

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**REFORMAGE A LA VAPEUR DU
METHANE SUR CATALYSEURS
Ni/ Al₂O₃.
EFFET DE LA COMPOSITION
EN NICKEL**

Proposé par :

Pr. M.M Bettahar.

Etudié par :

R. Saliki.
D. Si-Hassen.

Dirigé par :

Pr. M.M Bettahar.
Mme . O. Cherifi.
Mr. A. Boulahouache.

PROMOTION

Juin 1992.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة الجامعات والبحث العلمي
Ministère aux Universités et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

REFORMAGE A LA VAPEUR DU
METHANE SUR CATALYSEURS
Ni/ Al₂O₃.
EFFET DE LA COMPOSITION
EN NICKEL

Proposé par :

Pr. M.M Bettahar.

Etudié par :

R. Sahki.
D. Si-Hassen.

Dirigé par :

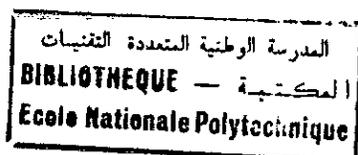
Pr. M.M Bettahar.
Mme . O. Cherifi.
Mr. A. Boulahouache.

PROMOTION

Juin 1992.

E.N.P. 10, Avenue Hacem Badi El-Harrach - Alger

REMERCIEMENTS



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 et guidé dans nos recherches.

Monsieur R. BELABBES, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury ; qu'il nous permette de lui exprimer notre profonde gratitude.

Nous remercions profondément Madame O. CHERIFI, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B., ainsi que Monsieur A. BOULAHOUËCHE, Maître assistant à l'U.S.T.H.B pour nous avoir aidé et dirigé dans l'élaboration de ce travail et pour avoir accepté de participer au jury.

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

Nous sommes reconnaissants à :

Madame CHERCHARI de l'Ecole Nationale Polytechnique pour les mesures Infra-rouge qu'elle a accepté de faire avec beaucoup de patience.

Monsieur AIT- IHADDADENE de l'U.S.T.H.B. pour les mesures B.E.T.

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.

P L A N

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I/ <i>Fabrication du gaz de synthèse à partir du reformage des hydrocarbures</i>	4
I.1/ Reformage à la vapeur d'eau :.....	5
Thermodynamique et cinétique de la réaction	
I.2/ Oxydation partielle.....	9
I.3/ Le traitement autothermique	10
I.4/ Procédé de Steam reforming du méthane utilisé au complexe CEA.Z d'Arzew.....	11
II/ <i>Catalyseur de reformage</i>	13
II.1/ Principe de la catalyse.....	13
II.2/ Les différents types de catalyse.....	14
II.3/ Les catalyseurs.....	14
II.4/ Les catalyseurs du vaporeformage du CH ₄	15
II.4.1/ Méthode de préparation.....	16
II.4.2/ Comparaison des catalyseurs imprégnés et coprécipités.....	16
II.4.3/ Désactivation des catalyseurs de reformage.....	18
II.4.4/ Les promoteurs des catalyseurs de reformage.....	20
II.5/ Mécanisme de la réaction de reformage du CH ₄	21

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES.....24

A/ Caractérisation des catalyseurs.....24

I/ *Absorption atomique*24

II/ *Diffraction des rayons x*.....25

III/ *Spectroscopie Infra-rouge*.....27

IV/ *Aires spécifiques : Méthode BET*.....28

B/ Test catalytique.....31

I/ *Appareillage*.....32

II/ *Etalonnage des chromatographes*.....34

 a/ *Conditions des chromatographes*.....34

 b/ *Calcul des facteurs de réponse KFi*.....35

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

 MODE OPERATOIRE DES TESTS CATALYTIQUES.....37

I/ *Preparation des catalyseurs*37

 1/ *Traitement de l'alumine*.....37

 2/ *Préparation des solutions de nitrate de nickel*....38

 3/ *Imprégnation du support*.....39

 4/ *Calcination*.....40

II/ *Caracterisation des catalyseurs : Résultats*.....40

III/ *Mode opératoire des manipulations*.....48

 III.1/ *Calcul du rapport molaire H₂O/CH₄*.....48

 III.2/ *Prétraitement réducteur*.....50

CHAPITRE IV : MISE EN OEUVRE DES TESTS CATALYTIQUES.....52

 IV.1/ *Réduction des catalyseurs*.....52

 IV.2/ *Testscatalytiques*.....52

IV.3/ Formules de calcul utilisées.....	53
IV.4/ Résultats et interprétation.....	56
IV.4.1/ Etude de la réaction CH_4/H_2O en fonction du temps.	56
IV.4.2/ Influence De la température sur la réaction CH_4/H_2O pour les différents solides catalytiques.....	57
IV.4.3/ Influence de la température sur le pourcentage molaire à la sortie du réacteur et le rapport molaire H_2/CO	65
IV.4.4/ Comparaison des différents catalyseurs en Ti, Si et H_2/CO à $900^\circ C$	72
CONCLUSION.....	74
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXE I.....	77
ANNEXE II.....	83

INTRODUCTION :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la revalorisation du gaz-naturel. Comme beaucoup de pays, l'Algérie possède de gigantesques réserves de gaz, ce qui entraîne une nécessaire valorisation de cette précieuse richesse du sous-sol. Le gaz algérien contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds (C_1 et C_4 essentiellement). Il est principalement utilisé comme source d'énergie qu'elle soit industrielle ou domestique, son pouvoir calorifique étant très élevé. Cependant, il est possible de valoriser chimiquement le gaz naturel d'avantage qu'on ne le fait. L'industrie chimique du gaz naturel consiste essentiellement en sa transformation en "gaz de synthèse". Le terme "gaz de synthèse" peut prêter à une interprétation très vaste. En réalité, il est d'usage de considérer qu'il s'applique à des mélanges gazeux susceptibles de se combiner pour réaliser la synthèse de composés divers tels le méthanol et l'ammoniac via des réactions catalytiques. De nos jours, sa source principale est le gaz naturel, se substituant ainsi presque totalement au charbon.

Dans la fabrication du gaz de synthèse, on aura donc la transformation du carbone ou de C_nH_m en CO , CO_2 et H_2 avec addition d'oxygène qui est apporté soit directement, soit par la vapeur d'eau ou l'air.

* le mélange $CO+CO_2+H_2$ sera à l'origine de la synthèse du méthanol.

* CO seul conduira aux réactions de carbonylation.

* H_2 purifié sera le composé essentiel de toutes les réactions

d'hydrogénation.

* H_2 et N_2 conduiront à la synthèse de l'ammoniac, base essentielle de la chimie des engrais azotés.

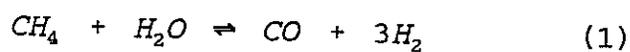
Parmi les diverses voies de production de gaz de synthèse utilisées en industrie, on peut citer par ordre d'importance décroissante:

- vaporeforming du gaz naturel;
- oxydation partielle du fuel lourd;
- reformage du naphta
- oxyvapogazeification du charbon;
- oxydation partielle du gaz naturel.

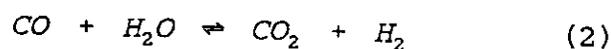
Nous citerons aussi l'obtention de gaz de biomasse par fermentation des déchets végétaux.

Dans le travail qui suit, nous nous sommes particulièrement intéressés à la production de gaz de synthèse à partir du méthane. En effet, la réaction catalytique $CH_4 + H_2O$ pour donner $H_2 + CO + CO_2$ est d'une importance considérable au même titre que le vaporeforming des hydrocarbures lourds (naphta, ...).

La réaction d'oxydation du CH_4 par H_2O est représentée par:



Le monoxyde de carbone formé peut réagir avec H_2O selon l'équation:



Dans l'industrie, les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont à base de nickel. Cependant, ce qui les diffère, est la méthode de préparation utilisée (imprégnation ou coprécipitation), ainsi que le type de support utilisé.

Ce travail est consacré à l'étude de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ en présence de catalyseurs à base de Nickel supportés par l'Alumine.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Le second traite des méthodes expérimentales utilisées. Le troisième chapitre se rapporte à la préparation des catalyseurs et leur caractérisation. Enfin, dans le quatrième chapitre, sont regroupés les tests catalytiques et leurs résultats.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I/ Fabrication du gaz de synthèse à partir du reformage des hydrocarbures :

Le procédé de reformage des hydrocarbures est apparu au début de ce siècle. Les premières unités industrielles de reformage d'hydrocarbures à la vapeur furent réalisées dès 1930 aux Etats-Unis, par la Standard Oil Company of New Jersey. Ce ne fut seulement qu'après la seconde guerre mondiale que furent installés les premiers fours de reformage où seuls les hydrocarbures légers étaient traités et ce à basse pression.

La décennie 1950 vit apparaître le réformage de gaz sous pression. Au cours de la décennie 1960 se développèrent les installations de reformage des hydrocarbures supérieurs, notamment liquides. Ce fut la grande période des unités géantes de production d'ammoniac (1000 Tonnes/Jour) utilisant les naphthas ou les essences légères comme matières premières.

Les années 1970 virent le déclin du reformage du naphtha, remplacé progressivement par le gaz naturel devenant de plus en plus abondant et moins onéreux.

Actuellement, la presque totalité des ateliers d'ammoniac utilisant le reformage et construits dans le monde depuis 1976, sont alimentés en gaz naturel.

La conjoncture actuelle d'un coût plus faible de matière première, d'un coût d'investissement plus faible et d'une plus grande souplesse et facilité d'exploitation a donc conduit au remplacement presque total du naphtha par le gaz naturel dans les unités d'ammoniac. Cependant, le reformage des hydrocarbures

reste la source essentielle d'hydrogène et de gaz de synthèse.

I.1/ Reformage à la vapeur d'eau: Thermodynamique et cinétique de la réaction : [1]

Le reformage 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. C'est en définitive l'oxydation ménagée du méthane par l'eau.

Le tableau (1) qui suit donne les principales réactions observées dans le reformage du gaz naturel.

N°	Equations chimiques	Enthalpie de réaction à 760°C ΔH (KJ/mole)
1	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	+ 190 + 226
2	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	
3	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+ 260
4	$CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons 3CO + H_2 + H_2O$	+ 295
5	$CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$	+ 329

6	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 34.3
7	$CH_4 \rightleftharpoons C_{graphite} + 2H_2$	+ 90
8		- 170
9		- 136
10	$2CO \rightleftharpoons C_{graphite} + CO_2$	- 102
	$H_2 + CO \rightleftharpoons C_{graphite} + H_2O$	
	$2H_2 + CO_2 \rightleftharpoons C_{graphite} + 2H_2O$	
11	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	- 110

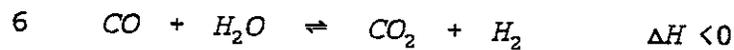
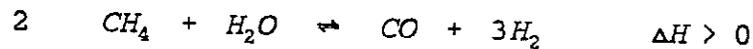
tableau n°1 : [1] Principales réactions intervenant dans le réformage du gaz naturel.

On notera donc tout d'abord, les deux réactions endothermiques 1 et 2 de conversion du méthane par la vapeur u, complétées ensuite par les réactions secondaires endothermiques du méthane sur le dioxyde de carbone 3, 4 et 5. Puis vient la réaction exothermique 6 de conversion de l'oxyde de carbone en hydrogène par la vapeur d'eau.

Des réactions parasites, donc moins favorables en ce qui concerne la production du gaz de synthèse, conduisent à la formation de noir de carbone communément appelé graphite ou coke et ce, par décomposition du méthane et des oxydes d'azote. (Réaction 7, 8, 9, et 10).

A un degré moindre, l'azote contenu dans le gaz naturel réagira avec l'hydrogène selon la réaction exothermique 11.

Globalement, pour définir les conditions de fonctionnement d'un four de réformage, on s'appuiera sur les réactions (2) et (6) qui suffisent pour caractériser notre système:



les constantes d'équilibre de ces réaction sont respectivement:

$$k_2 = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_{\text{H}_2}^3 \cdot X_{\text{CO}}}{X_{\text{CH}_4} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P^2$$

et

$$k_6 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_{\text{CO}_2} \cdot X_{\text{H}_2}}{X_{\text{CO}} \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}}$$

avec P : pression totale.

P_i : pression partielle du constituant.

x_i : fraction molaire du constituant dans le mélange gazeux.

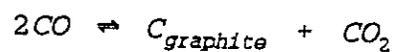
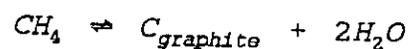
De ces équations, il ressort que l'excès de vapeur d'eau est favorable au réformage du méthane et à la conversion du CO. La réaction (2) étant endothermique, sera favorisée par une élévation de température. Elle sera aussi favorisée par de basses

pressions. La réaction (6) sera par contre favorisée par une baisse de température car étant exothermique. De plus, comme la température est trop élevée, pour que l'équilibre se déplace dans le sens de la production d'hydrogène, on devra dans une opération séparée, convertir l'oxyde de carbone par la vapeur d'eau à basse température.

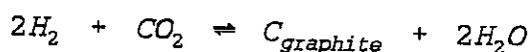
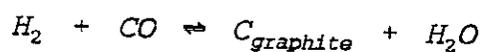
Le tableau (2) qui suit donne la conversion du CH₄ en CO et H₂ à différentes températures. [1]

T(°C)	CH ₄ (%mol)	H ₂ O(%mol)	CO(%mol)	H ₂ (%mol)
427	42.6	42.6	3.7	11.1
527	30.0	30.0	10.0	30.0
627	14.5	14.5	17.5	52.5
727	5.55	5.55	22.2	66.7
827	1.80	1.80	24.1	72.3
927	0.50	0.50	24.5	74.5

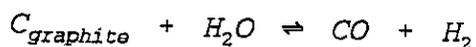
Enfin, on peut ajouter que la quantité théorique de vapeur d'eau introduite lors du vaporéformage est déterminée non seulement par les réactions précédentes (2 et 6), mais aussi par la nécessité d'empêcher la formation de carbone produit par craquage du méthane et du CO suivant les réactions :



La vapeur d'eau joue un rôle favorable aussi pour les réactions:



par la réaction :



qui exprime le potentiel de gazeification par la vapeur d'eau du carbone déposé sur le catalyseur de réformage.

Le rapport H_2O/CH_4 généralement utilisé doit être impérativement supérieur à 1. On le fixe usuellement entre 2 et 4 ce qui représente 2 à 3 fois la stoechiométrie de la réaction. La présence d'eau liquide facilite le frittage du métal et celui du support.

Dans le cas du vaporeformage, le catalyseur utilisé est plus souvent constitué de nickel déposé sur des supports réfractaires. La nature du support varie selon les deux types de réformage: du méthane ou celui des hydrocarbures lourds.

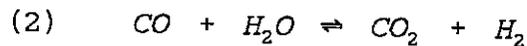
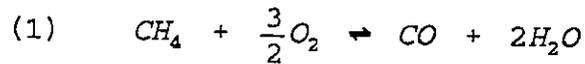
Ces catalyseurs travaillent dans des conditions relativement sévères de température, de pression et de rapport H_2O/CH_4 . Les températures atteignent environ $950^\circ C$ et les pressions sont de l'ordre de 15 à 25 atm.

1.2/ Oxydation partielle du méthane [2] :

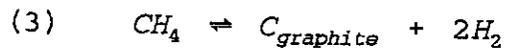
Ce type de procédé permet de traiter les charges les plus diverses allant du méthane au fuel lourd. Dans le cas précis du méthane, on observera les réactions suivantes:

a- Réaction de combustion :

Cette réaction se produit à température élevée. Le CO est l'un des principaux produits de la réaction. on considérera les réactions suivantes :



b- Réaction de décomposition du méthane :



La réaction (1) est exothermique: elle est en outre quasi-complète

La réaction (2) est exothermique: favorisée par une baisse de température.

I.3/ Le traitement autothermique :

Ce procédé combine le réformage à la vapeur et l'oxydation ménagée du CH_4 cités précédemment (I.1 et I.2). L'une (I.2), par combustion à l'air ou à l'oxygène compense l'endothermicité du traitement à la vapeur (I.1). Le principe de ce traitement consiste à mélanger à de la vapeur d'eau les gaz issus du brûleur du four, et à envoyer l'ensemble dans un réacteur à lit fixe sur un catalyseur à base de nickel, à environ 950°C et sous 20 M.Pa absolus.

Cette technique est aussi dénommée : oxydation catalytique

partielle ne s'applique cependant qu'à la transformation du gaz naturel, du gaz de pétrole liquéfié ou des naphthas. Les charges plus lourdes veraient un important dépôt de carbone.

I.4/ Procédé de Steam-reforming du méthane utilisé au complexe CEA-Z d'Arzew : [3]

Ce procédé est décrit comme suit:

Etape 1 :

Le gaz naturel d'alimentation arrivant à $P = 30$ bars et $T = 42^{\circ}\text{C}$ entre dans un séparateur (116-F) où le gaz est séparé de tout liquide entraîné et ce, grâce à un tamis. Le gaz sortant du séparateur est envoyé vers une zone de désulfuration (103-B), via un compresseur (102-J) où se préssion est élevée à 42 bars. A la sortie du préchauffeur, le gaz naturel entre dans un réacteur de désulfuration (102-D) où H_2S est absorbé lors du passage du gaz à travers un lit catalytique composé de cobalt-molybdène. Il est important de noter que la teneur résiduelle maximale admissible pour une charge alimentant un four de réformage est de l'ordre de 0.1ppm en soufre.

Les composés du soufre présents dans les gaz sont généralement:

- du sulfure d'hydrogène H_2S ;
- des mercaptans légers R-SH , tels que le methylmercaptan, l'ethylmercaptan;
- du sulfure de carbone COS , notamment lorsque le gaz contient des oxydes de carbone.

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

réaction :

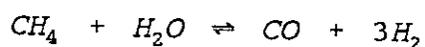


L'une des première étapes de la désulfuration sera donc la transformation de tous les composés du soufre en H_2S par hydrogénation catalytique.

Le gaz ainsi désulfuré est porté à $T= 339^\circ C$, puis mélangé à de la vapeur d'eau surchauffée ($T= 314^\circ C$) avant d'être envoyé vers le réacteur de reforming du CH_4 .

Le gaz naturel passe d'abord par une section de convection du reforming primaire (101-B), à ce stade la température du mélange passe de $T= 339^\circ C$ à $524^\circ C$ grâce au contact des gaz chauds sortant du fourneau de reforming.

Le mélange s'écoule ensuite à travers les tubes remplis de catalyseur NiO à support réfractaire. Sa température passe ensuite de $524^\circ C$ à $T= 822^\circ C$, température à laquelle la réaction de vaporeforming du CH_4 a lieu sous une pression de 31 bars:



Le gaz sortant du reforming primaire (constitué de 68% de H_2 et 9.5% de CH_4) est envoyé vers le reforming secondaire (101-D) qui est également alimenté par un mélange air-vapeur d'eau à $454^\circ C$. Le catalyseur de reforming composé de NiO est supporté par de l'alumine Al_2O_3 .

Le reforming secondaire réduit la teneur en CH_4 de 9.5 à 0.33% sous une pression de $P= 31$ bars et à une température de sortie

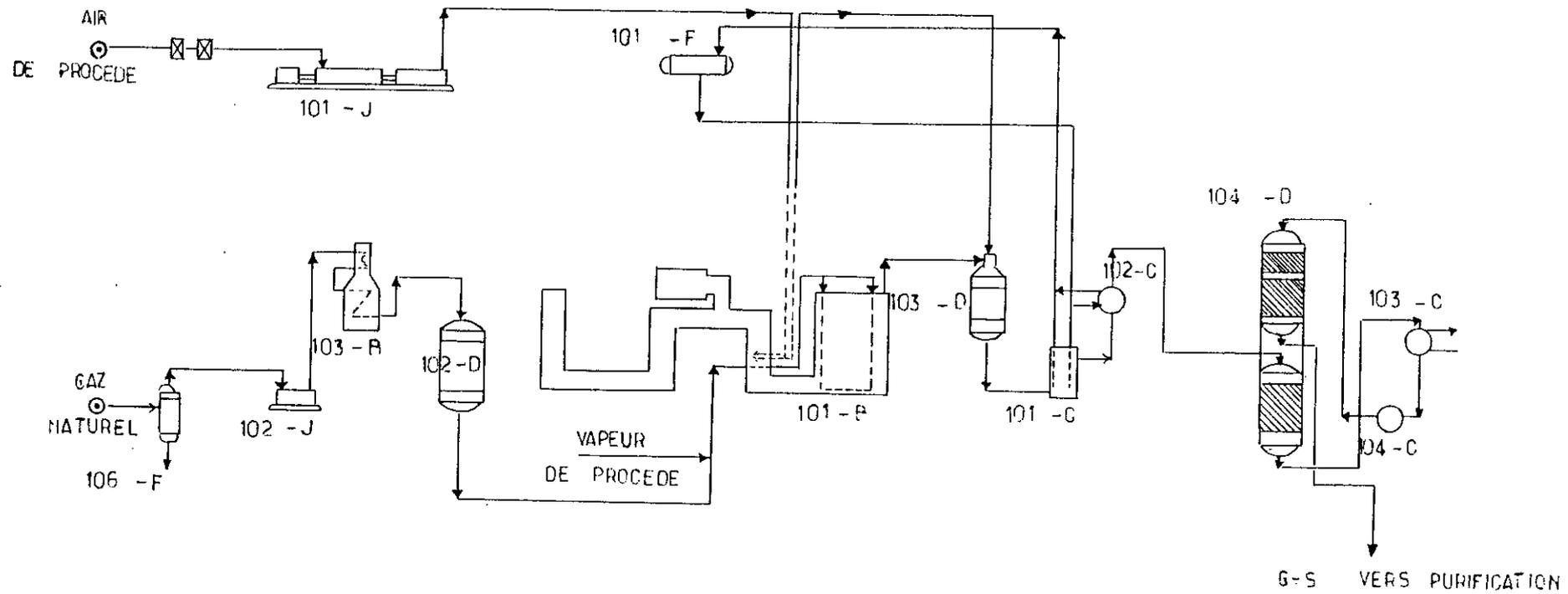


FIGURE 1 : PROCEDE DU COMPLEXE C-E-A/Z

de 994°C. Le gaz sortant passe par la chaudière de récupération (101-C) où il est refroidi.

Etape 2 : Augmentation de la teneur en hydrogène.

Le gaz ainsi traité et la vapeur d'eau à 371°C, pénètrent un convertisseur de Shift à haute température (HTS: High Temperature Shift) et passent par un catalyseur composé de FeO/Cr₂O₃ où l'oxyde de carbone CO réagit avec la vapeur pour former des quantités équivalentes de H₂ et CO₂ selon la réaction exothermique :



La température passe alors de 371°C à T= 430°C.

