réactifs gazeux dans des proportions fixées, à savoir le débit, le rapport H₂O/CH₄ et d'autre part la détection et l'analyse des produits gazeux obtenus. L'analyse quantitative de ces produits (CO, CO₂, CH₄ restant) s'est basée sur la chromatographie gazeuse. Cette méthode nous a permis à déterminer les différents taux de transformation pour chaque constituant ; un taux de transformation global en terme de disparition pour le méthane, et des taux de transformation en terme de production pour CO et CO₂. Le calcul du taux de transformation global nous a permis de situer le régime cinétique ; la méthode chromatographique nous a en outre permis de déterminer les débits molaires en CO et CO₂, la vitesse globale rapportée à un gramme de catalyseur ainsi que le rapport [CO]/[CO₂], rapport important entrant dans le cadre de l'étude cinétique.

les résultats obtenus ont montré que le monoxyde de carbone provient du dioxyde de carbone par des réactions successives suivant le mécanisme (II).



Les vitesses obtenues pour la réaction CO/H₂O et CO₂/H₂ à 540°C pour le catalyseur à 28,5% Ni sont en bon accord avec le résultat de l'étude cinétique à savoir que le CO₂ se forme plus rapidement que le CO. Un catalyseur à 10,79% en Ni promu par 2,57% en Cérium a fait également

L'objet de l'étude cinétique, nous avons pu montrer que le Cérium n'influe pas sur le mécanisme, il en est de même pour le catalyseur à 6,65% en Ni promu par 0,62% en Potassium.

Le deuxième objectif fixé a été de tester les catalyseurs 1,2% en Ni, 10,79% en Ni, 28,5% en Ni et 10,79% en Ni promu par 2,57% en Cérium, dans la réaction CO/H₂O afin de voir l'influence de la teneur en Nickel et du Cérium sur cette réaction. Nous avons remarqué que le catalyseur à 1,2% en Ni présente une très faible activité vis-à-vis de la réaction CO/H₂O. Pour les deux autres catalyseurs Ni/α-Al₂O₃, il apparaît des résultats presque identiques et qui présentent une bonne activité. L'ajout de Cérium sur le catalyseur à 10,79% en Ni a amélioré l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réaction CO/H₂O. Ces catalyseurs présentent une très bonne sélectivité en CO₂ particulièrement au basse température, résultats concordants parfaitement à la thermodynamique.

La variation du rapport molaire n'a pas un effet remarquable sur l'orientation de la réaction CO/H₂O pour le catalyseur à 10,79% en Ni promu par 2,57% en Cérium.

Le catalyseur à 28,5% en Ni a fait également l'objet de l'étude de la réaction CO₂/H₂. Nous avons constaté qu'il présente une très bonne activité, ce catalyseur est très sélectif en CO.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.P.Goff and S.I.Wang
Syngas production by reforming.
Air product and chemicals, Inc, Allentown, PA 18105 (1987).
- [2] Jean.Paul. Mazaud.
Production des gaz se synthèse.
techniques de l'ingenieur J 5480 (1984).
- [3] Turlier, E.Brun Pereira and G.A.Martin.
Catalytic reforming of methane with carbon dioxide into CO+H₂ gaz over Nickel.
(1991).
- [4] J.Barcicki, A.Denis, W.Grzegorzeyk, D.Nazimek and T.Borowiecki.
Promotion of Nickel catalysts for the steam reforming of methane.
React.Kinet.Catal.Lett. Vol 5.Nø 471. (1976).
- [5] C.Marcilly.
Journal de la société algerienne de chimie.
Actes du deuxième colloque Franco-Maghrebin de catalyse. (1993).
- [6] M.M.Bettahar.
Les catalyseurs du steam reforming du Gaz Naturel.
Communication personnelle. (1991).
- [7] G.R.Gavalasé C.Phichitkul and G.E.Voeks.
Structure and activity of NiO/à-Al₂O₃ and NiO/ZnO₂ calcined at high temperature.
Journal of catalysis 88, 54-64. (1984).
- [8] J.R.H.Ross and M.C.F.Stell.
Mecanisme of the steam reforming of methane over a coprecipitated
Nickel-Alumina catalyst.
School of chemistry university of Bradford, Bradford BD7 1DP. (1972).
- [9] A.S.El-Ubaid.
The activity and stability of Ni/SiO₂ catalysts in water and methane reaction.
Ind.Eng.Chem.Res.27, 790-795 (1988).
- [10] D.Duprez, M.C.Demicheli, P.Marecot, J.Barbier, O.A.Ferretti and
E.N.Ponzi.
Deactivation of staem-reforming model catalysts by coke formation.
Journal of catalysis 124, 324-335 (1990).

