

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLEB – BLIDA 1

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de procédés



Mémoire

En vue d'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

Reformage catalytique du glycérol en présence

De catalyseurs à base de Nickel

Encadré par :

 **M^m L.Nadji**

Réalisé par :

 **Zerrouk Romaissaa**

 **Gacem Hafsa**

2020 / 2021

Dédicace

À mes chers parents et à toute la famille . . .

À tous ceux qui m'ont beaucoup donné . . .

À tous ceux qui me sont chers ...

À mes enseignant(e)s . . .



-Zerrouk . Romaiissa et Gacem . Hafsa-

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'équipe du Laboratoire des Applications Énergétique de l'hydrogène – Université Blida 1-

*Nous tenons à exprimer notre sincère remerciement et toute notre gratitude à Madame **NADJI LAMIA**, Docteur au département génie de Procédés Blida 1, qui nous a fourni une aide inestimable et sans elle, ce Mémoire n'aurait jamais vu le jour, j'espère qu'elle trouve ici l'expression de notre gratitude la plus distinguée.*

*Nous tenons également à remercier Monsieur **R.ISSAADI**, Professeur à l'Université de Blida 1, et le responsable de laboratoire de recherche.*

On présente aussi nos vifs remerciements aux membres du jury de la soutenance du ce projet de fin d'étude de Master, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

*Il nous reste à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire en particulier **Dr.Ykrelef Adel et Pr.Zermane Faiza** ainsi **Madame. Benommar et Hamitouche ,Teradi** .*

ملخص

في هذه المخطوطة نقدم إعادة التهيئة التحفيزية للجليسيرول في وجود محفزات النيكل، تم تحضير المحفزات من كبريتات النيكل بطريقتين عن طريق الترسيب والتبخر، في هذه الأخيرة استخدمنا نوعين مختلفين من الدعم (Al_2O_3 ; SiO_2) تم تمييز المحفزات الناتجة المكلسة عند 500 درجة مئوية لمدة 3 ساعات من خلال حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي لتحويل فوربييه (FT-IR)، واختبار تحويل الكحول، وقياس النشاط الحفاز في تفاعل إصلاح الجليسيرول في نطاق درجة الحرارة من 300 إلى 400 درجة مئوية.

يتأثر استقرار العوامل المحفزة وسلوكها التحفيزي بتغير طريقة التحضير والدعم وكذلك كمية النيكل المودعة على الدعم. ان المنتجات الرئيسية التي تم تحديدها من خلال الإصلاح الحفاز هي: هيدروكسي اسيتون، بيروفالديهيد، حمض البيروفيك، حمض اللاكتيك وأسيتالديهيد.

ويظهر أيضا أن الإصلاح الحفاز للجليسيرول يمكن أن يؤدي إلى إنتاج الهيدروجين وغيره من المنتجات في معادلات من خلال التبخر بنسبة 10% من (Al_2O_3). وفي ظروف رد فعل معتدلة. إن الحفاز الذي تم إعداده على أساس الدعم، وزن النيكل يتمتع بأفضل أداء في تفاعل الجليسيرول.

الكلمات المفتاحية: الجليسيرول، المحفزات المدعمة على النيكل، الإصلاح الحفاز، النيكل

Résumé

Dans ce manuscrit, nous présentons le reformatage catalytique du glycérol en présence des catalyseurs à base de nickel Ni/Y, les catalyseurs ont été préparés avec du sulfate de nickel en deux méthodes par coprécipitation et évaporation, dans cette dernière, on a utilisé deux supports différents (Al_2O_3 , SiO_2). Les catalyseurs résultants calciné à 500°C pour 3h ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie à transformée de fourrier FT-IR, mesure de l'acidité par transformation d'alcool et finalement la mesure de l'activité catalytique dans la réaction de reformage de glycérol dans une plage de température de 300 à 400°C.

La stabilité et le comportement motivationnel des catalyseurs élaborés ont été affectés par le changement de la méthode de préparation, le support ainsi que la quantité de nickel déposée sur le support. Les principaux produits identifiés d'après le reformage catalytique sont : l'hydroxyacétone, le pyruvaldéhyde, l'acide lactique et l'acétaldéhyde.

Les résultats catalytiques ont montré également que le reformage catalytique du glycérol peut conduire à la production d'hydrogène ainsi que d'autres produits en équivalents et dans des conditions douces de réaction. Le catalyseur préparé sur support (Al_2O_3) par

évaporation avec 10% en poids de nickel présente les meilleures performances dans la réaction du glycérol.

Mots clés : Glycérol, catalyseurs à base de nickel, reformage catalytique , Nickel

Abstract

In this manuscript we present the catalytic reforming of glycerol in the presence of nickel-based catalysts Ni/Y, the catalysts were prepared with nickel sulphate in two methods by coprecipitation and evaporation , in the latter, two different supports (Al_2O_3 , SiO_2) were used. The resultant catalysts calcined at 500°C for 3h were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-IR infrared spectrophotometer, measuring acidity by alcohol transformation test and finally the catalytic activity in the glycerol reforming reaction in a range temperature of 300 to 400°C .

The stability and motivational behavior of the elaborate catalysts were affected by the change in the method of preparation, the support as well as the amount of nickel deposited on the support. The main products identified from catalytic reforming are : hydroxyacetone, pyruvaldehyde, pyruvic acid, lactic acid and acetaldehyde.

It is also shown that the catalytic reforming of glycerol can lead to the production of hydrogen and other products in equivalents and under mild reaction conditions. The catalyst prepared on a support (Al_2O_3) by evaporation with 10% by weight of nickel has the best performance in the glycerol reaction.

Keywords: Glycerol, nickel-based catalysts, catalytic reforming , Nickel

Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumés (Arabe, français et anglais)	III
Table des matières	IV
Table des figures	V
Liste des tableaux	VI
Nomenclature et acronymes	VII
Introduction générale	VIII

Chapitre 1 : ASPECT GENERALE SUR LE GLYCEROL.

I.1. Glycérol ; brut/pure.....	1
I.2. Synthèse et voies d'accès duglycérol.....	3
I.3. Application et domaine d'utilisation.....	4
I.4. Conversion du glycérol : verrous scientifiques.....	5
I.4.1. Processus de conversion du glycérol.....	5
I.4.2. Transformation du glycérol en produits à haute valeur ajoutée.....	7
I.5. Reformage catalytique de glycérol.....	8
I.5.1. Les produits majeurs de reformage catalytique de glycérol.....	10
I.5.2. Les avantage du reformage catalytique de glycérol.....	11
I.6. L'hydrogène : Un aperçu.....	11
I.6.1. Historique.....	11
I.6.2. Caractéristiques.....	12
I.6.3. Caractéristiques énergétiques, pratiques et sécuritaires.....	13
I.6.4. La consommation mondiale.....	13
I.6.5. Les source de l'hydrogène.....	14
I.6.6. Les méthodes de production de l'hydrogène.....	15
I.6.7. La production d'hydrogène à partir de la biomasse.....	16
I.6.8. Les applications de l'hydrogène.....	16

Chapitre 2 : CATLYSE ET CATALYSEURS A BASE DE NICKEL.

