

وزارة التربية الوطنية  
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT

*Genie Chimique*

## PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Vaporeformage du methane en  
presence de catalyseurs a base de  
nickel sur alumine*

Proposé par :

**P<sup>r</sup> M.M. BETTAHAR**

Etudié par :

**A. LEKHAL  
S. SOUKANE**

Dirigé par

**P<sup>r</sup> M.M. BETTAHAR  
M<sup>me</sup> O. CHERIFI  
M<sup>me</sup> A. BOULAHOUACHE**

PROMOTION

*Juillet 1993*

### REMERCIEMENTS

Ce projet a été réalisé au laboratoire de gaz naturel à l'institut de chimie de l'université de Houari Boumédiène. Nous exprimons notre reconnaissance et gratitude à :

- M. M.M.Bettahar, Professeur à l'USTHB et directeur du laboratoire de chimie de gaz naturel, pour nous avoir accepté au sein de son équipe et de nous avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie du jury.
- M<sup>me</sup> Chérifi, Maître de conférence à l'USTHB, pour nous avoir bien encadré et dirigé tout au long de ce projet et d'avoir aussi fait partie du jury.
- M<sup>r</sup> A.Boulahouache, Maître assistant à l'université de Blida, pour nous avoir aidé à nos débuts.
- M<sup>r</sup> R.Belabbès, Professeur à l'ENP, qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.
- M<sup>me</sup> A.Mefti, Chargé de cours à l'ENP, d'avoir accepté de faire partie de notre jury.
- M<sup>r</sup> Ahmed Zaid, pour avoir accepté de faire partie du jury.
- Toute l'équipe du laboratoire de chimie de gaz naturel qui a su créer un climat de travail qui nous a été bénéfique.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
I Fabrication du gaz de synthèse à partir du méthane.....	3
II Catalyseurs du steam reforming .....	3
III Aspects cinétiques et thermodynamiques de la réaction du steam reforming .....	15
<b>CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS</b>	
I Méthodes de caractérisations des catalyseurs .....	20
II Appareillage .....	24
<b>CHAPITRE III : PREPARATION DES CATALYSEURS ET RESULTATS DES CARACTERISATIONS</b>	
I Préparation des catalyseurs .....	28
II Caractérisation des catalyseurs .....	31
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES</b>	
I Mise en oeuvre des tests catalytiques .....	35
II Résultats et commentaires .....	40
CONCLUSION.....	54
BIBLIOGRAPHIE.....	57

## **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION:

Le gaz naturel a longtemps été considéré comme une richesse mineure par rapport au pétrole, alors que les réserves en sont importantes. La limitation des ressources pétrolières et le souci constant de préserver l'environnement, ont conduit à poursuivre et entreprendre des études afin d'exploiter plus largement le gaz naturel au delà du débouché majeur qui est le sien à ce jour: celui d'un combustible de haute qualité. Dans un proche avenir, il jouera un rôle croissant comme matière première de l'industrie chimique et de celle des carburants liquides (alcool, ethers, hydrocarbures). Un tel objectif, s'il était atteint économiquement permettrait de valoriser d'importants gisements de gaz, ce qui jusqu'ici est freiné par le manque de procédés efficaces de conversion de cette molécule "inerte" qu'est le méthane.

A l'heure actuelle, la multitude des produits fabriqués par l'industrie pétrochimique repose sur les transformations successives d'un petit nombre de grands intermédiaires issus du pétrole, du gaz naturel et du charbon. Le pétrole fournit la plus grosse part (60% du tonnage total des grands intermédiaires sous forme d'éthylène, de propylène et d'aromatiques). Le charbon ne fournit plus qu'une fraction relativement faible (10%). Les 30% restant sont fournis par le gaz naturel, utilisé essentiellement dans la fabrication du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  et pour la génération de l'hydrogène nécessaire à la synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

Chacune de ces étapes nécessite une première étape identique qui est la production de gaz de synthèse obtenu le

plus souvent par vaporéformage de gaz naturel ,c'est à dire par réaction du méthane avec l'eau à température élevée en présence d'un catalyseur en nickel :



Il s'agit d'une réaction fortement endothermique qui nécessite un apport continu de chaleur .Cette réaction de vaporéformage est accompagnée d'autres réactions ,comme celle dite du gaz à l'eau :



qui contribue à augmenter la production d'hydrogène .

Dans le présent travail ,nous nous sommes intéressés à la réaction (1) en présence de catalyseur à base de nickel ayant des faibles pourcentages en Ni (0.2 à 3%) .

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique succincte sur la réaction .Dans le second chapitre seront rapportées les techniques expérimentales utilisées .La préparation et la caractérisation des catalyseurs par différentes méthodes physiques d'analyse feront l'objet du troisième chapitre .Le quatrième chapitre traitera des tests catalytiques .Dans celui-ci nous passerons en revue l'influence de la température sur la réaction en présence des différents catalyseurs .Enfin nous terminerons par une conclusion .

**CHAPITRE I**

**PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I-FABRICATION DU GAZ DE SYNTHÈSE A PARTIR DU METHANE :

### I-1-Du méthane au gaz de synthèse :

Le méthane ,le gaz le plus important du gaz naturel est une molécule stable et non facilement réactive .Pour l'utiliser comme charge dans l'industrie pétrochimique on doit opérer sous des conditions très sévères .Par exemple la production de l'acide cyanhydrique nécessite une température entre 1000 et 1200°C .

La plupart de ces réactions donnent des produits instables aux conditions opératoires et doivent donc être refroidis (Quench) après de faibles temps de réaction ,rendant ainsi difficile l'obtention d'un haut taux de conversion et d'une bonne sélectivité en même temps .

La conversion du gaz naturel en gaz de synthèse nécessite aussi des conditions assez sévères ,mais les principaux composants à savoir l'hydrogène ,monoxyde et dioxyde de carbone sont pratiquement toujours stables .

En ayant ce mélange gazeux on peut obtenir des produits pétrochimiques avec d'excellentes sélectivités.

gaz de synthèse pour :	stoechiométrie		
	H <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
Ammoniac	3	0	1
Méthanol	2	1	0
Fischer-tropsh	2	1	0
Oxo	1	1	0

Tableau n°1 : stoechiométrie des composants du gaz de synthèse pour différentes productions.

Le tableau n°1 montre l'usage stoechiométrique des composants du gaz de synthèse pour les produits les plus importants .Pour obtenir les produits cités avec de telles

stoechiométries on doit faire appel aux réactions suivantes :

-Reforming .

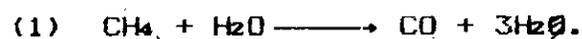


-Extraction du CO<sub>2</sub> .

-Recyclage ou addition de CO<sub>2</sub> .

-Extraction d'hydrogène .

Il existe deux transformations principales qui sont importantes dans la conversion du gaz naturel .La première est le steam reforming ,réaction hautement endothermique du méthane avec l'eau sous des conditions très sévères (pression pouvant atteindre 30 bars ,température supérieure à 700°C) :



Comme on peut le remarquer de (1) ,le steam reforming produit un gaz de synthèse très riche en hydrogène ,avec une stoechiométrie supérieure à celle de la production du méthanol. Du CO<sub>2</sub> est aussi formé par la transformation du CO ,selon la réaction suivante :



Pour la production d'ammoniac ,seul l'hydrogène est intéressant

La deuxième transformation du gaz naturel est l'oxydation partielle du méthane par l'oxygène (ou l'air dans le cas de l'ammoniac) ;cette réaction est endothermique :



Cette troisième réaction est une équation idéale. Néanmoins ,une partie de l'oxygène réagit pour former de l'eau et du dioxyde de carbone .Dans la synthèse du méthanol, le CO<sub>2</sub> joue un rôle très important qui est celui d'un réactif.

Toutefois il existe certaines relations entre  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  qui doivent être connues. Dans certains cas,  $\text{CO}_2$  devra être transformé. Il apparaît toujours des réactions indésirables en l'occurrence la formation de coke.

#### I-2-Différents types de reforming:

Les réactions (1) et (2) sont utilisées dans le process de reforming. Il en existe en principe quatre :

- 1-Réformage à la vapeur d'eau .(1)
- 2-Oxydation partielle non catalytique .(3)
- 3-Réformage catalytique autothermique .(1) et (3)
- 4-Réformage combiné .(1) suivi de (3)

#### I-2-1-Réformage à la vapeur d'eau:

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

Le gaz naturel et la vapeur d'eau sont préchauffés et mélangés dans des rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  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 certaine 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 et 900°C, le méthane n'étant pas à son état critique, la pression opératoire peut atteindre 35 à 45bars. Le mélange gazeux obtenu est refroidi et comprimé à la pression de synthèse, par

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

Pour une telle installation le nombre de tubes de reformer 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 .

#### I-2-2-Oxydation partielle non catalytique :

Au cours de ce procédé (figure-1b-) l'oxygène et le gaz naturel sont préchauffés et mélangés .La réaction (3) 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 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 hautes pressions ,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 .

### I-2-3-Reforming catalytique autothermique:

Ce type de réformage (figure-1c-) est basé sur les réactions ayant lieu entre le méthane ,la vapeur d'eau et l'oxygène en même temps conformément aux équations (1) et (3). 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 (3) ,celle-ci étant due à la réaction adiabatique parallèle de vaporéformage. On obtient une quantité considérable de CO<sub>2</sub>, 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 .

### I-2-4-Reforming combiné:

Parfois on a besoin de contrôler le rapport H<sub>2</sub>/CO dans le gaz de synthèse ou bien d'augmenter la pression .Dans ce cas le premier réacteur pourrait être un petit steam reformer à partir duquel le gaz se dirige vers un réacteur autothermique (figure-1d-).

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

### I-3-Technologies en voie de développement:

En parcourant les quatres process nous avons noté que les

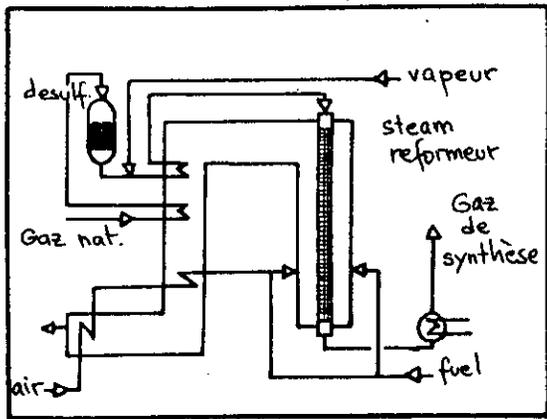


Fig-1a-

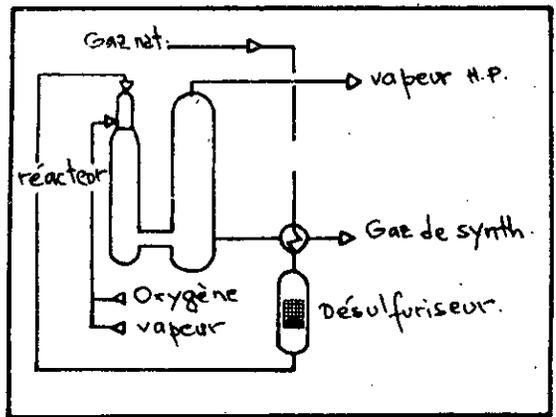


Fig-1b-

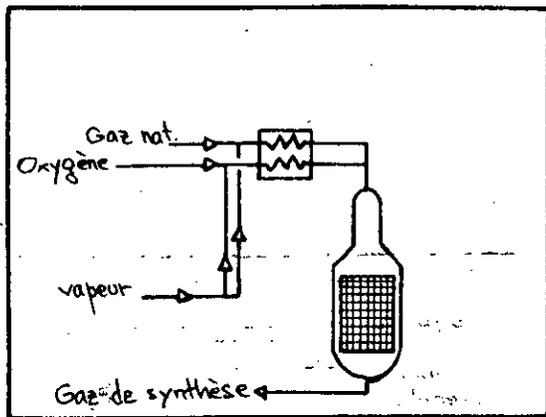


Fig-1c-

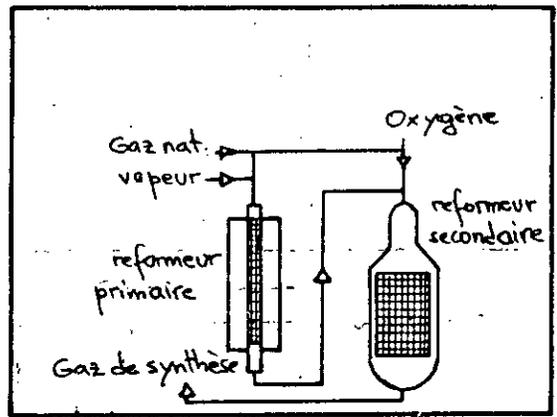


Fig-1d-

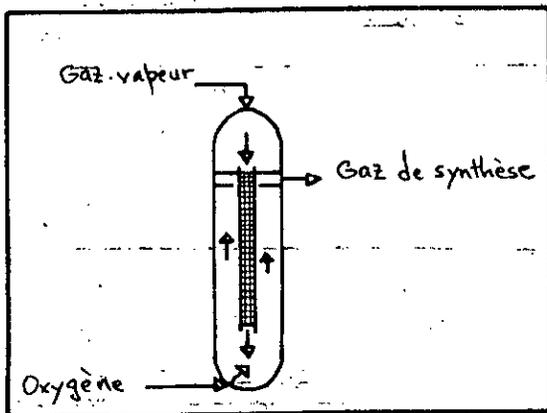


Fig-1e-

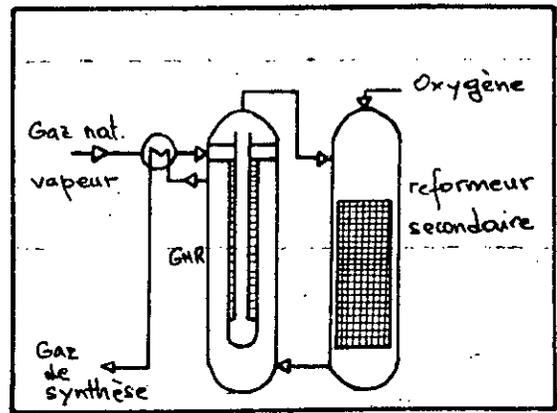


Fig-1f-

transferts de chaleur se font à très hautes températures ,ce qui est très coûteux et peu rentable .Dans le steam reforming on a besoin de larges fours avec un grand nombre de tubes pour assurer l'énergie nécessaire .Dans les trois autres procédés, on utilise des bouilleurs très larges pour atteindre les températures de l'ordre de 1100°C .Si on peut donc utiliser la chaleur des produits du reformer secondaire pour chauffer le primaire ,une combinaison serait intéressante .

Deux procédés déjà publiés ont été développés ,utilisant ce principe:

#### 1-3-1-Procédé CAR de UHDE: (combined autothermal reformer)

Le méthane et la vapeur d'eau alimentent le sommet du steam reformer dont les tubes sont remplis de catalyseur à base de nickel .Le bas du reformer est alimenté en oxygène qui est alors mélangé avec le gaz partiellement réformé sortant des tubes et remontant à contre-courant jusqu'à la sortie .Le process peut être effectué sous pression assez élevée (jusqu'à 40bars) ,(figure-1e-) .

#### 1-3-2-Procédé GHR de ICI: (gaz heated reformer)

Les deux réacteurs sont séparés ,la chaleur des gaz sortant du second réacteur fournit l'énergie au premier .La différence de pression au niveau des deux réacteurs est négligeable ,réduisant ainsi l'épaisseur des parois ,le poids de l'installation et son coût .Les dimensions du reformer primaire sont beaucoup plus petites du moment que le nombre de tubes est réduit au quart du nombre de tubes d'un reformer conventionnel .On évite une haute pression de vapeur d'eau vu qu'une partie de la chaleur est fournie par le reformer

secondaire (figure-1f) .

#### I-4-Comparaison des énergies et des coûts:

Tous les processus mentionnés auparavant peuvent être utilisés pour la synthèse du méthanol et de l'ammoniac après des ajustements appropriés de la composition des gaz .

Le choix d'un procédé spécifique dépend très largement des conditions locales ,de la composition de l'alimentation et des facteurs comme la maintenance et l'environnement.

Le gaz de synthèse étant l'utilisation principale du gaz naturel dans le futur ,ceci nous pousse à trouver des processus de reforming nouveaux et moins chers .

#### II-CATALYSEUR DU STEAM REFORMING :

##### II-1-Généralités sur la catalyse :

On appelle catalyseur ,toute substance solide ou liquide pouvant accélérer une réaction donnée ,par rajout aux réactifs sans figurer dans les produits finaux .Cette activation a lieu par suite de l'abaissement de l'énergie d'activation de la réaction dû à un changement du chemin réactionnel.

Si le catalyseur forme une seule phase avec les réactifs on parlera de catalyse homogène ,et dans le cas contraire de catalyse hétérogène .Cette dernière est aussi connue sous l'appellation de catalyse de contact car la réaction a lieu à la surface du catalyseur .

L'accumulation des faits expérimentaux a conduit à séparer les catalyseurs connus en trois classes présentant des caractères typiques :

a-Les métaux .

b-Les oxydes d'éléments à valence variable .

c-Les oxydes d'éléments à valence fixe .

Chacune de ces classes se rattache à un groupe de réactions catalysées (hydrogénation ,déshydrogénation ,alkylation...) .Les solides qui se rattachent par leurs propriétés à plusieurs classes sont des catalyseurs bi ou poly-fonctionnels .

Dans notre cas on s'intéressera plus particulièrement au nickel qui fait partie de la première classe de catalyseurs .

### II-2-Choix de la substance active:

Le nickel comme tous les autres métaux de transition ,plus particulièrement ceux des triades du groupe VIII ,présente des atomes de surface possédant des valences libres .Ceci est dû au fait que le Ni cristallise théoriquement en formant un système cubique à faces centrées où chaque atome devrait être entouré de douze autres atomes ,or ce n'est pas le cas .Chaque atome de nickel est alors entouré de 7 à 9 atomes .Cette structure confère au nickel un pouvoir adsorbant prononcé (phénomène de chimisorption) .

Néanmoins ,le nickel seul ne présente pas une bonne dispersion d'atomes à la surface .Il faut donc penser à améliorer sa surface spécifique et sa dispersion pour augmenter sa performance ce qui nous pousse à utiliser un support bien défini et une méthode de préparation adéquate .

### II-3-Choix du support:

Le choix du support est déterminé par les critères

suivants :

- Il doit assurer une bonne dispersion de la phase active .
- Il doit augmenter la surface spécifique du catalyseur .
- Il doit présenter une bonne résistance mécanique ,c'est à dire une bonne stabilité à très haute température et sous haute pression .

L'alpha-alumine répondant à la majorité de ces conditions est alors choisie comme support pour le nickel .Les alumines actives résultent de la déshydratation thermique des hydroxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se transforment en  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ou  $0 < x < 1$ ). On reconnaît 7 ou 8 espèces d'alumine dites de transition désignées par des lettres grecques:  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ . Le terme final est l'alumine  $\alpha$  ,seule stable à  $1000^\circ\text{C}$ , et catalytiquement inerte .Son activité acide est liée à la présence dans les états intermédiaires de la déshydratation, des cations  $\text{Al}^{3+}$  .

#### II-4-Méthode de préparation du catalyseur:

Avant d'être fonctionnel ,un catalyseur subit une succession de transformations .L'activation du catalyseur ,qui généralement désigne la phase finale de sa conversion doit correspondre à différentes transformations telles que le séchage ,la calcination et la réduction .Les réactions chimiques intervenant au cours de ces transformations ne constituent pas une branche nouvelle de la chimie .Pour cela, nous devons nous contenter des connaissances que nous possédons pour pouvoir comprendre les différents phénomènes qui nous permettent d'obtenir un catalyseur actif .