- [11] J.de Dekan.
On the nature of carbon in Ni/ α -Al₂O₃ catalyst deactivated by the methane steam-reforming reaction.
Journal of catalysis 70, 225-229 (1981).
- [12] A.Sacco Jr, P.W.A.H.Geurts, G.A.Jablonski, S.Lee, and R.A.Gately.
J.catal. 119, 322-341 (1989).
- [13] M.Hadj-Aissa.
Influence de la vapeur d'eau sur le cokage des catalyseurs métalliques.
" Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ".
Université de Poitiers (1972).
- [14] P.Iley et H.L.Riley.
J.Chem.Soc. p 1362 (1984).
- [15] L.J.E.Hoffer, E.Sterling et J.T.Mc cartney.
J.Phys.Chem. 59,1153 (1955).
- [16] R.T.K.Baker, M.A.Baber, P.S.Harris, F.S.Feates et R.J.Waiter.
J.Catal. 26, 51 (1972).
- [17] N.Salhi
Etude des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ et Ni-Ce/ α -Al₂O₃ actifs dans la reaction de reformage à la vapeur du methane.
" Thèse de magister " U-S-T-H-B (1993).
- [18] Michel.R.Gelsthorpe, Kam Bun Mok, Julian.R.H.Ross and Rodney.M.Sambrook.
Journal of molecular catalysis,25 253-262 (1984).
- [19] E.C.Kuissiner, L.L.Van Reijen and J.R.H.Ross.
J.Chem.Soc.Faraday Trans 1,77 -665 (1981).
- [20] Quan Zhuang, Yongning Qin, and Liu Chang.
Promoting effect of Cerium oxide in supported Nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming.
Applied catalysis, 70 1-8 (1991).
- [21] I.Konate.
Reformage à la vapeur du methane sur des catalyseurs Ni/ α -Al₂O₃ modifiés par du Cérium et le Potassium.
" Thèse d'ingeniorat " I-N-H (1991).
- [22] T.Borowiecki and J.Barcicki.
Selectivity of the steam reforming of methane over metellic catalysts.
React.Kinet catal.Lett. Vol 12,No 1 101-106 (1979).

- [23] K. Weissermel, H.J. Arpe.
Chimie organique industrielle. " Principaux produits de base et intermediaires ".
Ed MASSON (1981).
- [24] P. Leprince, A. Chauvel, J.P. Carty.
Procédé de Petrochimie.
" Caracterisations techniques et économiques.
Ed Technip (1971).
- [25] H. Miah.
" Thèse d'état " Lyon 1974.
- [26] P.A. Andreev et V.M. Teslenko.
Tr. Mosk. Khim. Tekhmol. Inst. (1968).
- [27] G.W. Bridger
Symp. der Internat. Gas-Union, Karlsruhe.
B.R.D, Vol. 13, Bis 15, comm. Nø7. (1972).
- [28] B. Hochlein
Der Kernforschungsanlage. Juelich (1971).
- [29] V.I. Atroshenko, G.L. Zuyagintsev, S.H.K. Raman et
S.A. Alimukhame Dov
Khim. Tekhmol. (1970).
- [30] S. Talbert
Ger. Patent 2.148430. April 6, (1972).
- [31] A.R. Brun-Tsekhovoi, S.S. Kurdyumov and A.L. Rozental.
Kinetics of methane conversion over microspherically grained Nickel-Alumina
catalysts.
Institut of petrochemical synthesis, Moscow 117912, Russia.
React. Kinet. Catal. Lett. Vol 47, Nø. 1, 37-42 (1992).
- [32] A. Lekhal, S. Soukane
"Catalyseur du Vaporeformage, caraterisation et étude de l'activité "
"These d'ingeniorat". (1993).
- [33] A. Holmen et al (Editions), Naturel gaz conversion
Vol 61-1991 Elsevier science publishers B.V Amsterdam.
Synthesis Gas Production. (1991).