II.1. La catalyse.....	17
II.2. Catalyse hétérogène.....	17
II.3. Catalyseur : définition, propriétés.....	18
II.3.1. Activité.....	19
II.3.2. Sélectivité.....	19
II.3.3. Stabilité.....	19
II.4. Paramètres influençant sur propriétés catalyseurs.....	20
II.4.1. Influence de la méthode de préparation.....	20
II.4.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs.....	21
II.4.3. Influence de l'interaction métal-support.....	21
II.5. Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes	22
II.6. Catalyseurs à base de Nickel.....	23
II.6.1. Nickel.....	23
II.6.2. Pourquoi le nickel est utilisé dans le reformage à la vapeur du glycérol.....	23
II.6.3. Supports.....	24
II.6.4. Généralités sur les supports.....	24

II.6.4.1. Rôle du support.....	25
II.6.4.2. Sélection de support.....	25
II.6.5. Alumine.....	26
II.6.6. Silice.....	26
II.7. Méthodes de préparation des catalyseurs.....	27
II.7.1. Imprégnation humide.....	27
II.7.2. Coprécipitation.....	28
II.7.3. Sol-gel.....	29
II.7.4. Lavage et Filtration.....	29
II.7.5. Séchage.....	29
II.7.6. Calcination.....	30
II.7.7. Réduction.....	30
II.7.8. Désactivation des catalyseurs.....	30

Chapitre 3 : ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS A BASE DE NICKEL.

III.1. Préparation des catalyseurs.....	32
III.1.1. Préparation des catalyseurs par évaporation.....	32
III.1.2. Préparation de catalyseur par Coprécipitation.....	32
III.1.3. Traitement thermique.....	33
III.2. Les Techniques de caractérisation des catalyseurs	33
III.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	33
III.2.2. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	34
III.2.3. Réactions de décomposition d'alcools.....	35
III.3. Reformage catalytique du glycérol.....	37
III.3.1. Installation expérimentale.....	37
III.3.2. Le réacteur de préchauffage (RC).....	38
III.3.3. Le réacteur (R).....	38
III.4. Exploitation des résultats catalytiques.....	39

Chapitre 4: DISCUSSION ET RESULTATS OBTENUES DES TEST CATALYTIQUE.

IV.1. Caractérisations des catalyseurs	40
IV.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)	40
IV.1.2. Spectrométrie à Transformée de Fourier FTIR	42
IV.1.3. Conversion d'éthanol	45
IV.2. Activité catalytique du glycérol.....	49
IV.2.1. En termes de différence de support	50
IV.2.2. En termes de méthodes de préparation.....	51
IV.2.3. En termes de rapport en Nickel	53

Conclusion générale..... **56**

Perspectives..... **57**

Figure I.1 : Modèle moléculaire et formule structurel du glycérol.....	1
Figure I.2 : Voies de production du glycérol	3
Figure I.3 : Applications actuelles et futures du glycérol.....	3
Figure I.4 : Les différentes utilisations de la glycérine (source HBI).....	4
Figure I.5 : Les méthodes de production de biohydrogène.....	6
Figure I.6 : Processus de conversion catalytique du glycérol et catalyseurs utilisés dans chaque processus.....	7
Figure I.7 : Molécules synthétisées à partir du glycérol	8
Figure I.8 : Voies réactionnelles générales proposées pour la conversion du glycérol.....	11
Figure I.9 : La consommation énergétique mondiale à l' horizon 2050.....	14
Figure I.10 : Les sources de production d'hydrogène	15
Figure I.11 : Les Procédés de production d'hydrogène	15
Figure I.12 : Application d'hydrogène.....	16
<hr/>	
Figure II.1: L'acte catalytique	17
Figure II.2 : Echelle de stabilité de catalyseurs.....	20
Figure II.3 : Les supports les plus utilisés en vapor Reformage de glycérol et leurs principales caractéristiques.....	26
Figure II.4 : Imprégnation humide à l'échelle du laboratoire	28
Figure II.5 : Procédés de coprécipitation à l'échelle du laboratoire	28
Figure II.6 : Structure de l'oxyde de nickel (II).....	30
<hr/>	
Figure III.1 : Le processus de calcination (oxydation) des catalyseurs.....	33
Figure III.2 : Réaction de transformation d'éthanol.....	35
Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental pour la déshydrogénation	

des alcools	36
Figure III.4 : Schéma d'appareillage du test catalytique.....	37
Figure III.5 : Dispositif expérimental de reformage catalytique du glycérol.....	38
<hr/>	
Figure IV.1 : Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de Nickel.....	40
Figure IV.2 : Spectres FT-IR pour le catalyseur 10 Ni/SiO ₂ IH.....	43
Figure IV.3 : Spectres FT-IR pour le catalyseur 10 Ni/Al ₂ O ₃ IH.....	44
Figure IV.4: Spectres FT-IR pour le catalyseur 10 Ni/Al ₂ O ₃ COP	44
Figure IV.5 : Effet de la température de la réaction sur le taux de conversion d'éthanol. Masse de catalyseur = 100 mg; débit gaz vecteur = 0.020l/min	45
Figure IV.6: Effet de la température de réaction sur la sélectivité en Acétaldéhyde des catalyseurs préparés par évaporation et coprécipitation en ordre .masse de catalyseur = 100 mg; débit gaz vecteur =0.02l/min	47
Figure IV.7 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène. Masse de catalyseur = 100mg; débit gaz vecteur = 0.020l/min	47
Figure IV.8 : Schéma de fonctionnement de catalyseur en présence de réactif réactionnelle Gly/eau	49
Figure IV.9: Conversion du glycérol et sélectivité catalytique des catalyseurs en fonction de température de réaction	51
Figure IV.10 : Conversion du glycérol et sélectivité catalytique des catalyseurs en fonction de température de réaction	52
Figure IV.11 : Conversion du glycérol, sélectivité des produits en fonction de rapport de Nickel dans les catalyseurs	54

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés du glycérol brut et pur 2

Tableau I.2 : Les principales réactions incluses dans le processus de reformage catalytique.....10

Tableau I.3 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène.....12

Tableau II.1 : Paramètres affectant les principales propriétés des catalyseurs précipités.....22

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du Al_2O_3 et SiO_227

Tableau IV.1 : paramètres des catalyseurs élaborés.....42

Tableau IV.2 : Effet de % en poids de Nickel sur le taux de conversion des catalyseurs Ni/ Al_2O_3 – SiO_246

Tableau IV.3 : Effet de % en poids de Nickel sur le taux de conversion des catalyseurs Ni/ Al_2O_3 et Ni/ SiO_248

Tableaux IV.4 : Paramètres des principaux produits de reformage catalytique du glycérol.....49