Il existe plusieurs techniques de préparation de catalyseurs, les plus utilisées sont l'imprégnation et la précipitation. Dans notre cas l'imprégnation est la plus adéquate pour les raisons suivantes :

-La quantité de phase active nécessaire pour synthétiser un catalyseur imprégné est moins importante que celle d'un catalyseur précipité.

-Les catalyseurs imprégnés, du moins lorsque le support est l' $\alpha$ -alumine présentent une meilleure résistance mécanique du moment que l'oxyde de nickel (NiO) formé est finement dispersé à la surface du support, alors que pour les catalyseurs précipités il diffuse à travers la matrice de l' $\alpha$ -alumine, diminuant ainsi la résistance mécanique.

-Dans le cas du catalyseur préparé par co-précipitation la formation d'aluminates est inévitable au cours de l'activation du catalyseur, selon la réaction :



La réduction de l'aluminate est difficile à réaliser ce qui diminue la stabilité du catalyseur et favorise un dépôt de coke. La technique de l'imprégnation en elle même passe par trois étapes :

#### a-L'imprégnation:

L'imprégnation détermine dans une large mesure la répartition de la phase active sur le support (à l'intérieur des pores) et à plus petite échelle sa dispersion (déposition uniforme d'ions isolés et formation d'une couche régulière de la phase active sur les parois des pores). L'imprégnation influence beaucoup la nature des interactions qui existent

entre les supports et les précurseurs imprégnés .Ces derniers mettent en évidence la nature de ces interactions .

Si le support est initialement saturé par du solvant pur alors l'imprégnation se réduit à une diffusion du métal dans les pores du support ,la diffusion étant bien sûr accompagnée d'une adsorption .Cette méthode est connue sous le nom d'imprégnation diffusionnelle .Dans le cas ou l'on met directement le support en contact avec une solution contenant les ions métalliques ,l'imprégnation s'effectue en deux étapes: l'imprégnation capillaire et l'imprégnation diffusionnelle .

Deux facteurs interdépendants sont décisifs pour le choix de la technique d'imprégnation :

- 1-La force d'adsorption du métal sur le support .
- 2-La surface métallique du catalyseur .

En vue de cela deux techniques d'imprégnation peuvent être appliquées .L'une d'elles tient compte du faible pourcentage d'adsorption des particules métalliques et consiste à dissoudre la quantité convenable du métal de façon à remplir tout le volume poreux du support (saturation du volume poreux). L'autre technique qui tient compte d'un pourcentage d'adsorption élevé utilise un excès de solvant .On fait circuler la solution à travers un lit de particules du support, le métal diffuse alors de la solution vers le support et s'y adsorbe .

#### b-Le séchage:

Plusieurs auteurs se sont intéressés au mécanisme de transfert et de distribution du métal durant cette phase .Le

séchage peut avoir lieu dans un domaine de température qui s'étend de 80°C à 300°C .Lorsque le taux d'évaporation du solvant est peu significatif par rapport au taux de transfert du métal vers le volume poreux ,on parle de séchage lent, sinon on dit que le séchage est rapide .Le séchage peut affecter la répartition de la phase active d'une manière considérable dans le cas d'une faible adsorption du métal. Lorsque l'évaporation commence à la surface du support ,la concentration augmente .Le transport de la solution des particules du catalyseur vers la surface d'évaporation conduit à un dépôt non homogène du métal sur le support .La distribution du métal a lieu lorsque sa diffusion vers les particules constituant le support commence .

Lorsque l'adsorption se fait de manière énergique ,le changement de distribution de ce métal lors du séchage est peu probable .La répartition est déterminée par l'étape d'imprégnation

#### c-La calcination:

Cette dernière opération d'activation du catalyseur occasionne plusieurs transformations au sein de celui-ci ,à savoir :

- La décomposition des précurseurs secs .
- Les interactions entre le support et les oxydes de nickel qui y sont déposés .
- Le frittage des différentes phases actives .

#### II-5-Effets des promoteurs :

L'influence d'ajouts métalliques au nickel sur la texture et les propriétés catalytiques du réformage du méthane a fait

l'objet de plusieurs études .L'effet du promoteur dans notre cas est intéressant car il favorise l'adsorption de l'eau sur la surface métallique qui permet en principe de diminuer le dépôt de carbone sauvegardant ainsi l'activité du catalyseur. Généralement on utilise le cerium ou des métaux alcalins tel que le sodium ,le potassium ou le magnesium.

#### II-6-Désactivation du catalyseur :

Dans de nombreux cas ,l'activité d'une charge catalytique diminue avec le temps .La désactivation des catalyseurs de steam reforming due à la déposition du carbone est un phénomène inévitable .Cette déposition a lieu selon trois modes :

- Pollution ou souillage de la surface métallique .
- Blocage des pores .
- Désintégration du support du catalyseur .

La déposition du carbone sur le nickel est relativement faible comparée à celle observée pour d'autres métaux tels que le cobalt ou le fer [11] .Plusieurs auteurs ont pu déduire par leurs études que la seule source de carbone est le  $CH_4$  et non pas le CO ou le  $CO_2$  comme on peut le croire et que le carbone se dépose sur des sites préférentiels .

### III-ASPECTS CINETIQUES ET THERMODYNAMIQUES DE LA REACTION DE STEAM REFORMING:

#### III-1-Aspects cinétiques:

La cinétique de la réaction de steam reforming en présence de catalyseurs à base de nickel a déjà été étudiée par différents auteurs .Ces derniers accordent un ordre 1 pour le

méthane .

Akers et Camp [10] en 1955 en utilisant du nickel supporté par du Kieselghur dans une gamme de températures allant de 340 à 640°C ont remarqué que les pressions partielles des autres produits n'intervenaient pas .

De son côté Brodov [10] a trouvé dans l'étude qu'il a menée que la vitesse de réaction dépendait des pressions partielles des autres corps en présence . Il a alors abouti aux expressions de vitesses suivantes :

$$\text{Si } 400^{\circ}\text{C} < T < 500^{\circ}\text{C} \quad r = k \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\text{Si } 500^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C} \quad r = k \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^{0.5}}$$

$$\text{Si } 700^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C} \quad r = \frac{k P_{\text{CH}_4}}{1 + A(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + B P_{\text{CO}}}$$

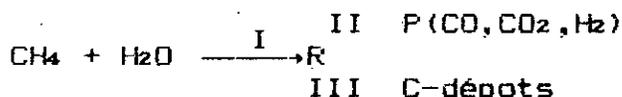
Röss et Steel [10] ont pour leur part confirmé le fait que la réaction est du premier ordre par rapport au méthane et qu'elle était inhibée par l'eau dans une zone de température de 500 à 700°C .

Enfin en 1983 , Udrea [10] a proposé un mécanisme réversible du type Langmuir Hinshelwood .

### III-1-1-Mécanisme de la réaction de steam reforming du méthane :

Les données recueillies jusqu'à ce jour dans le domaine de la recherche et parues dans la littérature technique sous la signature de divers auteurs témoignent de ce que le processus de la conversion oxydante du méthane en présence de

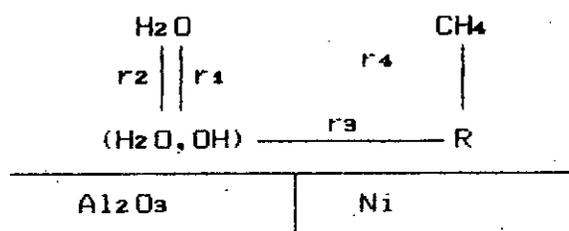
vapeur d'eau peut être symbolisé par le schéma simplifié suivant :



R: produits intermédiaires et radicaux hydrocarbonés provenant de la réaction (I) dont la nature est la scission du méthane sur la phase métallique .

Il est vraisemblable que le méthane est progressivement dégradé sur le nickel actif .Au cours de cette décomposition sont formés les radicaux :CH<sub>2</sub> .

Nous pouvons attribuer à la première étape réactionnelle le mécanisme suivant d'oxydation des radicaux :CH<sub>2</sub> en CO :



Les radicaux :CH<sub>2</sub> oxydés directement par la vapeur d'eau (r<sub>4</sub>), ou par l'eau adsorbée et migrant à la surface du catalyseur (r<sub>3</sub>) donnent naissance au CO .Les symboles r<sub>i</sub> (i=1,2,3,4) désignent les vitesses des étapes réactionnelles élémentaires .Le CO adsorbé peut être oxydé par l'eau d'une manière similaire à celle des radicaux hydrocarbonés .On peut aussi considérer comme également possible la fonction intermédiaire du système Ni-NiO dans l'oxydation du CO .Le CO adsorbé peut être libéré ,et à ce moment il peut attaquer l'oxygène du réseau cristallin d'oxyde du métal et le métal réduit peut être ensuite réoxydé par l'eau .La vitesse de

l'étape (II) est influencée par la vitesse de transport de l'eau ( $r_4$ ) de la phase vapeur, ou par l'équilibre d'adsorption de l'eau ( $r_1, r_2$ ) et par la vitesse de migration de l'eau sur la surface ( $r_3$ ). Dans le cas où l'oxydation à la surface catalytique est insuffisante, les réactions des radicaux hydrocarbonés entre eux, la polymérisation en combinaison avec la déshydrogénation peuvent se développer, et le produit final de cette évolution est la formation de dépôts de carbone présentant la configuration réticulaire des liaisons C-C.

Si il y a un échange intensif entre le catalyseur et la phase gazeuse dans le domaine cinétique où la limitation diffusionnelle intraparticulaire n'est pas appréciable, le dépôt de carbone se produit dans les pores du catalyseur et la destruction éventuelle de la masse catalytique est, dans ce cas, possible. Enfin il est important de savoir que l'étape limitante dans ce mécanisme réactionnel, est l'adsorption dissociative du méthane, qui est en compétition permanente avec celle de l'eau.

### III-2-Aspects thermodynamiques:

La réaction de steam reforming telle que représentée par les équations suivantes :



est fortement endothermique. Elle est donc favorisée par les hautes températures et les basses pressions (principe de Lechatelier). Des équations présentées plus haut, on peut déduire qu'un excès de vapeur d'eau est favorable au réformage

du méthane (1) et à la conversion du CO (2) .La quantité d'eau à faire réagir avec le méthane n'est pas seulement déterminée par la stoechiométrie des deux réactions ,mais il faut prendre en considération que l'eau est un inhibiteur pour le dépôt de carbone .Enfin notons que ces deux réactions ne sont pas les seules à intervenir au cours du réformage mais il existe d'autres réactions secondaires ou parasites .

## **CHAPITRE II**

# **METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

## I-METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS :

### I-1-Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X ,largement utilisée pour l'analyse des structures atomiques en cristallographie, métallurgie et chimie biologique ,repose sur la détermination de la répartition dans l'espace du rayonnement secondaire issu de l'échantillon .

La méthode classique consiste à employer un détecteur ponctuel et à enregistrer ses réponses au cours de son déplacement .Une autre possibilité est de se servir d'un détecteur sensible sur une certaine surface et à enregistrer le nombre de photons reçus simultanément aux différents points de cette surface .

La théorie des rayons X repose sur un modèle supposé être un cristal parfait infini .Le cristal examiné est forcément fini ,tout au plus 2mm dans sa plus grande dimension .Par ailleurs le cristal possède une structure dite mosaïque ,il est dit idéalement imparfait ,il est fait de parcelles dont la dimension est de l'ordre du micromètre et qui sont désorientées par rapport à leurs voisines .Chaque bloc est parfait et diffracte indépendamment de ses voisins ,ce qui nous permet de détecter l'existence d'un corps donné et de pouvoir analyser qualitativement notre catalyseur par rayons X

Cette diffraction repose sur la loi de Bragg qui s'énonce comme suit :

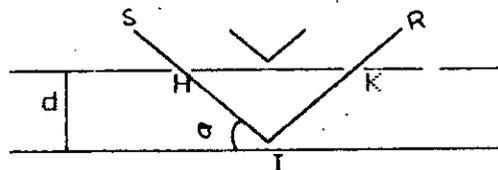
$$HI + IK = 2d \sin\theta = n\lambda.$$

avec  $\delta = HI + IK$  :différence de marche entre les rayons IR et SI .

$d$  : distance réticulaire .

$n$  : l'ordre de la diffraction .

$\lambda$  : longueur d'onde .



### I-2-Absorption atomique :

Le terme absorption , au sens où l'emploient la plupart des chimistes désigne la proportion d'énergie rayonnante absorbée par une solution .

Quand un faisceau d'énergie rayonnante tombe sur un corps à une longueur d'onde donnée , son énergie peut être modifiée par réflexion , diffusion ou absorption . La loi de Beer-Lambert permet d'atteindre la concentration de l'élément à analyser en se basant sur la mesure de l'absorbance d'une solution le contenant .

Soit  $A$  cette absorbance . La loi de Beer-Lambert donne :

$$A = \epsilon . L . C = \log(I_0/I) .$$

$A$  : absorbance de l'élément à analyser .

$C$  : concentration de l'élément à analyser .

$L$  : distance parcourue par le rayon lumineux à savoir l'épaisseur de la cellule de mesure .

$I_0$  : intensité du faisceau lumineux incident .

$I$  : intensité du faisceau lumineux transmis .

### I-3-Spectroscopie infrarouge:

La mesure des spectres d'absorption infrarouge des corps s'est largement répandue depuis l'apparition des spectrophotomètres stables et pratiques . C'est une méthode d'analyse facile à mettre en oeuvre.

Le spectre infrarouge provient des divers modes de vibrations et de rotations de la molécule .Selon la théorie quantique ,il existe quelques états énergétiques, vibrationnels et rotationnels ,que peut prendre la molécule .

Ces spectres peuvent servir à identifier des substances pures. on a à détecter et identifier des impuretés .Les substances minérales ont souvent des bandes d'absorption larges contrairement aux composés organiques .Le spectre d'absorption d'un composé joue le rôle en quelque sorte d'une "empreinte digitale" .Ainsi pour l'identification d'une substance pure ,il suffit de comparer son spectre à ceux des divers composés possibles .

Il est aussi bon de savoir que cette technique peut servir de technique d'analyse quantitative .Etant donné les valeurs connues ou constantes des épaisseurs de cuve ,on détermine le coefficient d'absorbance à des longueurs d'onde choisies pour lesquelles le constituant à identifier présente une forte absorption .

Il est à noter que seule la zone s'étendant entre 4000 et  $625\text{cm}^{-1}$  est habituellement utilisée .Dans notre cas la préparation des échantillons sous forme de pastilles de KBr est nécessaire vu que le catalyseur est solide .

#### I-4-Mesure des aires spécifiques par la méthode BET:

##### I-4-1-Principe de la méthode BET:

Elle consiste en la détermination de l'isotherme d'adsorption physique d'un gaz par le solide étudié à une température le plus souvent voisine du point d'ébullition de

ce gaz .Pour évaluer la surface ,on est ramené au repérage sur l'isotherme du point correspondant à l'adsorption d'une couche unimoléculaire complète.Le produit du nombre de molécules adsorbées dans cette couche par l'aire de la section moyenne d'une molécule à l'état adsorbé ,donne la valeur de l'aire superficielle du corps solide .

#### I-4-2-Equation représentative de l'isotherme "BET" :

La théorie de l'adsorption multimoléculaire à conduit à l'équation :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (*)$$

V :volume adsorbé à la pression P .

V<sub>m</sub> :volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche unimoléculaire complète .

C :constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz .

P<sub>0</sub> :Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience .

Si on porte  $\frac{P}{P_0}$  en abscisse ,  $\frac{P}{V(P_0-P)}$  en ordonnée ,les points expérimentaux doivent se placer sur une droite .

On a  $\alpha = \frac{1}{V_m C}$  qui est l'ordonnée à l'origine ,et  $\beta = \frac{C-1}{V_m C}$  la pente de la droite .

$$D'où on tire : C = \frac{\beta}{\alpha} + 1 \text{ et } V_m = \frac{1}{C \cdot \alpha} = \frac{C-1}{\beta \cdot \alpha} .$$

Quand C est très grand (cas fréquent et vérifié pour Nz) V<sub>m</sub> est égal à l'inverse de la pente de la droite ,soit  $\frac{1}{\beta}$  ,l'ordonnée à l'origine devenant sensiblement nulle .

Le domaine de vérification de (\*) est limité aux valeurs de P/P<sub>0</sub> comprises entre 0.05 et 0.35 .

### I-4-3-Calcul de l'aire du solide :

Soit :

S : aire du solide .

$\delta$  : aire de la section moyenne de la molécule adsorbée ( $16.2\text{\AA}^2$  pour l'azote) .

$V_m$  : la quantité de gaz adsorbée pour former une couche unimoléculaire complète (exprimée en  $\text{cm}^3$  dans les conditions normales de température et de pression) .

$V_M$  : volume molaire ( $22400 \text{ cm}^3$  dans les C.N.T.P) .

$N$  : nombre d'Avogadro .  $S = \delta \cdot N \cdot \frac{V_m}{V_M}$

Avec l'azote comme adsorbat , l'équation se réduit à :

$$S(\text{m}^2) = 4.35 V_m(\text{cm}^3) .$$

Pour avoir l'aire spécifique on ramène à 1g de substance solide.

## II-APPAREILLAGE :

Le test catalytique utilisé pour réaliser la réaction de vaporéformage du méthane est constitué comme nous le montre la figure(2) des éléments suivants :

### II-1-Le four :

Il est du type Herman-Moritz et est d'une hauteur de 410mm. Il possède des diamètres intérieur et extérieur respectifs de 55mm et 230mm .Chauffé électriquement à l'aide d'un régulateur, il peut atteindre des températures de l'ordre de  $1200^\circ\text{C}$  .

Un thermocouple chromel-alumel , relié à un millivoltmètre est placé à l'intérieur du four .