Dans le HTS, le pourcentage de CO est réduit de 12.96 à 3.11% molaire. En sortant du HTS, le gaz passe par la chaudière de récupération (103-C) puis entre dans le convertisseur de Shift à basse température LTS (Low Temperature Shift) où le CO passe de 3.11% à 0.5% molaire.

Le procédé de reforming du méthane utilisé au complexe C.E.A/Arzew est représenté sur le schéma (1).

II/ Catalyseur de reforming :

II.1/ Principe de la catalyse : [4]

La catalyse est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques. Les productions industrielles les plus récentes sont dans 90% des cas, des procédés catalytiques. La catalyse n'est pas seulement le moyen d'accroître le rendement, mais est aussi un procédé permettant d'améliorer la qualité des produits obtenus et ceci suite à

l'action sélective de nombreux catalyseurs, action qui accélère la réaction de base et freine les réactions indésirables.

L'intérêt économique de la catalyse et des catalyseurs se manifeste aussi dans le fait qu'un tel procédé est conduit à des températures généralement plus basses, exigeant moins d'énergie. Enfin, la catalyse est l'augmentation de la vitesse des réactions chimiques ou leur initiation par l'agent catalytique qui intervient dans la réaction par une interaction chimique intermédiaire avec les réactifs, mais qui retrouve sa composition chimique initiale une fois l'acte catalytique terminé.

II.2/ Les différents types de catalyse :

* La catalyse homogène :

On parle de catalyse homogène lorsque le catalyseur et les réactifs appartiennent à une même phase.

* La catalyse hétérogène :

Dans ce cas le catalyseur et les réactifs appartiennent à des phases différentes.

* On distingue aussi un autre type de catalyse intermédiaire entre l'homogène et l'hétérogène: lorsque le catalyseur est à l'état colloïdal, on parle de catalyse microhétérogène.

II.3/ Les catalyseurs :

On appelle catalyseur toute substance chimique qui accélère la vitesse d'une réaction chimique sans paraître participer à cette réaction. Le catalyseur reste identique à lui même avant, pendant et après la transformation.

Le principe de l'effet accélérateur des catalyseurs consiste à baisser l'énergie d'activation "E" de la réaction chimique par

suite d'une modification du chemin réactionnel ou du fait que le catalyseur amorce un mécanisme réactionnel en chaîne.

Le catalyseur qui intervient dans certaines étapes intermédiaires de la réaction peut faire varier le nombre et la nature des actes élémentaires constituant le processus chimique.

L'effet accélérateur des catalyseurs diffère de celui des autres facteurs comme la température, la pression, la concentration des réactifs etc...

Les catalyseurs ne déplacent pas l'équilibre du système, car la vitesse des réactions directe et inverse augmente dans une même mesure; mais comme les deux réactions s'accélèrent, l'équilibre s'installe beaucoup plus rapidement.

II.4/ Catalyseurs du vaporeforming du CH_4 :

Les catalyseurs de réformage de méthane ou de gaz naturel sont constitués d'oxyde de nickel NiO déposé sur des supports réfractaires, qui sont soit un mélange d'aluminate et de silicate de calcium, soit des aluminates de calcium, soit des oxydes de magnésium ou d'aluminium (alumine) [1].

Actuellement, les catalyseurs bifonctionnels métal-acide sont les plus utilisés dans la production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel. Ces catalyseurs sont à base de nickel déposé sur l'alumine qui est un support réfractaire. La fonction acide est représentée par l'alumine qui joue un rôle déterminant lors de la réaction de réformage. En effet, l'alumine confère au catalyseur une bonne surface spécifique, permettant ainsi une bonne dispersion des atomes métalliques, ce qui améliore considérablement l'activité du catalyseur.

La recherche de catalyseurs supportés très bien dispersés, présente un intérêt économique certain. Cependant, l'amélioration de ces catalyseurs nécessite la connaissance et la maîtrise des diverses étapes de leur préparation ainsi que leur mode d'action catalytique.

II.4.1/ Méthode de préparation :

Il est bien établi que les propriétés spécifiques d'un catalyseur et notamment sa stabilité sont fortement déterminées par sa méthode de préparation. Pour les catalyseurs de vaporeforming du méthane deux méthodes sont utilisées : la coprécipitation et l'imprégnation [17].

La première consiste à coprécipiter les nitrates de nickel et d'aluminium, puis à calciner le précipitat avec pour résultat la formation d'oxyde de nickel finement dispersé dans la matrice Al_2O_3 . La deuxième consiste à imprégner l'alumine (préalablement traitée à très hautes températures pour obtenir un support de type céramique) par une solution de nitrate de nickel puis à calciner le précipitat avec pour résultat la formation d'oxyde de nickel finement dispersé à la surface de l'alumine et non dans la matrice de cette dernière. La phase active du catalyseur en service est le nickel métallique, c'est pour cela que, dans les deux cas de figure, les solides calcinés ainsi obtenus sont prêtaités sous hydrogène pour réduire l'oxyde de nickel en Ni élémentaire.

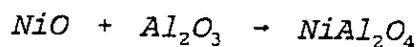
II.4.2/ Comparaison des catalyseurs imprégnés et coprécipités : [17]

* Les catalyseurs coprécipités présentent une résistance mécanique en réacteur industriel faible: leur résistance vient des liaisons hydriques, comme dans le ciment. Ces liaisons sont facilement 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 céramique 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 Ni s'effectue en surface et dans la matrice aluminique. Il s'ensuit 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 Ni 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 subi un autre type de désactivation qui provient de l'interaction entre l'oxyde de nickel et l' α -alumine conduisant à la formation d'une spinelle selon la réaction suivante [12] :



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 n'est pas complète [10,13]. Pour le catalyseur imprégné les phénomènes n'ont pas lieu, car il n'y a pas d'interaction entre NiO et Al_2O_3 à cause

de la structure céramique du support.

* Le catalyseur imprégné, donne une meilleure dispersion de la phase active que le catalyseur coprécipité [20]. 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 vaporeforming du méthane, à condition que le support soit d'une haute stabilité thermique et mécanique. Le support n'est pas nécessairement inerte, mais joue un rôle important sur les propriétés spécifiques du catalyseur [13], ainsi que sa durée de vie. C'est pour cela qu'on a recourt aux supports réfractaires qui assurent une grande surface spécifique ainsi qu'une bonne résistance thermique. L' α -alumine est le plus utilisé.

II.4.3/ Désactivation des catalyseurs de reformage :

Dans de nombreux cas, l'activité d'une charge catalytique diminue avec le temps. Cette désactivation est une conséquence de la diminution de la surface active qui peut être causée, entre autre, par cokage, ce qui engendre la perte d'activité, soit par restructuration de la surface active par frittage ce qui entraîne la diminution de la surface métallique accessible aux réactifs.[6]

La toxicité d'une impureté, pour une réaction donnée, dépendra de la compétition d'absorption avec le réactif, donc de l'enthalpie libre de chimisorption de cette impureté et en conséquence des conditions expérimentales telles que la température et la pression de réaction.

A l'état absorbé la molécule de poison va désactiver la surface

sur laquelle elle s'adsorbe; la toxicité dépendra donc du nombre d'atomes de métal bloqués géométriquement. D'un autre côté la liaison formée par chimisorption entre le poison et le métal peut modifier les propriétés de l'atome métallique responsable de l'adsorption et en particulier les liaisons avec les atomes métalliques voisins. Si cette interaction est faible, la structure du métal restera inchangée mais une perturbation localisée dans le proche voisinage du site d'adsorption pourra modifier les propriétés catalytiques de cette surface. Par contre si l'interaction entre le métal et l'adsorbat est forte, elle peut aller jusqu'à altérer la liaison métal-métal, la mobilisation des atomes de surface peut s'en trouver accrue et de nouvelles structures superficielles peuvent prendre naissance.

* Les poisons catalytiques : [1]

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



Un atome de soufre pour 1000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner le catalyseur, ce qui se traduit par un changement dans le profil des températures dans le sens croissant, particulièrement dans la partie du lit catalytique au contact du mélange gazeux entrant, qui est la plus exposée à l'empoisonnement. Une autre conséquence directe sera l'augmentation sensible de la teneur en méthane non converti. Il existe aussi d'autres éléments considérés comme poisons catalytiques:

* Les uns, volatils, créent un empoisonnement temporaire : ce sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau. Ce type de poison peut, après un certain temps de fonctionnement, être desorbé et migrer dans l'installation où il sera alors très nuisible.

* 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 provenant d'additifs des hydrocarbures.

* Enfin un poison temporaire mais fréquent est le dépôt de carbone lors de la réaction de réformage qui obstrue la surface active du catalyseur . Pour restaurer l'activité du catalyseur, il faut brûler le carbone par un traitement à la vapeur d'eau. Des études ayant trait au dépôt de carbone sur les catalyseurs de réformage ont montré que le rapport H_2O/CH_4 influait beaucoup sur ce problème.

II.4.4/ Les promoteurs des catalyseurs de reformage :

L'influence d'additifs sur la texture et les propriétés catalytiques de réformage du méthane a fait l'objet de plusieurs études.

De nombreux adjuvants ont été utilisés pour améliorer la structure du support du catalyseur, tels que les oxydes de titane, d'uranium ou de zirconium.[1]

J.Baricki [9] a étudié les effets du cuivre, du fer et de l'alumine sur les propriétés du catalyseur à base de nickel. Il a constaté que le catalyseur promu par l'alumine a donné une activité nettement plus grande que le nickel seul. En effet, l'introduction de Al_2O_3 augmente la surface spécifique du

catalyseur donnant ainsi une bonne dispersion des atomes métalliques. Par contre, l'introduction du cuivre et du fer ne produit pas de changement sur la surface active du catalyseur. L'effet promoteur du cuivre se manifeste au niveau de l'activité catalytique du catalyseur. En effet l'addition du cuivre augmente considérablement l'activité du nickel dans la réaction de réformage du méthane. Quant au fer, il n'influe pas négativement sur la structure et les propriétés catalytiques du nickel .

Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire [7], ont montré que la formation du coke était très faible lorsque la catalyseur à base de nickel supporté par l'alumine est promu par des alcalins tels que le potassium (sous forme de K_2O) lors de la réaction de réformage du méthane. Ces mêmes travaux ont montré que ce type de catalyseur promu par le cerium présente une activité meilleure que celle de Ni/Al_2O_3 .

II.5/ Mécanisme de la réaction de reformage du méthane :

La cinétique de la réaction de reformage du méthane en présence de Ni/Al_2O_3 a fait l'objet de plusieurs études, et la majorité d'entre elles propose l'étape correspondant à l'adsorption du CH_4 comme étant celle déterminant la vitesse de réaction.

AKERS et CAMP [10] ont trouvé que la cinétique de la réaction $CH_4 + H_2O$ sur un catalyseur $Ni/Kieselguhr$ est du premier ordre par rapport à la pression partielle du méthane (P_{CH_4}) alors qu'elle est indépendante des pressions partielles de l'eau et des produits.

Bodrov [10] a montré que la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ est du premier ordre par rapport à P_{CH_4} , en travaillant sur 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 H_2O , CO et H_2 a été observée sauf qu'elle était plus importante dans le cas de la feuille de nickel.

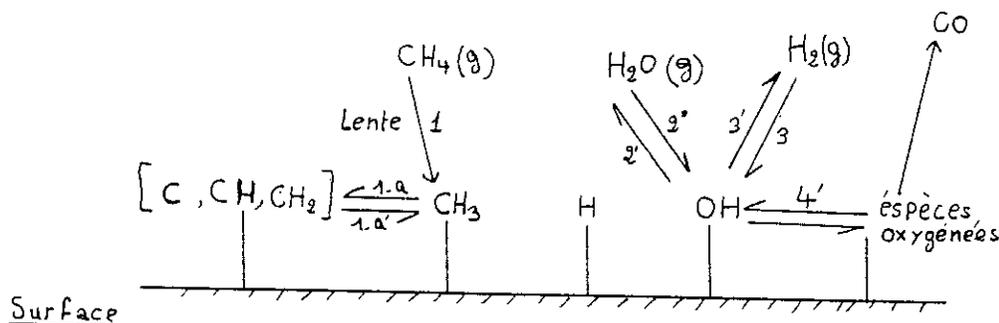
Ces résultats, bien que limités, montrent que la structure du catalyseur joue un rôle très important dans la cinétique de la réaction de réformage du méthane.

ROSS et STEEL [10] ont montré que la vitesse de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ s'écrit :

$$v = -\frac{dP_{\text{CH}_4}}{dt} = K \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.5}$$

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

La dépendance de la vitesse avec $P_{\text{H}_2\text{O}}^{-0.5}$ indique que l'eau est en compétition avec CH_4 au niveau des sites actifs. La vitesse de la réaction $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ étant du premier ordre par rapport à P_{CH_4} , ces deux auteurs considèrent l'étape correspondant à l'adsorption dissociative du CH_4 comme l'étape limitant la vitesse de réaction et proposent la mécanisme suivant :



L'adsorption de H_2O est en compétition avec celle de CH_4 . CH_3 , une fois formé, peut donner les espèces: CH_2 , 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 CO_2 .

CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES.

A/ Caractérisation des catalyseurs :

La caractérisation des précurseurs catalytique passep a l'utilisation de plusieurs techniques d'analyse et ce ,afin de nous renseigner sur leur composition physico-chimique, leur texture et enfin leur structure.

Pour celà, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

- a: Absorption atomique.
- b: La diffraction des rayons-X.
- c: La spectroscopie Infra-rouge.
- d: Méthode B.E.T (Détermination des aires spécifiques).

I/ Absorption atomique :

On désigne sous le nom d'absorptiométrie (ou spectrophotométrie d'absorption atomique) une méthode basée sur le principe suivant : Un faisceau de lumière de longueur d'onde donnée traverse la solution du composé à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée, on en déduit la concentration de la substance absorbante. Le composé à analyser est préalablement pulvérisé et atomisé par une flamme, avant d'être traversé par un faisceau de lumière.

Un monochromateur permet de sélectionner la longueur d'onde de la radiation caractéristique absorbée pour chaque élément contenu dans l'échantillon.

De ce fait, l'intensité de la lumière absorbée par la vapeur contenant les atomes libres de l'élément à analyser sera détectée grâce à une cellule photoélectrique avant d'être amplifiée puis enregistrée.

La loi de BEER-LAMBERT permet alors de déterminer la

concentration de l'élément recherché et ce, par la mesure de l'absorbance. En effet, on a :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C = \log \frac{I_0}{I}$$

où A : absorbance.

 : coefficient d'extinction molaire.

C : concentration de l'élément à analyser.

L : épaisseur de la cellule de mesure.

I_0 : intensité du faisceau lumineux incident.

I : intensité du faisceau lumineux recueilli.

II/ Diffraction des rayons-X :

Les rayons-X constituent de nos jours un moyen admirable d'analyse de la structure matérielle des composés chimiques. Dans notre cas, leurs applications pratique dans la caractérisation des catalyseurs consistera en la détermination de la nature et la structure des composés chimiques catalytiques.

Ceci sera pour nous d'une grande importance car très souvent, les éléments actifs n'agissent pas en tant que tels, mais sous forme de composés définis, amorphes ou cristallisés, qu'il importe de caractériser.

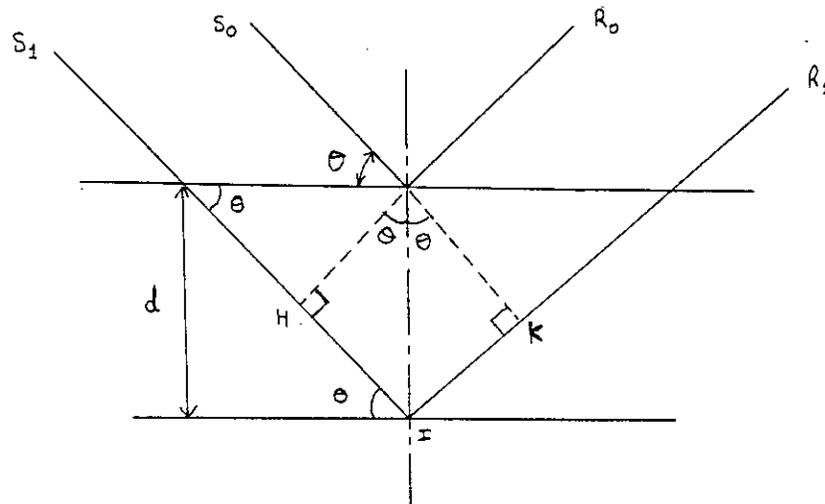
Ainsi, la diffraction des rayons-X constitue la méthode de choix pour identifier des structures connues ou parfois pour déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

Le phénomène de diffraction des rayons-X est basé sur la loi de BRAGG. Si nous représentons par P1 et P0 deux plans réticulaires distants de d , la différence de marche $\delta = HI+IK$ entre les

rayons SI et IR d'une onde de longueur d'onde donnée sera :

$$HI + IK = 2d \sin \theta$$

où θ est l'angle d'incidence du rayon SI.



Le maximum d'intensité est atteint pour les ondes réfléchies en phases, c'est à dire pour :

$$\delta = k \cdot \lambda \quad ; \text{ donc}$$

$$2d \sin \theta = k\lambda \quad \text{avec } k \in \mathbb{Z}$$

L'appareillage utilisé pour l'analyse aux rayons-X est le diffractomètre à compteur dont le principe de fonctionnement est basé sur la loi de BRAGG. Cet appareil détecte les rayons-X diffractés par une méthode électrique consistant en la transformation de l'énergie émise par les photons en courant électrique, lequel est amplifié puis enregistré sous forme de diffractogramme.

La composition des ondes diffusées va conduire à des figures de diffraction (Diffractogramme) qui nous permettront d'identifier le cristal catalytique.

III/ Spectroscopie Infra-rouge :

En raison de la facilité de sa mise en oeuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit, la spectroscopie Infra-rouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. Elle peut avoir pour but :

- de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique.

- de vérifier la pureté d'un produit catalytique connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger. Il est à noter que seule la zone s'étendant entre 4000 à 625 cm^{-1} (nombres d'ondes) est habituellement explorée. Dans notre cas nous avons balayé la zone allant de 4000 à 180 cm^{-1} .

Le repérage et l'identification des bandes ont été effectués à partir des fiches A.S.T.M (Américan Stanards for Testing Materials).

Nos catalyseurs étant sous forme de poudre solide, une préparation ultérieure s'avère nécessaire. Pour notre analyse nous avons opté pour le pastillage dans du KBr.

Nous noterons que le bromure de potassium KBr n'absorbe pas dans le domaine I-R.

Un appareil à double faisceau composé d'un compartiment à échantillon, d'un système optique (dont le monochromateur), d'un système de mesure et d'un enregistreur a été utilisé.

Le rayonnement émis par la source, est fractionné en deux faisceaux, l'un traversant l'échantillon, l'autre constituant la référence. Le détecteur compare en permanence leurs intensités lumineuses.

Le système de mesure et d'enregistrement est un thermocouple. En

effet la radiation incidente élève la température de la soudure chaude, ce qui entraîne une augmentation de la différence de potentiel aux bornes. Le signal électrique recueilli est alors amplifié par un système électronique puis enregistré.

IV/ Détermination des aires spécifiques : Méthode B.E.T

1°/ Méthode:

Pour déterminer la surface spécifique des catalyseurs, nous nous sommes basés sur la méthode B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller). Cette technique repose sur l'adsorption physique d'un gaz adsorbat à une température proche de son point d'ébullition et sous une pression variant de zéro à sa pression de saturation. Le gaz est ensuite desorbé en faisant décroître la pression jusqu'à zéro. Le tracé de la courbe volume absorbé en fonction de la pression permet alors de calculer la surface spécifique de nos catalyseurs.

2°/ Calcul:

La théorie "B.E.T" conduit à une équation donnant le volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P telle que :

$$\frac{P}{V_{adm} \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

- où :
- V_m est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une mono-couche ou couche monomoléculaire (exprimé en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ à T.P.N).
 - C est une constante caractéristique du couple adsorbat-adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbat.

- V_{adm} est le volume adsorbé à une pression d'équilibre P (exprimé en cm^3g^{-1} à T.P.N).
- P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à une température donnée.

Le rapport P/P_0 est dit pression d'adsorption relative.

Le tracé de $\frac{P}{V_{adm}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ est une droite de pente $\frac{c-1}{V_s \cdot c}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot c}$.

Lesquelles conduisent à la détermination de V_m et C . La valeur de V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié telle que :

$$S(m^2/g) = \frac{\sigma \cdot N \cdot V_m}{m \cdot V_M}$$

$$S(m^2g^{-1}) = \frac{\sigma \cdot N \cdot V_m}{m \cdot V_M}$$

Cette surface est ramenée à une unité massique du catalyseur (g).

Où : σ est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée (exprimée en Å^2).

N est la nombre d'AVOGADRO ($6.02 \cdot 10^{23}$)

V_m est le volume molaire (= 22400 cm^3) à T.P.N.

m : masse de l'échantillon catalytique pris (exprimée en g).

Généralement, on opère avec comme adsorbant l'azote N_2 à sa température normale d'ébullition soit 77 K et $\sigma_{N_2} = 16.2 \text{ Å}^2$

* Le domaine de validité de la transformation linéaire "B.E.T" est limité aux valeurs de P/P_0 allant de 0.05 à 0.35 et une définition acceptable de celle-ci nécessite au moins trois points.

Nous pouvons dire en définitive, que la méthode B.E.T est grandement utilisée pour la détermination de l'aire spécifique selon le principe précité et ce, en supposant que le processus d'adsorption monocouche-multicouche a lieu à l'intérieur des pores de la même façon que sur une surface plane uniforme; cependant ceci n'est pas toujours vrai notamment lorsqu'on a affaire à des surfaces à micropores (diamètre inférieur à 20 \AA^2) où il se produit un phénomène de condensation capillaire.

3°/ Appareillage pour la détermination des aires B.E.T :

L'appareil utilisé se compose d'un système de pompage turbomoléculaire permettant d'établir un vide primaire puis secondaire à une pression inférieure à 10^{-7} torr en régime dynamique.

Chaque composant qui entre dans la constitution de l'appareil, à une fonction spécifique :

- un système de distribution par tuyauterie permet l'interconnexion des échantillons et comporte un générateur de vide, un système de mesure de pression.
- un système d'évacuation des gaz
- un système de chauffage aide à la préparation de l'échantillon.
- des contrôleurs de température mesurent à la fois la température du dégazage de l'échantillon et celle du réfrigérant (azote liquide).

B/ TEST CATALYTIQUE :

Afin de déterminer les performances des catalyseurs préparés, nous avons utilisé pour la réaction de vaporeforming du méthane un test catalytique (catatest). Ce dispositif est composé, comme l'indique la figure n°2, d'un four électrique (F) de forme cylindrique à l'intérieur duquel est disposé verticalement un réacteur en quartz (R). Ce réacteur supporte des températures pouvant aller jusqu'à 1200°C .Il est de plus muni d'un disque fritté sur lequel est déposé le catalyseur sous forme de lit. Un régulateur de température relié au four affiche les températures opératoires lues au moyen d'un millivoltmètre relié à un thermocouple chromel-alumel. L'une des branches du thermocouple est insérée à l'intérieur du four tandis que l'autre, jouant le rôle de référence est plongée dans de la glace (à 0°C). (Schéma du four fig n°3).