ANNEXE

-A-

I- DIFFERENTS TYPES DE REFORMAGE [33]

les réactions (2) et (6) (chp 1-1) sont utilisées dans le processus de réformage. Il en existe en principe quatre :

- 1 - Réformage à la vapeur d'eau.
- 2 -Oxydation partielle non catalytique.
- 3 - Réformage catalytique autothermique.
- 4 - Réformage combiné.

Dans le réformage 2, 3 et 4 la réaction d'oxydation du méthane est la suivante :



1-1/ Réformage à la vapeur d'eau

Il est aussi appelé steam-reforming conventionnel, car c'est le processus le plus largement utilisé pour la production de l'ammoniac et du méthanol. Le principe du processus est représenté sur la (figure A-1).

le gaz naturel et la vapeur d'eau sont préchauffés et mélangés dans des rapports H₂O/CH₄ allant de 1,5 à 3 dépendant de L'usage futur du gaz de synthèse.

Le mélange gazeux s'écoule dans des tubes de 10 à 15cm de diamètre remplis de catalyseur à base de nickel. Le catalyseur pourrait être promu par un alcalin s'il existe une certaines quantité d'hydrocarbures lourds dans la charge. Les tubes sont chauffés de l'extérieur pour fournir l'énergie nécessaire à la réaction. La température de sortie peut varier entre 750°C et 900°C, le méthane n'étant pas à son état critique, la pression opératoire peut atteindre 35 à 45 bars. Le mélange gazeux obtenu est refroidi et comprimé à la pression de synthèse, par exemple pour le

méthanol 80 à 100 bars. Ceci nécessite une quantité considérable d'énergie.

Pour une telle installation le nombre de tubes de reformeur doivent être compris entre 600 et 1000, on en déduit que le steam-reformer est très cher. Toutefois, contrairement aux autres procédés, le réformage à la vapeur d'eau ne nécessite pas d'oxygène, donc aucune installation n'est prévue à cet effet.

1-2/ Oxydation partielle non catalytique

Au cours de ce procédé (figure A-2) l'oxygène et le gaz naturel sont préchauffés et mélangés. la réaction (11) (déjà citée) est l'idéale description de ce qui se passe. N'ayant pas de catalyseur, le pic de température doit être plus élevé pour obtenir une conversion complète. Une certaine partie sera totalement brûlée pour donner CO_2 et H_2O . Par la suite, des réactions endothermiques comme le steam-reforming prendront place, la température de sortie sera de l'ordre de 1000°C à 1100°C . En respectant la stoechiométrie de la réaction, la consommation d'oxygène est de moitié inférieure à celle du méthane. Si le réacteur où a lieu l'oxydation est simple, il n'en est pas de même pour l'installation d'oxygène dont le coût est considérable. L'avantage de ce procédé est qu'on peut opérer à haute pression, en évitant ainsi des compresseurs trop chers. L'inconvénient majeur est la formation de carbone par cracking thermique, mais ce dernier peut être enlevé par lavage.

La composition du gaz à la sortie du réacteur doit être ajustée avant son utilisation pour la synthèse du méthanol.

1-3/ Reforming catalytique autothermique

Ce type de réformage (figure A-3) est basé sur les réactions

ayant lieu entre le méthane, la vapeur d'eau et l'oxygène en même temps, conformément aux équations (2) et (11). Le mélange réactionnel passe à travers un brûleur ensuite à travers un réacteur contenant du catalyseur supporté à base de nickel. Ceci est réalisé à haute température .