- **ASTM:** American Society of Testing Material
- **COP:** Coprécipitation
- **DRX :** la Diffraction des Rayons X
- **EG :** éthylène glycol
- **FID:** détecteur a flamme d'ionisation
- **FTIR :** Spectroscopie infrarouge
- **GC:** gazchromatography
- **IH:** impregnation
- **PCI :** pouvoir calorifique inferieure
- **PCS :** pouvoir calorifique supérieure
- **RC:** réacteur de préchauffage
- **SMSI :**Strong Metal-Support Interaction
- **T :** Température
- **WMSI :**Weak Metal-Support Interaction
- **Gly :** glycérol
- **CPG :** chromatographie en phase gazeuse
- **LA :** l'acide lactique

INTRODUCTION GENERALE

L'énergie fossile a contribué à construire notre civilisation, c'est une ressource clé dans la création de richesses et de développement économique de tous pays [1]. Cependant, l'instabilité et la finitude de la ressource et les impacts terrifiants des effets du « changement climatique » ont poussé pour le développement des sources d'énergie renouvelables (SER). La demande exponentielle de combustibles fossiles a motivé les chercheurs à explorer d'autres ressources et technologies pour la production des carburants et des produits chimiques [2]. Les biocarburants sont au centre de la discussion sur l'énergie mondiale, en raison de la nécessité de réduire la dépendance globale des sources d'énergie non renouvelables.

Dans le secteur des transports, qui est considérés comme l'un des plus importantes sources d'émissions de gaz à effet de serre (GES). La seule alternative réaliste actuelle de pétrole, c'est l'utilisation des biocarburants, et leur développement, notamment celui du biodiesel. Ce dernier a connu une formidable augmentation au cours des 10 à 15 dernières années. Il est généralement produit par transestérification d'huiles végétales et/ou des graisses avec des alcools, ce qui donne les esters comme principal produit et le glycérol (1, 2,3-propanetriol), comme sous-produit. Cependant, les quantités de glycérol qui résultent de ce procédé sont importantes; avec la production de 10 kg de biodiesel, 1 kg de glycérol est généré comme sous-produit.

Etant donné, la valorisation de ce dernier en produit à haut valeur est la vision principale de cette étude, avec la production d'hydrogène par la réaction du reformage à la vapeur du glycérol, ce dernier attire de plus en plus l'attention, et précisément le reformage catalytique à la vapeur (GSR) [2]. C'est un moyen approprié de valorisation de glycérol, surtout que son utilisation ne nécessite pas beaucoup de changements dans les procédés industriels actuels de production d'hydrogène [4]. En plus elle peut être réalisée à pression atmosphérique, ce qui est très favorable pour la plupart des industries surtout aux niveaux des équipements.

On outre, dans le domaine de la chimie fine, le développement des procédés industriels basé sur le végétale, repose sur deux verrous essentiel la sélectivité des réactions mise en jeu et l'impact environnementale du procédé, en effet les molécules organique issue de la biomasse; est le choix stratégique de notre étude, qui sont dans la plupart des cas polyfonctionnelles. D'autre part la conception de catalyseur hautement sélectifs et devenue un

enjeu scientifique majeur afin de limiter la formation parasite de produit secondaire et autres déchets. [5]

Plusieurs articles de synthèse ont apparu dans la littérature récente en se concentrant sur l'utilisation possible de glycérol pour la production de dérivés chimiques. Parmi les conversions possibles, le reformage catalytique du glycérol en utilisant plusieurs catalyseurs à base des métaux de transition [3], l'hydrogène a émergé comme l'un des processus importants en raison de son utilisation énergétique.

L'objectif de notre travail est l'application de catalyseurs préparés au reformage catalytique du glycérol pour la production de l'hydrogène ou d'autres produits à haute valeur ajoutée. Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs à base de Nickel. En effet, ces catalyseurs sont connus pour leur propriété redox qui varie en fonction des conditions de préparation et de support utilisé. Notre travail est donc structuré de la manière suivante :

Dans les deux premiers chapitres, nous présentons l'étude bibliographique réalisée sur le glycérol, son origine, sa production mondiale, les possibilités de sa conversion en produits à valeur fortement ajoutée ainsi que les catalyseurs utilisés dans cette conversion et en particulier les catalyseurs à base de Nickel.

Le troisième chapitre sera consacré à l'élaboration des catalyseurs et les méthodes expérimentales de caractérisation utilisées dans cette l'étude.

Dans le quatrième chapitre, on présente les résultats ainsi que les discussions relatives :

- À la caractérisation des catalyseurs préparés,
- Au reformage catalytique du glycérol.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale et des recommandations pour son développement futur.

CHAPITRE I
ASPECT GENERALE SUR LE GLYCEROL

Le glycérol a été découvert en 1779 par le chimiste suédois Carl W Scheele lorsqu'il a fait chauffer un mélange de litharge (oxyde de plomb, PbO) et d'huile d'olive. En 1823, le chimiste français Eugène Chevreul a démontré que le glycérol est une partie intégrante de la structure des triglycérides. [6][7]

Le glycérol est un coproduit de la méthanolyse ou de l'éthanololyse des huiles végétales, réactions mises en œuvre pour l'obtention de biocarburants. Compte tenu de l'accroissement de la production mondiale de biocarburants, le glycérol a atteint plus de 1,5 millions de tonnes en 2010 alors qu'elle n'était que de 800 000 tonnes en 1998. De ce fait le prix du glycérol raffiné est passé de 1800 euros la tonne en 1998 à 900 euros la tonne en 2003 et devait se stabiliser selon certains à 500-700 €/T. En fait en mai 2006 son prix était déjà de 450 €/T. Aujourd'hui, en raison d'une forte demande, le prix de glycérol a réaugmenté très sensiblement à une valeur comprise entre 1000 et 1300 €/T. [8]

I.1. Glycérol ; brut /pure

Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ c'est une molécule simple, un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré, non toxique et polyvalente qui permet d'accéder à une large palette de molécules biosourcées de hautes valeurs ajoutées. L'hygroscopicité et la nature hydrosoluble du glycérol sont dues à ses trois squelettes contenant des atomes de carbone ainsi que des groupes hydroxyles hydrophiles (**Figure I.1**).