### II-2-Le réacteur :

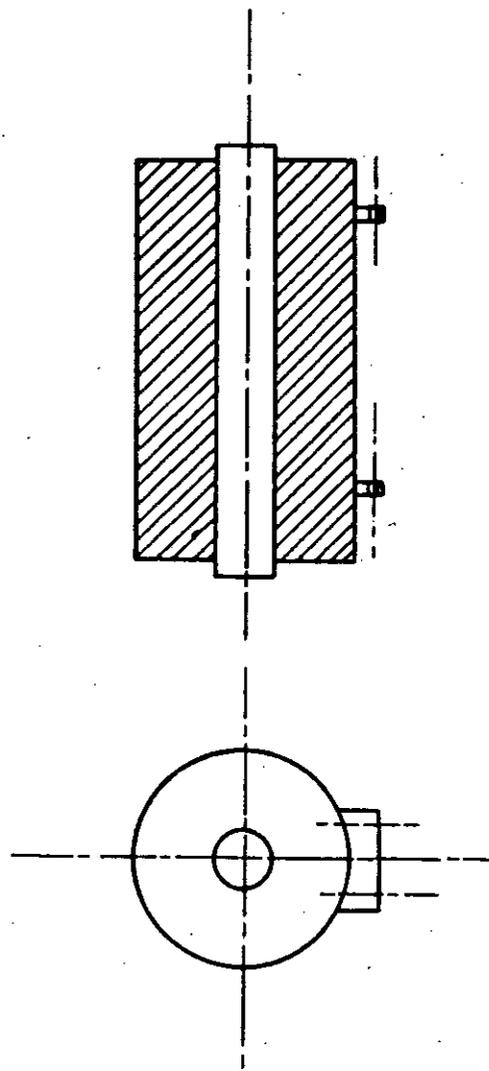


Schéma du four

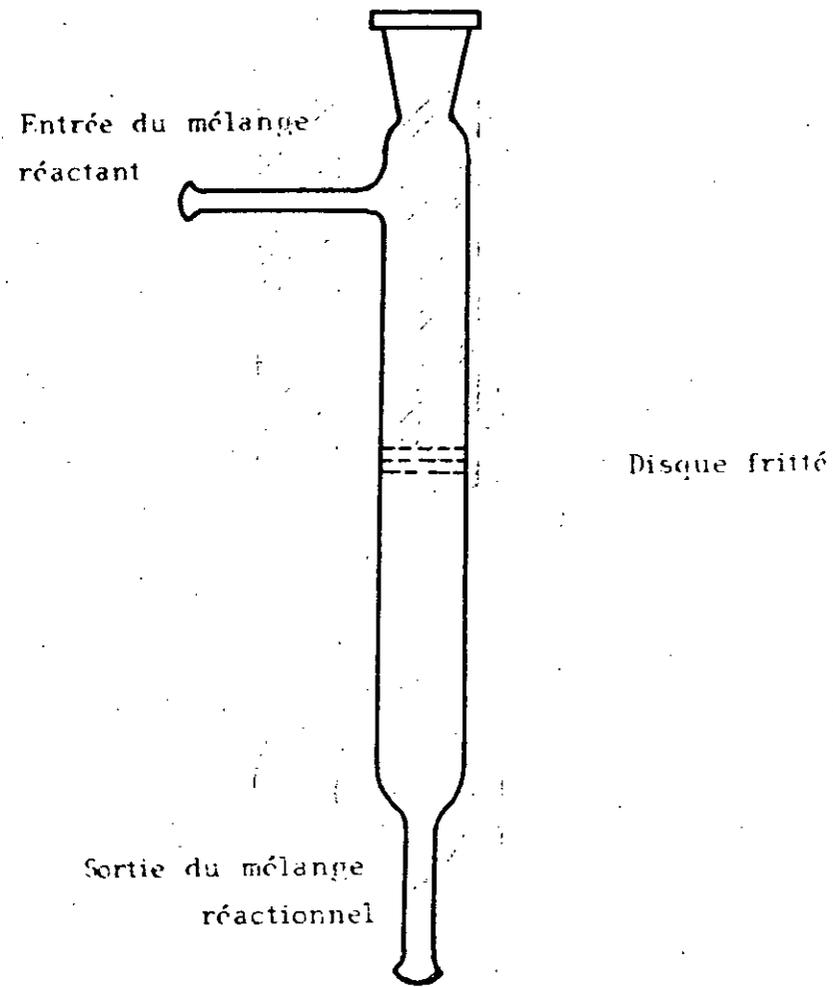


Schéma du réacteur

En quartz ,est de forme cylindrique de longueur 650mm et de diamètre 40mm . Dans la partie centrale ,on repère un fritté en quartz sur lequel est déposé le catalyseur en poudre. Le réacteur peut être chauffé jusqu'à des températures de 1200°C

#### II-3-Le saturateur d'eau :

C'est un tube contenant de l'eau bidistillée .Il baigne dans un cryostat à une température de 65°C ,respectant ainsi la stoechiométrie de la réaction .Avant d'arriver au réacteur le mélange (Ar/CH<sub>4</sub>) passe par le saturateur entraînant ainsi la vapeur d'eau .Les caractéristiques géométriques du saturateur sont les suivantes :

Longueur : 80mm .

Diamètre : 25mm .

#### II-4-Le piège à froid :

Il se trouve juste à la sortie du réacteur ,il plonge dans la glace contenue dans un vase Dewar .Celle-ci condense l'eau n'ayant pas réagi à la surface du catalyseur .

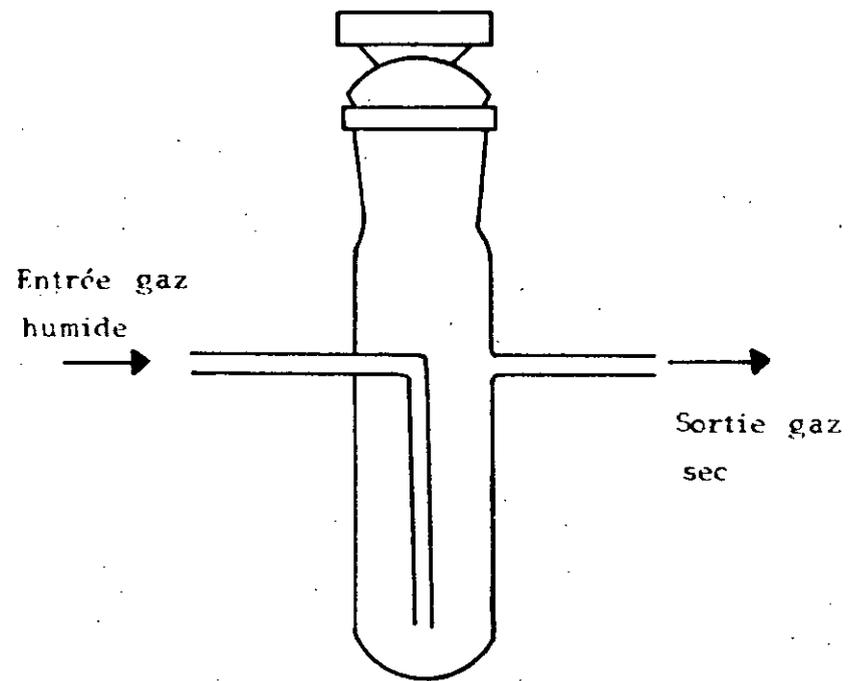
#### II-5-Chromatographe à détecteur catharométrique :

(Hewlett-Packard 5780 A)

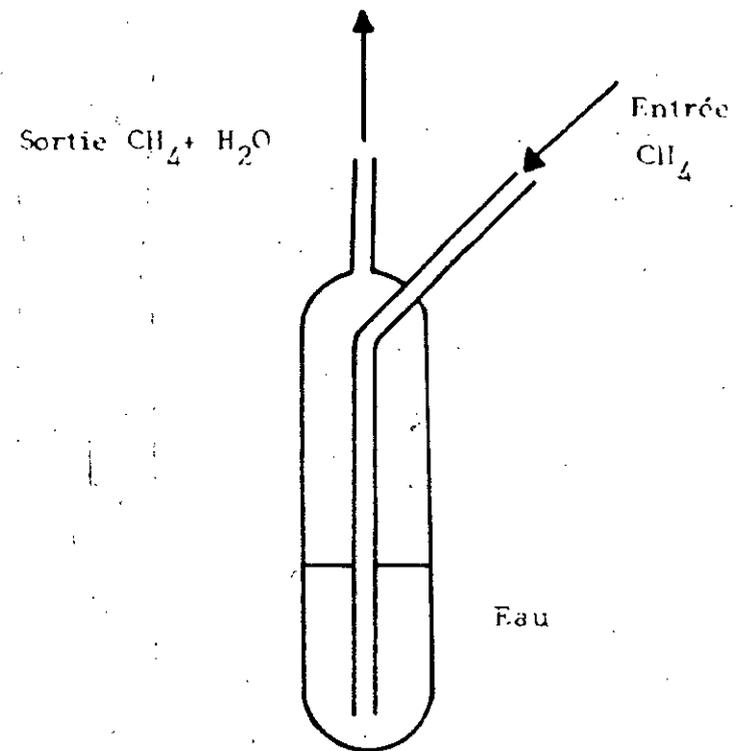
Le gaz de synthèse étant composé d'un mélange de H<sub>2</sub> ,CO et CO<sub>2</sub>, l'utilisation d'un tel appareillage à la sortie du réacteur s'impose pour analyser la composition du gaz .Pour cela on dispose de deux chromatographes :

-L'un utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur ,qui sert à analyser le CO ,CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> n'ayant pas réagi .

-L'autre utilisant l'azote comme gaz vecteur analyse l'hydrogène .Les résultats de l'analyse apparaissent sur un intégrateur type ICR 10 (Delsi) qui donne directement l'aire



Piège à froid



Saturateur d'eau

des pics des composés détectés .

### II-5-1-Caractéristiques des colonnes et conditions

#### d'utilisation des chromatographes :

##### \* Chromatographe n°1:

-Colonnes en acier inoxydable :Longueur 200mm  
Diamètre 0.125 in.

Carbosieve B granulométrie : 100-120 mesh.

Les conditions d'utilisation du chromatographe n°1 sont:

- Température de la colonne :  $T=96^{\circ}\text{C}$  .
- Température du détecteur :  $T=150^{\circ}\text{C}$  .
- Température de l'injecteur :  $T=150^{\circ}\text{C}$  .
- Intensité du courant détecteur :  $I=250\text{ mA}$  .
- Débit du gaz vecteur  $\text{H}_2$  :  $Q_1=1.2\text{ l.h}^{-1}$ .

##### \* Chromatographe n°2:

-Colonnes en acier inoxydable : Longueur 200mm  
Diamètre 0.125 in.

Carbosieve B granulométrie : 100-120 mesh .

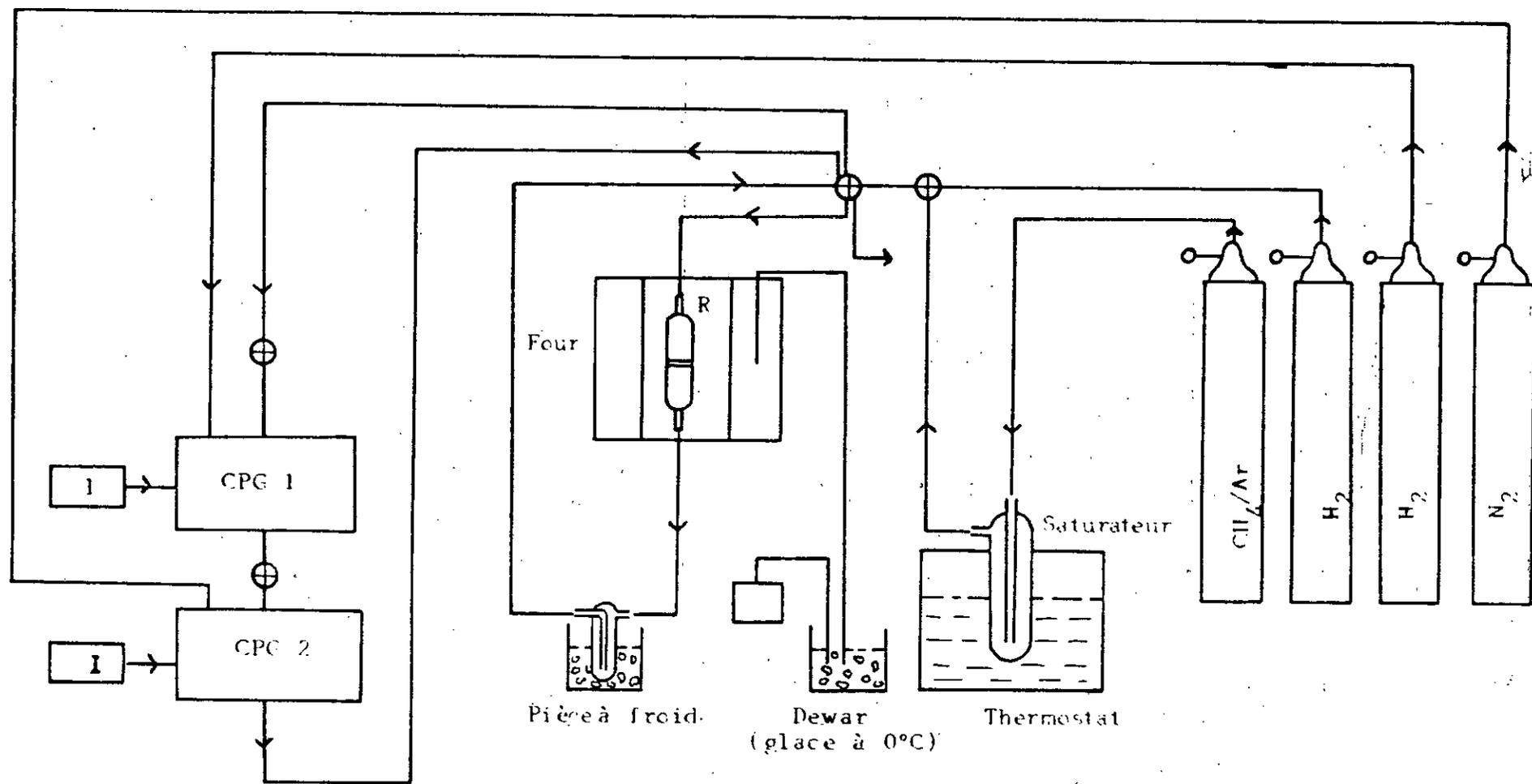
Les conditions d'utilisation du chromatographe n°2 sont :

- Température de la colonne :  $T=60^{\circ}\text{C}$  .
- Température du détecteur :  $T=150^{\circ}\text{C}$  .
- Température de l'injecteur :  $T=150^{\circ}\text{C}$  .
- Intensité du courant détecteur :  $I=85\text{ mA}$  .
- Débit du gaz vecteur  $\text{N}_2$  :  $Q_2=1.2\text{ l.h}^{-1}$ .

### II-5-2-Détermination des facteurs de réponse des différents

#### composés:

La composition d'un composé "i" dans un mélange donné est proportionnelle à l'aire du pic qui apparaît sur le chromatogramme .Le facteur de proportionnalité est connu sous



I : INTEGRATEUR  
 CPC : CHROMATOGRAPHE  
 R : REACTEUR

SCHEMA DU TEST CATALYTIQUE

le nom de facteur de réponse .Il est donné par la formule suivante :

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

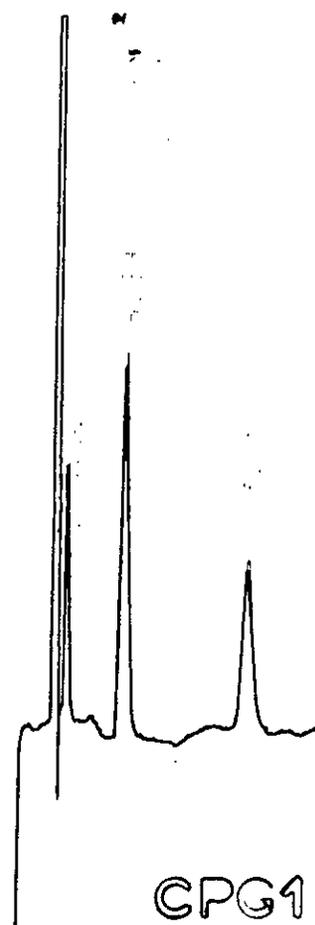
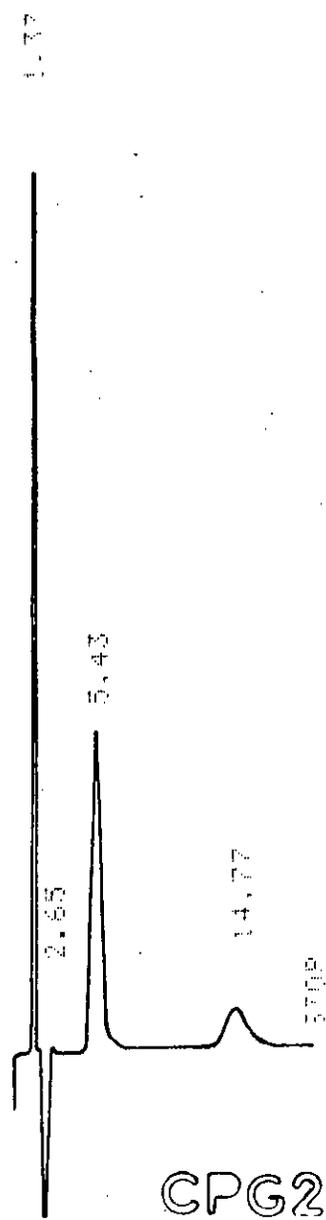
$X_i$  :Pourcentage du composé "i" dans le mélange étalon analysé.

$S_i$  :Surface du pic donné par l'intégrateur en  $mm^2$  .

En ce qui nous concerne ,ces facteurs ont été déterminés dans des travaux précédents [16] .Les valeurs trouvées sont résumées dans le tableau suivant :

Constituant	$K_{fi}$
CH <sub>4</sub>	3.42
CO	2.72
CO <sub>2</sub>	2.54
Ar	3.08
H <sub>2</sub>	11.98

Tableau n°2 : Facteurs de réponse des différents constituants .



**CHAPITRE III**

**PREPARATION DES CATALYSEURS  
ET  
RESULTATS DES CARACTERISATIONS**

## I-PREPARATION DES CATALYSEURS :

Dans le présent travail nous avons préparé une série de six catalyseurs de composition en nickel différentes, supportés par de l'alpha-alumine .Nous avons choisi la méthode d'imprégnation en vue d'obtenir les pourcentages en nickel suivants:

Catalyseur n°	1	2	3	4	5	6
% Ni théorique	0.2	0.5	1	1.5	2	3

Tableau n°3 : Pourcentages théoriques en nickel des différents catalyseurs .

Les différentes étapes de la méthode de préparation sont les suivantes :

- Traitement thermique du support à savoir l'alumine .
- Mise en solution de la phase active (nickel) .
- Imprégnation du support traité par la solution de nickel .
- Séchage du catalyseur .
- Calcination du catalyseur .
- Tamisage .
- Réduction .

### I-1-Traitement thermique du support :

Il s'agit dans cette étape de transformer l'alumine en alpha-alumine ,répondant aux caractéristiques citées dans la partie bibliographique .Un premier traitement a lieu dans un four à programmation de température qui s'accroît à raison de 5°C par minute et passant par les paliers suivants :

T<sub>1</sub>=1180°C pendant t<sub>1</sub>=120mn.

T<sub>2</sub>=1190°C pendant t<sub>2</sub>=120mn .

$T_3=1200^{\circ}\text{C}$  pendant  $t_3=120\text{mn}$  .

$T_4=1200^{\circ}\text{C}$  pendant  $t_4=120\text{mn}$  .

Ce premier traitement qui dure douze heures environ est suivi ,par un autre traitement à une température de  $1100^{\circ}\text{C}$  (montée en température de  $10^{\circ}\text{C}$  par minute pendant 3 heures) afin de développer et consolider les liaisons de l'alpha-alumine .

### I-2-Mise en solution de la phase active (nickel) :

Dans notre cas la phase active (nickel) provenant de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  doit être mise en solution pour faciliter l'étape suivante ,à savoir l'imprégnation .La quantité nécessaire de nitrate de nickel permettant d'obtenir le pourcentage en nickel voulu ,est mise en solution dans de l'eau bidistillée, pour aboutir à une solution décimolaire .Ces masses se calculent de la manière suivante :

Soit  $M_{\text{cat}}$  la masse du catalyseur (5g) ,constituée de nickel et du support  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  .

$$M_{\text{cat}} = M_{\text{Ni}} + M_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

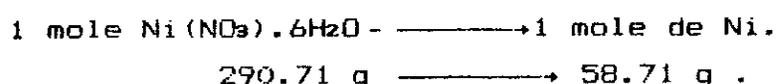
La masse  $M_{\text{Ni}}$  représente le pourcentage  $\alpha_i$  fixé au préalable :

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

On peut en déduire par conséquent la masse de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  :

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

On suppose alors que tout le nickel issu de la solution aqueuse se transforme en oxyde de nickel ( $\text{NiO}$ ) ,ce qui nous permet de calculer la masse de la solution à préparer :



$$M_{\text{sol}} \longrightarrow M_{\text{Ni}} = \frac{\alpha_i \cdot M_{\text{cat}}}{100} .$$

$$\longrightarrow M_{\text{sol}} = \frac{\alpha_i \cdot M_{\text{cat}}}{100} \cdot \frac{290.71}{58.71} = 4.95 \cdot 10^{-2} \alpha_i \cdot M_{\text{cat}} .$$

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

$$0.1 \text{ mole Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1000 \text{ ml} .$$

$$0.1 \times 290.71 \longrightarrow 1000 \text{ ml} .$$

$$M_{\text{sol}} \longrightarrow V_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\longrightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^3 \cdot M_{\text{sol}}}{0.1 \times 290.71} = 0.17 \cdot \alpha_i \cdot M_{\text{cat}} .$$

Toutes ces expressions nous permettent d'établir le tableau de valeurs suivant, pour les différents catalyseurs :

Catalyseur n°	1	2	3	4	5	6
M <sub>cat</sub> (g)	5	5	5	5	5	5
% Ni	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
M <sub>sol</sub> (g)	0.0495	0.1238	0.2476	0.3714	0.4952	0.7430
V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (ml)	1.70	4.25	8.50	12.75	17.00	25.50
M <sub>α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	4.990	4.975	4.950	4.925	4.900	4.850

Tableau n°4 : Masses et volumes des différents produits nécessaires à la préparation des catalyseurs.