Un saturateur est immergé dans un bain thermostaté permettant d'envoyer la vapeur d'eau dans le réacteur par entraînement au méthane, avec un rapport H_2O/CH_4 défini. (Schéma du saturateur fig n°4).

Un piège à froid (fig n°5) assure la condensation et la récupération de l'eau n'ayant pas réagi.

Deux chromatographes en phase gazeuse CPG sont placés en série pour l'analyse des produits de la réaction et mélange réactionnel. Pour éviter toute condensation des réactifs et des produits, les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants. Un système de vanne à 4 voies, permettant l'introduction de l'hydrogène de réduction ou le mélange réactionnel est relié à

une vanne à 6 voies qui sélectionne le parcours du mélange réactionnel en l'envoyant soit vers le réacteur puis les CPG soit directement vers les CPG.

Un débitmètre à bulles de savon est utilisé pour la mesure des débit du mélange réactionnel, de l'hydrogène réducteur et des gaz vecteurs des CPG.

L'alimentation du réacteur en méthane et les CPG en H₂ et N₂ est assurée par des bouteilles de gaz comprimé, en passant par des manomètres détendeurs ainsi que des vannes à aiguille.

I/ Appareillage :

1° Four :

Le four utilisé est de type HERMANNMORITZ dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes:

- Longueur : 41.0 cm.
- Diamètre intérieur : 5.5 cm.
- Diamètre extérieur : 23.0 cm.

Le régulateur de température relié au four, est conçu pour atteindre des température de l'ordre de 1200°C.

2° Réacteur :

Le réacteur est un tube en quartz muni d'un disque fritté placé au centre du réacteur, sur lequel est déposé le catalyseur. Ses caractéristiques géométriques sont les suivantes:

- Longueur : 7.0 cm.
- Diamètre : 1.71 cm.
- Volume : 16.13 cm³.

3° Saturateur d'eau :

Le saturateur d'eau est de forme cylindrique baigne dans un thermostat. Ses caractéristiques géométriques sont les suivantes:

- longueur : 8.0 cm.
- Diamètre : 2.5 cm.
- volume : 29.6 cm³.

4° Piège à froid :

Le piège est un cylindre en verre plongé dans un vase Dewar contenant de la glace, servant à condenser l'eau à la sortie du réacteur.

5° Débit-mètre à bulle de savon :

Tube en verre gradué dans lequel le débit est mesuré en fonction du temps de passage d'un volume déterminé de gaz.

6° Chromatographes à détecteurs catharométriques :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation des composés gazeux, permettant ainsi l'analyse de mélanges dont les constituants diffèrent par leur nature et leur volatilité.

Dans notre cas, la production de gaz de synthèse CO, CO₂, H₂ à partir du vaporéformage du méthane nous a conduit à utiliser deux chromatographes couplés en série. En effet, les travaux précédents (Thèse Konate 1991) ont montré dans le cas où un seul chromatographe est utilisé et pour un gaz vecteur helium, il était très difficile de détecter le gaz hydrogène produit et ce, en raison des conductibilités thermiques voisines de H₂ et He. Nous avons donc opté pour deux chromatographes, le premier utilisant comme gaz vecteur H₂ pour la détection de CO, CO₂, CH₄ restant, le deuxième utilisant comme gaz vecteur N₂, pour la

détection de H₂ produit.

Les CPG sur lesquels ont été effectuées les analyses sont de type HEWLETT PACKARD modèle 5730 A à détecteur catharométrique (ou détecteur à conductibilité thermique). Le catharomètre mesure la différence de conductibilité thermique du gaz vecteur pur et du gaz vecteur contenant le gaz à analyser. Les résultats sont donnés sur intégrateur.

II/ Etalonnage des chromatographes :

a/ Conditions des chromatographes :

1°/ Chromatographe n°1 :

- Colonne en acier inoxydable : longueur L = 2.0 m.
diamètre d = 1/8 pouce.
- Carbosieve B granulométrie : 100 - 120 mesh.
- Température de la colonne (Four) : T = 96°C.
- Température du détecteur : T = 150°C.
- Température de l'injecteur : T = 150°C.
- Intensité du courant détecteur : I = 250 mA.
- Débit du gaz vecteur H₂ : $q_{H_2} = 1.2$ l/h.

2°/ Chromatographe n°2 :

- Colonne en acier inoxydable : longueur L = 2.0 m.
diamètre d = 1/8 pouce.
- Carbosieve B granulométrie : 100 - 120 mesh.
- Température de la colonne (Four) : T = 60°C.
- Température du détecteur : T = 150°C.
- Température de l'injecteur : T = 150°C.
- Intensité du courant détecteur : I = 85 mA.
- Débit du gaz vecteur N₂ : $q_{H_2} = 1.00$ l/h.

b/ Calcul des facteurs de réponse K_{Fi} :

Le facteur de réponse d'un composé "i" est la réponse du chromatographe vis-à-vis de ce composé.

Il est calculé de la manière suivante :

$$K_{Fi} = \frac{x_i}{S_i} \cdot 10^6$$

où : x_i pourcentage (%) du composé "i" dans le mélange étalon.

S_i surface du pic du composé "i" donné par l'intégrateur.

Dans notre manipulation, nous disposons des bouteilles étalons suivantes :

Bouteille Etalon	Composition
CH ₄ /Ar	CH ₄ : 10% , Ar: 90%
CO/CO ₂ /H ₂	CO:15.40% , CO ₂ :5.24% , H ₂ :79.36%

Les résultats d'étalonnage ont été resumés dans les tableaux n°1 et 2.

Tableau n°1 : Etalonnage du mélange CO/CO₂/H₂ : 15.40%/ 79.36%

	n°de surface	1	2	3	Moyenne
Chromato- graphe 1	CO	65636	67239	67996	66957
	CO ₂	25432	25707	26684	25941
Chromato- graphe 2	H ₂	85601	87102	87493	86732

Tableau n°2 : Etalonnage du mélange CH₄/Ar : 10%/90%.

n° de surface		1	2	3	Moyenne
Corps					
Chromato- graphe 1	CH ₄	33997	34235	34158	34130
	Ar	372546	870986	372171	371901

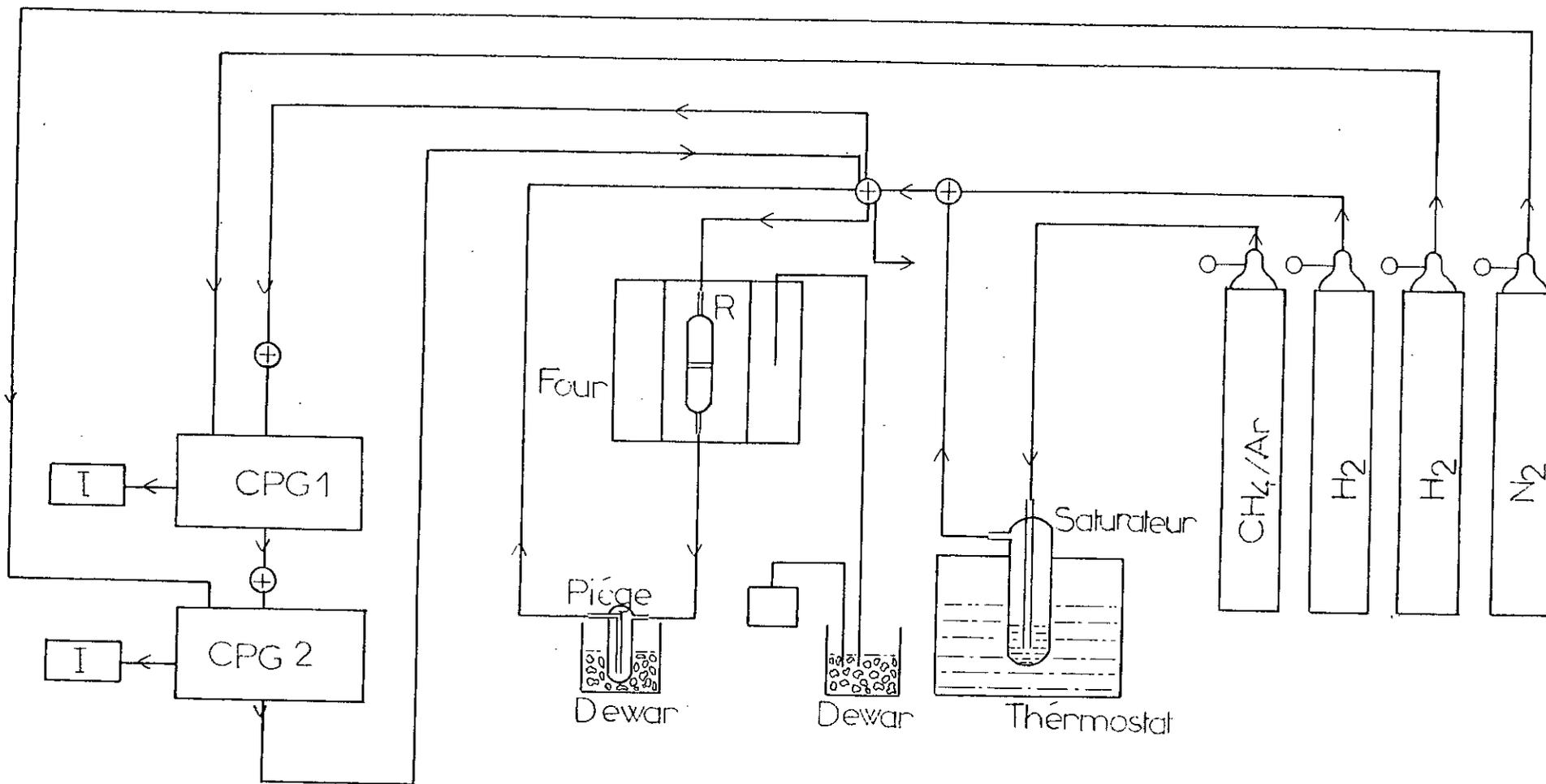
Les résultats des calculs des facteurs de réponse K_{Fi} de tous les composés, sont récapitulés dans le tableau n°3.

Tableau n°3 : Facteur de réponse des différents composés :

Constituants	x _i (%)	S _i	K _{Fi}
CO	15.40	66957	2.30
CO ₂	5.24	25941	2.02
H ₂	79.36	86732	9.15
CH ₄	10.00	34130	2.93
Ar	90.00	371901	2.42

Exemple de calcul :

$$KF_{H_2} = \frac{x_{H_2}}{S_{H_2}} \cdot 10^6 = \frac{0,7936}{86732} \cdot 10^6 = 9,15$$



I : Intégrateur
 CPG : Chromatographe
 R : Réacteur

Figure 2 SCHEMA DU TEST CATALYTIQUE

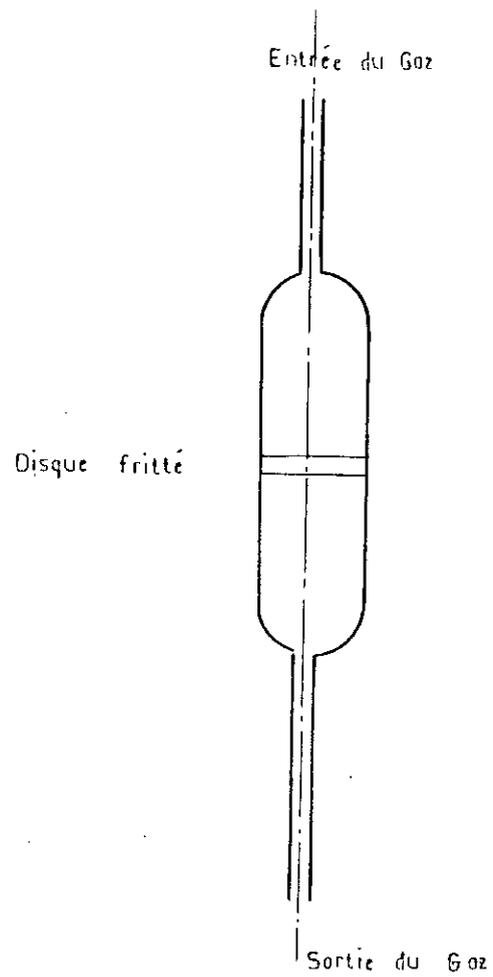


Figure 3 SCHEMA DU REACTEUR

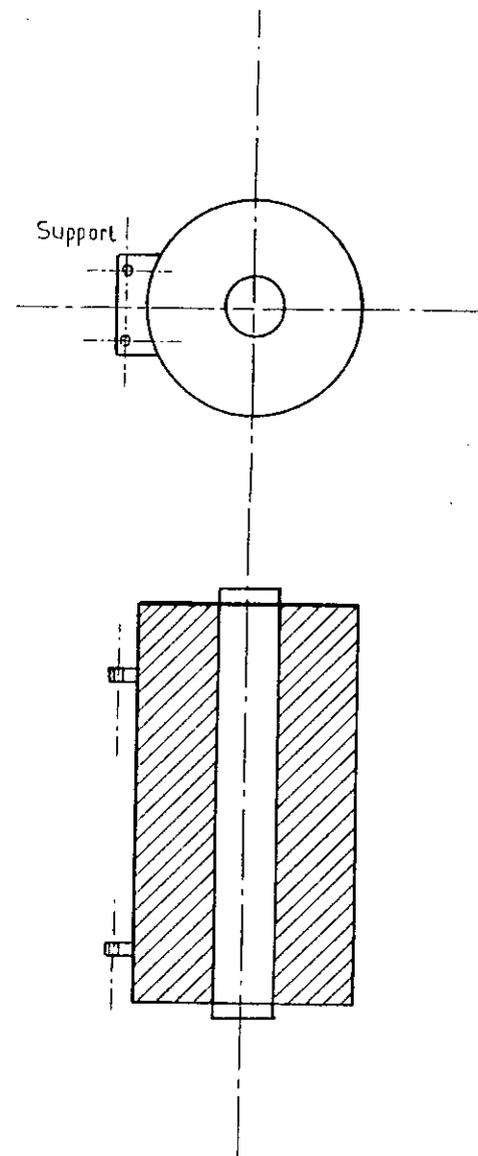


Figure 4 SCHEMA DU FOUR

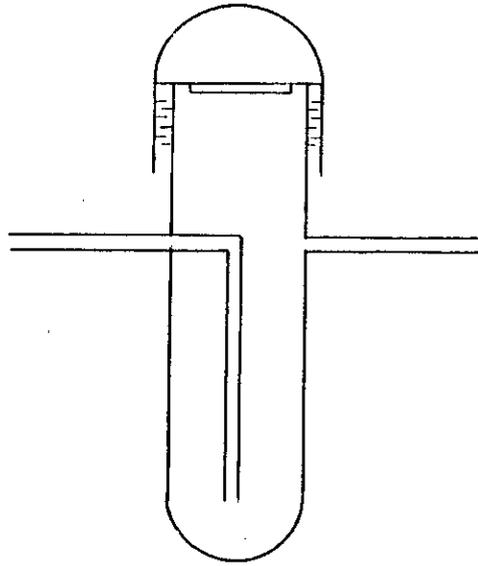


Figure 5 PIEGE A. FROID

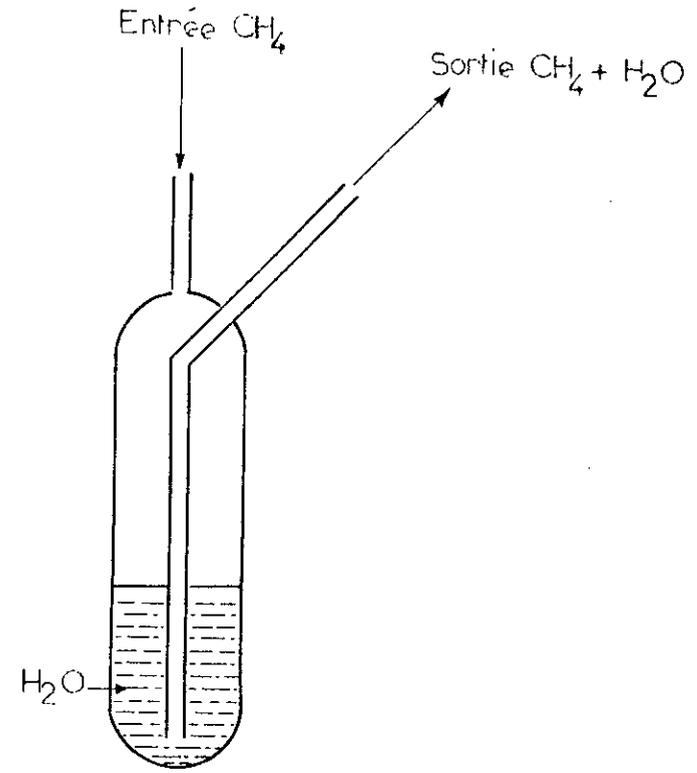


Figure 6 SATURATEUR D'EAU

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

MODE OPERATOIRE DES TESTS CATALITYQUES

I/ Préparation des catalyseurs :

Nous avons réalisé la synthèse d'une série de catalyseurs à base de nickel supporté par de α -alumine ($\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nommés respectivement: catalyseur n°1,....., catalyseur n°7.

Chacun de ces catalyseurs est préparé de façon à avoir des concentrations en agent actif Ni, variant dans le sens croissant. (% Ni catalyseur n°1 < % Ni catalyseur n°2 <).

La méthode de synthèse utilisée est la méthode d'imprégnation, dont les différentes phases ou étapes se résument ainsi :

- Traitement thermique du support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Tamisage.
- Préparation des solutions contenant l'agent actif Ni.
- Imprégnation du support par la solution de sels de Ni.
- Séchage et calcination.
- Réduction.

1/ Traitement de l'alumine :

Tous nos catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation capillaire. Nous avons d'abord traité thermiquement le $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1200°C pour le transformer en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette opération a été effectuée dans un four programmé, avec une vitesse de chauffe $R_p = 5^\circ\text{C}/\text{mn}$, en passant par plusieurs palliers:

- $T_1 = 1180^\circ\text{C}$ pendant $t_1 = 120$ mn.
- $T_2 = 1190^\circ\text{C}$ pendant $t_2 = 120$ mn.
- $T_3 = 1200^\circ\text{C}$ pendant $t_3 = 120$ mn.

- T_4 pendant $t_4 = 120$ mn.

* t_1, t_2, t_3 sont les temps où les températures respectives T_1, T_2, T_3 restent constantes.

* t_4 est le temps de refroidissement.

Nous procédons par la suite à un autre recuit du support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1200°C pendant une nuit pour développer et consolider ses liaisons.

Après le traitement thermique, on a passé les grains d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ au tamis.

2/ Préparation des solutions de nitrate de nickel :

Nous nous sommes proposés de préparer sept (7) catalyseurs de 15 g chacun, avec des pourcentages en Ni différents.

Nous disposons pour cela de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'eau bidistillée.

Nous rappelons que :

1 Mole de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pèse $M_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 290.71$ g

1 Mole de Ni pèse $M_{\text{Ni}} = 58.71$ g.

* Calcul :

- Soit à préparer un catalyseur pesant m_{cat} (g).

Donc la masse de Nickel Ni à apporter pour avoir un pourcentage α_i % en Ni sera :

$$m_{\text{Ni}} \rightarrow \alpha_i \quad \begin{matrix} m_{\text{cat}} \rightarrow 100\% \\ \Rightarrow m_{\text{Ni}} = \frac{\alpha_i \cdot m_{\text{cat}}}{100} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{cat}} &= m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Ni}} \\ \rightarrow m_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= m_{\text{cat}} - m_{\text{Ni}} = m_{\text{cat}} - \frac{\alpha_i m_{\text{cat}}}{100} \\ m_{\text{Al}_2\text{O}_3} &= \left(1 - \frac{\alpha_i}{100}\right) m_{\text{cat}} \quad (\text{g}) \end{aligned}$$

- De plus :

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mole } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow 1 \text{ mole } Ni \\ 290.71 \text{ g} \rightarrow 58.71 \text{ g} \\ m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \rightarrow m_{Ni} \\ \Rightarrow m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = m_{Ni} \cdot \frac{290.71}{58.71} = \frac{\alpha i \cdot m_{cat}}{100} \cdot \frac{290.71}{58.71} \end{array}$$

Ou bien $m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 4.95 \cdot 10^{-2} \cdot \alpha i \cdot m_{cat} \quad (g)$

- Nous devons par la suite préparer des solutions 1 Molaire de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Pour cela :

$$1 \text{ Mole de } Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \text{ ----> } 1000 \text{ ml } H_2O.$$

ou bien $290.71 \text{ g ----> } 1000 \text{ ml } H_2O.$

$$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \text{ ----> } V_{H_2O}.$$

Le volume d'eau à prélever sera donc :

$$V_{H_2O} = \frac{m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \cdot 1000}{290.71} \text{ (ml)}$$

ou bien $v_{H_2O} = 0.170 \cdot \alpha i \cdot m_{cat} \text{ (ml)}.$

3/ Imprégnation du support par les solutions de nitrate de nickel

Une masse $m_{Al_2O_3}$ d' α -Alumine obtenue après traitement thermique à été imprégnée d'une solution 1M de nitrate de nickel ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ avec agitation pendant 30 minutes de sorte à avoir αi pourcent de nickel.

Le support imprégné a été séché au bain de sable à une température d'environ $80^\circ C$ pendant 45 minutes.

Pour parfaire la séchage, nous l'avons ensuite placé à l'étuve thermostatée à $80^\circ C$ pendant une nuit.

4/ Calcination :

Après une mise à l'air de quelques heures, nous avons calciné le support imprégné et séché, à une température $T = 700^{\circ}\text{C}$ et sous courant d'air (Débit d'air $q = 2 \text{ l/h}$, pression d'air $P = 1 \text{ bar}$).

Pour la calcination, nous avons programmé le four avec une vitesse de chauffage $R_p = 5^{\circ}\text{C/mn}$, en passant par des palliers:

T1 = 696°C pendant $t_1 = 120 \text{ mn}$.

T2 = 698°C pendant $t_2 = 120 \text{ mn}$.

T3 = 700°C pendant $t_3 = 120 \text{ mn}$.

T4 = pendant $t_4 = 120 \text{ mn}$.

Résultats de calcul des différents catalyseurs :

Les pourcentages attendus en nickel des différents solides catalytiques, sont rassemblés dans le tableau n°1.