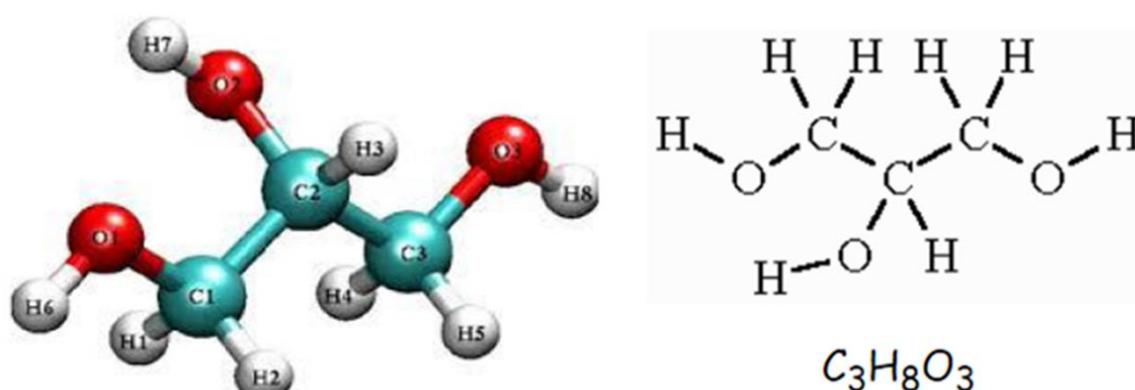


Figure I.1 : modèle moléculaire et formule structurel du glycérol

Cette structure unique du glycérol est responsable de ses propriétés, ce qui en fait un matériau de premier plan pour de nombreuses applications. Le glycérol sans aucun traitement chimique ni purification se présente sous forme brute, tandis qu'après purification, il est sous forme pure.

La pureté du glycérol brut est de 60 à 80%, contient beaucoup d'impuretés et contaminants éventuels comme le méthanol, divers sels ou le chlorure de potassium peuvent s'y trouver avec des teneurs variables dans le produit final. Ainsi, la composition chimique de la glycérine qui varie en fonction du procédé de fabrication du biodiesel, tandis que le glycérol pur ou synthétisé est pur à 100%. Ce dernier est la principale matière première commercialement, Cependant, à petite et à grande échelle, le processus de purification du glycérol brut est très exorbitant, donc actuellement la valorisation du glycérol brut via sa conversion directe en produits à hautes valeur ajoutée est un sujet d'intérêt.

M.S. Ardi et al ont arrivée à faire une comparaison des propriétés physico-chimiques du glycérol brut et pur qui est présentée dans le **tableau I.1**

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés du glycérol brut et pur [9][10]

Propriétés commune			Propriétés non commune		
Propriétés	Glycérol brut	Glycérol pur	Propriétés	Glycérol brut	Glycérol pur
Densité (g / cm ³)	1,01 à 1,20	1,31	Odeur	-	Inodore
pH	2,0 à 10,8	6,4	Teneur en méthanol	6,2–12,6%	-
Viscosité (mPa.s)	1213	930	Teneur en FFA	35,7–96,4%	-
Couleur	Brun foncé	Incolore	Contenu FAME	5,2–51,6%	-
Teneur en glycérol	22,9–63%	> 98,7%	Teneur en savon	20,5 à 31,4%	-
			Teneur en eau	1 à 28,7%	2.5%
			Teneur en cendres	De 2,7 à 5,7%	-
			Teneur en potassium (g/kg)	22	-
			Teneur en phosphore (g/kg)	10,5	-
			Teneur en sodium (g/kg)	1,1	-
			Teneur en plomb (mg/kg)	3	-
			Extrait d'éther (g/kg)	7,1	-
			Point de fusion (°C)	-	17,8
			Point d'ébullition (° C)	-	290
			Point d'éclair (°C)	-	> 400
			Pression de vapeur (mmHg)	-	0,13
			Solubilité	-	Miscible dans l'eau

I.2. Synthèse et voies d'accès du glycérol :

Aujourd'hui, le glycérol provient principalement de la production de biodiesel par transestérification de triglycérides. En 1999, le biodiesel représentait seulement 9% du marché ; en 10 ans ce chiffre a été multiplié par 7 et la production de glycérol de synthèse à partir de propylène (**Figure I.2**) a totalement disparu, en raison du surplus produit par le biodiesel. D'autres voies de production sont possibles telles que l'hydrolyse ou la saponification des triglycérides qui représentent encore 21% et 6% du marché. La dernière source consiste en l'hydrogénation d'huile végétale pour obtenir des alcools gras et du glycérol mais en faible quantité ; cette voie ne représente que 8% du marché.