### I-3-Imprégnation du support traité:

Cette étape se résume à mélanger la solution aqueuse de nitrate de nickel avec le support  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auquel on a rajouté un certain volume d'eau initialement afin de faciliter l'imprégnation .

Dans un premier temps l'agitation a lieu à froid pendant environ trente minutes et se poursuit dans un bain de sable à une température de 80°C, jusqu'à l'évaporation de l'eau et

obtention d'une poudre .Il est important de signaler que l'agitation manuelle est nécessaire dans la deuxième partie pour parfaire la bonne homogénéisation de l'imprégnation .

#### I-4-Séchage du catalyseur :

Le bain de sable ne permettant pas un séchage total du catalyseur ,ce dernier est mis à l'étuve pendant toute une nuit à une température de 80°C .

#### I-5-Calcination du catalyseur :

On effectue la calcination sous un débit d'air de  $21h^{-1}$  pendant 10 heures ,à une température de 700°C en passant par plusieurs paliers :

$T_1=696^\circ C$  pendant  $t_1=120mn$ .

$T_2=698^\circ C$  pendant  $t_2=120mn$  .

$T_3=700^\circ C$  pendant  $t_3=120mn$  .

$T_4=700^\circ C$  pendant  $t_4=120mn$  .

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

#### I-6-Tamissage :

L'utilité du tamissage est d'autant plus grande qu'il permet de séparer les grains de solide de différentes grosseurs sans tenir compte de leurs autres propriétés (densité,propriétés de surface, ...etc) .Le diamètre du tamis utilisé est de 0.315mm.Ceci nous permet dans notre cas d'avoir une poudre homogène .

### II-CARACTERISATION DES CATALYSEURS :

#### II-1-Absorption atomique :

Les résultats obtenus par cette technique sont ceux des pourcentages exacts en nickel des différents catalyseurs .Pour pouvoir être analysés les catalyseurs sont mis en solution de la manière suivante :

On prend 500mg de catalyseur que l'on dissout dans 20ml d'eau régale (composée de trois volumes d'HCl et d'un volume d'HNO<sub>3</sub> concentrés) .Le mélange obtenu est chauffé et agité jusqu'à évaporation totale du liquide .Le solide obtenu est redissout dans 20ml d'HCl concentré et on complète jusqu'à 100ml avec de l'eau bidistillée .

Ces deux opérations nous permettent de faire passer le nickel adsorbé sur l'alumine en solution .Cette dernière est alors analysée .

Calcul des pourcentages en nickel :

Soit C la concentration obtenue par absorption atomique .On a donc :

$$C \text{ (mg)} \longrightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$C' \text{ (mg)} \longrightarrow 100 \text{ ml}$$

$$\text{d'où } C' = 0.1 C \text{ (mg)}$$

par ailleurs : 0.5 g de catalyseur  $\longrightarrow$  100%

$$C' = 0.1 C \cdot 10^{-3} \text{ (g)} \longrightarrow y \%$$

$$\text{d'où } y = \frac{10^{-2} C}{0.5} = 0.02 C .$$

Les résultats obtenus par absorption atomique sont alors résumés dans le tableau suivant :

Catalyseur	1	2	3	4	5	6
C (mg/l)	4	17.5	42.5	60	75	110
% Ni	0.08	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20

Tableau n°5 : Concentrations données par l'absorption atomique ,et les pourcentages en Ni correspondants .

## II-2-Diffraction des rayons X :

La comparaison des raies obtenues à partir de l'analyse par diffraction des rayons X et celles données par les fiches ASTM, nous a permis d'identifier les différentes phases présentes dans nos catalyseurs ainsi que leur structures. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Catalyseur	Phases présentes
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NiO
3	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NiO
5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NiO
6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / NiO

Tableau n°6 : Les phases présentes données par la diffraction des rayons X .

Les résultats obtenus pour la série des six catalyseurs confirment leur structure cristalline, ainsi que la présence de nickel sous forme d'oxyde de nickel (NiO), d'oxyde mixte (NiO- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et d'aluminate à savoir NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> .

## II-3-Spectroscopie infrarouge :

La méthode la plus fréquemment utilisée pour les mesures de spectroscopie infrarouge des solides, est sans doute la méthode de pastillage. L'échantillon est additionné d'un excès de KBr (1:200 à 1:700) puis broyé dans un mortier en agate. Le mélange est ainsi séché à 120°C ensuite comprimé dans un moule par une presse hydraulique, pendant une durée allant de 30s à une 1mn, à une pression de 10 tonnes/cm<sup>2</sup>. Il en résulte une

-----  
-----

1.4344  
1.4826  
1.5473  
1.5911

0.5128

1.6486

1.7680  
1.8616  
1.9643  
2.0402

4.8422

1.2273

2.0154

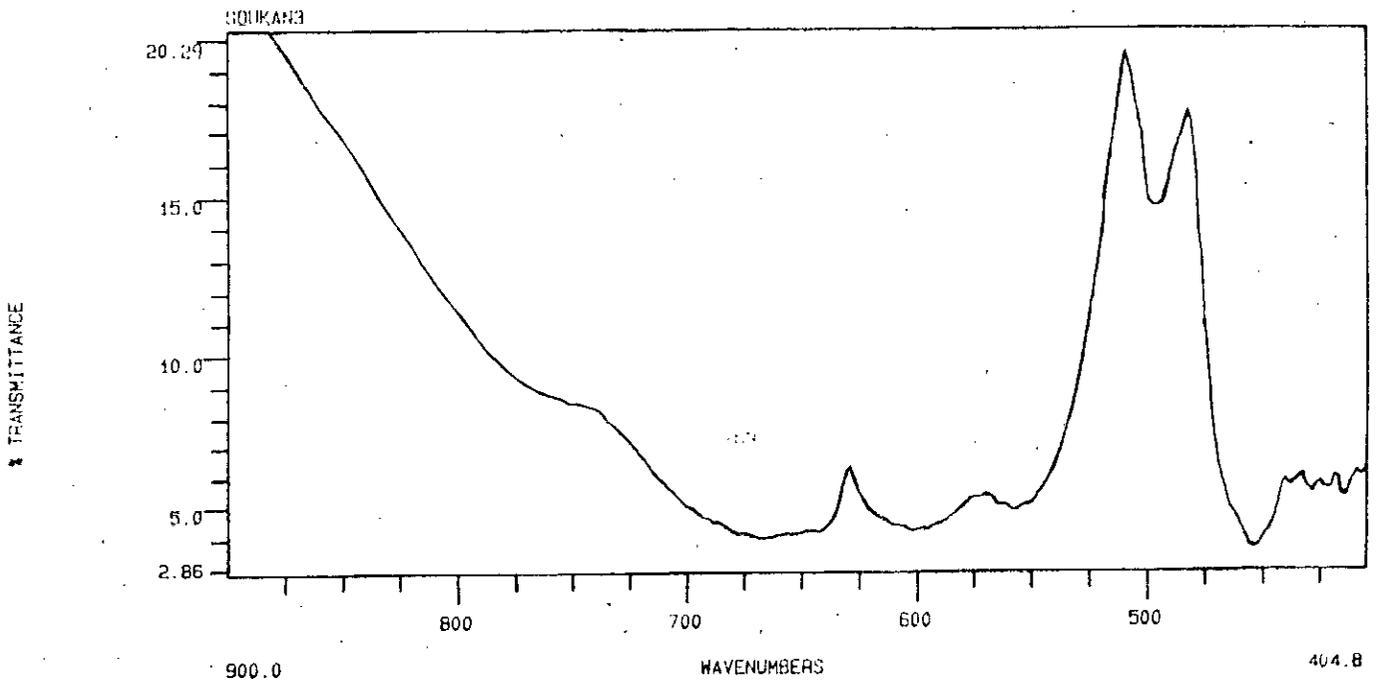
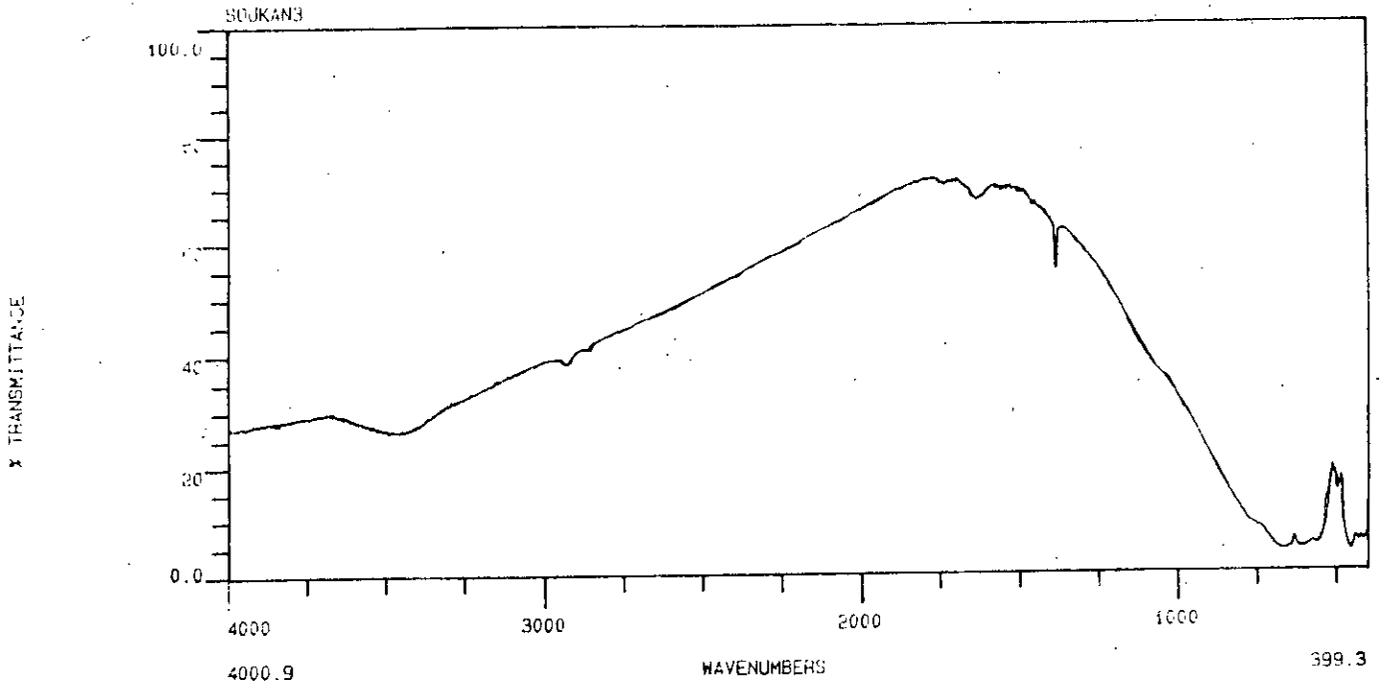
2.1665  
2.2180  
2.3087

2.1347

2.4112  
2.5077

2.6906  
2.7913

2.9817  
3.1857  
3.4599  
3.7501



pastille homogène très fine qu'on sèche une seconde fois à 120°C pendant 1h pour enlever les traces d'eau absorbées. L'échantillon est alors prêt à la mesure .

On regroupe dans le tableau suivant les différentes phases obtenues à partir du spectre :

Catalyseur	Phases présentes
1	$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiO / Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .
2	" "
3	" "
4	" "
5	" "
6	" "

Tableau n°7 : Les phases présentes données par la spectroscopie infrarouge .

II-4-Mesure des aires spécifiques :

L'isotherme BET étant vérifiée à l'origine pour l'azote, on adsorbe une certaine quantité de ce dernier sur 3g de catalyseur à la température de -195°C (température de liquéfaction de l'azote) et on fera varier la pression , du vide à la saturation .Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Catalyseur n°	1	2	3	4	5	6
Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	0.26	1.30	3.37	2.36	1.19	1.02

Tableau n°8 : Aires spécifiques des différents catalyseurs .

## **CHAPITRE IV**

### **RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES**

## I-MISE EN OEUVRE DES TESTS CATALYTIQUES:

### I-1-Calcul du rapport molaire H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>:

Comme cela a été indiqué lors du premier chapitre ,le rapport molaire H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> varie de 1.5 à 3 selon l'utilisation du gaz de synthèse .Au cours de nos manipulations nous l'avons fixé à 3 .Il reste alors à déterminer à quelle température d'entrée doit se trouver le mélange réactionnel pour atteindre ce rapport .Il est important de rappeler que le rapport molaire est égal au rapport des pressions partielles :

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

Le méthane est dilué dans de l'argon (10% CH<sub>4</sub> et 90% Ar):

$$P_1 = P_{CH_4} + P_{Ar} \quad \text{d'où } P_{CH_4} = 0.1P_1 .$$

La pression totale du système  $P_t = 760 \text{ mmHg}$

$$P_t = P_1 + P_2 .$$

ou  $P_2$  est la pression de la vapeur d'eau .

A partir de cela on calcule à différentes températures le rapport  $P_{H_2O}/P_{CH_4}$  qui est représenté par le tableau n°9 :

T (°C)	$P_{H_2O}$ (mmHg)	$P_{CH_4}/Ar$ (mmHg)	$P_{CH_4}$ (mmHg)	$P_{H_2O}/P_{CH_4}$
10	9.209	750.791	75.079	0.123
20	17.535	742.465	74.246	0.236
30	31.824	728.176	72.817	0.437
40	55.324	704.676	70.461	0.785
50	92.510	667.490	66.749	1.386
60	149.390	610.620	61.062	2.446

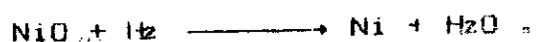
T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mmHg)	P <sub>CH<sub>4</sub>/Ar</sub> (mmHg)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mmHg)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /P <sub>CH<sub>4</sub></sub>
65	187.540	572.460	57.246	3.276
70	233.700	526.100	52.610	4.440
75	289.100	470.900	47.090	6.139
80	355.100	440.900	44.090	8.770

Tableau n°9 : Données permettant d'aboutir à la température qui correspond au rapport H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3 .

Les résultats présentés dans ce tableau montre que l'eau doit se trouver à une température de 65°C pour satisfaire la condition recherchée .

#### I-2-Traitement réducteur des catalyseurs:

A partir des résultats des caractérisations des catalyseurs , il apparaît que le nickel se trouve à la surface de l'alumine surtout sous forme d'oxyde de nickel (NiO) . Le catalyseur doit subir un traitement réducteur transformant le NiO en Ni qui est supposé être l'espèce active . La réduction a lieu en présence d'hydrogène selon la réaction :



Avant chaque manipulation , une masse de 100mg de catalyseur subit un prétraitement sous hydrogène ( $d=1.2 \text{ h}^{-1}$ ) durant toute une nuit à une température  $T=600^\circ\text{C}$  . Après ce traitement le catalyseur est directement mis en contact avec le mélange réactionnel CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O ( $d=1.2 \text{ h}^{-1}$ ) à la même température . Il faut éviter de mettre en contact le catalyseur avec un gaz contenant de l'oxygène libre au risque de le réoxyder .

### I-3-Les tests catalytiques :

Le test catalytique intervient juste après le traitement réducteur .Il consiste à mettre en contact le catalyseur avec le mélange réactionnel constitué de méthane et d'argon provenant de la bouteille d'alimentation (10% CH<sub>4</sub> ,90% Ar) et de l'eau entraînée du saturateur à une température de 65°C .

Le gaz sortant du réacteur passe dans le piège à froid où se condense l'eau n'ayant pas réagi ,puis par les chromatographes ou ils sont analysés .Les résultats des mesures chromatographiques nous permettent d'atteindre des grandeurs telles que les taux de transformation ,les sélectivités et les vitesses de réaction .

Au cours de ce test catalytique ,nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la réaction de vaporéformage du méthane tel que la température et la composition en nickel des catalyseurs .

Enfin il est important de noter que la réaction de vaporéformage du méthane est une réaction catalytique comme cela a été vérifié par des tests catalytiques précédents .

#### I-3-1-Calculs des conversions et des vitesses :

Les résultats obtenus lors de l'analyse chromatographique nous permettent de calculer les compositions des mélanges gazeux à la sortie du réacteur ,les conversions et les vitesses de réaction .

##### a-Calcul des taux de conversion :

Soit un composé "i" .On appelle  $T_i$  ,le rapport du nombre de moles du composé "i"formé sur le nombre de moles de CH<sub>4</sub> introduites .

$$TTi = \frac{\text{nombre de moles de "i" formées}}{\text{nombre de moles de CH}_4 \text{ introduites}} = \frac{Xi}{X_{CH_4}} = \frac{Kfi.Si}{Kf_{CH_4}.S_{CH_4}}$$

Le taux de transformation global TTG est défini comme étant le rapport du nombre de moles de CH<sub>4</sub> ayant réagi sur le nombre de moles de CH<sub>4</sub> introduites

$$TTG = \frac{\text{nombre de moles de CH}_4 \text{ ayant réagi}}{\text{nombre de moles de CH}_4 \text{ introduites}} = \frac{Kf_{CH_4}.S_{CH_4}(\text{réagi})}{Kf_{CH_4}.S_{CH_4}(\text{entrée})}$$

donc  $TTG = \frac{S_{CH_4}(\text{réagi})}{S_{CH_4}(\text{entrée})}$

comme  $S_{CH_4}(\text{réagi}) = S_{CH_4}(\text{entrée}) - S_{CH_4}(\text{sortie})$  .

on aura  $TTG = 1 - \frac{S_{CH_4}(\text{sortie})}{S_{CH_4}(\text{entrée})}$

#### b-Calcul de la sélectivité:

La sélectivité d'un composé "i" est le rapport du nombre de moles de ce produit sur le nombre de moles de CH<sub>4</sub> ayant réagi .

$$Si = \frac{Kfi.Si}{Kf_{CH_4}.S_{CH_4}(\text{réagi})} = \frac{TTi.Kf_{CH_4}.S_{CH_4}(\text{entrée})}{TTG.Kf_{CH_4}.S_{CH_4}(\text{entrée})} = \frac{TTi}{TTG}$$

#### c-Calcul des vitesses:

La vitesse de réaction représente le nombre de moles de méthane consommé par unité de temps et par gramme de catalyseur . Cette vitesse est supposée constante en tout point du catalyseur car le réacteur utilisé est un réacteur différentiel .

La vitesse de réaction est reliée à la masse du catalyseur et au taux de transformation global par la relation :

$$\frac{M_{cat}}{NA} = \int \frac{TTG(\text{sortie})}{TTG(\text{entrée})} \frac{d(TTG)}{VA}$$

VA : vitesse de réaction .

NA : débit molaire du méthane .

$M_{cat}$  : masse du catalyseur .

TTG : taux de transformation du méthane .

$$\frac{M_{cat}}{N_A} = \frac{1}{V_A} (TTG(\text{sortie}) - TTG(\text{entrée}))$$

Or  $TTG(\text{entrée})=0$  car il n'y a pas de réaction à l'entrée du réacteur

Il en résulte en fin de compte :  $V_A = \frac{N_A}{M_{cat}} TTG(\text{sortie})$ .

Par ailleurs :  $P_A \cdot d = N_A \cdot R \cdot T$

$$\text{d'où } N_A = \frac{P_A \cdot d}{R \cdot T}$$

$P_A$  : pression partielle du méthane .

$d$  : débit volumique du mélange réactionnel .

$T$  : température du gaz à l'entrée du réacteur .

$R$  : constante des gaz parfaits .