La consommation d'oxygène est considérablement supérieure à celle de la stoechiométrie de la réaction (11), celle-ci étant due à la réaction adiabatique parallèle de vaporéformage. On obtient une quantité considérable de CO₂ ,qui doit nécessairement être transformée avant l'utilisation du gaz. Le procédé a l'avantage de pouvoir accroître la pression, en comparaison au steam-reforming conventionnel demandant un plus bas apport de pression.

1-4/ Reforming combiné

Parfois on a besoin de contrôler le rapport H₂/CO dans le gaz de synthèse ou bien d'augmenter la pression. Dans ce cas , le premier réacteur pourrait être un petit steam réformeur à partir duquel le gaz se dirige vers un réacteur autothermique (figure A-4).

Le gros avantage de ce procédé est que la pression peut être élevée entre 35 et 45 bars, ceci étant dû à la basse température de sortie du réformeur primaire.

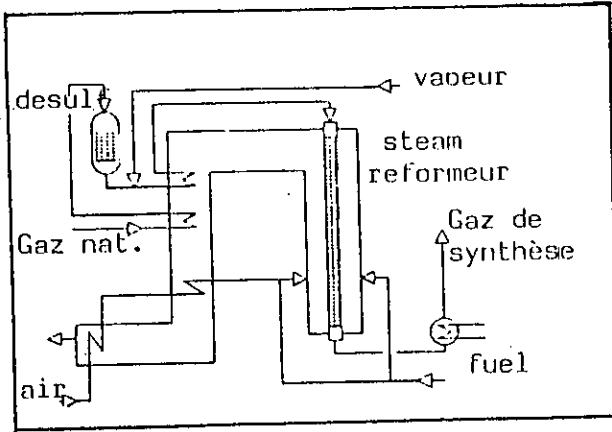


Fig : A1

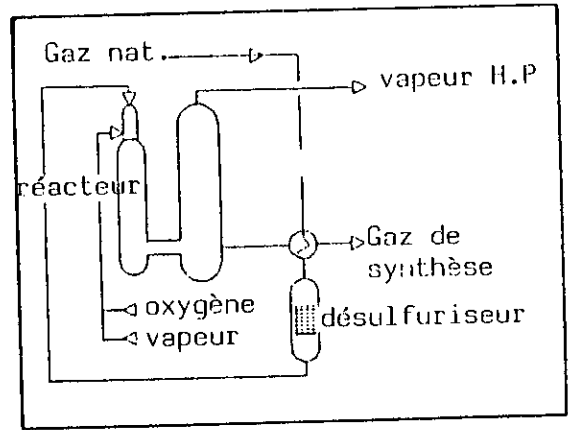


Fig : A2

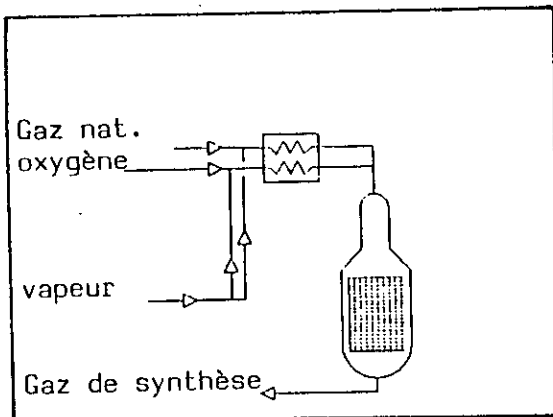


Fig : A3

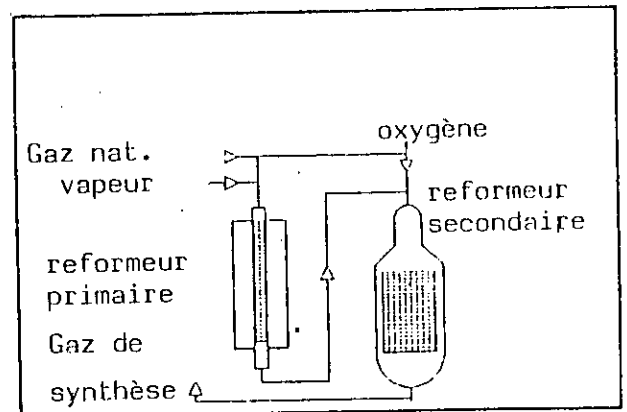


Fig : A4

ANNEXE

-B-

I- PREPARATION DES CATALYSEURS NiO/ α -AL₂O₃

La préparation des catalyseurs passe par différentes étapes :