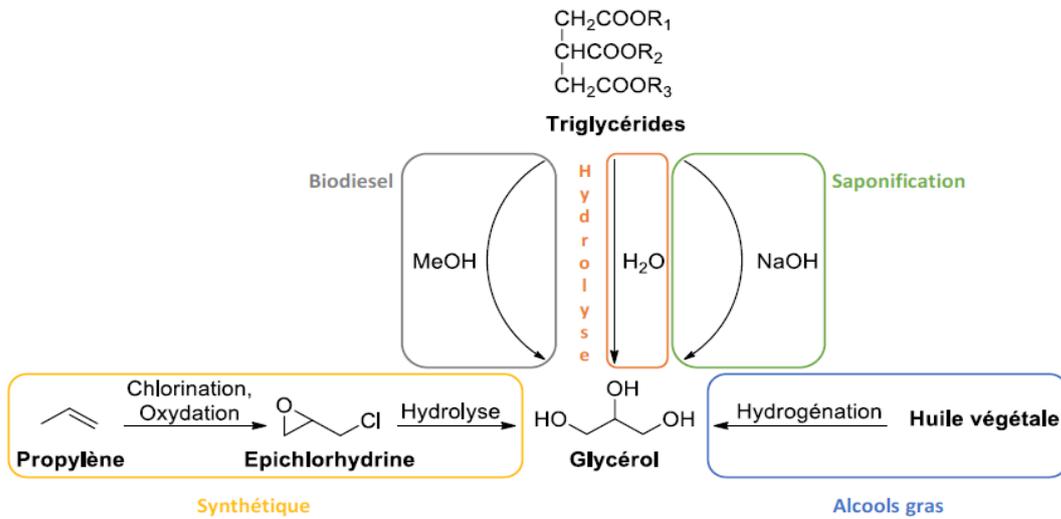


Figure I.2 : Voies de production du glycérol

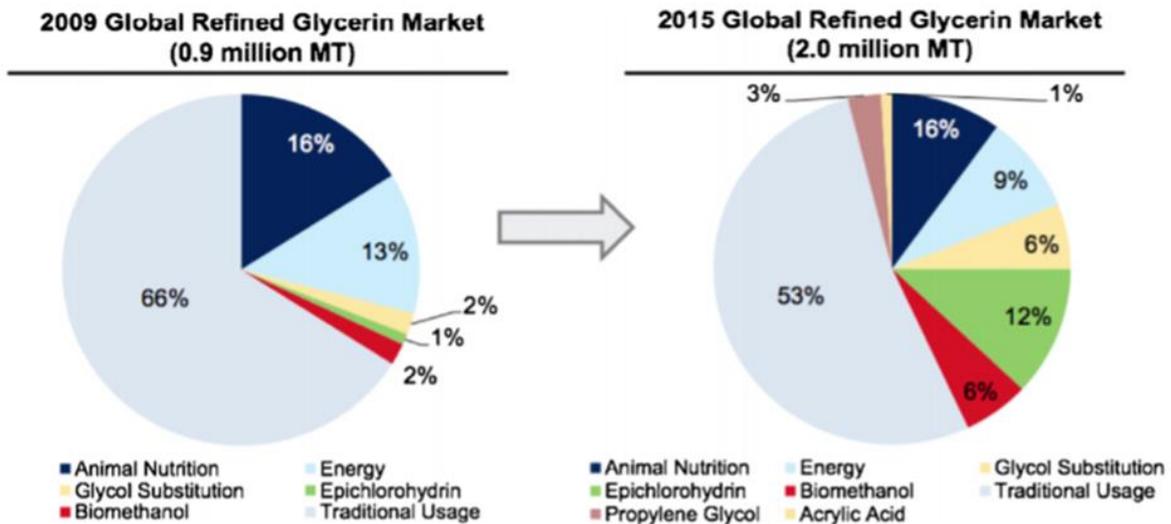


Figure I.3 : Applications actuelles et futures du glycérol

Industriellement, la transestérification et l'hydrolyse des triglycérides sont les réactions les plus utilisées ; la production de sels d'acides gras par saponification a été réduite en raison des changements de mode de vie des consommateurs. Pour chaque réaction, il est possible de trouver une voie plus respectueuse de l'environnement et économiquement viable. Actuellement, l'utilisation de catalyseurs acides solides semble être une solution adéquate, bien que les enzymes soient une solution plus 'verte' ; ces dernières présentent néanmoins l'inconvénient d'être désactivées par l'alcool lors de la réaction de transestérification. [6]

I.3. Application et domaine d'utilisation :

Le glycérol, plus ou moins purifié, est utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels. Il est couramment employé dans des applications alimentaires, cosmétiques ou encore pharmaceutiques. Il est exploité notamment pour ses propriétés émoullientes et comme agent mouillant.

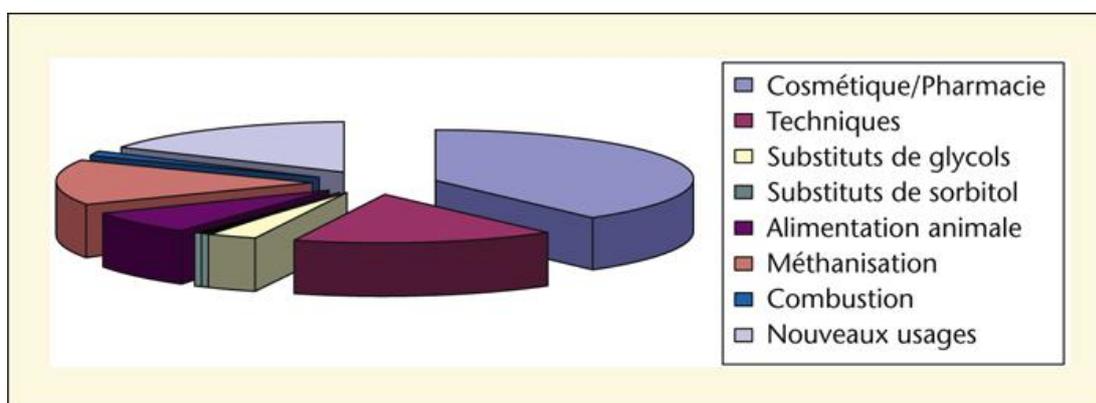


Figure I.4 : Les différentes utilisations de la glycérine (source HBI).

Dans les cosmétiques, le glycérol est souvent utilisé comme agent hydratant, solvant et lubrifiant ; la glycérine est ainsi un humectant qui protège l'épiderme, adoucit la peau et la rend plus souple et plus extensible. Il rentre dans la formulation de dentifrices, crèmes hydratantes et produits capillaires.

Dans les médicaments, il agit comme hydratant qui améliore l'onctuosité et la lubrification des préparations pharmaceutiques. Il est utilisé par exemple dans la préparation de sirops médicamenteux.

En tant qu'ingrédient alimentaire, il est utilisé pour son goût sucré, pour retenir l'humidité et comme solvant (E422).

En fin, c'est un des composants des savons à la glycérine, notamment les savons de Marseille.

Le glycérol et ses dérivés sont également employés dans diverses applications industrielles : agent plastifiant, formulation de lubrifiants, synthèse de résines et d'explosif (nitroglycérine), solvant pour les teintures et encres, formulation de fluides antigél, tensioactifs (dérivés des mono- et diglycérides – éthoxylats ou sulfates).[11]

1.4. Conversion du glycérol : verrous scientifiques

L'énorme production de glycérol, un flux de déchets des industries du biodiesel, en tant que produit de faible valeur menace à la fois l'environnement et l'économie. Par conséquent, il doit être transformé de manière efficace et efficiente en produits de valeur pour contribuer positivement à l'économie du biodiesel. Il peut être soit converti directement en produits chimiques compétents, soit utilisé comme matière première / précurseur pour obtenir des dérivés de valeur. [12]

1.4.1. Processus de conversion du glycérol :

Pour la production d'un nouveau produit chimique à haute valeur ajoutée, la conversion classique du glycérol met en jeu principalement une réaction entre le glycérol et une autre molécule ; les différents processus sont :

i. La bioconversion :

La conversion du glycérol en produit utile à l'aide de microbes est qualifiée comme une conversion biologique, ses réactions sont effectuées dans un grand bioréacteur dans des conditions aérobies, anaérobies ou micro aérobie comme par la demande de différents micro-organismes[13], l'évaluation de la bioconversion du glycérol réellement est difficile en raison des études limitées et l'échelle commerciale qui n'ont pas encore été signalées, en revanche on peut obtenir de nombreux produits [11], nombreux d'autres acides organiques par fermentation d'après ce processus, l'utilité des produits finis obtenus à partir d'une telle conversion est un autre facteur important qui peut conduire à la commercialisation de la technologie .

ii. La conversion chimique :

La conversion chimique est la méthode la plus couramment étudiée pour la conversion du glycérol. Différentes études sont disponibles pour la transformation chimique du glycérol. [13]

iii. Conversion thermochimique :

Bien que la dégradation thermique ou la combustion du glycérol soit une solution pour consommer une grande quantité de sous-produit du biodiesel nommée glycérol, mais cela conduit à l'émission des gaz toxiques dans l'atmosphère qui sont nocifs pour l'environnement. De plus, la dégradation thermique n'est pas viable économiquement. Par conséquent, la conversion thermochimique du glycérol par pyrolyse, le reformage à la vapeur, le reformage autotherme, le reformage en eau supercritique, le reformage en phase liquide, la gazéification et l'oxydation partielle sont des méthodes plus appropriées pour convertir le glycérol en formes d'énergie utiles. Principalement trois formes de produits sont produites par le processus de la pyrolyse ou la gazéification du glycérol brut comprend un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), produits liquides et char. Monoxyde de carbone, hydrogène, le dioxyde de carbone, le méthane et le gaz de synthèse sont les principaux produits fabriqués par conversion thermochimique. [13]