Tableau n°1 : Pourcentage en nickel des différents catalyseurs.

n° catalyseur	1	2	3	4	5	6	7
masse du catalyseur $m_{\text{cat}}(\text{g})$	15	15	15	15	15	15	12
pourcentage en Nickel $\alpha(\%)$	5	10	15	16	24	27	30
masse $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	3.7125	7.4250	11.1375	11.88	17.82	20.0475	17.82
volume $\text{H}_2\text{O } v_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ml})$	12.75	25.5	38.25	40.80	61.2	68.85	61.20
masse $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	14.25	13.5	12.75	12.6	11.4	10.95	8.4

II/ Caractérisation des catalyseurs :

1/ Analyse des catalyseurs par absorption atomique :

La détermination de la composition chimique élémentaire de

nos catalyseurs, et plus particulièrement en nickel a été faite par absorption atomique sur un appareil de type PERKIN ELMER 1100 B (Atomic Absorption Spectrometer).

Avant de passer à l'analyse, on procède à la dissolution de nos catalyseurs. Pour cela nous avons procédé de la manière suivante:

- Pesée de 0.5 g de catalyseur.
- Préparation d'eau régale (20ml) composée de 3 volumes HCl et d'un volume de HNO₃.

Le mélange est alors agité puis chauffé jusqu'à évaporation complète de la solution. Le solide déposé est alors récupéré puis redissolu dans 20 ml d'HCl concentré. La solution est alors introduite dans une fiole de volume connu, puis on complète avec de l'eau bidistillée.

On obtient alors les résultats regroupés dans le tableau n°2:

Tableau n°2 : Teneur en nickel des différents précurseurs catalytiques.

Catalyseur	1	2	3	4	5	6	7
masse (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
volume de la fiole (ml)	100	100	130	100	100	100	100
Ni (mg/l)	215	360	415	562	870	950	1425
% en Ni	4.30	7.20	10.79	11.24	17.40	19.00	28.50

Exemple de calcul :

catalyseur n°6 : 950 mg Ni ----> 1000 ml.

x ----> 100 ml.

====> x = 95 mg Ni.

De plus : 0.5 g catalyseur ----> 100 %.

$95 \cdot 10^{-3}$ g ----> y %.

====> y % Ni = 19 %.

2/ Analyse des catalyseurs par la méthode B.E.T :

Détermination des aires spécifiques :

Nous avons utilisé la méthode des aires B.E.T pour déterminer la surface spécifique de nos catalyseurs.

Pour cela, on fait adsorber sur une masse de catalyseur donnée et sous-vide, une quantité d'azote N_2 à $-195^\circ C$ sous une pression variant de zéro à la pression de saturation. On obtient le tableau de résultats suivants :

Tableau n°3: Aire spécifique des catalyseurs :

Catalyseur n°	1	2	3	4	5	6	7
Surface spécifique (m^2/g)	7.74	7.04	5.18	4.12	3.82	3.04	2.65

3/ Analyse des catalyseur par diffraction des rayons-X :

L'identification de la nature et structure de nos catalyseurs a été réalisée par comparaison des raies obtenues avec les raies données par les fiches A.S.T.M (American Standards Testing Materiels) repertoriées. Les résultats sont donnés par le tableau n°4 :

Tableau n°4 : Structure des précurseurs catalytiques par rayons-X:

Catalyseur	dI des raies les plus intenses (Å°)	Identification des aires
catalyseur n°1	3.4873	α -Al ₂ O ₃
	2.5564	α -Al ₂ O ₃
	2.3840	α -Al ₂ O ₃
	2.0886	NiO
	1.7421	α -Al ₂ O ₃
	1.6030	α -Al ₂ O ₃
	1.4785	NiO
catalyseur n°2	2.4185	NiO
	2.3857	α -Al ₂ O ₃
	2.0903	α -Al ₂ O ₃
	1.7430	α -Al ₂ O ₃
	1.6040	α -Al ₂ O ₃
	1.5495	NiAl ₂ O ₄
	1.4789	NiO
	1.4064	α -Al ₂ O ₃
	1.3755	α -Al ₂ O ₃

catalyseur n°3	3.4936	α -Al ₂ O ₃
	2.5571	α -Al ₂ O ₃
	2.4172	NiO
	2.3849	α -Al ₂ O ₃
	2.0898	α -Al ₂ O ₃
	1.4786	NiO
	1.3753	α -Al ₂ O ₃
catalyseur n°4	3.4950	α -Al ₂ O ₃
	2.4176	NiO
	2.0902	α -Al ₂ O ₃
	1.4786	NiO
	1.4061	α -Al ₂ O ₃
catalyseur n°5	3.4838	α -Al ₂ O ₃
	2.5517	α -Al ₂ O ₃
	2.4124	NiO
	2.0881	NiO- α -Al ₂ O ₃
	1.7405	α -Al ₂ O ₃
	1.6022	α -Al ₂ O ₃
	1.4773	NiO
	1.3741	α -Al ₂ O ₃

catalyseur n°6	3.4822	α -Al ₂ O ₃
	2.5510	α -Al ₂ O ₃
	2.4118	NiO
	2.0877	NiO- α -Al ₂ O ₃
	1.7402	α -Al ₂ O ₃
	1.6015	α -Al ₂ O ₃
	1.4771	NiO
	1.3739	α -Al ₂ O ₃
catalyseur n°7	2.5512	α -Al ₂ O ₃
	2.4119	NiO
	2.0881	NiO- α -Al ₂ O ₃
	1.6017	α -Al ₂ O ₃
	1.4771	NiO
Alpha-alumine α -Al ₂ O ₃	3.4852	α -Al ₂ O ₃
	2.5527	α -Al ₂ O ₃
	2.3811	α -Al ₂ O ₃
	1.7412	α -Al ₂ O ₃
	1.6027	α -Al ₂ O ₃
	1.4055	α -Al ₂ O ₃
	1.3748	α -Al ₂ O ₃

* dI : Distance interreticulaire d'une même famille de plans.

Les spectres de diffraction obtenus montrent que nos composés catalytiques sont bien cristallisés. Nous remarquerons que ces catalyseurs présentent des raies caractéristiques de NiO, d' α -Al₂O₃ et de l'oxyde mixte α -Al₂O₃/NiO. Le catalyseur n°2 présente aussi une raie correspondant à l'aluminate de nickel.

4/ Analyse par Infra-Rouge :

Pour déterminer la qualité de la surface active, nous avons utilisé l'Infra-Rouge. Nous avons d'abord préparé l'échantillon catalytique, en présence de KBr anhydre. Nos catalyseurs étant colorés, une petite quantité de ces derniers (environ 5% en masse) suffit pour une pastille. Après broyage, la poudre est ensuite placée dans une matrice d'acier inoxydable puis soumise à une très forte pression à l'aide d'une presse hydraulique spéciale pour pastillage.

Après passage au spectrophotomètre IR, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n°5 .

Tableau n°5 : Bandes IR des différents précurseurs catalytiques :

Catalyseurs	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification	Nombre d'onde donné par la littérature (cm ⁻¹)
Catalyseur n°1	665	α -Al ₂ O ₃	660-750
	454	Ni ₂ O ₃	400-500
	499	NiO	500-600
Catalyseur n°2	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	558	NiO	500-600
	456	Ni ₂ O ₃	400-500
catalyseur n°3	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	559	NiO	500-600
	454	Ni ₂ O ₃	400-500
catalyseur n°4	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	558	NiO	500-600
	498	Ni ₂ O ₃	400-500

catalyseur n°5	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	563	NiO	500-600
	452	Ni ₂ O ₃	400-500
catalyseur n°6	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	551	NiO	500-600
	453	Ni ₂ O ₃	400-500
catalyseur n°7	665	α -Al ₂ O ₃	600-750
	415	Ni ₂ O ₃	500-600
	540	NiO	400-500

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil de type PERKIN-ELMER 983.

De ce tableau, il ressort qu'en plus des bandes de NiO et α -Al₂O₃ attendues, il apparait une bande caractéristique de Ni₂O₃.

III/ Mode opérateur des manipulation :

III.1/ Calcul du rapport molaire H_2O/CH_4 :

Il a été établi que la réaction de reformage à la vapeur du méthane se fait dans un rapport molaire n_{H_2O}/n_{CH_4} supérieur à 1. Dans nos travaux nous avons fixé ce rapport aux alentours de 3. ($n_{H_2O}/n_{CH_4} = 3$). Pour cela nous procédons comme suit :

Le mélange réactionnel est composé de vapeur d'eau et de 10% de CH_4 dilué dans de l'argon. La pression totale du système réactionnel est $P_T = 760$ mmHg (Pression atmosphérique).

D'autre part la pression de vapeur d'eau à une température T quelconque est P_{H_2O} . Donc si P_1 est la pression du mélange C_{H_4}/Ar on aura :

$$P_T = P_{H_2O} + P_1 \rightarrow P_1 = P_T - P_{H_2O}$$

Comme la pression partielle du mélange représente 10% de la pression P_1 ($x_{CH_4} = 0.1$ et $x_{AR} = 0.9$). On aura :

$$P_{CH_4} = \frac{P_1}{100} \cdot 10 = 0.1 P_1$$

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

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

A différentes températures, on dresse le tableau n°5.

T (°C)	P_{H_2O} (mmHg)	$P_{CH_4/Ar}$ (mmHg)	P_{CH_4} (mmHg)	P_{H_2O}/P_{CH_4} = n_{H_2O}/n_{CH_4}
10	92.09	750.791	75.079	0.123
20	17.535	742.465	74.246	0.236
30	31.824	728.176	72.817	0.437
35	42.175	717.825	71.782	0.587
40	55.324	704.676	70.467	0.785
45	71.880	688.120	68.812	1.044
50	92.51	667.490	66.749	1.386
60	149.390	610.620	61.062	2.446
65	187.540	572.460	57.246	3.276
70	233.700	526.100	52.630	4.440
71	243.900	516.100	51.610	4.720
72	254.600	505.400	50.540	5.030
73	265.700	494.300	49.430	5.370
74	277.200	482.800	48.280	5.740
75	289.100	470.900	47.090	6.139
80	355.10	440.900	44.090	8.770

Tableau n°5 : Pressions partielles de l'eau et du méthane à différentes températures.

Ce tableau nous montre que pour respecter le rapport molaire $n_{H_2O}/n_{CH_4} > 1.0$, on doit chauffer l'eau dans un intervalle allant de 45 à 80°C. A T = 65°C on aura:

$$\frac{M_{H_2O}}{M_{CH_4}} = 3.276$$

Nous préciserons que ces considérations restent valables pour une pression de travail de P = 1atm = 760 mmHg.

III.2/ Prétraitement réducteur des catalyseurs :

Nos catalyseurs contiennent comme composants le nickel et l'alumine sous forme d'oxydes. Ils sont donc soumis à différents traitements durant le démarrage initial sans crainte d'affecter l'activité ou les propriétés physiques du catalyseur. Lorsque le catalyseur est mis en service, l'oxyde de nickel NiO doit être réduit en nickel élémentaire actif selon la réaction :



Dans notre cas, le gaz réducteur utilisé a été l'hydrogène (H₂) moléculaire. La réduction de nos catalyseurs a été réalisée en plaçant une masse m= 0.2 g de catalyseur sur le fritté et en faisant passer à travers le lit catalytique un débit d'hydrogène constant d= 1.2 lh⁻¹. La réduction des catalyseurs s'est opérée à température élevée à savoir T= 600°C, pendant toute une nuit. Une fois la réduction terminée, l'hydrogène est remplacé par le mélange réactionnel CH₄/H₂O (d= 1.2 lh⁻¹).

mélange réactionnel $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ($d= 1.2 \text{ h}^{-1}$).

Important : Il y a lieu de noter qu'une fois que le catalyseur a été en contact avec un gaz réducteur (dans notre cas l'hydrogène) à une température supérieure à 200°C , il ne faut plus le mettre en contact avec un gaz contenant de l'oxygène O_2 libre. En effet, à une température supérieure à 200°C , l'oxyde de nickel sera réduit en nickel métallique, et la chaleur dégagée par la réaction peut être suffisante pour faire monter la température du catalyseur à sa température de fusion, c'est à dire $T_f= 1550^\circ\text{C}$.

CHAPITRE IV : MISE EN OEUVRE DES TESTS CATALYTIQUES :

IV.1/ Prétraitement réducteur des catalyseurs :

Comme vu précédemment, ce traitement consiste à activer le catalyseur en réduisant l'oxyde de nickel NiO en nickel élémentaire, à l'aide de l'hydrogène H₂ selon :



En effet, le nickel élémentaire étant la forme active du catalyseur de reforming du CH₄.

Pour réaliser cette opération de réduction, nous avons placé une masse de 0.1 g de catalyseur en poudre sur le fritté du réacteur, nous avons ensuite fait passer à travers la catalyseur un courant d'hydrogène H₂ avec un débit $d_{\text{H}_2} = 1.2$ l/h.

Nous avons effectué la réduction à T= 600°C. Le temps de réduction a été de 12 heures (une nuit) pour chaque catalyseur. La réduction de chaque catalyseur, a été immédiatement suivie par le test de la réaction catalytique CH₄/H₂O.

IV.2/ Test catalytique :

Le méthane CH₄ provenant de la bouteille d'alimentation CH₄/Ar sous une pression de 1 bar et un débit $d = 1.2$ l/h, est envoyé vers le saturateur où il barbote dans de l'eau chauffée à 65°C à l'aide d'un thermostat. Le mélange gaz-vapeur d'eau ainsi obtenu, est envoyé soit vers le réacteur puis les chromatographes, soit directement vers les chromatographes, ensuite vers le réacteur. Le mélange gazeux sortant du réacteur passe à travers le piège qui condense et récupère l'eau n'ayant

pas réagi.

Les produits de la réaction dépourvus d'eau, sont envoyés vers l'analyse chromatographique. Les chromatogrammes obtenus permettent de calculer les taux de conversion de chaque composé, leur sélectivité et leur vitesse.

Nous pouvons également atteindre à partir des résultats expérimentaux la composition du gaz éffluent (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , et Ar) et par suite le rapport H_2/CO ou H_2/CO_2 rapports très importants entrant dans le cadre de la synthèse du méthanol.

Dans l'étude de la réaction de reforming du CH_4 , nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence du paramètre thermique sur le processus réactionnel, ainsi que l'influence du pourcentage en nickel de chaque catalyseur sur le rendement de la réaction de vaporeformage du méthane CH_4 .

Ainsi, nous avons étudié l'effet de la température sur les différents taux de transformation, les selectivités, les vitesses et le rapport H_2/CO et ce pour chaque catalyseur. Nous avons aussi étudié en quelle mesure le pourcentage en Ni des catalyseurs pouvait influencer sur la réaction de vaporeformage et ce en donnant des pourcentages optimaux en CO , CO_2 , et H_2 .

Nous noterons enfin qu'avant l'étude catalytique, nous avons vérifié que la réaction de craquage du CH_4 était catalytique. Ceci est montré par l'absence de formation de produits réactionnels à 700°C et ce, sans catalyseur.

IV.3/ Formules de calcul utilisées :

IV.3.1/ Calcul des conversions :

a/ Calcul des taux de conversion :

a.1/ Le taux de conversion ou taux de transformation d'un composé "i" est le rapport du nombre de mole N(i) du produit "i" formé sur le nombre total de moles de CH₄ introduites.

On aura donc :

$$TT_i = \frac{N(i)}{N(CH_4)_{Tot}} = \frac{K_{Fi} \cdot Si}{K_{FCH_4} \cdot S_{CH_4} (entrée)}$$

a.2/ Le taux de conversion global ou taux de transformation global est le rapport du nombre total de moles de produits formés sur le nombre total de moles de CH₄ introduites.

On aura donc :

$$TT_G = \frac{\sum N(i)}{N(CH_4)_{Tot}} = \frac{N(CH_4)_{consommé}}{N(CH_4)_{entrée}}$$

D'autre part, le taux de transformation global, est défini comme étant la somme des TT_i des différents composés :

$$TT_G = \sum TT_i$$

b/ Sélectivité :

On appelle sélectivité S_i d'un produit "i", le rapport du nombre "i" de moles formées sur le nombre de moles de CH₄ ayant réagi.

$$S_i = \frac{\text{Nombre de moles du produit "i"}}{\text{nombre de moles de CH}_4 \text{ ayant réagi}} = \frac{\text{Nombre de mol}}{\text{Nombre total de mol}}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc} \quad S_i \frac{N_i}{\sum N_i} &= \frac{TT_i \cdot N(CH_4)_{entrée}}{TT_G \cdot N(CH_4)_{entrée}} \\ \rightarrow S_i &= \frac{TT_i}{TT_G} \end{aligned}$$

IV.3.2/ 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 :

$$\begin{aligned} \frac{m_{cat}}{N_A} &= \int_{TT_A(e)}^{TT_A(S)} \frac{d(TT_A)}{V_A} \\ -\frac{m}{N_A} &= \frac{1}{V_A} (TT_A(S) - TT_A(e)) \\ -V_A &= \frac{N_A}{m_{cat}} (TT_A(S) - TT_A(e)) \end{aligned}$$

où V_A : vitesse de la réaction.

N_A : débit molaire du réactif A.

m_{cat} : masse du catalyseur.

$TT_A(S)$: taux de conversion du réactif A à la sortie du réacteur.

$TT_A(e)$: taux de conversion du réactif A à l'entrée du réacteur.

Etant donné qu'à l'entrée du réacteur, n'avons pas de conversion, alors :

$$TT_A(e) = 0.$$

La formule précédente devient :

$$V_A = \frac{N_A}{m_{cat}} \cdot TT_A(S)$$

Dans notre cas, le corps guidant la réaction est le CH_4 . La vitesse sera donc :

où TT_G : taux de conversion global.

où TT_G : taux de conversion global.

N_{CH_4} : débit molaire de CH_4 .

$$\text{ou bien } V = \frac{P_{CH_4} \cdot d}{R \cdot T \cdot m_{cat}} \cdot TT_G$$

où P_{CH_4} : pression partielle du méthane à l'entrée du réacteur.

d : débit volumique du mélange réactionnel. (l/h).

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

R : constante des gaz parfait; $R = .083 \text{ (atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$.

IV.4/ Résultats et interprétations :

IV.4.1/ Etude de la réaction CH_4/H_2O en fonction du temps :

Cette étude a été réalisée à une température de 602°C et un débit de 1.2 l/h. Les résultats obtenus sur un échantillon solide (catalyseur n°4, %Ni= 11.24) sont rassemblés dans le tableau n°1 et sur la figure n°1.

La figure montre que le régime stationnaire est atteint après trois heures de travail. Ensuite nos catalyseurs sont suffisamment stables dans le temps.

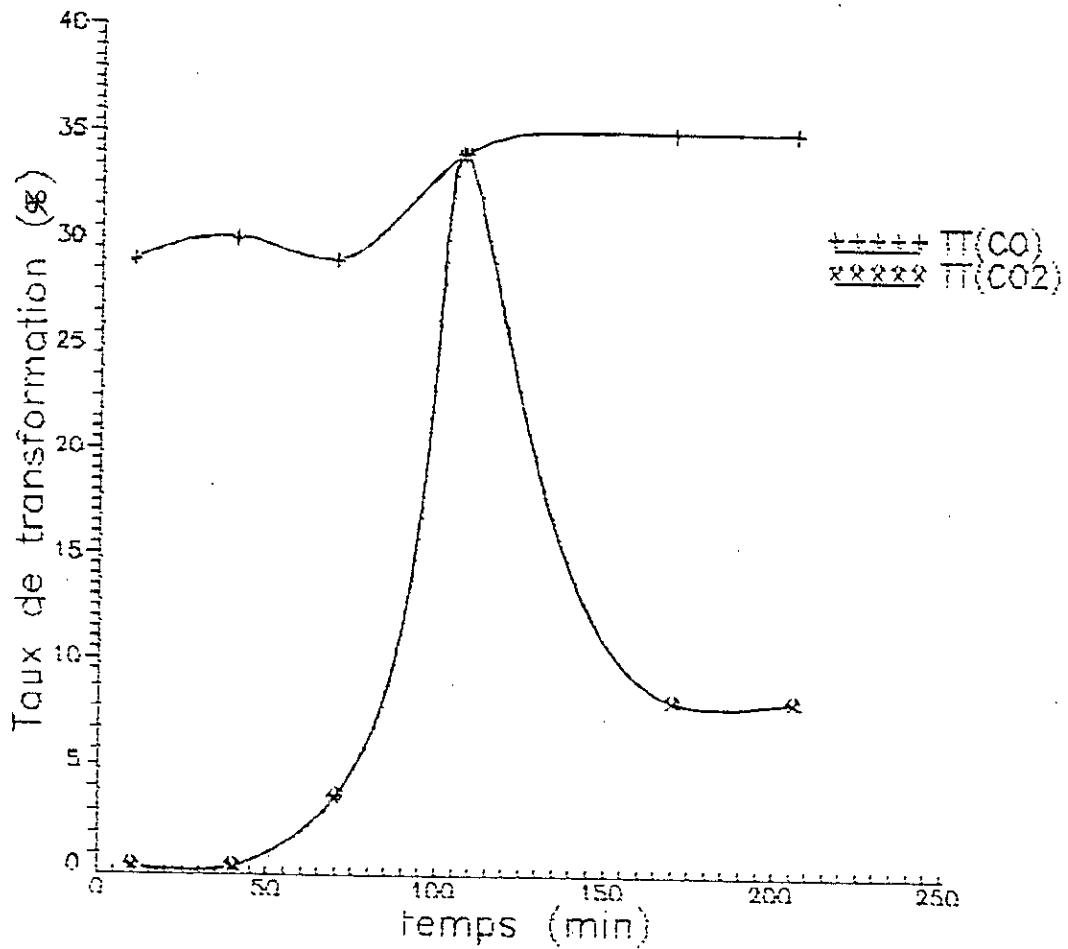
Tableau n°1 : TT_i en fonction du temps à $T = 602^\circ\text{C}$.

Catalyseur n°4 (%Ni= 11.24).

t (min)	10	40	70	108	170	206
TT_{CO} (%)	29	30	29	34	35	35
TT_{CO_2} (%)	-	-	3.3	34	8	8

Graphe: 1

Mise en regime stationnaire. Catalyseur 4 (%Ni=11.24)
Taux de transformation v.s temps. (T= 600°C)



IV.4.2/ Influence de la température sur la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ pour les différents solides catalytiques :

L'étude de l'influence de la température (entre 600 et 900°C) sur la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ a été mise en oeuvre pour l'ensemble des catalyseurs de la série, avec un débit constant de 1.2 l/h. Les résultats obtenus pour les différents catalyseurs sont regroupés dans les figures et tableaux correspondants à chaque catalyseur.