L'expression finale de la vitesse est :

$$V_A = \frac{P_A \cdot d}{R \cdot T \cdot M_{cat}} TTG \quad \text{avec : } \begin{aligned} P_A &= 57.246 \text{ mmHg} \\ d &= 1.2 \text{ l h}^{-1} \\ T &= 65^\circ\text{C} = 338 \text{ K} \\ R &= 0.083 \text{ (l.atm/mole.K)} \\ M_{cat} &= 0.1 \text{ g} \end{aligned}$$

#### d-Calcul des énergies d'activation :

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

$$V_A = K \exp(-E_a/R.T) .$$

où  $E_a$  représente la barrière énergétique que doivent franchir les réactifs pour se transformer en produits ; plus connue sous le nom d'énergie d'activation . L'équation précédente pourra aussi s'écrire :

$$\ln(V_A) = \ln(K) - E_a/R.T \quad (**)$$

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  $E_a$  .

## II-RESULTATS ET COMMENTAIRES :

La réaction de vaporéformage a été effectuée dans un domaine de température qui s'étend entre 500 et 800°C sur des catalyseurs dont le pourcentage en nickel varie entre 0.08 et 2.2 .La réaction a lieu dans les conditions citées dans le mode opératoire .

### II-1-Influence de la température sur la réaction $CH_4/H_2O$ en présence des catalyseurs à base de nickel :

Au cours de ce paragraphe , nous allons suivre l'influence de la température pour une même teneur en nickel sur le TTG des différents produits et la vitesse de la réaction .

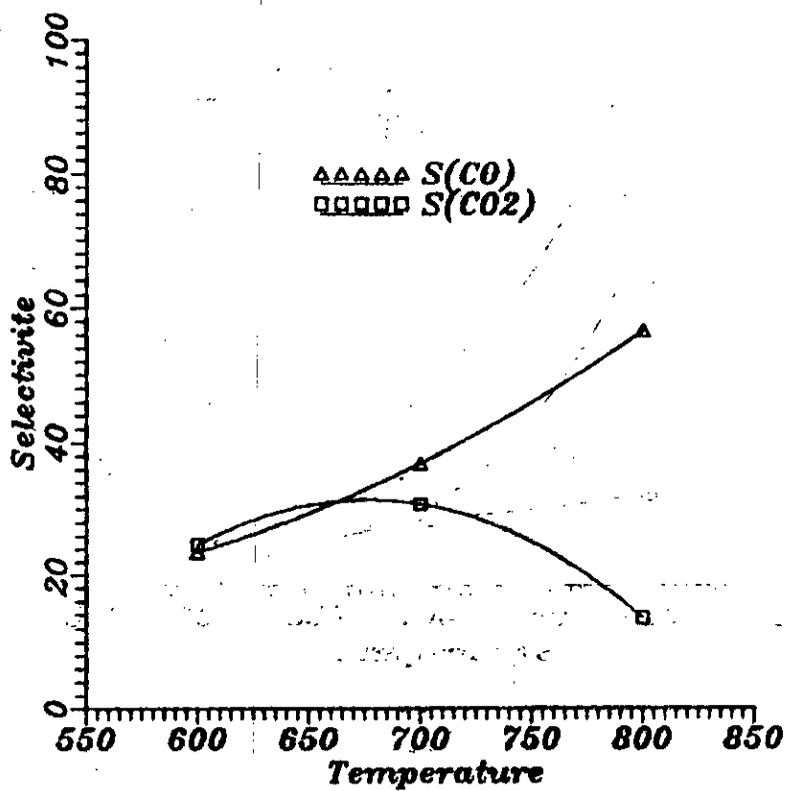
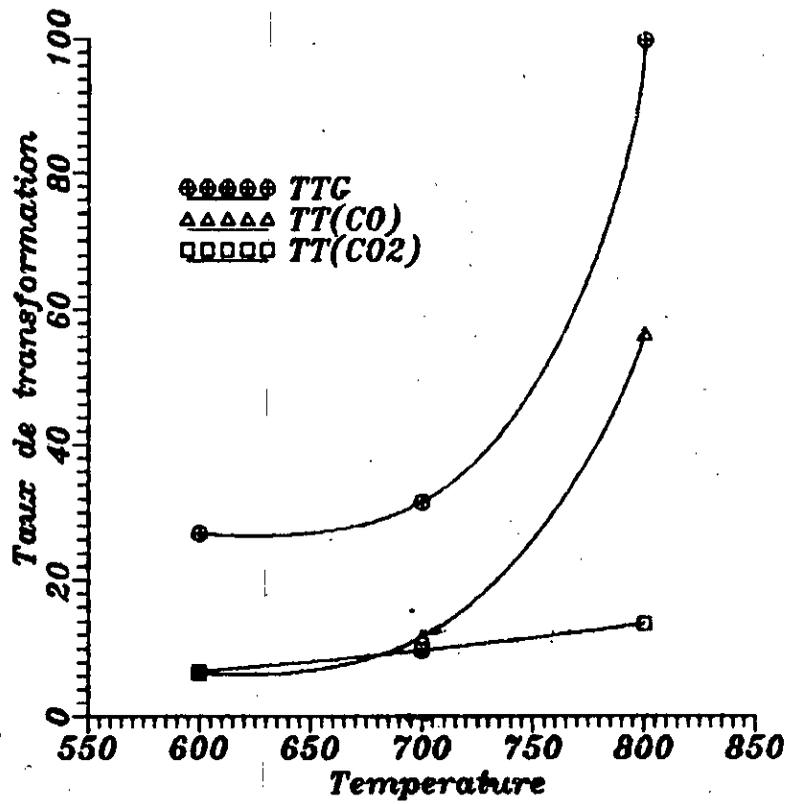
#### a-Catalyseur n°1: (teneur en nickel 0.08%)

En présence de ce catalyseur la réaction n'a pu se dérouler . Ceci peut être dû essentiellement au fait que le catalyseur présente un très faible pourcentage en nickel et par conséquent une très faible surface active .

#### b-Catalyseur n°2: (teneur en nickel 0.35%)

comme on peut le remarquer sur le graphe , le taux de transformation du méthane augmente avec la température pour atteindre une valeur de 100% à 800°C .Au dessous de 600°C le méthane ne se converti pas . Entre 600 et 700°C la réaction est peu influencée par la température .Le TTG varie d'une manière identique que le TTG alors que TTG<sub>CO2</sub> varie d'une façon linéaire sur cette gamme de températures .

La sélectivité en CO augmente avec la température



contrairement à celle de CO<sub>2</sub>. Cette dernière atteint un maximum à 670°C et chute. La vitesse de réaction étant proportionnelle au TTG, son sens de variation y est donc identique, à savoir qu'elle augmente avec la température.

T (°C)	500	600	700	800
TTG (%)	0.00	26.9	31.51	100.00
ITco (%)	0.00	6.33	11.63	56.54
ITco <sub>2</sub> (%)	0.00	6.64	9.71	13.62
Sco (%)	-	23.5	36.9	56.5
Sco <sub>2</sub> (%)	-	24.7	30.8	13.6
V (mol/h.g)	0.00	$8.660 \cdot 10^{-3}$	$1.015 \cdot 10^{-2}$	$3.220 \cdot 10^{-2}$

Tableau n°10 : taux de transformation, sélectivités et vitesses en fonction de la température pour le catalyseur n°2.

c-Catalyseur n°3: (teneur en nickel 0.85%)

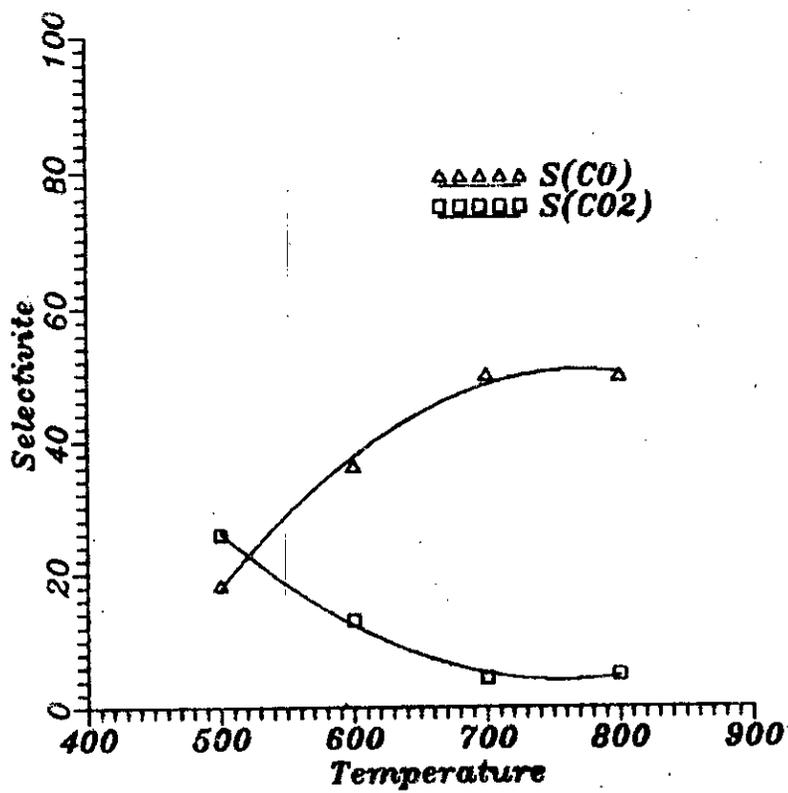
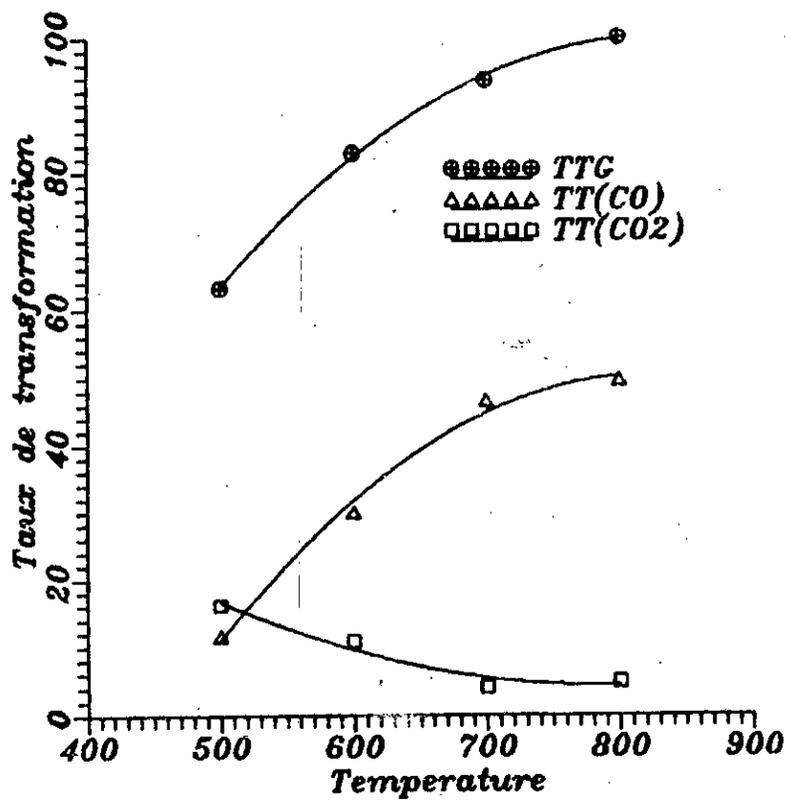
Comme pour le catalyseur n°2 ,le TIG augmente avec la température pour atteindre 100% à 800°C .Le TTco et TTcoz varient en sens contraire .Le premier est favorisé par les hautes températures alors que le second est plus élevé à 500°C

La sélectivité en CO et CO<sub>2</sub> suivent les sens de variation des TTco et TTcoz .La meilleure sélectivité en CO est obtenue à 700°C et semble se stabiliser à 800°C.

La réaction est plus rapide avec l'augmentation de la température ,la vitesse maximale étant observée à 800°C .

T (°C)	500	600	700	800
TIG (%)	63.09	82.85	93.66	100.00
TTco (%)	11.59	30.04	46.67	49.70
TTcoz (%)	16.32	10.86	4.10	4.90
SCO (%)	18.3	36.2	49.8	49.7
SCO <sub>2</sub> (%)	25.9	13.1	4.3	4.9
V (mol/h.g)	2.032 10 <sup>-2</sup>	2.669 10 <sup>-2</sup>	3.018 10 <sup>-2</sup>	3.220 10 <sup>-2</sup>

Tableau n°11 : taux de transformations ,sélectivités et vitesses en fonction de la température pour le catalyseur n°3 .



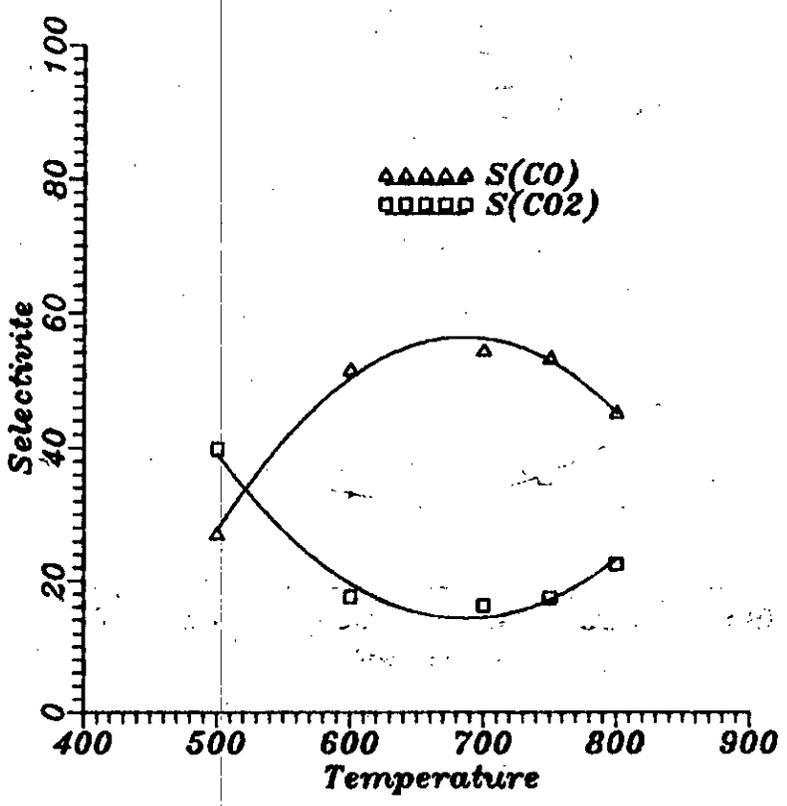
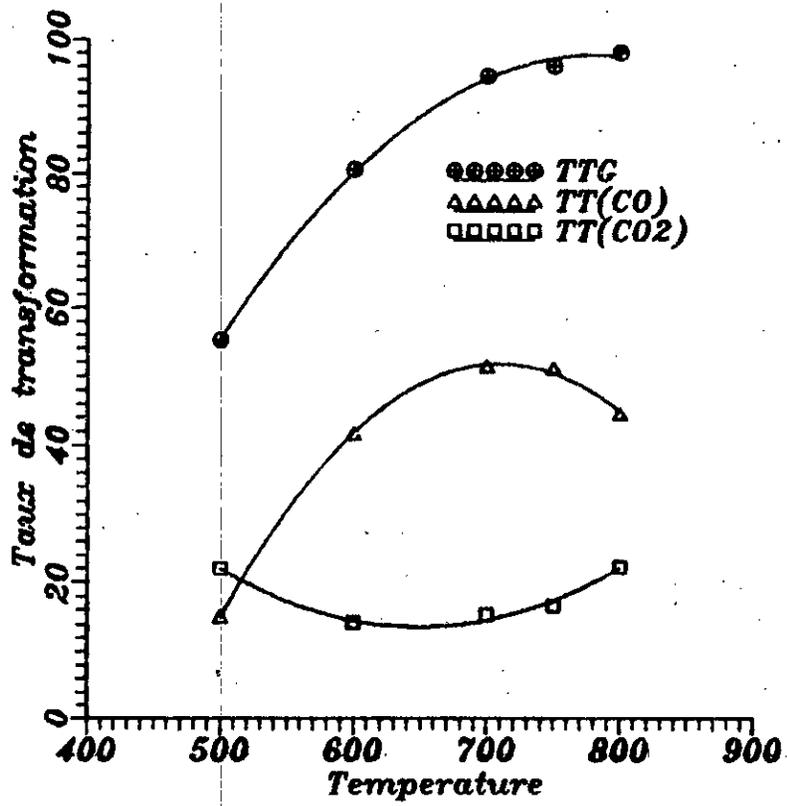
d-Catalyseur n°4: (teneur en nickel 1.2%)

L'influence de la température sur le TTG du méthane en présence de ce catalyseur est la même que celle observée précédemment c'est à dire que le TTG augmente avec la température .Le TTco croît aussi avec la température pour atteindre un maximum à 700°C ,puis diminue une fois celle-ci dépassée contrairement au TTco<sub>2</sub> qui diminue jusqu'à atteindre un minimum à 660°C pour augmenter par la suite .Ceci à une conséquence directe sur les sélectivités des deux corps qui varient de manière totalement différente .A une température de 680°C ,on obtient une sélectivité maximale en CO et minimale en CO<sub>2</sub> .

La vitesse de la réaction est là aussi favorisée par la température .Elle atteint son maximum à 800°C .

T (°C)	500	600	700	750	800
TTG (%)	55.29	80.61	94.52	96.10	98.11
TTco (%)	15.02	41.64	51.43	51.20	44.53
TTco <sub>2</sub> (%)	22.00	14.16	15.28	16.70	22.23
Sco (%)	27.2	51.6	54.4	53.3	45.4
Sco <sub>2</sub> (%)	39.8	17.6	16.2	17.4	22.6
V(mol/lh)	1.781 10 <sup>-2</sup>	2.597 10 <sup>-2</sup>	3.045 10 <sup>-2</sup>	3.096 10 <sup>-2</sup>	3.161 10 <sup>-2</sup>

Tableau n°12 : Taux de transformation ,sélectivités et vitesses en fonction de la température . pour le catalyseur n°4 .