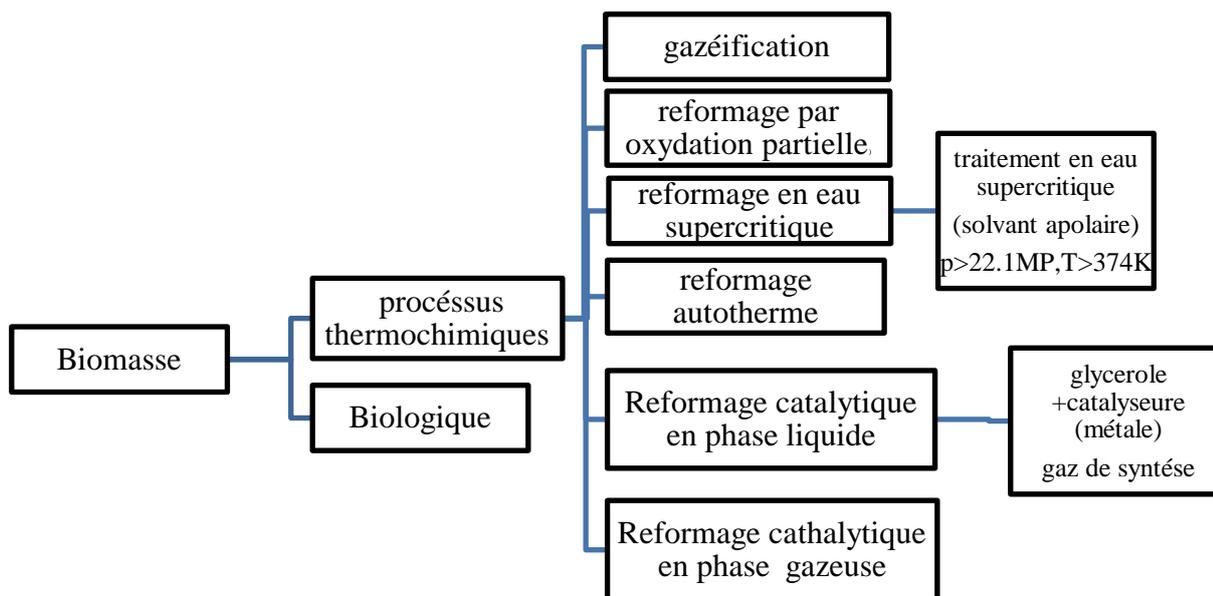


Figure I.5 : Les methodes de production de biohydrogène

iv. *Conversion catalytique :*

La transformation du glycérol principalement en utilisant des catalyseurs soit basique ou acide, de manière homogène ou hétérogène est connue sous le nom de conversion catalytique [14]. La plupart du temps, des catalyseurs hétérogènes avec une sélectivité et une conversion élevée sont préférées pour le commerce conversion de glycérol en raison de leur fonctionnement à faible coût et leur facilité de séparation du mélange réactionnel. Diverses conversions catalytiques et processus sont illustrés dans la **figure I.5** :

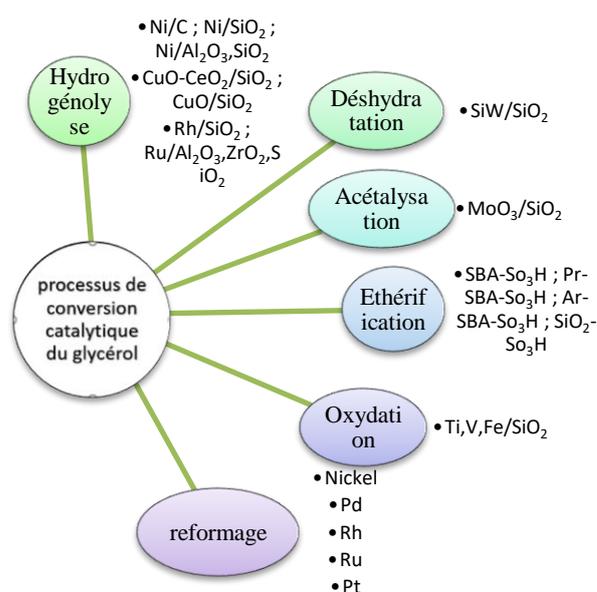


Figure I.6 : processus de conversion catalytique du glycérol et catalyseurs utilisés dans chaque processus

I.4.2. Transformation du glycérol en produits à haute valeur ajoutée :

Le glycérol est une molécule polyfonctionnelle qui peut être utilisée pour la synthèse de nombreux produits à plus haute valeur ajoutée. C'est une matière première intéressante pour la production d'autres produits chimiques, par exemple le C3 peut donner par hydrogénation catalytique le 1,2-propanediol, 1,3 -propanediol ou par déshydratation catalytique l'acroléine ou l'acide acrylique en milieu oxydant (**figure I.7**).

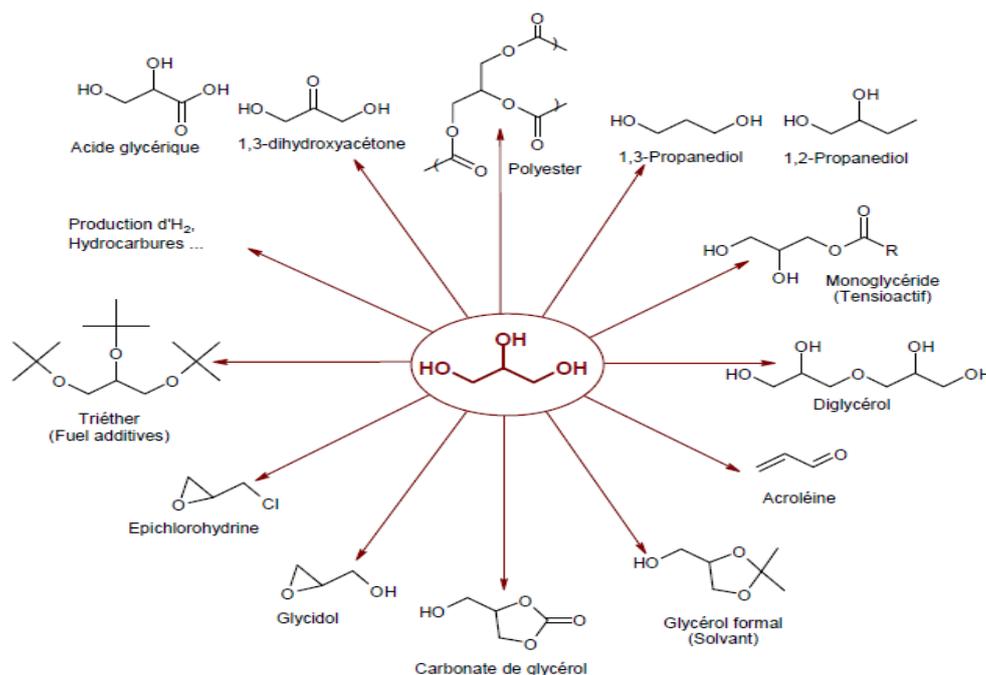


Figure I.7 : molécules synthétisées à partir du glycérol [7]

1.5. Reformage catalytique de glycérol :

Le reformage (SR) est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie chimique pour la production d'hydrogène à partir du gaz naturel, et c'est également une alternative plus prometteuse au glycérol, principalement parce qu'elle ne nécessite pas beaucoup de changements dans les procédés industriels actuels de production d'hydrogène.[4]

Dans ce processus, le glycérol réagit avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur, et sa décomposition thermique produit principalement de l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et le gaz carbonique. Le mélange gazeux résultant contient également de petites proportions de composés tels que le méthane, et les alcools à chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène, acétaldéhyde, acide acétique, acétone, acroléine, éthanol et eau.