1/ Catalyseur n°1: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4.3 % Ni) :

Pour une teneur en nickel de 4.3 % (catalyseur 1), nous remarquons qu'en augmentant la température, le TT_g (tableau 1.1) augmente en passant par un maximum à $T_{\text{max}} = 780^\circ\text{C}$ (graphe 1.1). Au delà de cette température, le catalyseur devient moins actif. En effet, la teneur en CH_4 à la sortie augmente alors que celle du CO et CO_2 diminue. Le TT_{CO} et le TT_{CO_2} augmentent de la même façon que le TT_g . Du graphe des sélectivités en fonction de la température (graphe 1.2), il ressort que la sélectivité en CO augmente avec la température alors que celle de CO_2 va dans le sens croissant jusqu'à atteindre un maximum à environ $T = 800^\circ\text{C}$ puis décroît avec l'augmentation de la température.

Des valeurs de la vitesse en fonction des températures (tableau 1.3), nous remarquons que le catalyseur 1 donne la plus grande vitesse aux environs de $T = 815^\circ\text{C}$. Enfin nous constatons que le catalyseur 1 est inactif aux températures inférieures à 600°C.

Tableau 1.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	602	704	815	920
TT_G (%)	0.0	87.34	97.76	66.79
TT_{CO}	0.0	69.09	77.98	65.22
TT_{CO_2} (%)	0.0	3.69	6.01	1.14

Tableau 1.2 : S_i en fonction de la température.

T(°C)	602	704	815	920
S_{CO} (%)	0.0	79.10	79.10	97.65
S_{CO_2} (%)	0.0	4.22	6.15	1.71

Tableau 1.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	602	704	815	920
$V(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot 10^2$	0.0	2.85	3.19	2.18

* TT_i : Taux de transformation en composé i.

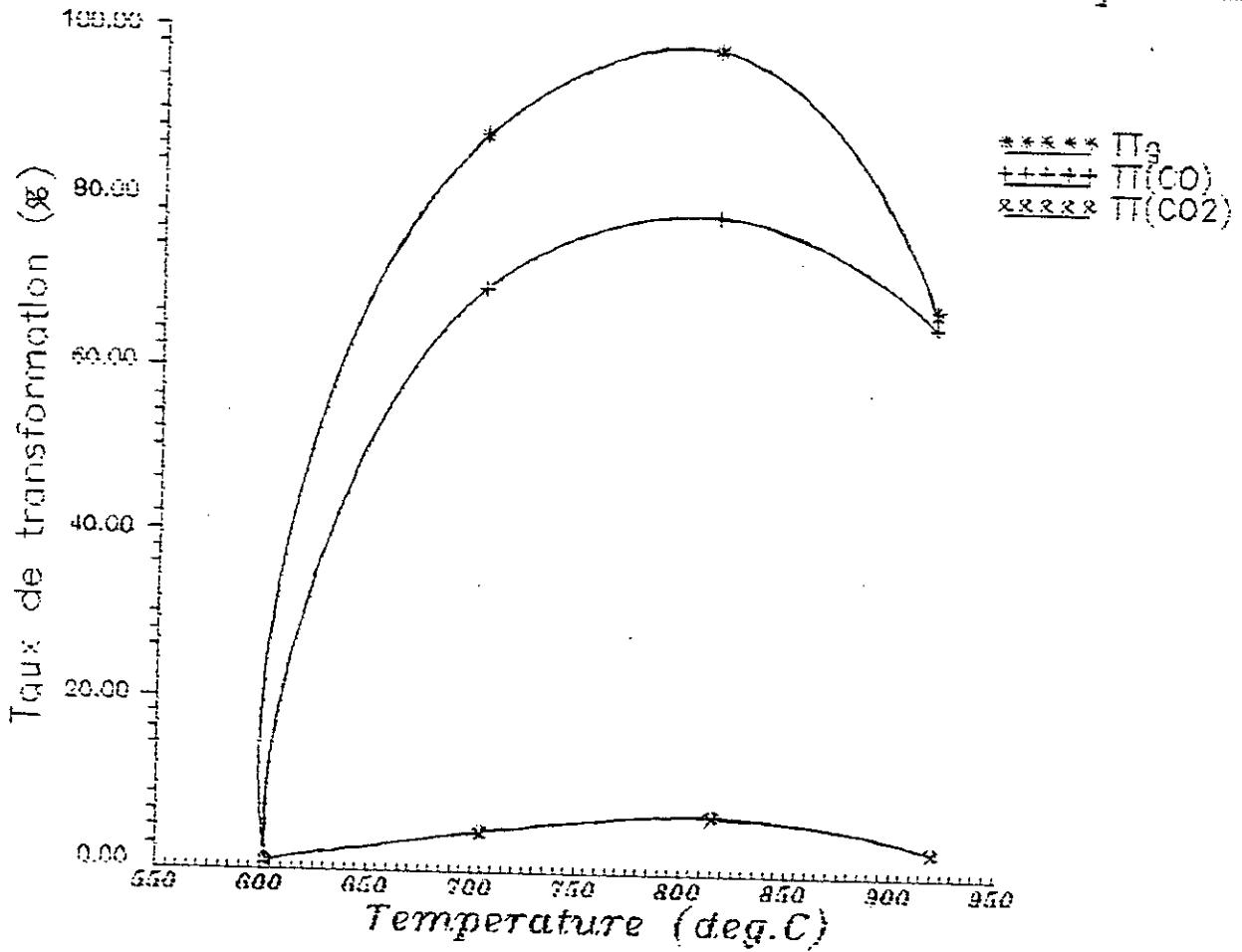
TT_G : Taux de transformation Global.

S_i : Sélectivité en composé i

v : vitesse de réaction.

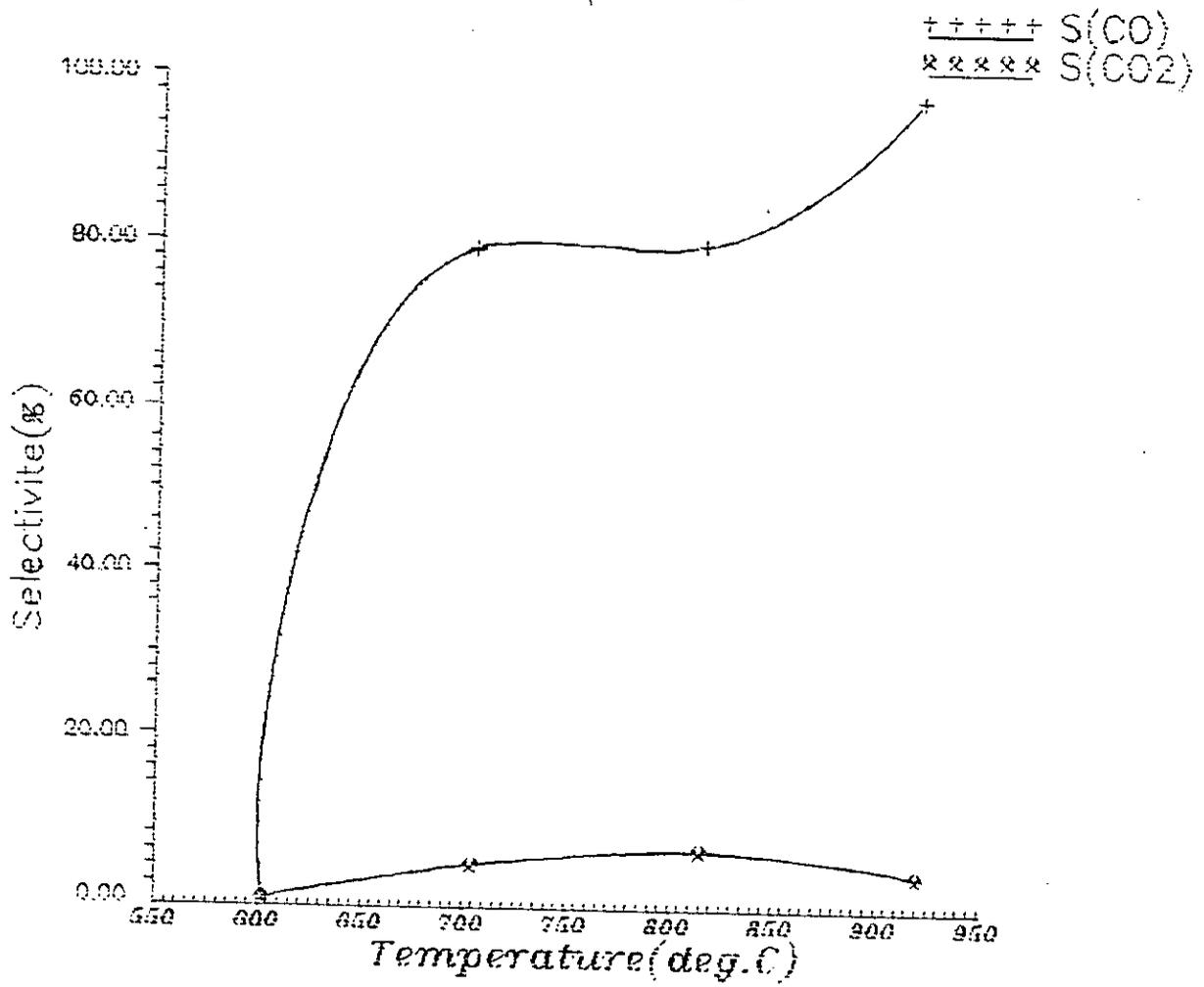
Graphe: 1-1

Catalyseur 1 (Ni=4.7)
Taux de transformation v.s temperature



Graphe: 1-2

Catalyseur 1 (%Ni=4.3)
Selectivite v.s temperature



2/ catalyseur n°2: (% Ni = 7.2): Ni/Al₂O₃ :

Pour une teneur en nickel de 7.2% (catalyseur 2), l'augmentation de la température entraîne l'augmentation du TT_G (graphe 2.1). A partir de 783°C, le méthane est totalement converti (TT_G = 100 %). Le TT_{CO} augmente nettement aussi avec la température jusqu'à se stabiliser au niveau de TT_{CO} = 65 %, par contre le TT_{CO2} diminue légèrement avec les températures élevées. Le graphe des sélectivités (graphe 2.2) montre que la sélectivité S_{CO} augmente, par contre celle de CO₂ diminue.

Le tableau 2.3 des vitesses en fonction de la température montre que la vitesse augmente jusqu'à devenir constante ($v = 3.26 \cdot 10^{-2}$ mole.h⁻¹.g⁻¹) au delà de 800°C.

Tableau 2.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	584	692	783	885
TT _G (%)	71.40	94.76	100.0	100.0
TT _{CO} (%)	39.66	61.28	62.43	64.66
TT _{CO2} (%)	9.57	6.77	6.45	4.88

Tableau 2.2 : S_i en fonction de la température.

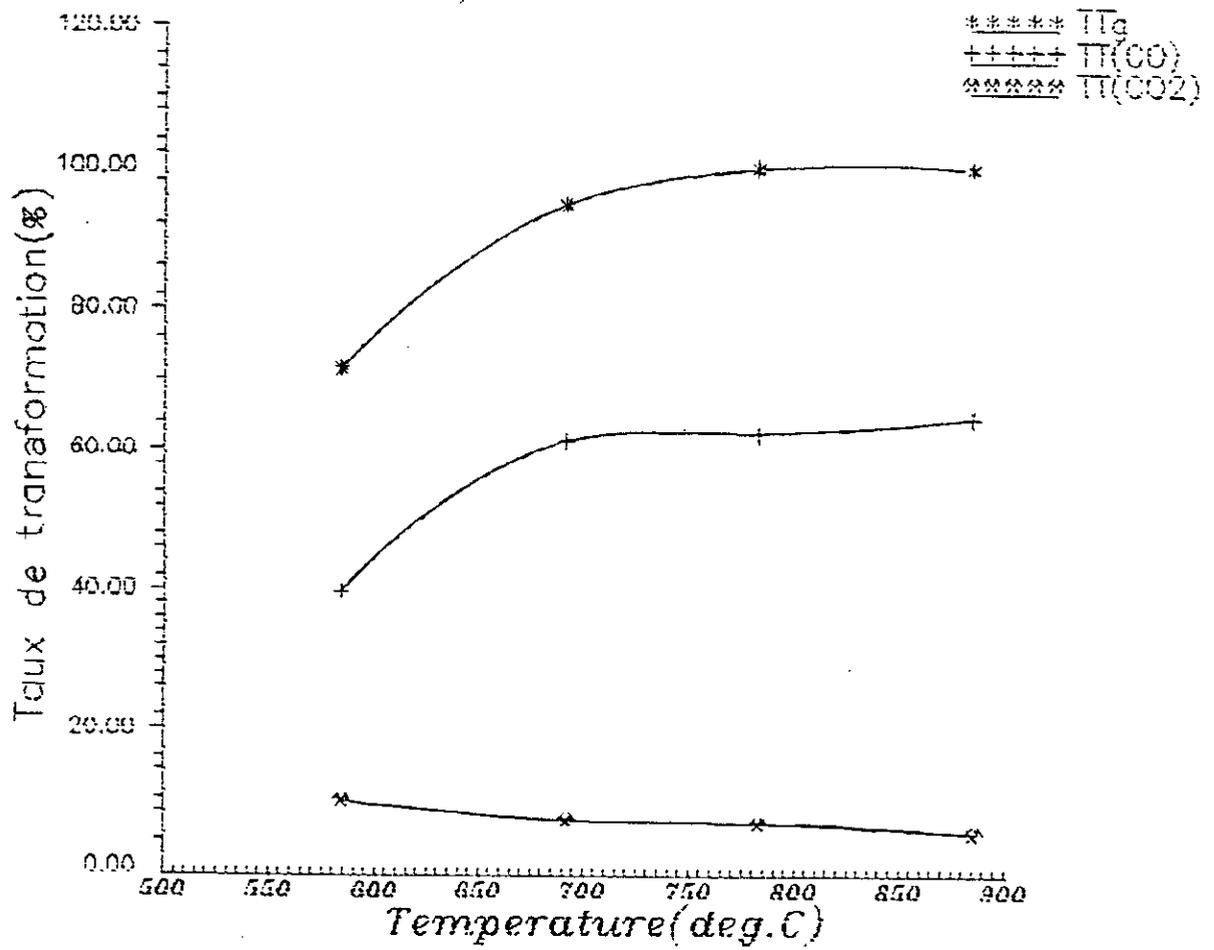
T(°C)	584	692	783	885
S _{CO} (%)	55.55	64.67	62.43	64.66
S _{CO2} (%)	13.40	7.14	6.45	4.88

Tableau 2.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	584	692	783	885
V(mol.h ⁻¹ .g ⁻¹).10 ²	2.33	3.09	3.26	3.26

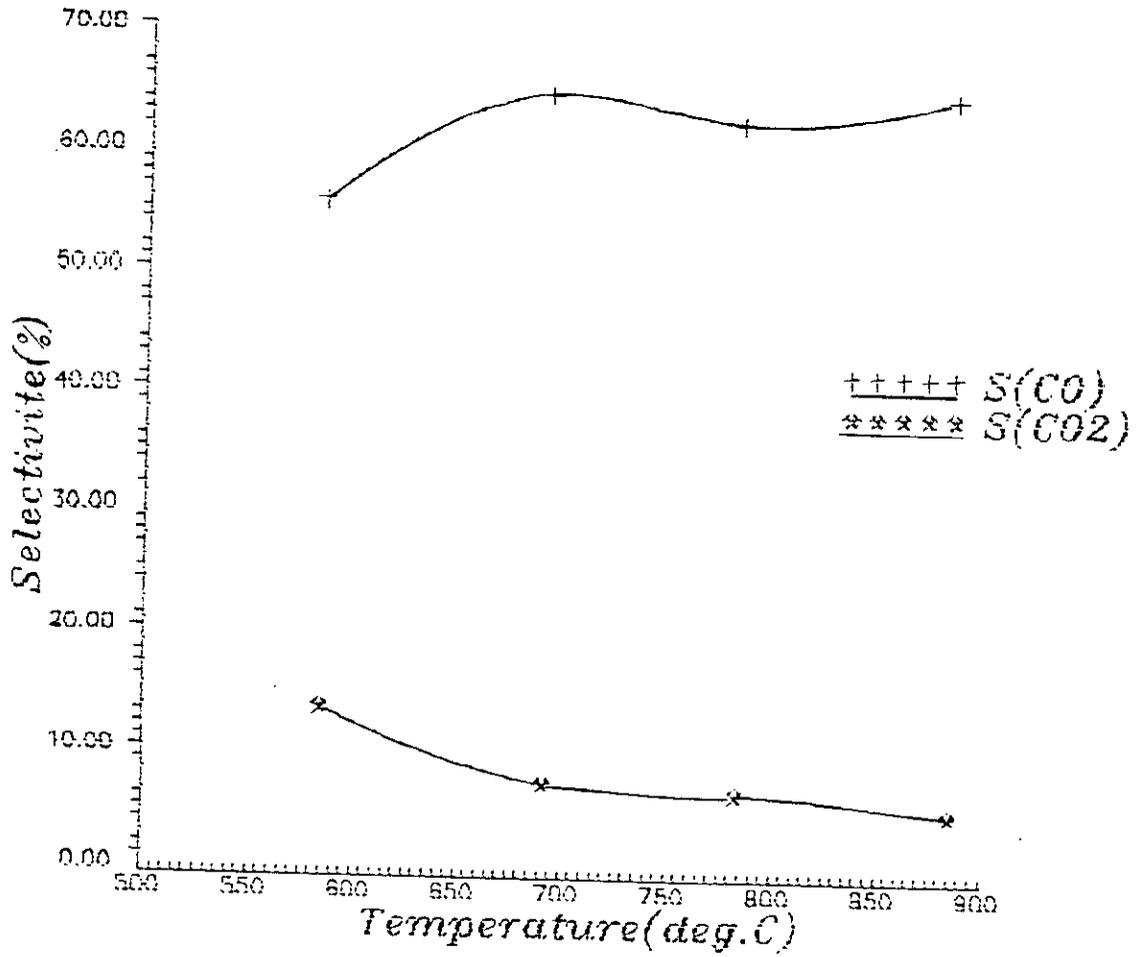
Graphe: 2-1

Catalyseur 2 ($\%Ni=7.2$)
Taux de transformation v.s temperature



Graphe: 2-2

Catalyseur 2 (% Ni=7.2)
Selectivite v.s temperature



3/ Catalyseur n°3: Ni/Al₂O₃ (10.79 % Ni) :

Pour une teneur en nickel (Ni= 10.79%), le TT_g augmente sous l'effet de l'augmentation de la température, le méthane se trouve totalement converti au delà de 800°C (tableau n°3.1).

La conversion en CO₂ augmente avec la température et atteint un maximum à 800°C. Au delà de cette température le TT_{CO₂} diminue. Pour le CO, la conversion croit avec la température.

Le catalyseur devient très sélectif (S_{CO}= 57%) au delà de 800°C. Le tableau 3.3 des vitesses, montre que celles-ci augmentent sous l'effet de la température.

Tableau 3.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	612	694	798	906
TT _g (%)	78.34	94.07	97.02	99.27
TT _{CO} (%)	33.92	49.61	52.89	56.77
TT _{CO₂}	35.40	12.79	15.79	13.49

Tableau 3.2 : S_i en fonction de la température.

T(°C)	612	694	798	906
S _{CO} (%)	43.30	52.74	54.51	57.19
S _{CO₂} (%)	45.19	13.60	16.27	13.59

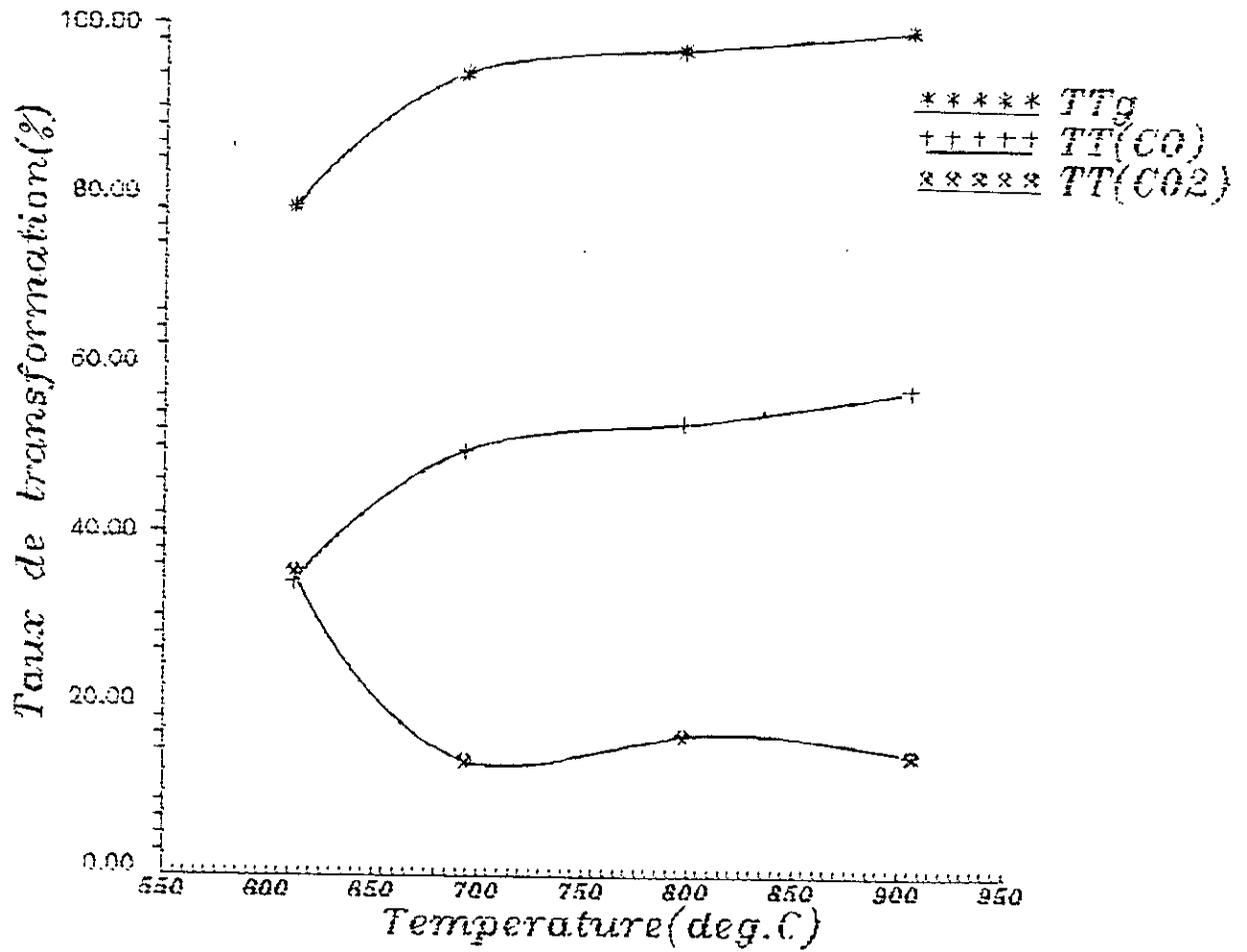
Tableau 3.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	612	694	798	906
V(mol.h ⁻¹ .g ⁻¹).10 ²	2.55	3.07	3.16	3.2