1-1/ Traitement thermique du support

Il s'agit de transformer la gamma-Alumine en Alpha-Alumine. un premier traitement à lieu dans le four à programmation de température qui s'accroît à raison de 5°C par minute en passant par les paliers suivants :

T₁ = 1180°C pendant t₁ = 120 mn.

T₂ = 1190°C pendant t₂ = 120 mn.

T₃ = 1200°C pendant t₃ = 120 mn.

T₄ = 1200°C pendant t₄ = 120 mn.

Ce premier traitement qui dure douze heures environ est suivi, par un autre traitement à une température de 1100°C (montée en température de 10°C par minute pendant 3 heures) afin de développer et consolider les liaisons de l'Alpha-alumine.

1-2/ Imprégnation du support traité par une solution de nitrate de nickel

Cette étape se résume à imprégner le support Alpha-alumine avec une solution aqueuse de nitrate de nickel (Ni(NO₃)₂.H₂O), dans un premier temps l'agitation à lieu à froid pendant environ 30mn et se poursuit dans un bain de sable à une température de 80°C jusqu'à l'évaporation de l'eau.

L'agitation est maintenue lors de cette opération pour avoir une homogénéisation de l'imprégnation.

1-3/ Séchage du précurseur catalytique

Pour parfaire le séchage du précurseur catalytique ce dernier est mis dans une étuve pendant toute une nuit à la température de 80°C. Il est ensuite récupéré et broyé.

1-4/ Calcination du catalyseur

La calcination est réalisée dans un four à moufle, en présence d'air avec un débit de 2 l/h pendant 8 heures à une température de 700°C

La programmation de température utilisée est la suivante :

T₁ = 700°C pendant t₁ = 120 mn.

T₂ = 700°C pendant t₂ = 120 mn.

T₃ = 700°C pendant t₃ = 120 mn.

T₄ = 700°C pendant t₄ = 120 mn.

La montée en température est de 5°C par minutes.

1-5/ Le tamisage du catalyseur

Pour obtenir un catalyseur de granulométrie homogène, on effectue un tamisage, le diamètre des grains récupérés étant compris entre 0,05mm-0,160mm.

Pour préparer un catalyseur Nickel sur Alpha-alumine la méthode de calcul est la suivante:

pour une masse de catalyseur M_{cat} contenant du Nickel (M_{Ni}) et de Alpha-alumine (M_{α-Al₂O₃}) on a :

$$M_{cat} = M_{Ni} + M_{\alpha-Al_2O_3}$$

pour un pourcentage de Nickel bien définie on a :

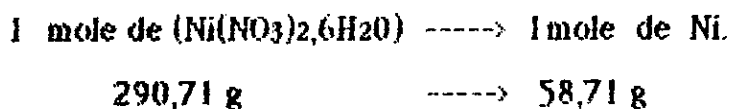
$$M_{Ni} = \frac{M_{cat} \cdot \alpha_i}{100}$$

i : est le pourcentage du Nickel dans le catalyseur .