Ce processus implique généralement l'utilisation des catalyseurs à des températures comprises entre 300 et 900 °C. Les principaux procédés de reformage du glycérol impliquent l'utilisation d'un réacteur avec un lit fixe, parmi lesquels ce procédé a été le plus largement étudié.

La réaction globale du vaporeformage du glycérol est représentée par l'équation (1), où l'on constate que la production d'hydrogène à partir du glycérol est potentiellement attractive, étant donné que le rapport de la molécule d'hydrogène en glycérol est de 7:1. Éq. (2) est connu comme la réaction de conversion eau-gaz, qui conduit à la production de l'hydrogène. La première

réaction est hautement endothermique, tandis que la seconde libère une petite quantité d'énergie, mais le processus global est endothermique. La forte consommation d'énergie pour la vaporisation du mélange réactionnel réduit l'efficacité énergétique du processus. Cependant, une grande quantité d'eau est nécessaire pour faciliter la gazéification du carbone, empêchant son dépôt sous forme de coke sur le catalyseur. Les rapports molaires couramment utilisés sont des rapports glycérol/eau de 1/9 et 1/6, Selon plusieurs études, les meilleurs résultats pour ce procédé sont obtenus à des températures dans la plage de 525 à 725 °C [4]. Le processus est difficile à contrôler dans cette plage de température ; de plus, les températures élevées augmentent les coûts d'exploitation, la consommation d'énergie et le coût du matériel pour la construction du réacteur. Cependant, à des températures plus basses, les principaux produits formés sont H₂, CO₂ et CH₄, diminuant la sélectivité pour H₂.

La pression normalement utilisée est d'environ 1 atm, mais la situation idéale serait d'utiliser des pressions de vide, ce qui permettrait des températures de réaction plus basses, et moins de consommation d'énergie, ainsi que réduire le frittage des catalyseurs. Le taux d'alimentation eau/glycérol influence fortement l'équilibre de production de H₂ (principalement dans le rendement et la sélectivité).

Considérant le principe de Chatelier, dans des rapports molaires eau/glycérol plus élevés l'équilibre se déplace vers la surconsommation d'eau, et produire plus d'hydrogène. Aux ratios supérieurs à 9 l'augmentation de rendement du H₂ se produit plus lentement, même à des températures plus élevées. La quantité d'eau utilisée ne doit pas être trop élevée en raison de l'excès frais de vaporisation. Pour le choix du rapport molaire eau/glycérol il doit être pris en considération du catalyseur utilisé et les conditions du fonctionnement (en particulier la température et la pression). Les réactions parallèles qui peuvent se produire sont indiquées dans les équations. (3) et (4) ; ils sont favorisés à basses températures et sont peu affectés par la variation de pression. La réaction décrite dans l'Eq. (5) est réversible à des températures utilisées dans le processus de reformage, et son but est de transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Éqs. (5)–(7) représentent les réactions qui peuvent être attribuées à la formation de carbone. Ce dernier se dépose sur le catalyseur, bloquant les sites actifs et ainsi les désactiver [4].

Tableau I.2 : les principales reactions incluses dans le processus de reformage catalytique

Type de la réaction	ΔH_{298}° (kJ/mol)	Nomenclature
$C_3H_8O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 7H_2$ (1)	+ 128	Réaction globale
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (2)	-41	La conversion de monoxyde de carbone
$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$ (3)	-206	Méthanisation
$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ (4)	-165	Méthanisation
$H_2 + CO = C + H_2O$ (5)	-131	Formation de coke
$CH_4 = 2H_2 + C$ (6)	+75	Formation de coke
$2CO = CO_2 + C$ (7)	-172	Formation de coke
$C_3H_8O + 0.5 O_2 = 2CO_2 + 4H_2$ (8)	-32	Oxydation de glycérol
$C_3H_8O_3 + O_2 = CO + 2CO_2 + 4H_2$ (9)	-315	Oxydation de glycérol
$C_3H_8O_3 + 1.5O_2 = 3CO_2 + 4H_2$ (10)	-598	Oxydation de glycérol
$C_3H_8O_3 + 3.5 O_2 = 3CO_2 + 4H_2O$ (11)	-1565	Oxydation de glycérol
$C_3H_8O_3 = 4H_2 + 3CO$ (12)	+250	Decomposition de glycerol

I.5.1. Les produits majeurs de reformage catalytique de glycérol :

La décomposition thermique du glycérol produit principalement de l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et le gaze carbonique.

Les principaux produits détectés en phase gazeuse de façon générale sont le méthane l'acétaldéhyde et des traces de formaldéhyde, de propanal et d'acétone.

Cependant les principaux produits de la phase condensable observés lors de la conversion du glycérol sont : hydroxyacétone, pyruvaldéhyde, acide pyruvique, acide lactique, lactide, éthylène glycol (EG), acétaldéhyde, lactate de méthyle et des traces de différents produits comme le 1,2-propanediol (1,2-PDO), pyruvate de méthyle, acétone, propanal, 2-propanol (2-PO), 1-propanol (1-PO), méthanol, acide formique et acide acétique . [15]

Autres produits sont issus par le reformage catalytique du glycerol tel que des petites proportions de composés dans le mélange gazeux comme les alcools à chaîne courte tel que le méthanol, l'éthylène, acroléine, éthanol et eau.[4]

Le schema suivant montre les voies réactionnelles générales proposées pour la conversion du glycérol avec des catalyseurs à base de Nickel.