Graph: 3-1

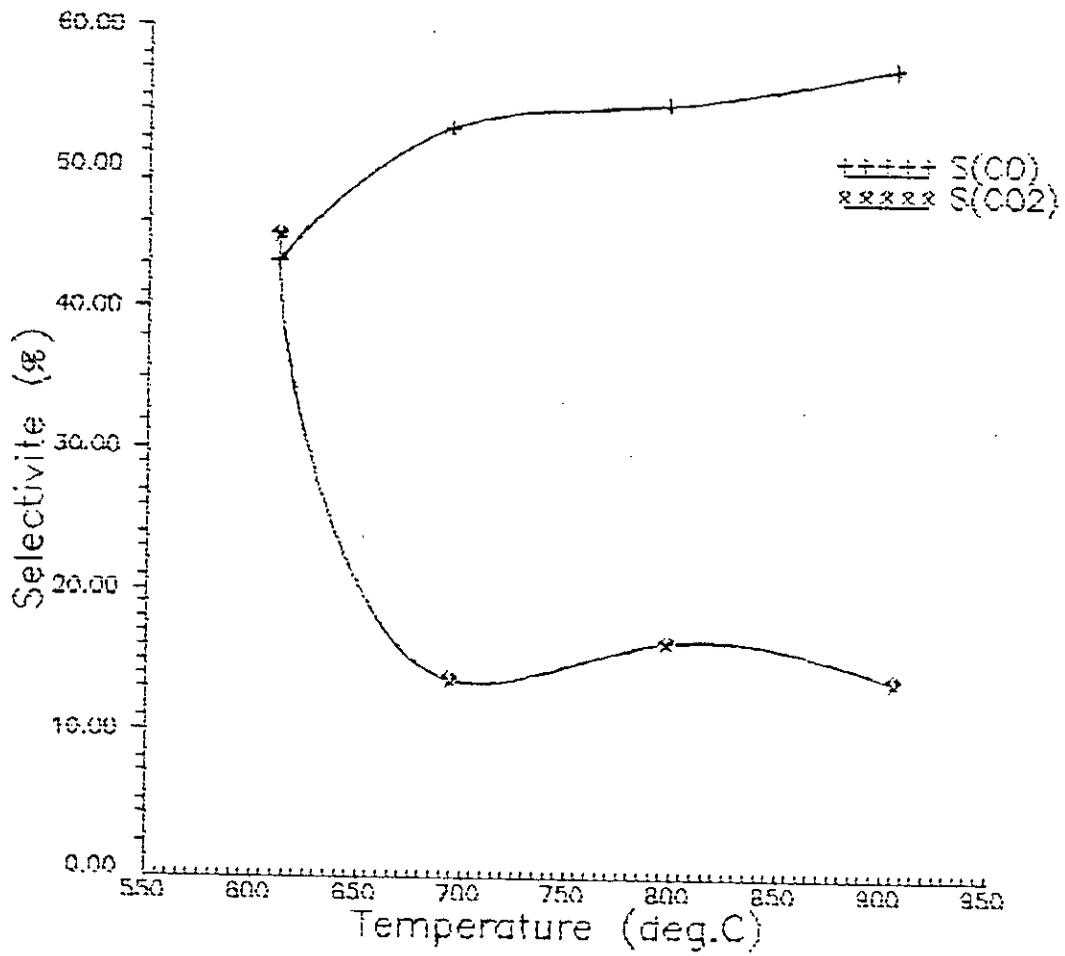
Catalyseur 3 (%Ni=10.79)

Taux de transformation v.s Temperature



Graph: 3-2

Catalyseur3 (%Ni=10.79)
Selectivite v.s temperature.



4/ Catalyseur n°4: (% Ni= 11.24%)

Dans le cas du catalyseur 4, on remarque que le TT_c augmente sans cesse avec la température (tableau 4.1); par contre le TT_{CO} augmente jusqu'à atteindre un maximum à $T_{max} = 803^\circ C$, puis décroît rapidement (graphe 4.1). On remarque aussi qu'au maximum de CO correspond un minimum en CO_2 d'où une sélectivité maximale en CO à ces températures 700 et $800^\circ C$ (tableau et graphe 4.2). Nous remarquons que dans ce cas les vitesses sont inférieures à celles des catalyseurs vus précédemment.

Tableau 4.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	602	700	803	886
TT_c (%)	60.45	75.85	90.93	93.95
TT_{CO} (%)	34.65	52.11	65.28	46.54
TT_{CO_2} (%)	7.81	0.0	0.0	25.86

Tableau 4.2 : S_i en fonction de la température.

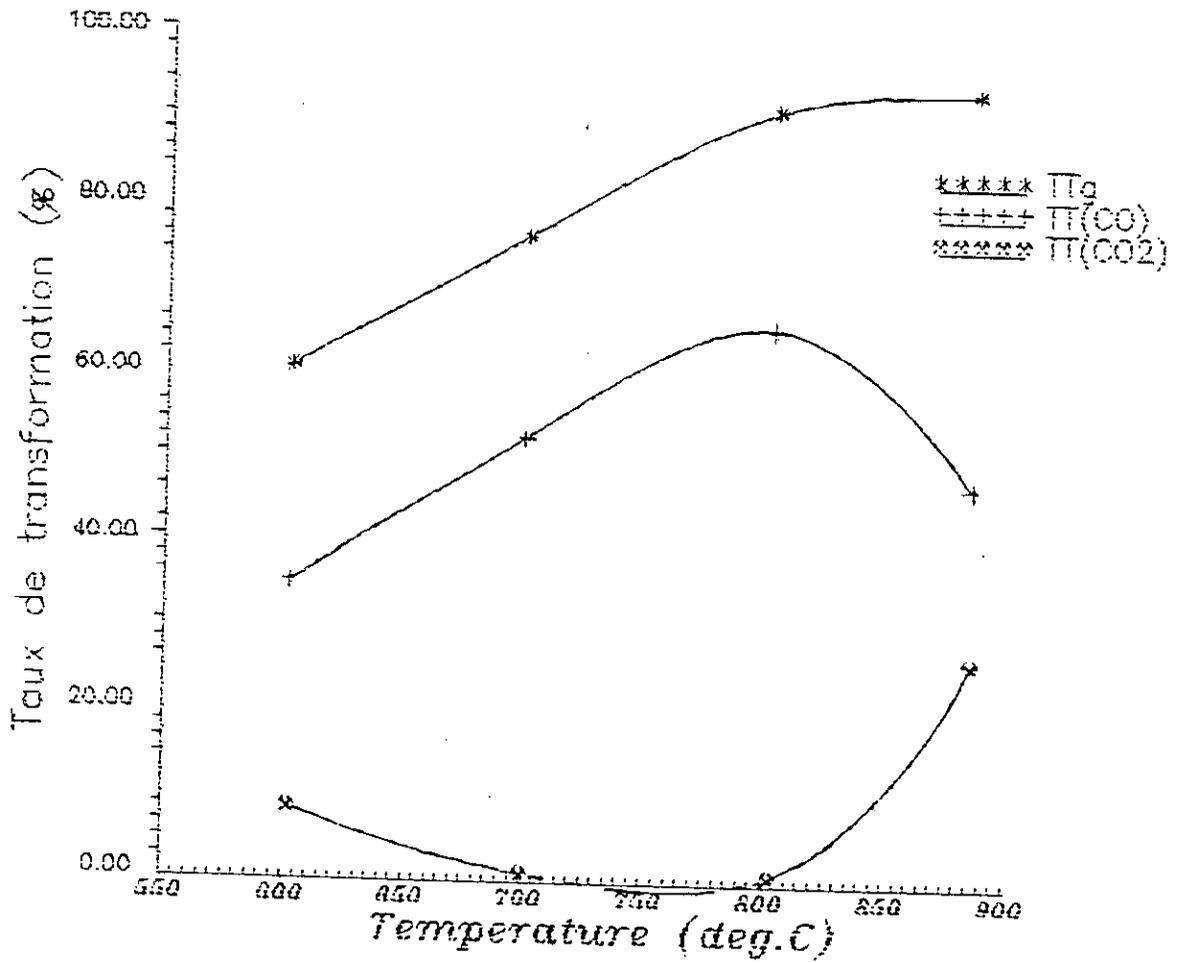
T(°C)	602	700	803	886
S_{CO} (%)	57.32	68.70	71.79	49.80
S_{CO_2} (%)	12.92	0.0	0.0	27.67

Tableau 4.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	602	700	803	886
$V(\text{mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}).10^{-2}$	0.99	1.24	1.48	1.53

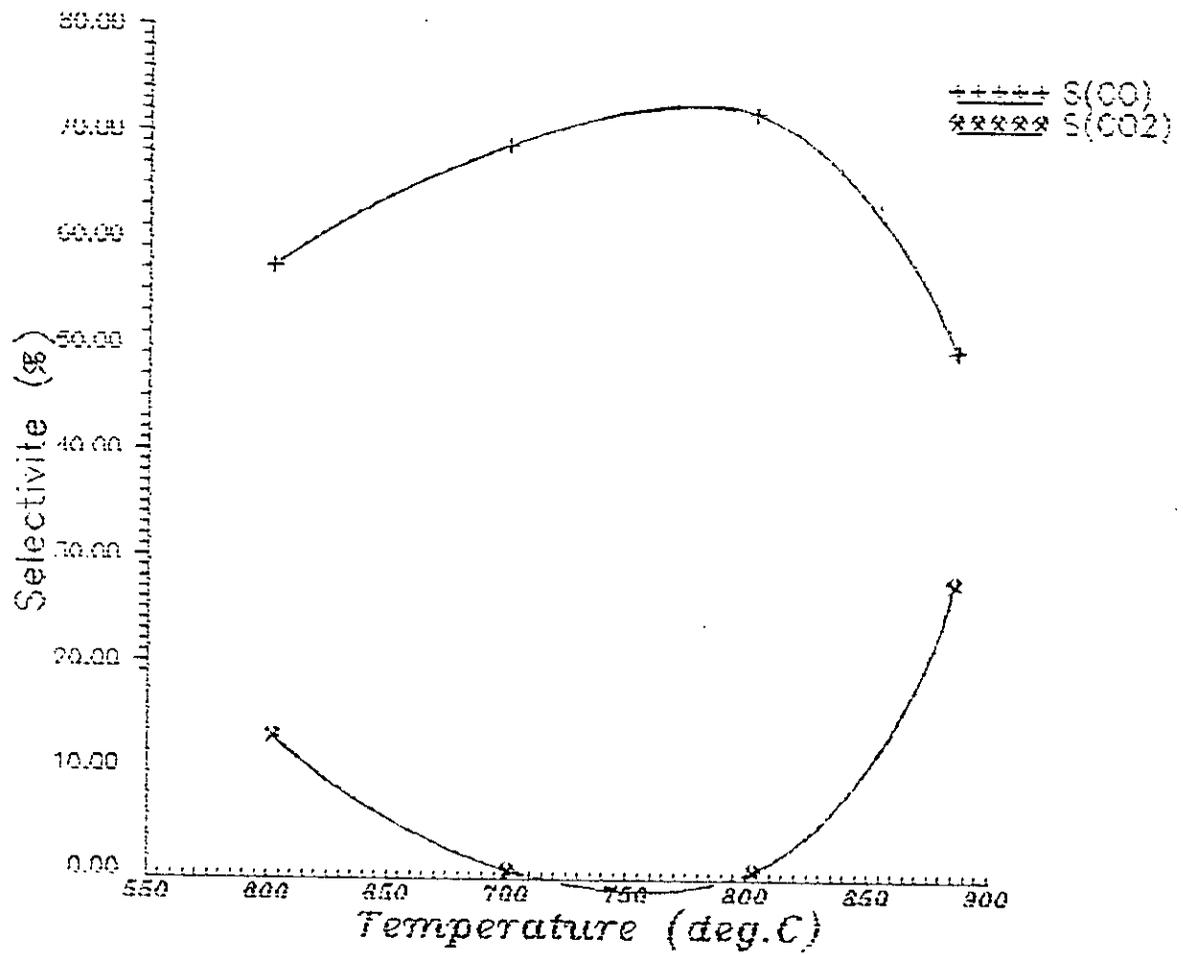
Graphe: 4-1

Catalyseur 4 ($\%Ni=11.24$)
Taux de transformation v.s temperature



Graphe: 4-2

Catalyseur 4 ($\%Ni=11.24$)
Selectivite v.s temperature



5/ Catalyseur n°5 : (%Ni= 17.4 %) :

Le catalyseur 5 donne un TT_G croissant avec l'augmentation de la température. En effet le méthane est totalement converti à 900°C ($TT_G= 100\%$, tableau 5.1)

Le TT_{CO} augmente et passe par un maximum à $T_{max}= 800^\circ\text{C}$ pour décroître ensuite. Le TT_{CO_2} diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale à $T_{min}= 700^\circ\text{C}$. Au delà de cette limite, la conversion en CO_2 augmente sensiblement avec la température.

La sélectivité (tableau 5.2) en CO est maximale à 696°C , par contre celle du CO_2 l'est à 900°C .

Tableau 5.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	600	696	800	900
TT_G (%)	63.51	92.37	99.37	100.0
TT_{CO} (%)	36.67	59.18	62.64	59.11
TT_{CO_2} (%)	4.65	2.96	5.90	7.50

Tableau 5.2 : S_i en fonction de la température.

T(°C)	600	696	800	900
S_{CO} (%)	57.74	64.07	63.03	59.11
S_{CO_2} (%)	7.32	3.20	5.94	7.50

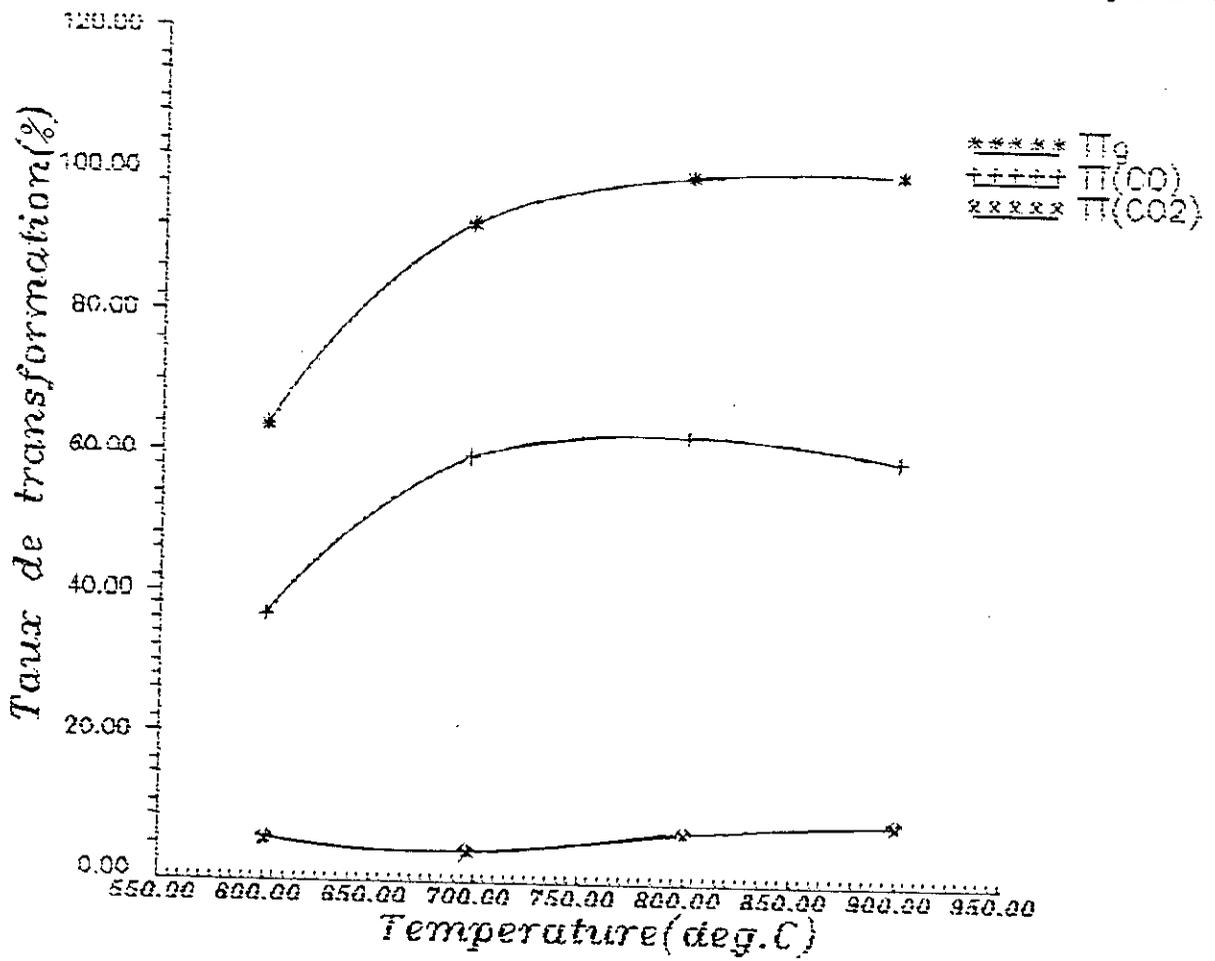
Tableau 5.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	600	696	800	900
$V(\text{mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}).10^2$	2.07	3.01	3.24	3.26

Graph: 5-1

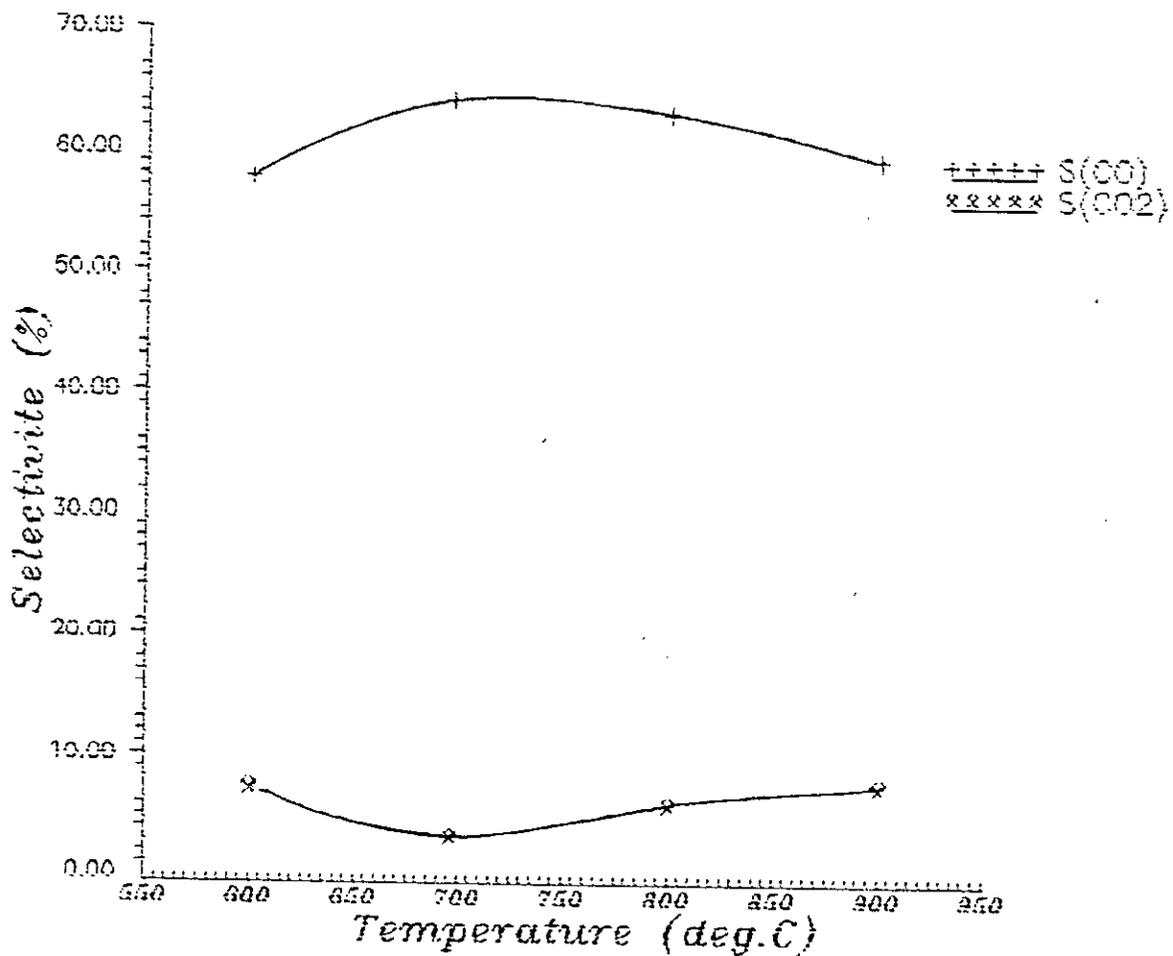
Catalyseur 5 (%Ni=17.40)

Taux de transformation v.s Temperature



Graphe: 5-2

Catalyseur 5 (%Ni=17.4)
Selectivite v.s Temperature



6/ Catalyseur n°6 : (%Ni= 19): Ni/Al₂O₃ :

Le catalyseur n°6 donne des TT_G croissants avec la température. Le TT_G est maximal à 898°C ($TT_G= 100\%$, tableau 6.1). La conversion du CO augmente aussi avec la température jusqu'à devenir constante ($TT_{CO}= 68\%$). Par contre la conversion du CO₂ passe par un maximum à 800°C avant de décroître ensuite.

La sélectivité en CO devient constante à partir de 700°C et se stabilise à $S_{CO}= 68\%$. Par contre, le CO₂ présente un maximum à 590°C avant que sa sélectivité ne décroisse (tableau et graphe 6.2).

Tableau 6.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	590	700	786	898
$TT_G(\%)$	79.89	95.87	97.27	100.0
$TT_{CO}(\%)$	45.46	65.14	66.20	67.89
$TT_{CO_2}(\%)$	12.88	4.32	8.21	6.76

Tableau 6.2 : S_i en fonction de la température.