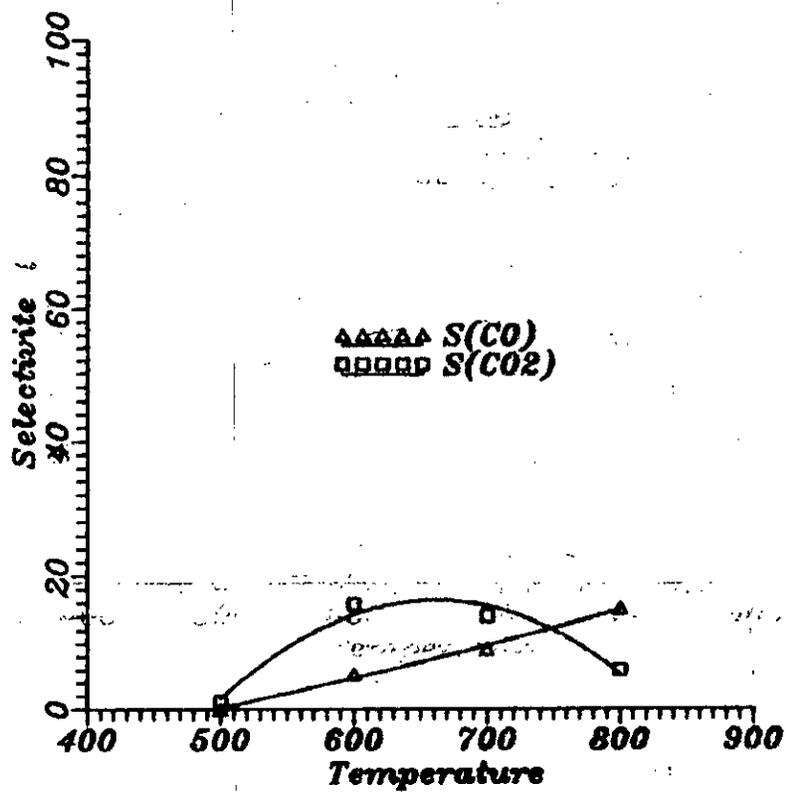
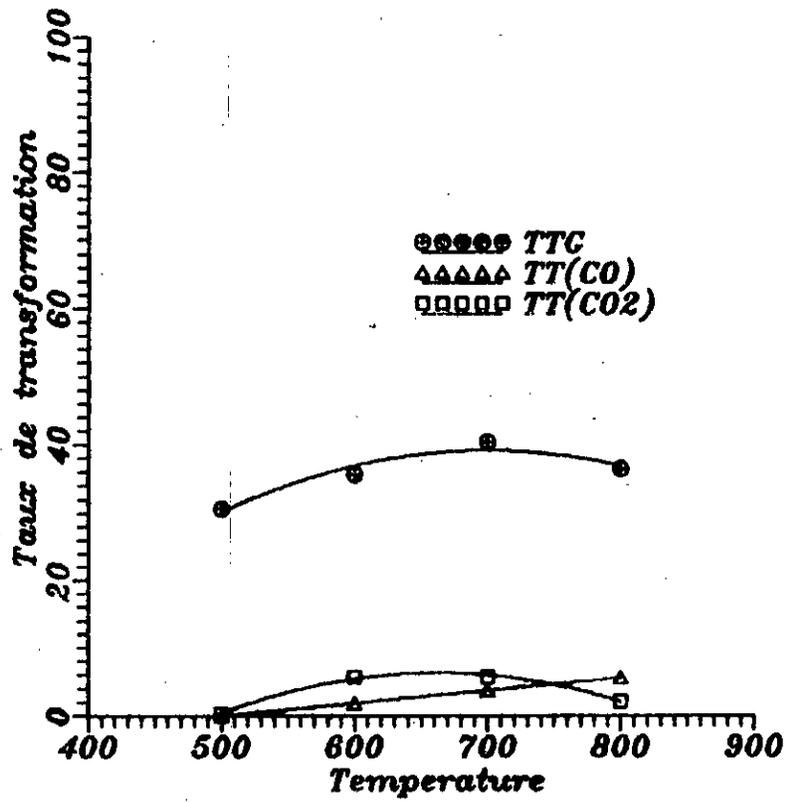


e-Catalyseur n°5: (teneur en nickel 1.5%)

Comparé aux autres catalyseurs ,celui-ci à donné un plus faible TTG .l'augmentation de la température , entraîne une augmentation de TTG pour atteindre un maximum à 700°C ,pour diminuer au delà de cette température .Le TTco varie linéairement avec la température alors que le TTco2 suit le sens de variation du TTG .La sélectivité en CO varie linéairement avec la température ,alors que celle de CO2 passe par un maximum à 660°C . La vitesse de réaction est maximale à 700°C avec une valeur de  $1.299 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g .

T (°C)	500	600	700	800
TTG (%)	30.69	35.69	40.31	36.46
TTco (%)	0.00	1.89	3.68	5.53
TTco2 (%)	0.34	5.64	5.68	2.14
SCO (%)	0.00	5.30	9.10	15.20
SCO2 (%)	1.10	15.80	14.10	5.90
V (mol/h.g)	$9.880 \cdot 10^{-9}$	$1.149 \cdot 10^{-2}$	$1.299 \cdot 10^{-2}$	$1.175 \cdot 10^{-2}$

Tableau n°13 : taux de transformation ,sélectivités et vitesses en fonction de la température pour le catalyseur n°5 .



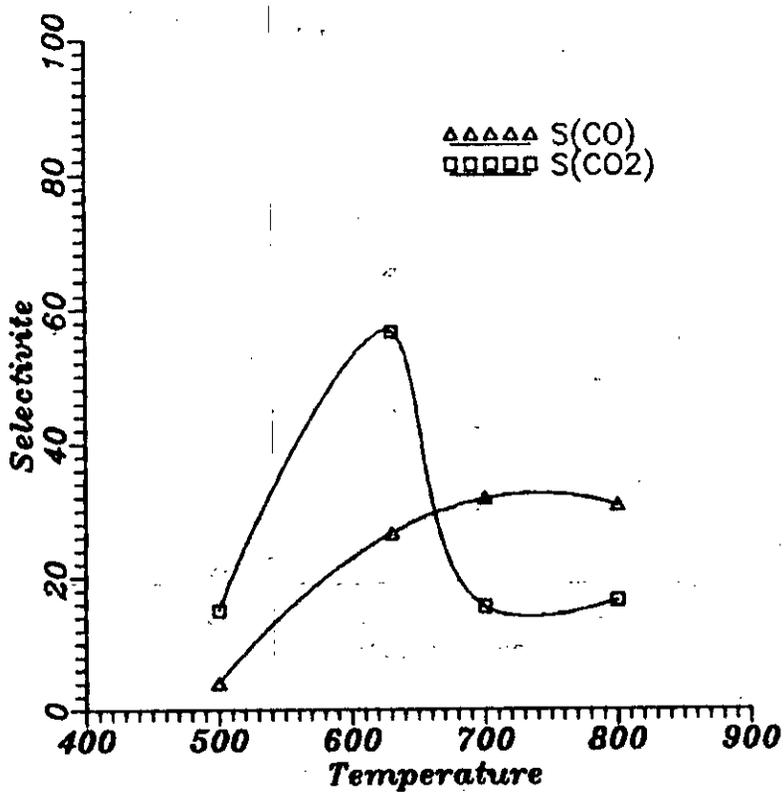
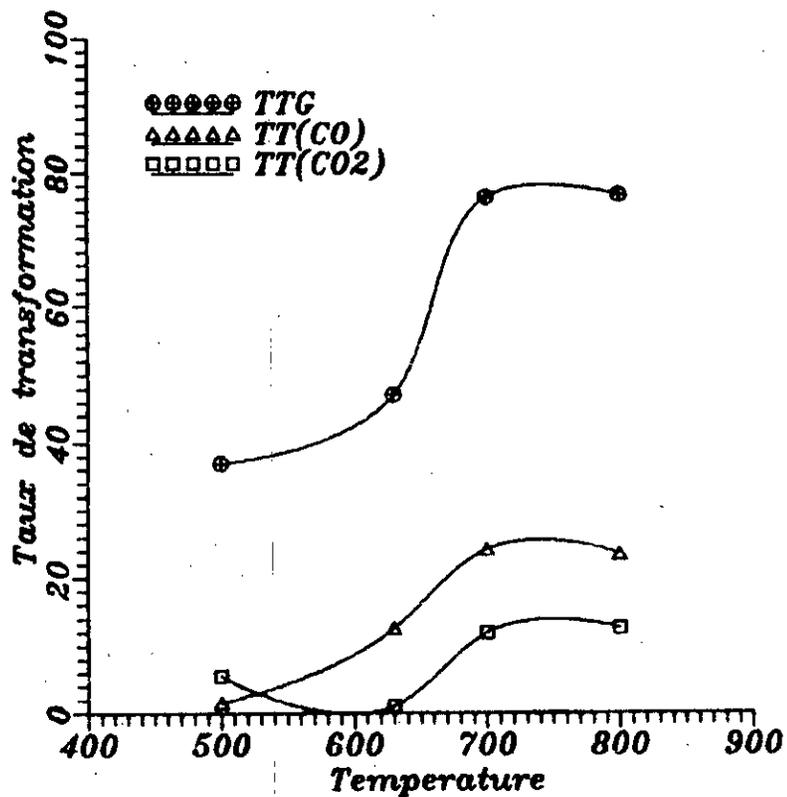
f-Catalyseur n°6: (teneur en nickel 2.2%)

Le TTG croît avec la température en passant par un point d'inflexion à 660°C ,pour atteindre un palier à partir de 700°C .Le Tlco varie pratiquement de la même manière sauf que le point d'inflexion à la même température est moins apparent. Le Tlco2 commence par décroître avec la température pour s'annuler complètement à 600°C puis réaugmente pour devenir constant lui aussi à partir de 700°C .La sélectivité en CO croît avec la température alors que celle en CO2 passe par un minimum à 630°C .

La vitesse croît avec la température .

T(°C)	500	630	700	800
TTG(%)	36.91	47.02	76.18	76.57
TTco(%)	1.52	12.50	23.57	24.24
TTco2(%)	5.57	1.01	11.87	12.60
SCO(%)	4.1	26.5	31.8	30.8
SCO2(%)	15.1	2.1	15.6	16.5
V(mol/h.g)	$1.189 \cdot 10^{-2}$	$1.515 \cdot 10^{-2}$	$2.454 \cdot 10^{-2}$	$2.467 \cdot 10^{-2}$

Tableau n°14 : taux de transformation ,sélectivités  
et vitesses en fonction de la température  
pour le catalyseur n°6 .



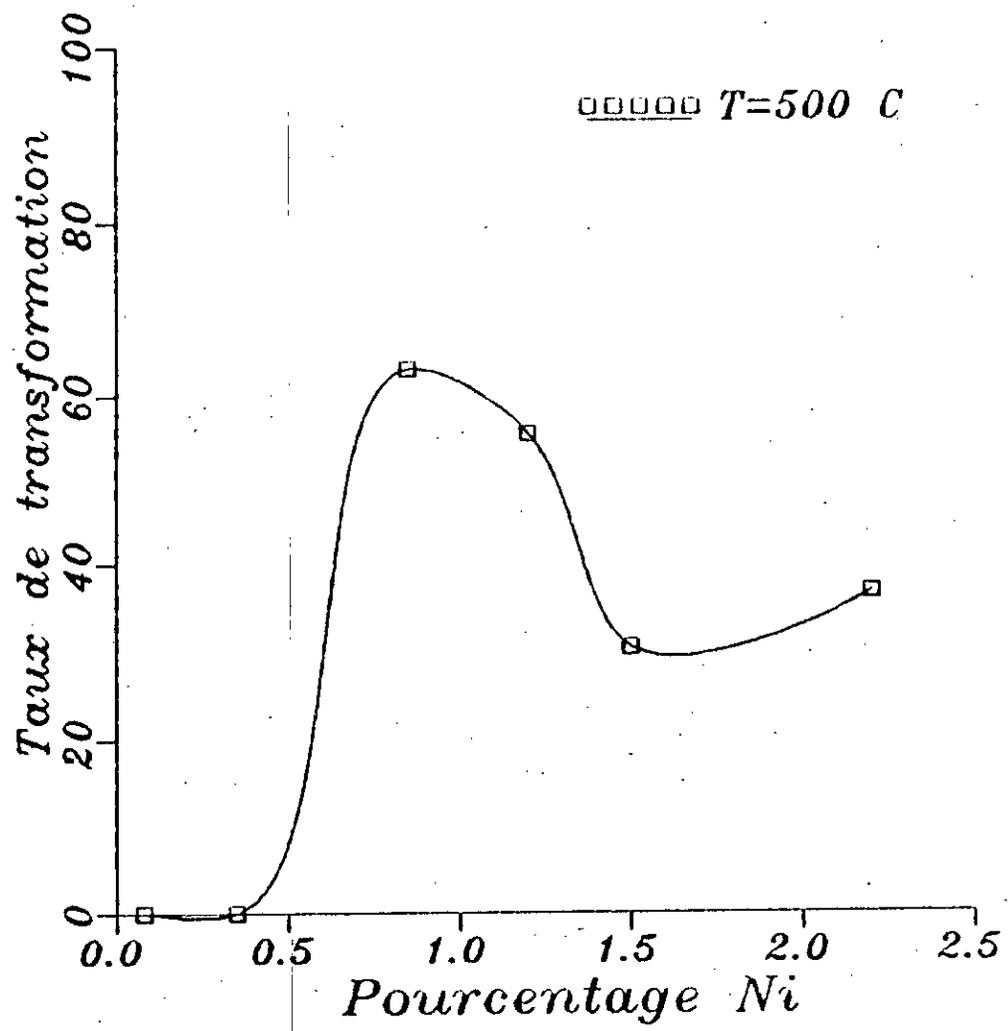
## II-2-Influence de la teneur en nickel:

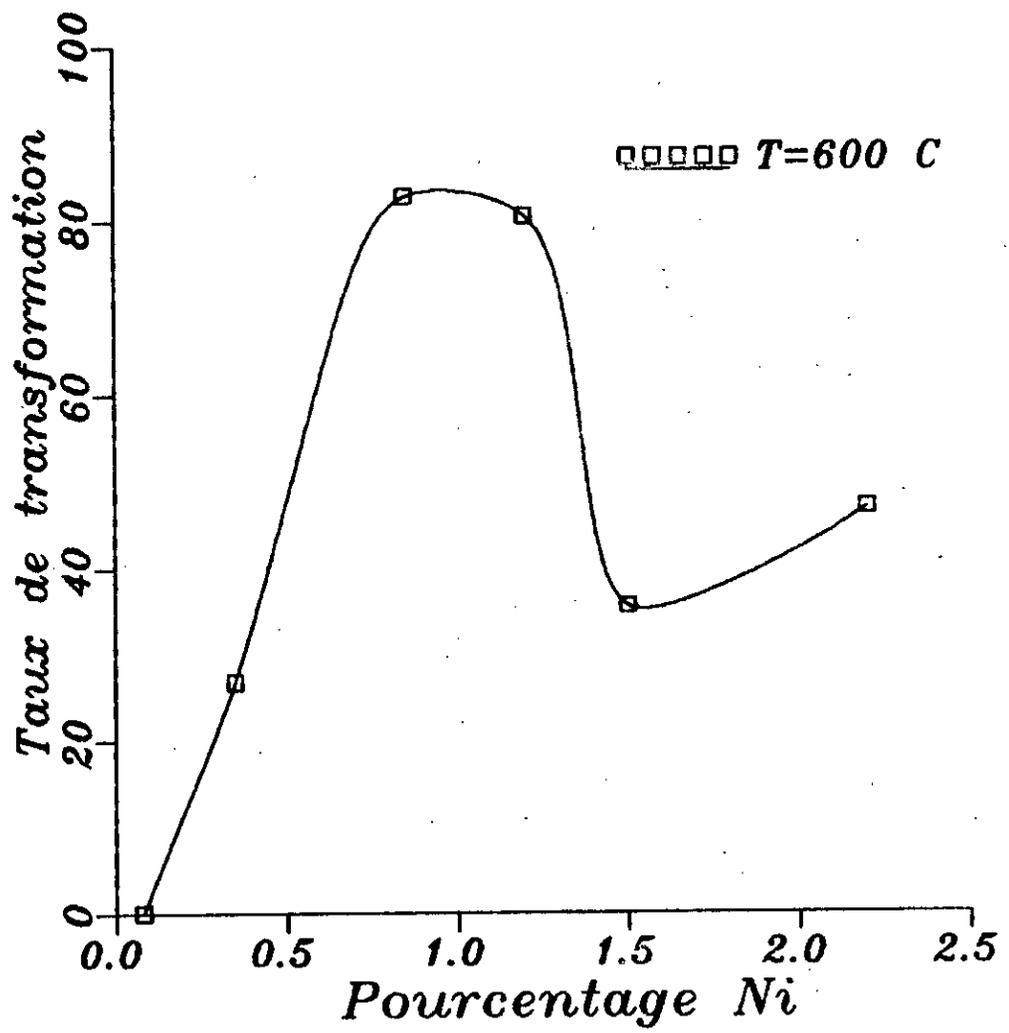
Il s'agit dans ce paragraphe d'étudier l'influence du pourcentage en nickel des catalyseurs sur le TTG ,la vitesse de la réaction ,les sélectivités en CO et CO<sub>2</sub> ,et sur le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO à température constante .

### II-2-1-Influence de la teneur en nickel sur le TTG et sur la vitesse de réaction:

Pour les températures de 500 ,600 et 700°C les allures des courbes qui représentent le sens de variation du TTG en fonction de la teneur en nickel sont pratiquement identiques. Le TTG augmente avec la teneur en nickel pour atteindre un maximum entre 0.85 et 1% Ni ,puis redescend jusqu'à un minimum vers 1.5% Ni pour remonter par la suite avec le pourcentage en nickel .A 800°C ,on remarque que le TTG croît ,pour passer par un palier entre 0.35 et 1.2% Ni. Au delà de ce pourcentage ,on repère un minimum à 1.5% Ni ensuite le TTG recommence à croître .

La vitesse de la réaction V étant reliée au TTG par une relation parfaitement linéaire ,les allures des courbes des vitesses en fonction de la teneur en nickel à différentes températures ,sont les mêmes que celles observées pour les courbes précédentes .De ces courbes il apparaît que le catalyseur le plus actif de la série est le catalyseur n°3 présentant une teneur en nickel de 0.85% .(Tableau n°15a et 15b) .