On aura donc la masse de l' α -AL₂O₃:

$$M_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = M_{cat} \left(1 - \frac{\alpha_i}{100} \right)$$

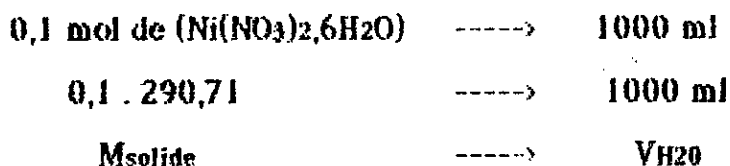
On suppose alors que tout le Nickel issu de la solution aqueuse se transforme en moxyde de nickel (NiO), ce qui nous permet de calculer la masse de solution à préparer :



$$M_{solide} \quad \text{----->} \quad M_{Ni} = \frac{\alpha_i \cdot M_{cat}}{100}$$

$$\text{d'où : } M_{cat} = \frac{\alpha_i \cdot M_{cat}}{100} = \frac{290,71}{58,71} = 4,95 \cdot 10 \alpha_i \cdot M_{cat}$$

le volume d'eau à ajouté à chaque fois pour avoir la solution décimale de nitrate de nickel est donné par le calcul suivant:



$$\text{d'où : } V_{H_2O} = \frac{M_{\text{solide}} \cdot 100}{0,1 \cdot 290,71}$$

Exemple de calcul :

Pour 10g de catalyseur à 10% de Ni/ α -AL₂O₃, on obtient :

$$M_{Ni} = \frac{M_{\text{cat}} \cdot \alpha_i}{100} = \frac{10 \cdot 10}{100} = 1\text{g}$$

$$M_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = M_{\text{cat}} \left(1 - \frac{\alpha_i}{100}\right) = 10 \left(1 - \frac{10}{100}\right) = 9\text{g}$$

$$M_{\text{solide}} = 4,95 \cdot 10 \cdot \alpha_i \cdot M_{\text{cat}} = 4,95 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 4,95\text{g}$$

$$V_{H_2O} = \frac{M_{\text{solide}} \cdot 100}{0,1 \cdot 290,71} = \frac{4,95 \cdot 100}{0,1 \cdot 290,71} = 170,27\text{ml}$$

II- PREPARATION DES CATALYSEURS PROMUS

II-1/ Préparation du catalyseur NiO-CeO₂/ α -AL₂O₃

Ce catalyseur a été préparé à partir du catalyseur à 10,79% en nickel.

Nous avons mis en suspension le catalyseur à 10,79% Ni dans une solution 1M de (Ce(NO₃)₃, 6 H₂O) avec 3% Ce ; là également nous avons

séché au bain de sable jusqu'à évaporation à sec, tout en agitant afin de s'assurer que toute la surface du support a été bien imprégnée.

Nous avons ensuite séché ce précurseur à l'étuve thermostatée à 45-50°C toute une nuit et pour terminer nous l'avons calciné selon le même programme de chauffage que celui adopté pour la préparation des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃, à 700°C et sous un courant d'air avec un débit de 3 l/h pendant 8 heures. Nous avons gardé les grains de catalyseur dont la granulométrie est inférieure à 0,315 mm obtenus par tamisage.

Au terme des opérations précitées, nous avons obtenu un catalyseur NiO-CeO₂/ α -Al₂O₃ à 10,79% en Ni et 2,57% en Ce.

11-2/ Préparation du catalyseur NiO-K₂O/ α -Al₂O₃

Ce catalyseur a été préparé à partir du catalyseur à 6,65% en Nickel.

Nous avons mis en suspension le catalyseur à 6,65% en nickel dans une solution 1M de (K₂(NO₃)₃.6H₂O) avec 1% de potassium ; là également nous avons séché au bain de sable jusqu'à évaporation à sec tout en agitant afin de s'assurer que la surface du support a été bien imprégnée.

Nous avons ensuite séché ce précurseur à l'étuve thermostatée à 45°C-50°C toute une nuit et pour terminer nous l'avons calciné selon le même programme de chauffage que celui adopté pour la préparation des catalyseurs NiO/ α -Al₂O₃ à 700°C et sous un courant d'air avec un débit de 3 l/h pendant 8 heures. Nous avons gardé les grains des catalyseurs dont la granulométrie est inférieure à 0,315 mm obtenue par tamisage.

Au terme des opérations précitées, nous avons obtenu un catalyseur NiO-K₂O/ α -Al₂O₃ à 6,65% en Nickel et 0,62% en K.