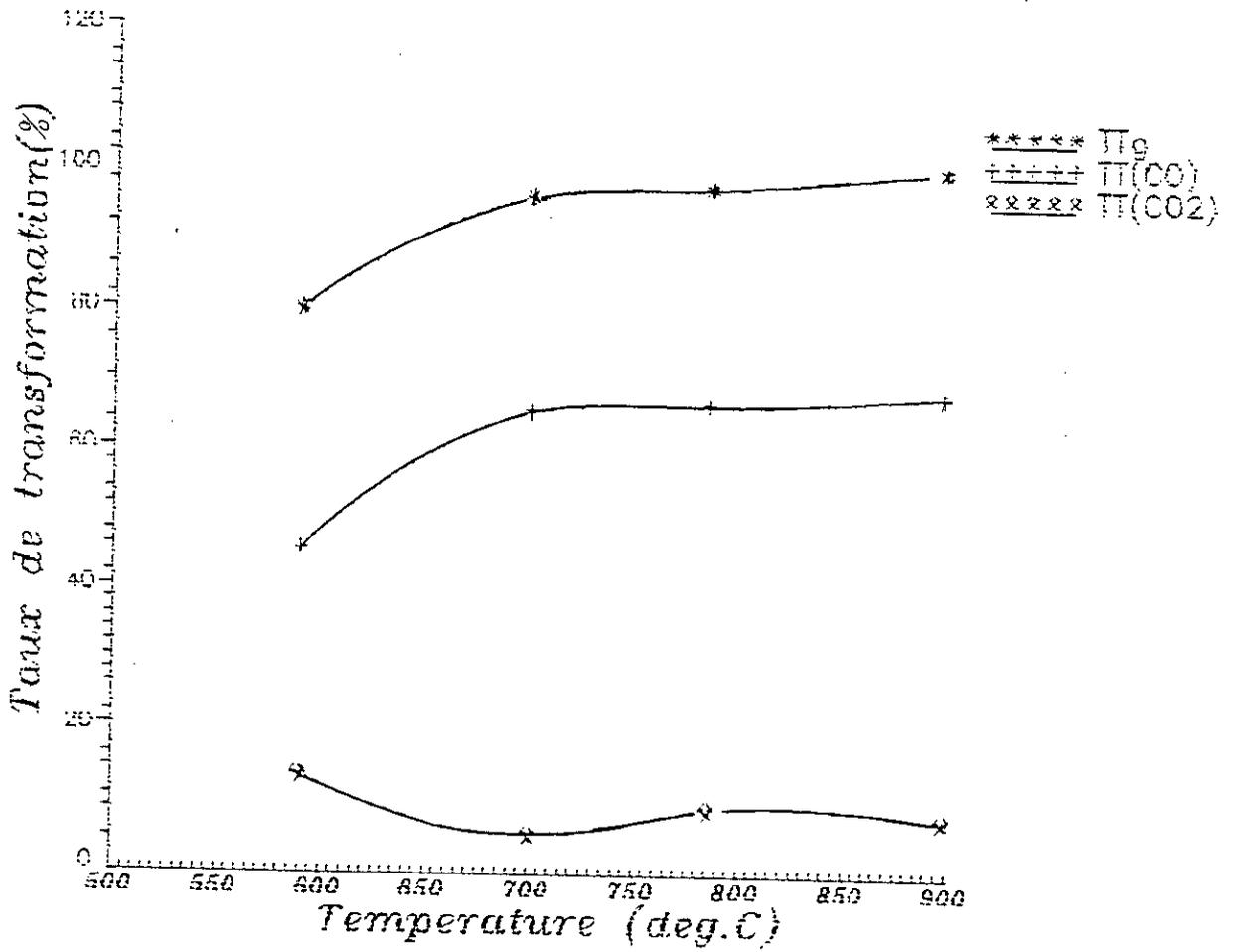
T(°C)	590	700	786	898
$S_{CO}(\%)$	56.90	67.95	68.06	67.89
$S_{CO_2}(\%)$	16.12	4.51	8.44	6.76

Tableau 6.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	590	700	786	898
$V(\text{mole}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})\cdot 10^2$	2.60	3.12	3.17	3.26

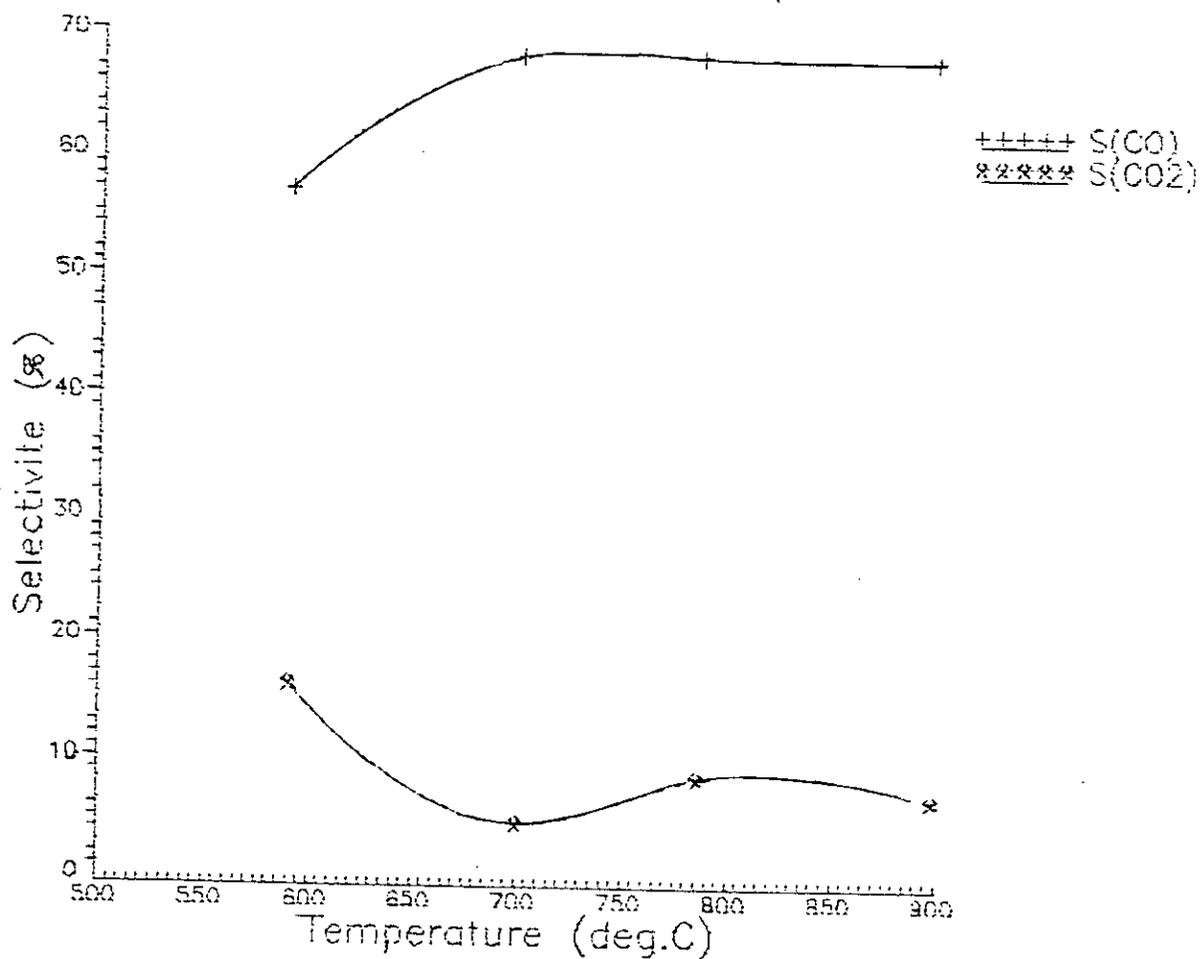
Graphe: 6-1

Catalyseur 6(%Ni=19)
Taux de transformation v.s temperature



Graphe: 6-2

Catalyseur 6 ($\%Ni=19$)
Selectivite v.s temperature



7/ Catalyseur n°7 : (%Ni= 28.5) :

Le catalyseur 7 donne des TT_c croissants avec la température. Il en est de même pour le TT_{CO} . Par contre, à partir de 604°C, il n'y a plus de production de C_{O_2} (tableau et graphe 7.1). A cette température, ce catalyseur est sélectif en CO.

Le tableau 7.2 montre que la sélectivité en CO augmente avec la température pour atteindre $S_{CO} = 57.5\%$ à 901°C.

Le catalyseur 7 n'est par contre plus sélectif en CO_2 à partir de 604°C. (tableau 7.2).

Tableau 7.1 : TT_i en fonction de la température.

T(°C)	604	698	793	901
$TT_c(\%)$	64.81	69.59	76.90	93.40
$TT_{CO}(\%)$	32.01	37.94	42.31	53.68
$TT_{CO_2}(\%)$	1.95	0.0	0.0	0.0

Tableau 7.2 : S_i en fonction de la température.

T(°C)	604	698	793	901
$S_{CO}(\%)$	49.39	54.52	55.02	57.47
$S_{CO_2}(\%)$	3.01	0.0	0.0	0.0

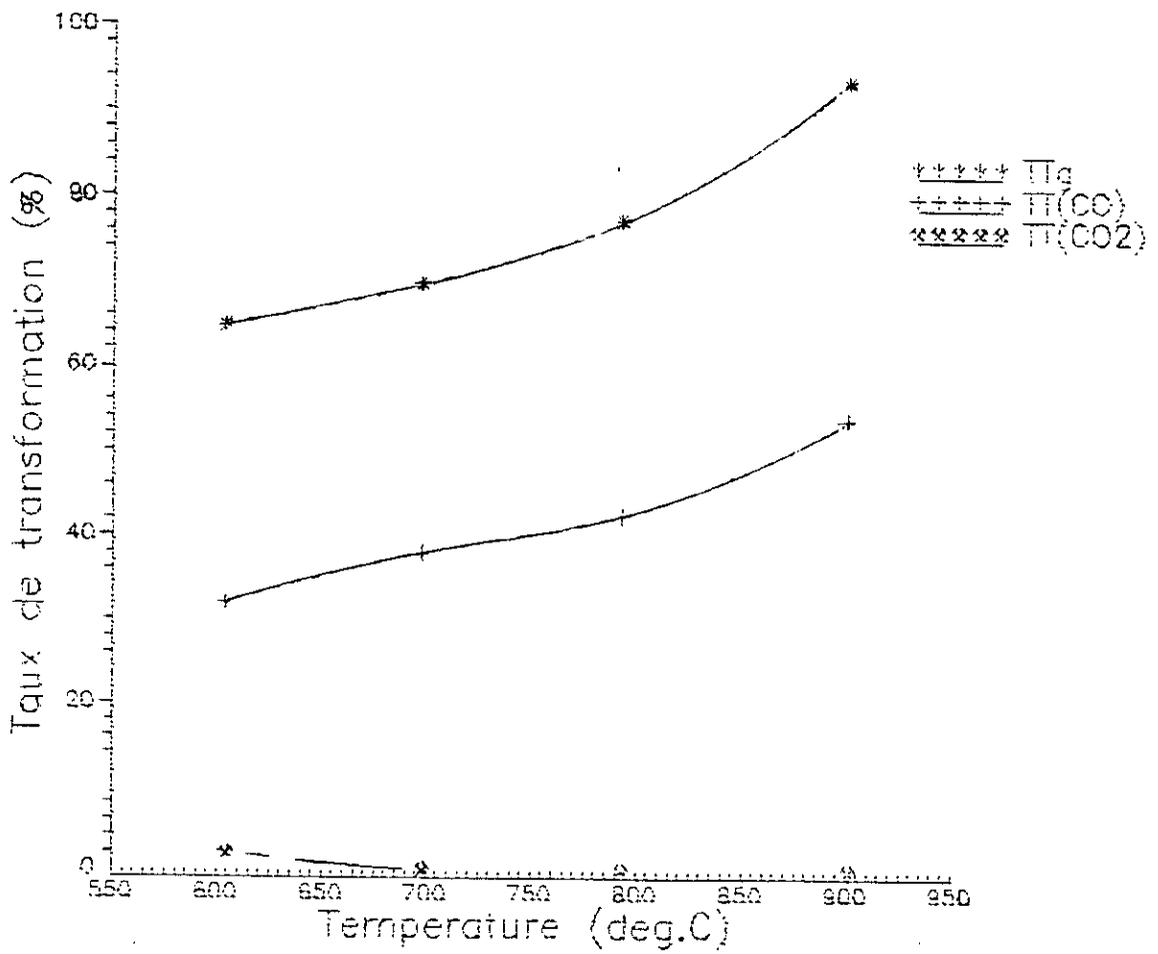
Tableau 7.3 : vitesse en fonction de la température.

T(°C)	604	698	793	901
$V(\text{mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}).10^2$	2.11	2.27	2.51	3.04

Graphe: 7-1

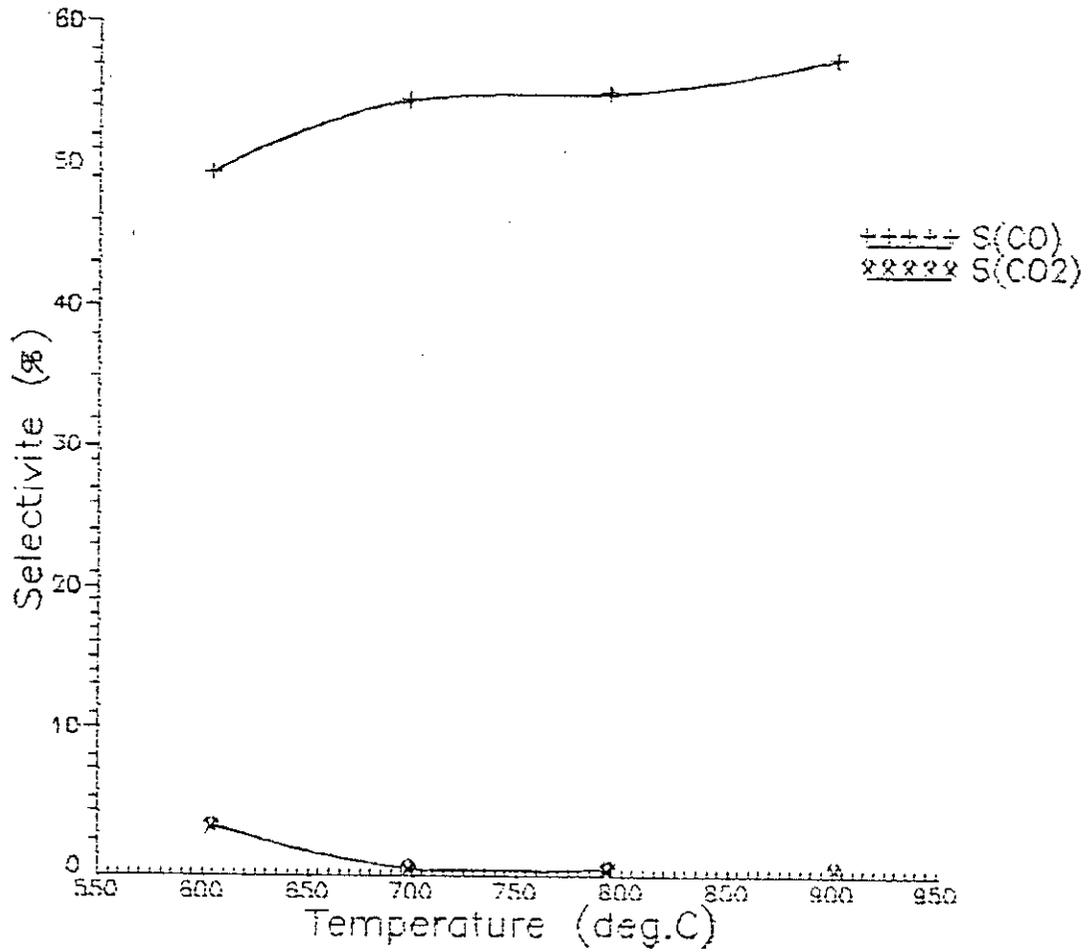
Catalyseur 7 (%Ni=28.5)

Taux de transformation v.s temperature



Graphe 7-2

Catalyseur 7 ($\%Ni=28.5$)
Selectivite v.s temperature



IV.4.3/ Influence de la température sur le pourcentage molaire à la sortie du réacteur et le rapport molaire H₂/CO:

1 - Catalyseur 1 :

a/ Le tableau 1.1 donne la composition du mélange réactionnel à la sortie du réacteur en fonction de la température. On remarque que le pourcentage en H₂ augmente avec la température et est maximale à T= 920°C, température à laquelle la teneur en CO₂ est la plus faible x_{CO₂}= 0.20%.

Le x_{CH₄} diminue avec la température puis augmente à T= 920°C où x_{CH₄}= 3.08%.

A T= 602°C, on a pratiquement pas de conversion de CH₄.

b/ Le rapport H₂/CO optimum pour le catalyseur 1 est obtenu à T= 920°C et vaut 2.82.(c.à.d proche de 3).(tableau1.2)

Tableau 1.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	602	704	815	920
x _{CH₄} (%)	10.0	1.21	0.22	3.08
x _{CO} (%)	0.0	6.59	7.73	6.04
x _{CO₂} (%)	0.0	0.35	0.60	0.20
x _{H₂} (%)	0.0	14.32	16.49	17.02
x _{Ar} (%)	90.	77.54	74.95	73.67

Tableau 1.2 : Rapport molaire H₂/CO en fonction de la température

T(°)	602	704	815	920
H ₂ /CO	0	2.17	2.13	2.82

2 - Catalyseur n°2 :

a/ Pour le catalyseur 2, on constate que le mélange réactionnel à la sortie du réacteur devient de plus en plus riche en H₂ en augmentant la température alors que les pourcentages en CH₄ et CO₂ diminuent. La teneur en CO tourne autour de 7% entre 692 et 885°C, alors qu'elle est de 4.48% à T= 584°C. (tableau 2.1).

b/ Le rapport molaire H₂/CO pour le catalyseur 2 diminue entre 584 et 692°C, puis augmente pour atteindre la valeur optimale de 2.88 (proche de 3). (tableau 2.2) à T= 885°C.

Tableau 2.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	584	692	783	885
X _{CH₄} (%)	3.23	0.60	-	-
X _{CO} (%)	4.48	7.04	7.22	7.17
X _{CO₂} (%)	1.08	0.77	0.75	0.54
X _{H₂} (%)	12.14	15.68	17.00	20.66
X _{Ar} (%)	79.07	75.92	75.03	71.64

Tableau 2.2 : Rapport molaire H₂/CO en fonction de la température

T(°C)	584	692	783	885
H ₂ /CO	2.71	2.23	2.35	2.88

3 - Catalyseur n°3 :

Les tableaux 3.1 et 3.2 donnent respectivement les pourcentages molaires et les rapports H_2/CO à la sortie du réacteur en fonction de la température pour le catalyseur 3.

a/ Le tableau 3.1 montre qu'avec l'augmentation de la température, le x_{CH_4} diminue alors que x_{CO} augmente jusqu'à atteindre 6.27% à $T= 906$. On remarque qu'entre 694 et 906°C x_{CH_4} tourne autour de 1.5% et x_{H_2} tourne autour 19%.

b/ Le calcul du rapport H_2/CO à la sortie du réacteur (tableau 3.2) en fonction de la température montre que les valeurs de celui-ci sont comprises entre 4.75 et 3.03; cette dernière valeur obtenue à 906°C est retenue comme valeur optimale.

Tableau 3.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	612	694	798	906
x_{CH_4} (%)	2.21	0.66	0.32	0.08
x_{CO} (%)	3.45	5.53	5.68	6.27
x_{CO_2} (%)	3.61	1.42	1.69	1.49
x_{H_2} (%)	16.38	18.65	21.00	18.98
x_{Ar} (%)	74.35	73.74	71.31	73.19

Tableau 3.2 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température

T(°C)	612	694	798	906
H_2/CO	4.75	3.37	3.70	3.03

3 - Catalyseur n°3 :

Les tableaux 3.1 et 3.2 donnent respectivement les pourcentages molaires et les rapports H_2/CO à la sortie du réacteur en fonction de la température pour le catalyseur 3.

a/ Le tableau 3.1 montre qu'avec l'augmentation de la température, le x_{CH_4} diminue alors que x_{CO} augmente jusqu'à atteindre 6.27% à $T= 906$. On remarque qu'entre 694 et 906°C x_{CH_4} tourne autour de 1.5% et x_{H_2} tourne autour 19%.

b/ Le calcul du rapport H_2/CO à la sortie du réacteur (tableau 3.2) en fonction de la température montre que les valeurs de celui-ci sont comprises entre 4.75 et 3.03; cette dernière valeur obtenue à 906°C est retenue comme valeur optimale.

Tableau 3.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T (°C)	612	694	798	906
x_{CH_4} (%)	2.21	0.66	0.32	0.08
x_{CO} (%)	3.45	5.53	5.68	6.27
x_{CO_2} (%)	3.61	1.42	1.69	1.49
x_{H_2} (%)	16.38	18.65	21.00	18.98
x_{Ar} (%)	74.35	73.74	71.31	73.19

Tableau 3.2 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température

T (°C)	612	694	798	906
H_2/CO	4.75	3.37	3.70	3.03

4 - Catalyseur n°4 :

Les pourcentages molaires et le rapport H₂/CO en fonction de la température pour le catalyseur 4 sont regroupés respectivement dans les tableaux 4.1 et 4.2.

- a/ Le tableau 4.1 montre que x_{CH_4} diminue sous l'effet de la température alors que x_{H_2} augmente avec celle-ci. x_{CO} croît avec l'augmentation de la température et est maximal à T= 803°C (x_{CO} = 6.99), puis diminue avec la température et vaut 4.98 à 886°C. x_{CO_2} diminue avec l'augmentation de température entre 602 et 803°C, puis augmente jusqu'à atteindre 2.77% à T= 886°C.
- b/ Le tableau 4.2 montre que le rapport H₂/CO est optimum à T= 886°C.

Tableau 4.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	602	700	803	886
x_{CH_4} (%)	4.17	2.55	0.97	0.70
x_{CO} (%)	3.65	5.51	6.99	4.98
x_{CO_2} (%)	0.82	-	-	2.77
x_{H_2} (%)	10.44	12.52	15.20	19.09
x_{Ar} (%)	80.91	79.42	76.85	72.45

Tableau 4.2 : Rapport molaire H₂/CO en fonction de la température

T(°C)	602	700	803	886
H ₂ /CO	2.86	2.27	2.17	3.83

5 - Catalyseur n°5 :

Les tableaux 5.1 et 5.2 rassemblent respectivement les pourcentages et le rapport H_2/CO à la sortie du réacteur en fonction de la température pour le catalyseur 5.

a/ le tableau 5.1 montre que x_{CH_4} diminue avec la température jusqu'à s'annuler à $T= 900^\circ C$ (A $T= 900^\circ C$, CH_4 se trouve sous forme de traces.) alors que x_{H_2} augmente. x_{CO_2} croît avec l'augmentation de la température à partir de $T= 696^\circ C$ et atteint sa valeur maximale à $T= 900^\circ C$ et vaut 0.88%.

Quant au pourcentage molaire en CO, il est minimal à $T= 600^\circ C$ et vaut 4.22% , et tourne autour de 7% entre 696 et $900^\circ C$.

b/ Le rapport H_2/CO (tableau 5.2)) tourne autour de 2.5.