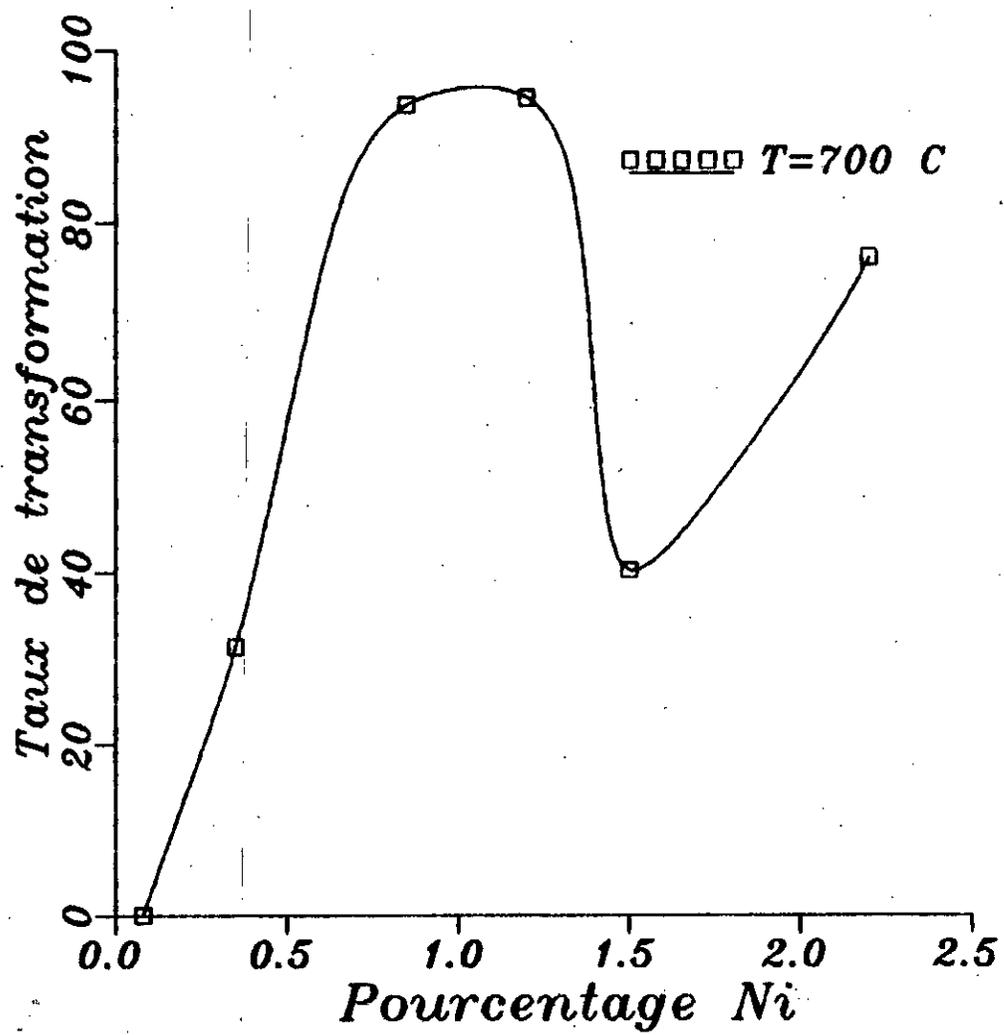


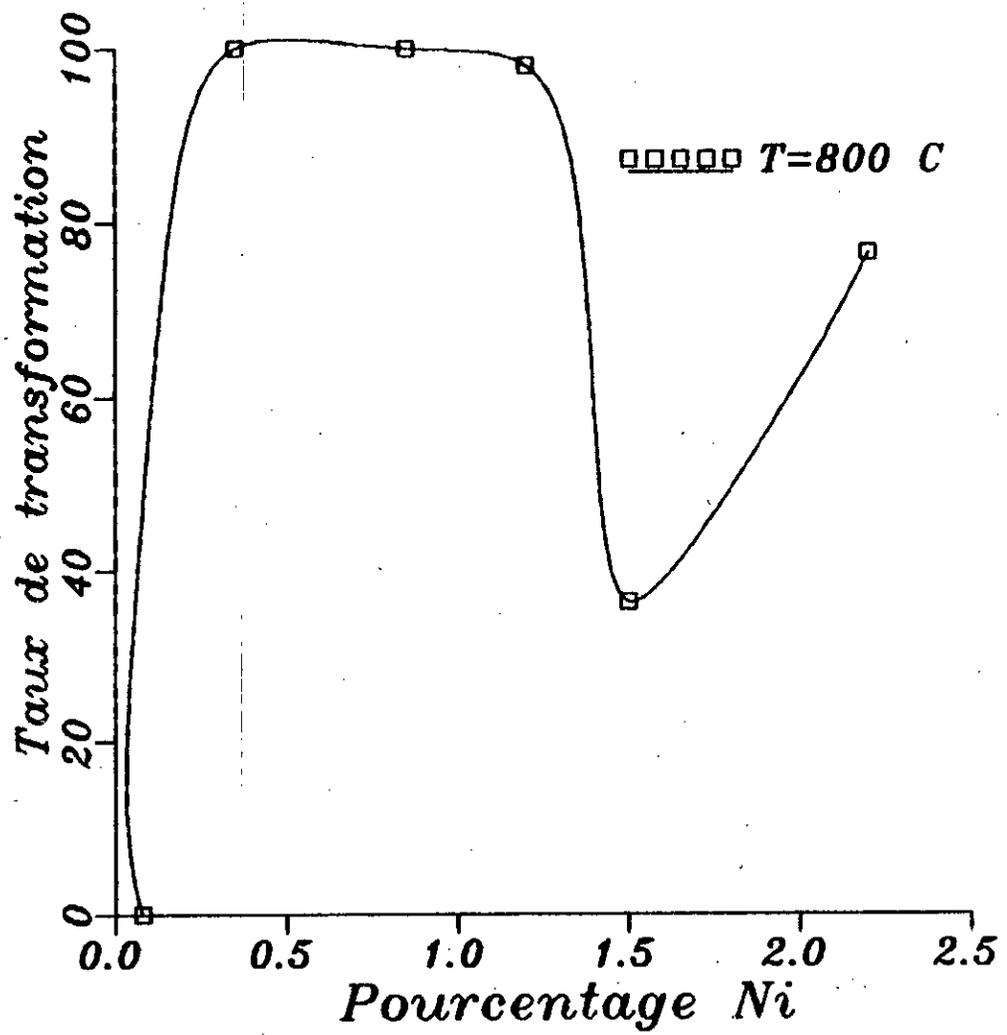
% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
T=500°C	0	63.09	55.29	30.69	36.91
T=600°C	26.90	82.85	80.61	35.69	47.02
T=700°C	31.51	93.66	94.52	40.31	76.18
T=800°C	100.00	100.00	98.11	36.46	76.57

Tableau n°15a : Taux de transformation en fonction  
du pourcentage en Ni .

% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
T=500°C	0	2.032	1.781	0.988	1.189
T=600°C	0.866	2.669	2.597	1.149	1.515
T=700°C	1.015	3.018	3.045	1.299	2.454
T=800°C	3.220	3.220	3.161	1.175	2.467

Tableau n°15b :  $10^2$ \* Vitesse en fonction  
du pourcentage en nickel .





### II-2-2-Influence de la teneur en nickel sur

#### l'énergie d'activation :

Conformément à l'expression (\*\*) ; on calcule les énergies d'activation que l'on regroupe dans le tableau ci-dessous :

% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
Ea(Kcal/mole)	31.64	30.98	24.29	20.63	25.85

De ce tableau il ressort que les valeurs des énergies d'activation calculées sont voisines de celles données dans la littérature [10] . Ces valeurs ne semblent pas varier beaucoup en fonction du pourcentage en nickel (comprises entre 20 et 31kcal/mol ) . Ces résultats signifient que cette réaction n'est pas limitée par des phénomènes diffusionnels (diffusion interne notamment) .

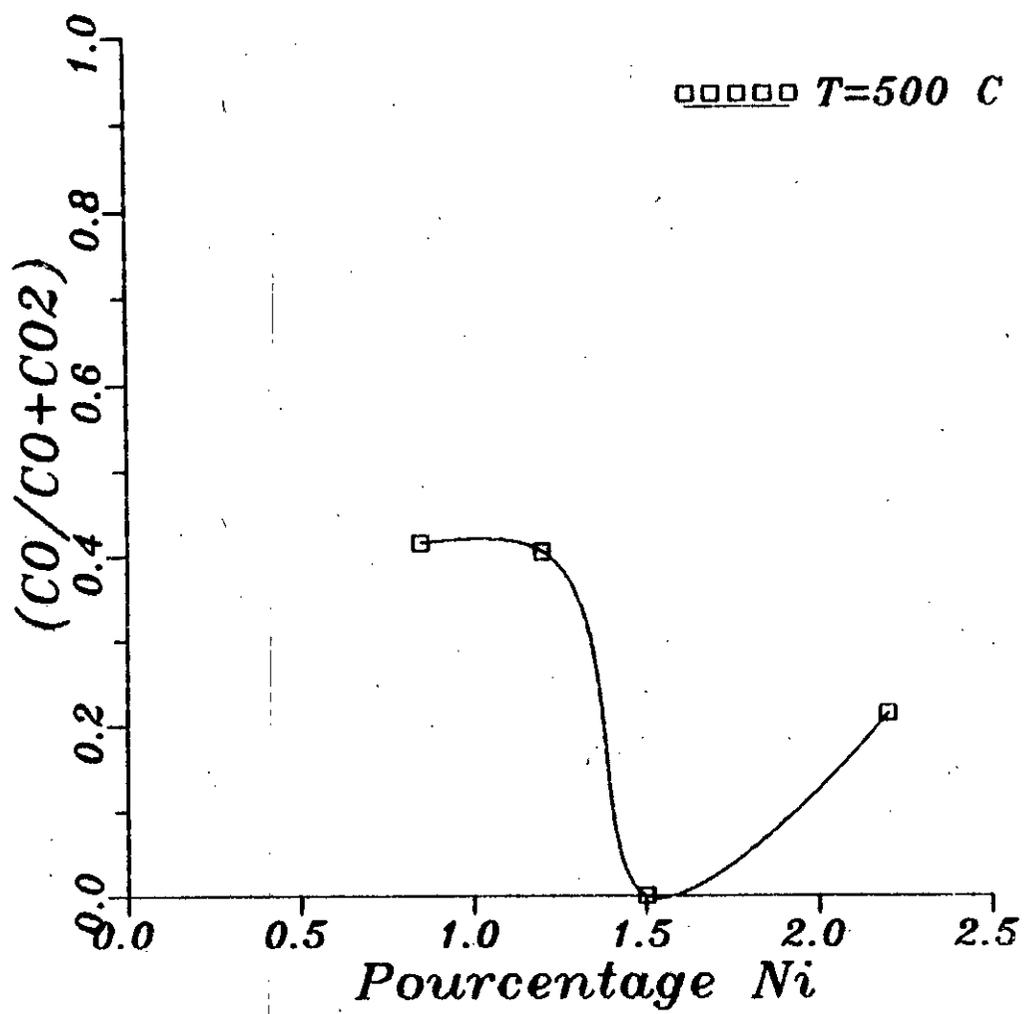
### II-2-3 Influence de la teneur en nickel sur la sélectivité relative:

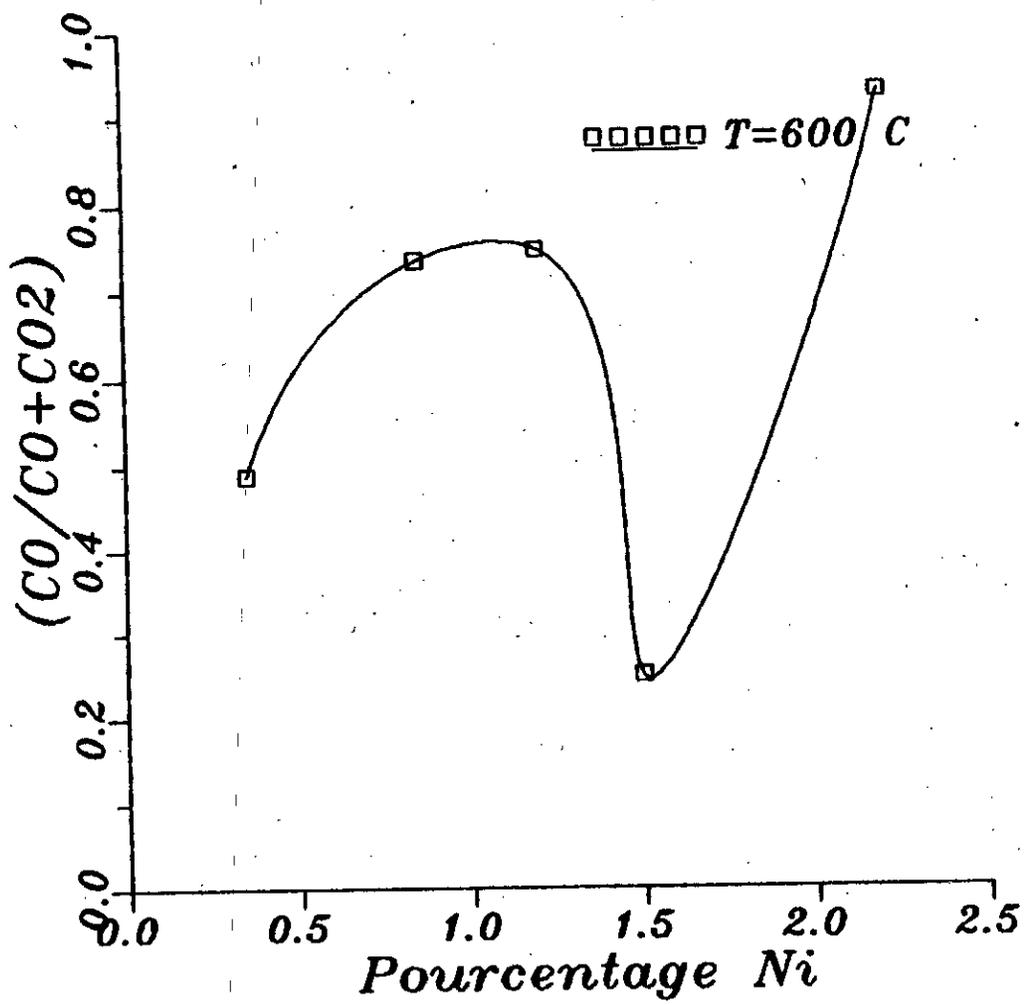
On définit tout d'abord une nouvelle grandeur par:

$$\frac{S_{CO}}{S_{CO} + S_{CO_2}} = \frac{TT_{CO}}{TT_{CO} + TT_{CO_2}}$$

qui représente la sélectivité relative en CO par rapport à celle de CO<sub>2</sub> . Ceci nous permet de comparer la sélectivité en CO<sub>2</sub> et celle en CO puisque ce dernier est le produit le plus désiré de la réaction , en plus de l'hydrogène .

Le catalyseur n°5 présentant une teneur en nickel de 1.5% est le moins sélectif en CO de la série à 500 , 600 et 700°C alors qu'à 800°C ce sont les catalyseurs 4 (1.2% Ni) et 6 (2.2% Ni) qui sont les moins sélectifs . On obtient par ailleurs les meilleurs sélectivités à 500 , 700 et 800°C pour

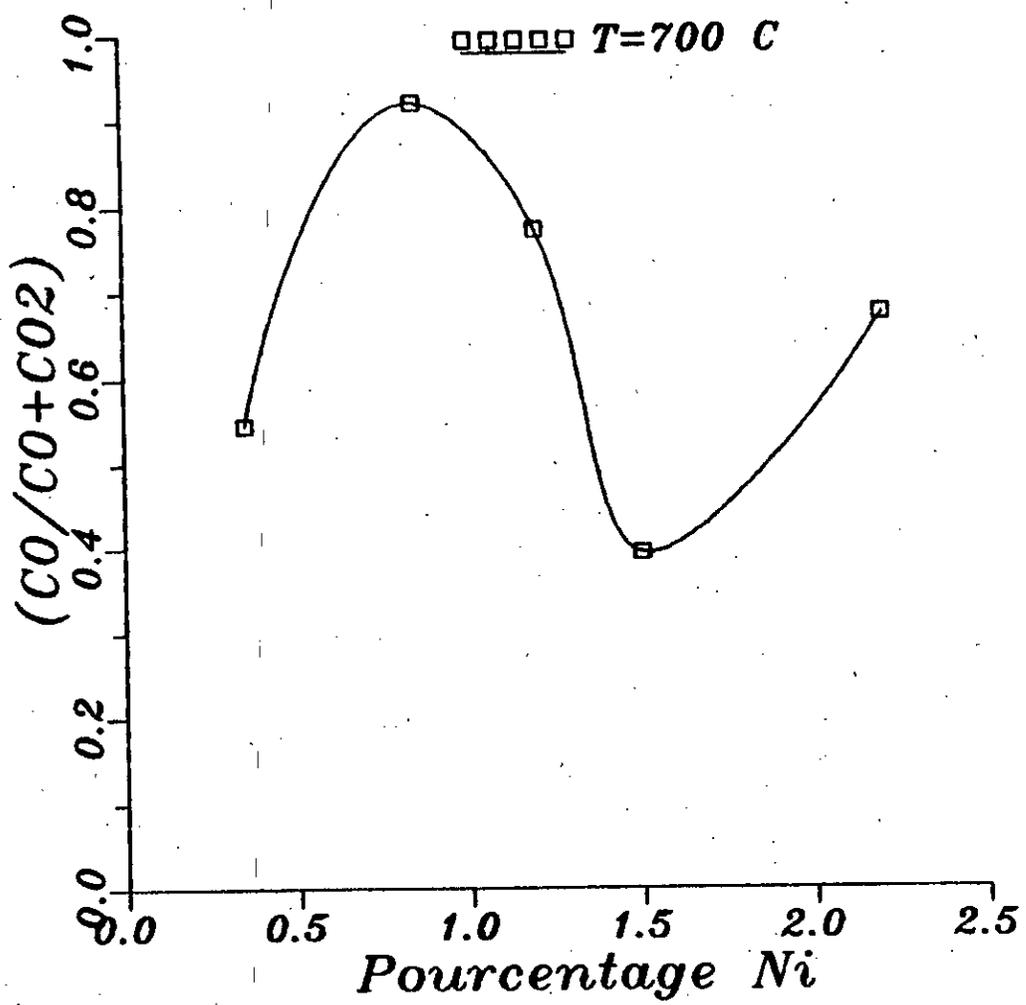


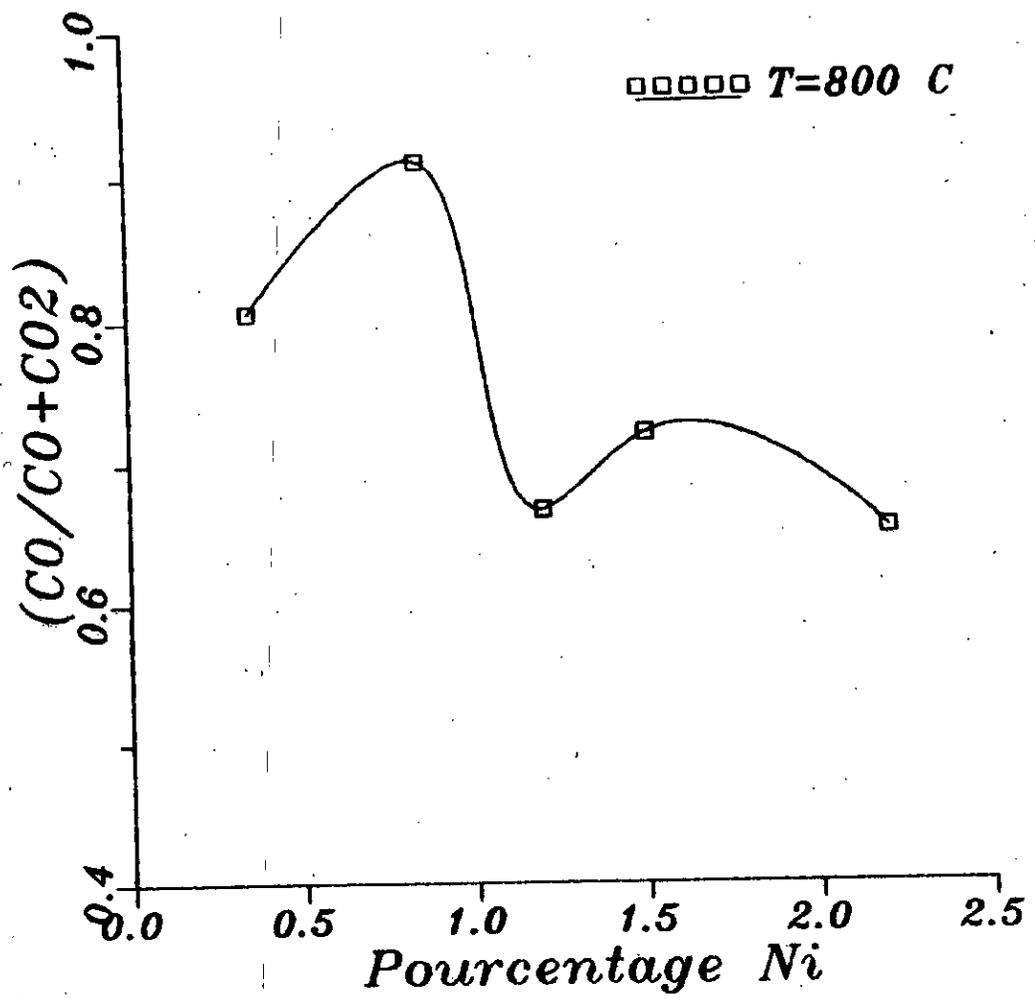


un pourcentage en nickel de 0.85% .A 600°C la meilleure sélectivité en CO est observée pour une composition en nickel de 2.2% .

% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
T=500°C	-	0.414	0.406	0	0.213
T=600°C	0.487	0.734	0.746	0.251	0.926
T=700°C	0.545	0.921	0.770	0.392	0.670
T=800°C	0.806	0.910	0.668	0.720	0.651

Tableau n°16 : Sélectivité relative en fonction du pourcentage en nickel .