Tableau 5.1 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température

T($^\circ C$)	600	696	800	900
x_{CH_4} (%)	4.20	0.88	0.07	-
x_{CO} (%)	4.22	6.83	7.26	6.94
x_{CO_2} (%)	0.53	0.34	0.68	0.88
x_{H_2} (%)	10.59	16.63	18.24	18.57
x_{N_2} (%)	80.46	75.32	73.75	73.61

Tableau 5.2 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température

T($^\circ C$)	600	696	800	900
H_2/CO	2.51	2.43	2.51	2.68

6 - Catalyseur n°6 :

Les tableaux 6.1 et 6.2 regroupent les pourcentages molaires et le rapport H₂/CO respectivement, en fonction de la température pour le catalyseur 6.

a/ Le tableau 6.1 montre que x_{CH_4} et x_{CO_2} augmente avec la température. Quant à x_{H_2} et x_{CO} ils tournent respectivement autour de 17 et 7% entre 700 et 898°C.

b/ Le calcul du rapport molaire H₂/CO en fonction de la température montre qu'il est proche de 2.4 entre 700 et 898°C. A T= 590°C H₂/CO vaut 3.16 qui représente la valeur optimale de ce rapport.

Tableau 6.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	590	700	786	898
x_{CH_4} (%)	2.13	0.45	0.29	-
x_{CO} (%)	4.83	7.03	7.12	7.24
x_{CO_2} (%)	1.37	0.47	0.88	0.72
x_{H_2} (%)	15.24	16.61	17.73	17.82
x_{Ar} (%)	76.44	75.44	73.97	74.21

Tableau 6.2 : Rapport molaire H₂/CO en fonction de la température

T(°C)	590	700	786	898
H ₂ /CO	3.16	2.36	2.49	2.46

7 - Catalyseur n°7 :

Les tableaux 7.1 et 7.2 rassemblent les pourcentages molaires et le rapport H₂/CO en fonction de la température pour le catalyseur n°7.

a/ Du tableau 7.1, on remarque que x_{CH_4} et x_{CO} diminuent avec l'accroissement de la température. On constate que CO₂ apparaît sous forme de traces à partir de 698°C. x_{H_2} et x_{CO} augmentent avec la température.

b/ Le tableau 7.2 montre que le rapport molaire H₂/CO tourne autour de 2.4 entre 698 et 901°C, et vaut 2.66 à 604°C.

Tableau 7.1 : Pourcentage molaire à la sortie du réacteur.

T(°C)	604	698	793	901
x_{CH_4} (%)	4.08	3.57	2.71	0.79
x_{CO} (%)	3.71	4.45	4.96	6.33
x_{CO_2} (%)	0.23	-	-	-
x_{H_2} (%)	9.87	10.75	12.18	14.94
x_{Ar} (%)	82.12	81.22	80.15	77.95

Tableau 7.2 : Rapport molaire H₂/CO en fonction de la température

T(°C)	604	698	793	901
H ₂ /CO	2.66	2.42	2.46	2.36

IV.4.4/ Comparaison des différents catalyseurs en TT_i et S_i et H_2/CO à $T= 900^\circ C$:

Le tableau n°1 rassemble les différents TT_i , S_i ainsi que les rapports H_2/CO à $T= 900^\circ C$ pour l'ensemble des catalyseurs.

1 - le TT_{CO} à $900^\circ C$, tourne autour de 60% pour l'ensemble des catalyseurs testés, mis à part le catalyseur 4 pour lequel il atteint la plus faible valeur: $TT_{CO}= 46.54\%$.

Le TT_{CO_2} augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel pour atteindre une valeur maximale de 25.86% pour le même catalyseur n°4 (%Ni= 11.24), puis diminue avec les catalyseurs 5 et 6; le catalyseur 7 (%Ni= 28) qui est très sélectif en CO, donne le plus faible $TT_{CO_2}= 0$ (c.à.d des traces de CO_2) à $900^\circ C$.

Le TT_c est compris entre 90 et 100% pour l'ensemble des solides utilisés à l'exception du catalyseur 1 contenant 4.3% en Ni qui donne un TT_c de 66.8% à $900^\circ C$.

2 - Le catalyseur 1 est le plus sélectif en CO, et donne une sélectivité en CO de 97.65 alors que les catalyseurs de 2 à 7 donnent des sélectivités en CO comprises entre 49.8 et 67.89%.

La sélectivité en CO_2 à $900^\circ C$ croît avec la teneur en nickel pour atteindre un maximum de 27.67% au niveau du catalyseur 4 (%Ni=11.24), puis décroît jusqu'à atteindre sa plus faible valeur 0% pour le catalyseur 7 (28% Ni).

3 - Le rapport molaire H_2/CO à $900^\circ C$ est compris entre 2.36 et 3.83.

En effet H_2/CO augmente avec la teneur en Ni pour atteindre une valeur maximale de 3.83 pour 11.24% en Ni (catalyseur 4) puis décroît en augmentant le pourcentage en Ni.

Le rapport optimum H_2/CO est donné par le catalyseur 3

(%Ni=10.49): $H_2/CO = 3.03$, ce qui est exigé par le procédé de synthèse de méthanol.

Tableau 1 : TT_i , S_i et le rapport molaire H_2/CO des différents catalyseurs à $900^\circ C$.

Catalyseur	Cat 1	Cat 2	Cat 3	Cat 4	Cat 5	Cat 6	Cat 6
$TT_g(\%)$	66.79	100.0	99.27	93.95	100.0	100.0	93.40
$TT_{CO}(\%)$	65.22	64.66	56.77	46.54	59.11	67.89	53.68
$TT_{CO_2}(\%)$	1.14	4.88	13.49	25.86	7.50	6.76	0.0
$S_{CO}(\%)$	97.65	64.66	57.19	49.80	59.11	67.89	57.47
$S_{CO_2}(\%)$	1.71	4.88	13.59	27.67	7.50	6.76	0.0
H_2/CO	2.82	2.88	3.03	3.83	2.68	2.46	2.36

CONCLUSION :

Le présent travail a porté sur la réaction de vaporeforming du méthane, effectuée sur catalyseur $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permettant l'obtention du gaz de synthèse CO , CO_2 , H_2 . Le premier objectif que nous nous sommes fixés a été la préparation de catalyseurs à différents pourcentages en nickel, ce dernier étant supporté par l' α -alumine. Nous avons donc été conduit à caractériser ces précurseurs catalytiques par différentes méthodes analytiques à savoir: Absorbtion atomique, Infra-rouge, Rayon-X et B.E.T. L'absorbtion atomique nous a permis de déterminer les pourcentages en nickel atteints. Les résultat obtenus par cette méthode montrent que ces pourcentages sont légèrement inférieurs à ceux attendus ou calculés.

Les Rayon-X et l'infra-rouge nous ont permis de montrer l'apparition de substances outre le $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, telles que le NiAl_2O_4 et le Ni_2O_3 produits durant la préparation des catalyseurs.

Enfin, la méthode B.E.T nous a fourni les surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés. ces surfaces se sont révélées faibles (comprises entre 2 et $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), mais en accord avec la littérature. Nous avons en outre remarqué qu'une augmentation de la teneur en nickel faisait que la surface spécifique diminuait. En effet, l' α -alumine ayant une grande surface spécifique, la diminution de sa teneur dans les catalyseurs entraine de ce fait la chute des surfaces de ces derniers.

Le deuxième objectif fixé a été de tester les catalyseurs synthétisés afin de voir l'influence de la teneur en nickel sur

la production du gaz de synthèse.

Nous avons donc été amené à utiliser un appareillage permettant d'une part l'introduction des réactifs gazeux dans des proportions fixées, à savoir le débit, le rapport H_2O/CH_4 et d'autre part la détection et l'analyse des produits gazeux obtenus. L'analyse quantitative de ces produits (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 restant) s'est basée sur la chromatographie en phase gazeuse. Cette méthode nous a permis de 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 CO_2 .

La méthode chromatographique nous a en outre permis de déterminer les sélectivités en produit pour chaque catalyseur, le pourcentage molaire des différents corps formés à la sortie du réacteur, ainsi que le rapport molaire H_2/CO rapport important entrant dans le cadre de la production de méthanol.

Nous avons aussi remarqué que l'activation des catalyseurs n'est obtenue que si ces derniers subissent un prétraitement réducteur à l'hydrogène moléculaire permettant de transformer le NiO en site métallique actif. La réaction $CH_4 + H_2O$ donne dans tout les cas étudiés du CO , CO_2 , et H_2 . Le taux de conversion global atteint pour certains catalyseurs l'ordre de 100% ($CH_4 + Ar$) tels les catalyseurs 2, 5 et 6 respectivement à 7.2, 17.4 et 19 % en nickel. En outre il a été relevé que les températures élevées (supérieures à $700^\circ C$) favorisaient la formation de CO et diminuaient le rendement en CO_2 , résultats concordants parfaitement avec la thermodynamique.

Nous ne pouvons terminer cette conclusion sans parler des aspects

appliqués de nos résultats. En effet, l'obtention du gaz de synthèse à partir du vaporéforming du méthane s'opère en industrie à 900°C sur catalyseur Ni/Al₂O₃ (complexe C.E.A/Arzew, catalyseur B.A.S.F). Si le gaz de synthèse obtenu est par exemple destiné à la synthèse du méthanol, il devra répondre à certaines conditions particulièrement le rapport H₂/CO (compris entre 3 et 5). Nous voyons donc d'après nos résultats que le catalyseur n°3 (%Ni= 10.80) répond à cette spécification à 900°C, de plus à cette température, ses rendements en H₂, CO et CO₂ sont bons. Il serait donc tout à fait possible, sous certaines conditions économiques de transposer à l'échelle industrielle les résultats obtenus concernant la production du gaz de synthèse à partir de la réaction CH₄/H₂O.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - Jean-Paul MAZAUD Production des gaz de synthèse
Technique de l'ingénieur J5480 (1984)
- (2) - CHAUVVEL, LEFEBRE Procédés de petrochimie Ed. Technip.
- (3) - Manuel opératoire du département technique du complexe CEA/Z
(KELLOG 1984)
- (4) - V. PROSKOURIAKOV, A. DRABKINE La chimie du petrole et du
gaz Ed. de Moscou (1983).
- (5) - C. MARCILLY Catalyse par les métaux: Préparation des
catalyseurs supportés. I.F.P. (1984).
- (6) - D. ESPINAT, Contribution à l'étude du vieillissement par
dépôt de coke des catalyseurs de reformage catalytique.
Thèse de doctorat d'état, E.N.S.P.M (1982).
- (7) - KONATE ISSA, Reformage à la vapeur du méthane sur des
catalyseurs Ni/Al₂O₃ modifiés par le cérium et le potassium.
Thèse d'ingénieur. I.N.H (1991)
- (8) - J.R ROSTRUP-NIELSEN
Journal of catalysts 48,155 (1975)
- (9) - J.DARCICKI,A.DERIS
Promotion of nickel catalysts
react.kinet.catal.lett.vol 5 n°4-471-478-(1976).
- (10)- J.R.H.ROSS and M.C.F.STEEL
Mechanism of the steam reforming of methane over
coprecipital nickel-alumina catalyst (1972).
- (11)-C.A. BERNARDO and J.R. ROSTRUP-NIELSON Carbon deposition
and methane steam reforming on Ni-Cu/SiO₂ catalysts.
Journal of catalysis 96, 517-534 (1985).
- (12)-G.R. GAVALAS, C. PHICHITKUL and G.E. VOEKS Structure and
activity of NiO/α-Al₂O₃ and NiO/ZnO₂ calcined at high
temperature.Journal of catalysis 88, 54-64 (1984).
- (13)-A.S. AL-UBAID The activity and stability of Ni/SiO₂
catalysts in water and methane reaction.
Ind.Eng.Chem.Res.27, 790-795 (1988).
- (14)-E. AGNELLI, N.PONZI and A. YERAMIAN Catalytic deactivation
on methane steam reforming catalysts.
Ind.Eng.Chem.Res.26, 1707-1713 (1987).
- (15)-J.DE DEKEN The nature of carbon in Ni/α-Al₂O₃ catalyst
deactivation by the methane steam reforming reaction.
Journal. of catalysis 70, 225-229.(1981).
- (16)-J.F. LE PAGE Les catalyseurs dans l'industrie du raffinage.
Seminaire E.N.S.P.M.
- (17)-M.M. BETTAHAR Les catalyseurs de steam reforming du gaz
naturel .Communication personnelle.(1991).

ANNEXE I :

Préparation des catalyseurs : [5]

1/ Introduction :

Les principales qualités que doit réunir la technique de fabrication d'un catalyseur sont les suivantes :

- * elle doit permettre d'obtenir au moindre coût un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.

- * elle doit être parfaitement reproductible.

Pour atteindre ces objectifs, le choix des agents actifs étant fixé, la fabricant définit les sels précurseurs qu'il utilisera et décompose sa fabrication en un minimum d'étapes élémentaires indispensables, imprégnation, séchage et calcination.

L'ensemble des opérations unitaires existantes permet de séparer tout catalyseur solide, qu'il soit massif ou supporté. Pour optimiser la fabrication du catalyseur, on doit chercher d'une part celles qui sont indispensables et d'autre part l'ordre dans lequel elles doivent s'enchaîner. Les plus importantes de ces étapes sont celles où se forme une phase solide divisée, précurseur ou forme final des agents actifs du catalyseur.

Parmi les catalyseurs industriels utilisés en raffinage, en pétrochimie et dans des domaines aussi variés que la purification des gaz d'échappement, la chimie fine; une majorité sont des catalyseurs supportés, constitués d'éléments métalliques divers sous forme de métal, d'oxydes ou de sulfures dispersés sur un support de grande surface. Leur préparation comporte en général au moins trois (03) étapes essentielles:

- * l'imprégnation du support par un précurseur métallique.

- * le séchage.

- * la calcination.

2/ Imprégnation :

Dépôt du précurseur du composé métallique sur un support solide poreux. Le but recherché en déposant le précurseur sur un support est souvent double:

- * utiliser le métal où le composé métallique final avec le maximum d'efficacité en visant une dispersion optimale; la dispersion représentant la fraction des atomes accessible aux réactifs.

- * répartir le métal d'une manière homogène sur la totalité de la surface du support.

Deux grandes types d'imprégnation peuvent être utilisées pour déposer le précurseur :

- * l'imprégnation sans interaction : le précurseur n'interagit pas avec le support et reste à l'état dissout.

- * l'imprégnation avec interaction : le précurseur interagit avec le support en formant des liaisons plus ou moins fortes avec ce dernier. Il se partage donc entre la solution et la surface du solide.

2.1/ Imprégnation sans interaction :

On distingue deux (02) cas :

- * si la porosité ne contient que de l'air ambiant, l'imprégnation est dite capillaire.

- * si la porosité est préalablement remplie du solvant de la solution, l'imprégnation est dite diffusionnelle.

2.1.1/ Imprégnation capillaire :

Dés la mise en contact du support avec la solution, celle-ci pénètre dans la porosité.

* Caractéristique de l'imprégnation capillaire :

a/ exothermicité :

La substitution de l'interface solide-gaz par une interface liquide-solide se traduit généralement par une diminution de l'enthalpie libre due pour une large part à une valeur négative et importante de H ; il en résulte un fort dégagement de chaleur qui peut quelque fois avoir des conséquences sur la qualité de l'imprégnation. En dehors d'un refroidissement, toujours coûteux et pas nécessairement efficace de la solution et du support, un palliatif à une forte exothermicité de l'imprégnation peut consister à éliminer la plus grande partie des calories au cours d'une étape préalable de "desactivation" du support à l'aide de vapeur surchauffée. Seul un film liquide superficiel doit se former; il convient en effet d'éviter toute condensation capillaire qui pourrait ralentir la pénétration du précurseur au cours de l'imprégnation.

b/ Pressions développées dans la porosité :

La solution qui pénètre dans les pores emprisonne et comprime une partie de l'air initialement présent. La pression P au sein d'une bulle d'air emprisonnée dans un pore de rayon r , peut être calculée à partir de la loi de Young-Laplace:

$$\Delta P = P - P' = 2 \frac{\gamma}{r}$$

où P' est la pression dans la solution

$P' = 1 \text{ MPa}$ pour une imprégnation réalisée à $P \text{ atm}$.

* tension superficielle de la solution, qui peut être assimilée en première approximation à celle de l'eau pure :

$$\gamma = 7 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$$

Les pressions élevées qui s'exercent sur les parois des pores peuvent conduire à la dégradation des propriétés mécaniques.

Pour les éviter deux solutions peuvent être adoptées :

- * l'imprégnation sous-vide.
- * l'ajout d'un agent tensio-actif.

Le développement de ces pressions élevées est un phénomène transitoire: en effet, l'air comprimé, se dissout, diffuse et s'échappe hors de la porosité.

c/ Vitesse d'imprégnation capillaire :

En pratique, l'imprégnation capillaire est lente. La cinétique de l'imprégnation est en effet limitée par la dissolution de l'air occlus et sa diffusion hors du grain.

Le remplissage complet de la porosité peut ainsi nécessiter plusieurs heures.

2.1.2/ Imprégnation diffusionnelle :

Dans ce cas, la solution est mise au contact d'un support préalablement saturé par le solvant de cette solution. Le sel précurseur diffuse alors progressivement vers le coeur des grains du support par l'intermédiaire du solvant. La force motrice est à chaque instant le gradient de concentration entre la solution extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps d'avancement est dans ce cas beaucoup plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

2.2/ imprégnation avec interaction :

On distingue deux types d'interaction :

- * la liaison électrostatique rencontrée dans l'échange ionique.
- * la liaison chimique rencontrée dans l'adsorption hydrolytique, l'encrage d'ions métalliques complexes ou de complexes organométalliques neutres.

3/ Le séchage des catalyseurs imprégnés :

Lorsqu'il suit une imprégnation avec interaction, le séchage peut être considéré comme une opération relativement anodine qui consiste seulement à éliminer le solvant du solide poreux. En revanche, dans le cas d'une imprégnation sans interaction, il s'agit d'une étape très importante qu'il est nécessaire de mener avec soins car elle peut conduire à des redistributions du précurseur métallique dans la porosité des grains du support solide, c'est à cette situation que nous limiterons notre analyse.

3.1/ analyse du séchage d'un système poreux fictif simple:

3.1.1/ pressions développées dans un pore lors du séchage et évaporation du solvant :

La loi de Kelvin nous donne :

$$RT \cdot \log \frac{P_o}{P_*} = 2 \frac{\gamma}{r} \cdot V_m$$

Cette loi montre que lorsque r tend vers l'infini, la pression P_o de vapeur d'eau qui règne au dessus de l'interface tend vers P^* qui n'est autre que la pression partielle à saturation P_s .
A mesure que la rayon du pore diminue, l'évaporation est plus

difficile. Dans un grain de catalyseur soumis au séchage, les macropores externes vont se vider les premiers.

3.1.2/ Dépôt du précurseur dans le pore :

A mesure que l'évaporation progresse, la solution se concentre dans le pore jusqu'à atteindre la limite de stabilité C_s du précurseur. Le dépôt de ce dernier va alors se produire :

- * soit au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, si la vitesse d'évaporation du solvant est supérieure à celle d'homogénéisation de la solution: cas du séchage rapide.

- * soit sur la plus grande partie de la surface du pore si la vitesse d'homogénéisation de la solution est supérieure à la vitesse d'évaporation du solvant, c'est le cas d'un séchage très lent.

Dans la première situation, des sursaturations importantes en précurseur peuvent être atteintes: le précipité formé est très divisé.

Dans le second cas, l'augmentation de concentration est plus progressive : le dépôt solide est moins divisé que précédemment.

ANNEXE II :

Formation de carbone et coke : [8]

Une diminution de l'activité catalytique et la destruction des propriétés physiques du catalyseur peuvent survenir rapidement à cause du dépôt de carbone.

Pour venir à bout de ce problème, des études ont d'abord consisté à déterminer la morphologie du carbone et du coke et ce, notamment par l'étude de l'adsorption du carbone sur le nickel Ni. Le carbone est un produit de la décomposition du CO alors que le coke provient de la décomposition ou la condensation des hydrocarbures sur les métaux. Les formes actuelles du coke sont variables car selon les conditions de sa formation, le coke peut être sous forme de carbone (tel le graphite).

Dans "Symposium" of the science catalysis and its application in Industry", Rostrup-Nielsen distinguèrent trois types de carbone ou coke dans la réaction de Steam-Reforming du CH_4 :

1/ Carbone pyrolitique : formé par le craquage des hydrocarbures au delà de 600°C .

2/ Carbone filamenteux : ou "whiskerlite carbon": formé à des températures supérieures à 450°C .

3/ Péllicule fibreuse de composés hydrocarbonés : ou "Encapsulating hydrocarbon film" formée par polymérisation à moins de 500°C .

* Dans le premier cas il s'opère une prise en masse des particules du catalyseur avec augmentation de la perte de charge

*P. Ce phénomène a lieu lorsque la porosité est excessive, aux hautes pressions, et pour un rapport H_2O/C petit.

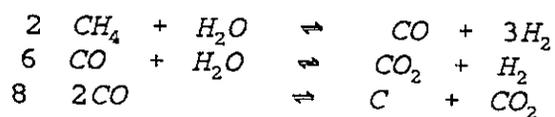
* Dans le deuxième cas il y a diffusion du carbone à travers le cristal de Ni puis destruction du catalyseur. A lieu pour des rapports H_2O/C petits.

* Dans le troisième cas, il s'opère une polymérisation lente des radicaux C_nH_m sur la surface du nickel. Il y a alors désactivation progressive du catalyseur. Ce phénomène a lieu à des températures relativement basses (inférieures à $500^\circ C$).

De plus, la décomposition du CO entraîne parfois la formation de divers types de carbone: le carbone atomique C_α , le carbone amorphe C_β , le carbone vermiculaire, le carbone de nickel et le carbone graphite C.

Thermodynamique de la formation du coke :

Pour des valeurs fixées du rapport oxygène/hydrogène, de la température et de la pression, on peut estimer les quantités de carbone solide en équilibre avec les gaz : CO, CO_2 , H_2 et H_2O . Les calculs sont basés sur les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



Le diagramme ternaire C-H-O permet d'estimer la possibilité ou non de formation du carbone pour un procédé réactionnel donné. En effet, la figure qui suit donne les isothermes du carbone à $T = 450^\circ C$ et $P = 1.4 \text{ atm}$ et les zones où il y a apparition de dépôt de C.

Les points A et B correspondent à la composition des gaz réactifs avec un rapport $H_2O/CH_4 = 0.1$ et $H_2O/CH_4 = 2.0$ respectivement.

Le point A est situé dans la région au dessus des isothermes, où le coke est supposé se former. Contrairement, le point B est situé dans la région où il n'y a pas formation de coke.

Ainsi il a été démontré que pour des rapports $H_2O/CH_4 > 1.0$, l'addition permet de réduire considérablement la formation de carbone.