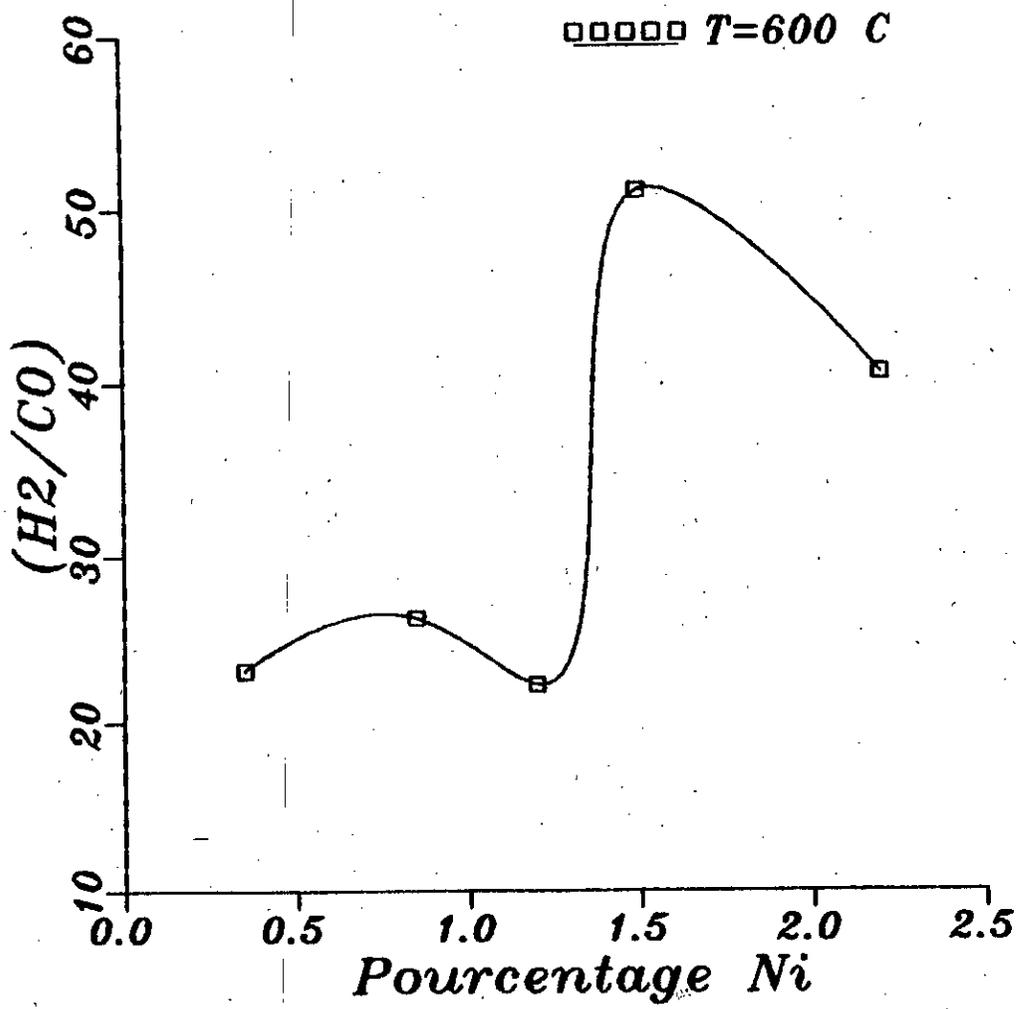
### II-2-3-Etude du rapport molaire H<sub>2</sub>/CO:

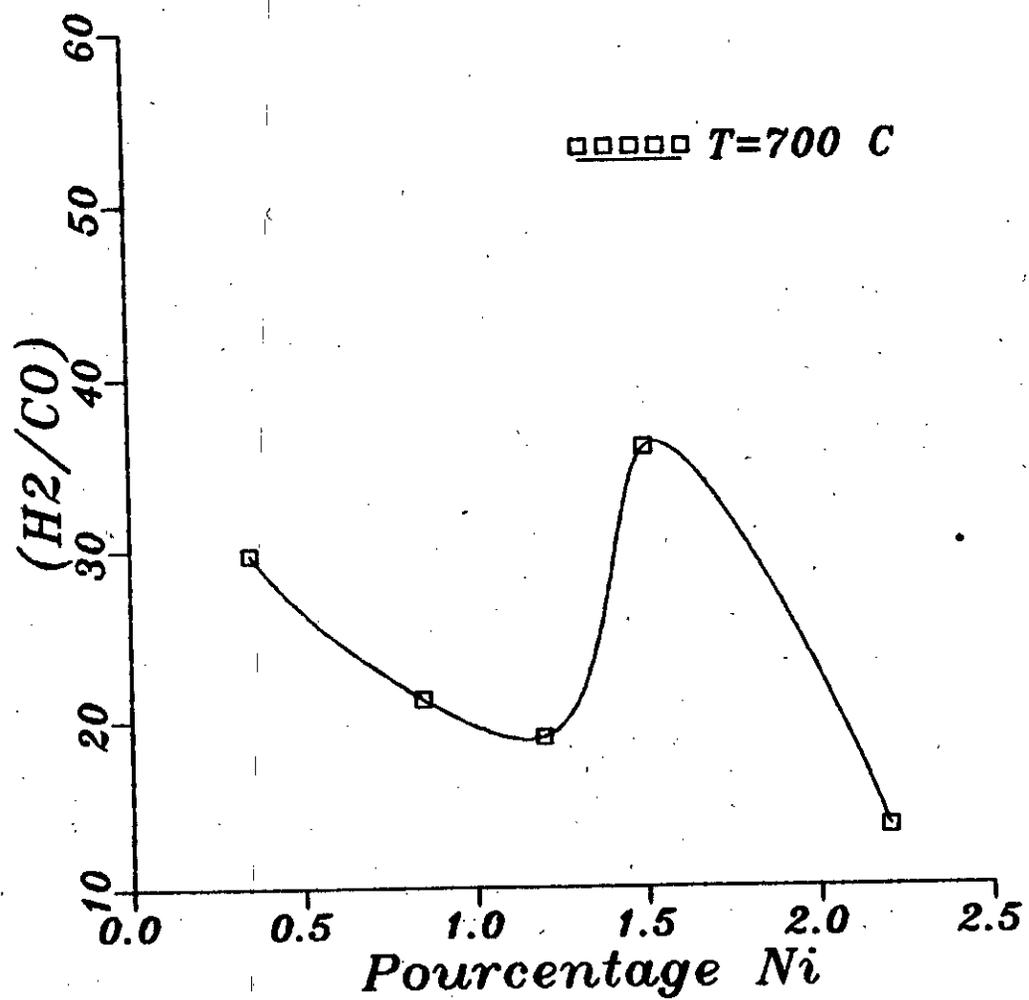
La connaissance de ce rapport est assez importante car elle nous oriente sur l'utilisation future du gaz de synthèse comme charge dans l'industrie pétrochimique .

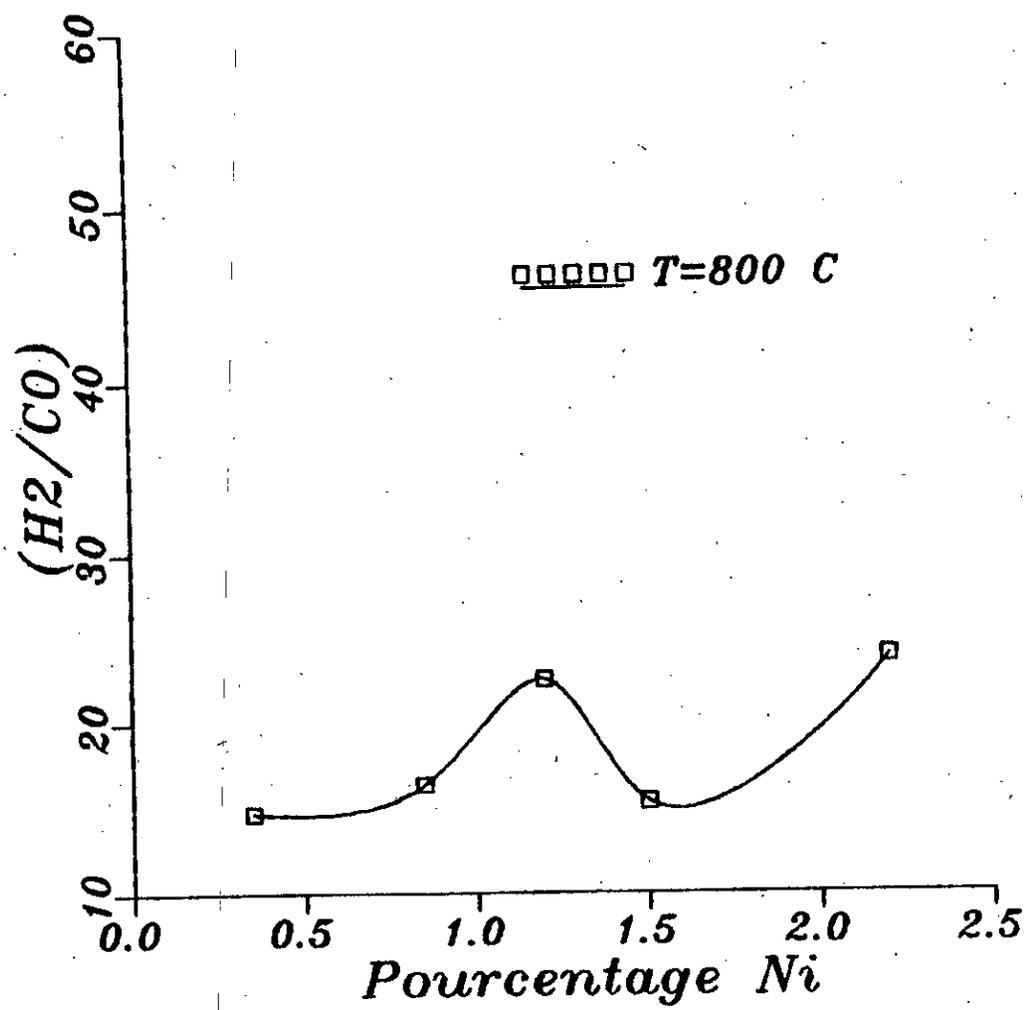
Le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO est maximal à 600 et 700°C pour une teneur en nickel de 1.5% comme le montrent le tableau et figures suivantes .A 800°C nous observons deux optimums (figure n° ) l'un vers 1.25% Ni ,l'autre se situe à 2.2% Ni .Nous remarquons aussi que globalement le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO prend ses valeurs les plus faibles à 800°C .Ceci est dû au fait que la formation de CO est favorisée par les hautes températures ,ce qui diminue le rapport H<sub>2</sub>/CO .

Catalyseur n°	1	2	3	4	5	6
% Ni	0.08	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
H <sub>2</sub> /CO T=600°C	-	23.14	26.29	22.29	51.00	40.46
H <sub>2</sub> /CO T=700°C	-	29.70	21.27	19.00	35.84	13.57
H <sub>2</sub> /CO T=800°C	-	14.70	16.42	22.55	15.37	23.89

Tableau n°13 : Rapport H<sub>2</sub>/CO des différents catalyseurs à différentes températures .







### II-3-Variation de la vitesse intrinsèque en fonction de la température et de la teneur en nickel :

La vitesse intrinsèque est définie comme étant le nombre de moles de méthane consommé par unité de temps et par gramme de Nickel .Les valeurs ainsi obtenues pour les différents catalyseurs sur le domaine de température de 500°- 800°C sont regroupées dans le tableau suivant:

% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
T=500°C	0	2.390	1.187	0.659	0.540
T=600°C	2.474	3.140	2.164	0.766	0.689
T=700°C	2.900	3.551	2.537	0.866	1.115
T=800°C	9.200	3.788	2.634	0.783	1.121

Tableau n°17 : Vitesse intrinsèque en fonction de la température et du pourcentage en Ni .

De ce tableau ,on remarque que pratiquement pour tous les catalyseurs ,la vitesse intrinsèque augmente avec la température ,sauf pour le catalyseur n°5 où elle augmente pour atteindre son maximum à 700°C puis elle diminue à 800°C .

Si l'on venait à comparer ces valeurs pour une même température mais pour différentes compositions en nickel on aboutit au fait qu' :

-à 500 et 600°C ,la vitesse intrinsèque augmente en passant par un maximum pour une teneur en nickel de 0.85% ,puis diminue par la suite .

-à 700°C ,on note un maximum à 0.85% et un minimum à 1.50%, alors qu'à 800°C la valeur de la vitesse passe seulement par un minimum toujours à 1.50%

IV-4-Comparaison des différents catalyseurs en TTi ,Si  
et Hz/CO à 800°C :

Nous avons précisé dans la partie bibliographique que la température de sortie d'un steam reformer conventionnel est comprise entre 750 et 900°C .Dans nos expériences ,la température comprise dans ce domaine est évidemment celle de 800°C .Nous récapitulons alors dans ce qui suit tous les résultats obtenus pour cette dernière .

Cata n°	2	3	4	5	6
% Ni	0.35	0.85	1.20	1.50	2.20
TTG (%)	100.00	100.00	98.11	36.46	76.57
TTco (%)	56.54	49.70	44.53	5.53	24.24
TTcoz (%)	13.62	4.90	22.23	2.14	12.60
Sco (%)	56.50	49.70	45.40	15.20	30.80
Scoz (%)	13.60	4.90	22.60	5.90	16.50
V(mol/hg)	$3.220 \cdot 10^{-2}$	$3.220 \cdot 10^{-2}$	$3.161 \cdot 10^{-2}$	$1.175 \cdot 10^{-2}$	$2.467 \cdot 10^{-2}$
CO/CO+COz	0.81	0.91	0.67	0.72	0.65
Hz/CO	14.70	16.42	22.55	15.37	23.89

Tableau n°17 : Taux de transformation ,sélectivités ,vitesses ,  
sélectivité relative ,rapport Hz/CO ,des différents  
catalyseurs à la température de 800°C.

Il ressort des résultats obtenus à 800°C que :

1-Les TTG et les TTco sont élevés dans le cas des catalyseurs ayant un faible pourcentage en nickel .Le TTG atteint 100% à 0.35 et 0.85% Ni .Le TTco atteint une valeur maximale à 0.35% Ni .Les TTcoz restent faibles ,ce qui confirme que la formation du monoxyde de carbone lors du vaporéformage du méthane est favorisée par des hautes températures ceci

entraîne donc de bonnes sélectivités en CO pour les différents catalyseurs comparativement à ceux obtenus pour le CO<sub>2</sub> .

A l'échelle industrielle le CO étant le produit le plus désiré en plus de l'hydrogène on aboutit au fait que le réformage à la vapeur du méthane doit avoir lieu à de hautes températures .

2-Les rapports H<sub>2</sub>/CO sont élevés quelque soit les pourcentages en nickel .Le gaz de synthèse obtenu peut être directement destiné à la fabrication de l'ammoniac ,mais doit être ajusté par un appoint en CO pour la synthèse du méthanol qui nécessite un rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 2 et 3 .

## **CONCLUSION**

## CONCLUSION :

Au cours de ce travail , nous nous sommes intéressés à la réaction de vaporéformage du méthane ayant lieu en présence de catalyseurs supportés à base de nickel . Cette étude comporte deux parties importantes :

- 1-Préparation et caractérisation des catalyseurs .
- 2-Tests catalytiques .

La première partie a porté sur le choix de la surface active : le nickel qui obéit aux propriétés que doit satisfaire un catalyseur et le choix du support, l'alpha-alumine , obtenu après traitement thermique de l'alumine . La méthode de préparation utilisée est celle par imprégnation . L'absorption atomique de nos solides catalytiques a permis de connaître leurs pourcentages réels en nickel . L'aire spécifique a été déterminée par la méthode BET. Ces aires sont faibles puisqu'elles sont comprises entre 0.26 et 3.67 m<sup>2</sup>/g . La plus grande valeur a été repérée pour le catalyseur n°3.

La caractérisation des catalyseurs ainsi obtenus c'est faite en se basant sur des méthodes physiques d'ordre qualitatif tels que les rayons X ou la spectroscopie infrarouge qui nous ont permis de mettre en évidence les différentes phases en présence .

La deuxième partie s'est basée sur les tests catalytiques relatifs à la réaction CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O , donc de l'étude de l'influence de la teneur en nickel des catalyseurs et de la température sur différents paramètres tels que le T<sub>Ti</sub> , les sélectivités, les vitesses et le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO . Pour ce faire il a

fallu utiliser un montage approprié qui permet de contrôler le rapport  $H_2O/CH_4$  à l'entrée et de déterminer la composition des gaz effluents du réacteur .Il est à noter que les catalyseurs doivent subir un traitement réducteur avant d'être fonctionnels puisque le nickel se trouve sous forme d'oxyde inactif aux températures opératoires .

Au cours de cette partie ,nous avons constaté que lorsque la teneur en nickel était trop faible ,le catalyseur est inactif comme tel a été le cas pour le catalyseur n°1 (0.08%). Un faible pourcentage en nickel confère au catalyseur une faible surface spécifique par conséquent une faible répartition de la phase active à la surface du support .Si l'on venait à voir l'influence de la température ,on remarque que pratiquement elle favorise la consommation en méthane et la formation de CO alors qu'elle défavorise celle de  $CO_2$  .Les sélectivités de ces deux corps varient par conséquent en sens contraire ,c'est à dire que lorsque de CO augmente celle de  $CO_2$  diminue et vis versa .Ces résultats confirment le fait que la réaction de vaporéformage de méthane est endothermique .

L'estimation de l'énergie d'activation de la réaction en présence des différents catalyseurs nous a montré comme quoi on n'était pas limités par la diffusion interne mais par la réaction proprement dite .Enfin ,les valeurs obtenues pour le rapport molaire  $H_2/CO$  ,montrent que le gaz de synthèse peut être utilisé comme charge pour la synthèse du méthanol ou de l'ammoniac .

Si on veut donner une plus grande dimension à ces résultats c'est à dire les appliquer à échelle industrielle

moyennant certains paramètres on voit bien qu'on a intérêt à travailler à de hautes températures qui nous assurent un bon rendement et de bonnes sélectivités en CO comme cela se fait au niveau de l'unité CEA / d'Arzew .

### BIBLIOGRAPHIE :

- [1] G. Van Veen , E.C. Kruissinek , E.B.M. Dorsburg , J.R. Ross and L.L. Van Reijen .  
Rn . Kinet . Catal . Lett . 9 (1978) 143 .
- [2] J.F. Le page  
Les catalyseurs dans l'industrie du raffinage séminaire  
E.N.S.P.M. Communication personnelle .
- [3] J.R. Rostrup-Nielsen  
"Steam reforming catalysts", Teknisk Forlag , Copenhagen (1975)
- [4] O. Clause , M. Gazzano , F. Trifiro , A. Vaccari and L. Zatorsky .  
Appl. Catal. , 73 (1991) 217 .
- [5] G.R. Gavalas , Phichitkul and G.E. Voecks .  
J. Catal. 88 (1984) 54-64 .
- [6] J. Barcicki , A. Denis , W. Grzegorezyk , D. nazimek and T. Borowiecki .  
React. Kinet. Catal. Lett. Vol. 5 , n°4 , (1976) 471-478 .
- [7] Quan Zhuang , Yongning Qin and Liu Chang .  
Appl. Catal. 70 (1991) 1-8 .
- [8] O. Cherifi and M.M. Bettahar .  
J. Soc. Alg. Chim. 1 (1991) 93 .
- [9] A. Holman, K-J. Jens and S. Kolboe .  
Naturel gaz conversion (1991) .
- [10] E. Agnelli, N. Ponzi and A. Yeramian .  
Catalytic deactivation on methane steam reforming catalysts . Ind. Eng. Chem. Res. 26, 1707-1713 (1987) .
- [11] A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee, and A. Gately  
Carbon deposition and filament growth on Fe, CO, and Ni foils using CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO-CO<sub>2</sub> gas mixtures .  
Journal of catalysis 119, 322-341 (1989).
- [12] C.A. Bernardo, I. Alstrup, and J.R. Rostrup-Nielsen  
Carbon deposition and methane steam reforming on Silica supported Ni-Cu catalysts .  
Journal of catalysis 96, 517-534 (1985) .
- [13] J.R.H. Ross and M.C.F. Steel  
Mechanism of steam reforming of methane over coprecipital nickel-alumina catalysts (1972) .

[14] J.P.Mazaud Production de gaz de synthèse  
Techniques de l'ingénieur J5480 (1984) ..

[15] I.konate

Réformage à la vapeur du méthane  
sur des catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifiés  
par le cérium et le potassium.

[16] D.S.Hassen et R.Sahki

Réformage à la vapeur du méthane sur  
catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .Effet de la composition  
en nickel.