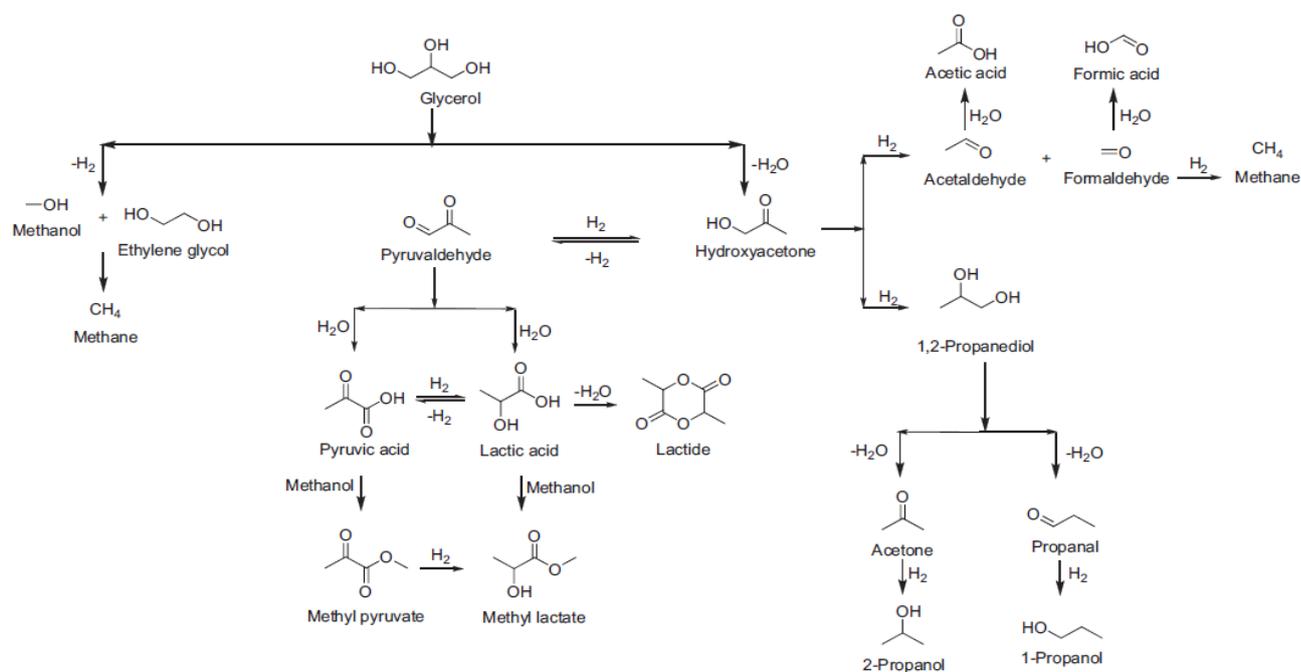


Figure I.8 :voies réactionnelles générales proposées pour la conversion du glycérol.

I.5.2. Les avantages du reformage catalytique de glycérol :

La Production d'hydrogène par le vaporeformage du glycérol combine deux avantages majeurs : l'utilisation du glycérol comme matière première, en valorisant ce sous-produit de biodiesel obtenu en grande quantité dans le monde et dont l'utilisation est actuellement très limitée, et par implication des molécules d'eau dans la réaction l'efficacité de la génération d'hydrogène est augmentée car chaque mole de glycérol produit 7 moles de H₂. Etant donné que le procédé de reformage du **glycérol** est considéré comme l'un des plus prometteurs, principalement parce que son utilisation ne nécessite pas beaucoup de changements dans les procédés industriels actuels de production d'hydrogène [4].

I.6. L'hydrogène : un aperçu

I.6.1. Historique :

L'histoire de l'hydrogène remonte au début du 16ème siècle quand l'alchimiste suisse qui le préparait par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure [16]. Ces travaux se sont poursuivis par de nombreux chimistes, dont le français Lavoisier. Il en résulta une communication à l'académie des sciences en 1783 ; c'est alors qu'il fut appelé gaz hydrogène, ce qui signifie gaz qui produit de l'eau [17].

I.6.2. Caractéristiques :

Le dihydrogène est un composé moléculaire à l'état gazeux aux conditions normales de pression et de température. Les molécules comportent deux atomes d'hydrogène, sa formule chimique est H₂. Il est présent sous forme de traces (0,5 ppm) dans l'air. C'est un gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir [18].

L'hydrogène est l'atome la plus simple : elle est un noyau constitué d'un proton, et un électron périphérique. C'est donc l'atome le plus léger, les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène sont résumées dans le **tableau I.3**. [19]

Tableau I.3 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène.

Propriété	Valeur numérique	
PCI	3 KWh/Nm ³	33,33 KWh/Kg
PCS	3,55 KWh/Nm ³	39,41 KWh/Kg
Densité gazeuse à 273°K	0,08988 Kg/Nm ³	
Densité liquide à 20,3°K	70,8 Kg/m ³	
Densité solide à 14,01°K	85,8 Kg/Nm ³	
Chaleur spécifique gaz (25°C) (Cp)	14,3 J/Kg °C	
Chaleur spécifique liquide (-256°C) (Cp)	8,1 KJ/Kg °C	
Chaleur spécifique solide (-259,8°C) (Cp)	2,63 KJ/Kg °C	
Chaleur spécifique (Cv)	10300 J/Kg °C	
Conductivité thermique du gaz	0,1897 W/(mK)	
Chaleur d'évaporation	445,4 KJ/Kg	
Chaleur latente de fusion au point triple	58,09 kJ/Kg	
Energie théorique de liquéfaction	14112 J/g (3,92 kWh/kg)	
Electronégativité (Pauling)	2,1	
Masse atomique	1,0079 g/mol	
Constante du gaz	4124,5 J/kg °K	
Température de solidification	14,01 °K	
Température d'ébullition (1,013 bar)	20,268 °K	
Température critique	33,30 °K	
Pression critique	12,8 atm	

I.6.3. Caractéristiques énergétiques, pratiques et sécuritaires :

L'hydrogène est l'élément le plus abondant, représentant 90% des atomes et les $\frac{3}{4}$ de la masse de l'Univers. Cet élément se trouve dans la nature presque systématiquement combinée avec d'autres atomes (C, O, N), par exemple sous forme d'eau ou d'hydrocarbures (gaz naturel). Il est le seul combustible non carboné, donc non producteur de CO₂ au cours de sa combustion [20] **Le dihydrogène a l'avantage d'être particulièrement énergétique.** Sa molécule est la plus énergétique : 120 MJ/kg, soit 2,2 fois le gaz naturel. Ce dernier a un contenu énergétique de 39,4 kWh/kg tandis que le charbon, inodore, non corrosif, Il n'est ni polluant, ni toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. [21] Ce dernier à une viscosité la plus faible et la conductivité thermique la plus élevée parmi les gaz connus. Ainsi, la conductivité thermique de l'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique est de $0,182 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [22]

Sa flamme est incolore, ce qui présente un inconvénient (invisible donc non détectable visuellement), et un avantage (la chaleur ne rayonne pas, donc a moins de risque d'enflammer d'autres objets ou surface à proximité) [21]

Sa faible densité impose soit une mise en pression soit une liquéfaction pour son transport [20]. En raison de sa très basse température, les propriétés chimiques de ce dernier est fondamentalement un agent réducteur et il est surtout employé comme tel dans l'industrie chimique. [19]

Cependant, en cas de fuite, l'hydrogène s'échappe vers le haut et sa concentration diminue très rapidement, passant sous la Limite Inférieure d'Inflammabilité, En conséquence l'hydrogène est moins dangereux que le gaz naturel. Il peut être utilisé à grande échelle mais il faut naturellement définir les mesures de sécurité adéquates à chaque étape (production, transport, stockage et distribution) de façon à garantir son utilisation par le grand public [22].

I.6.4. La consommation mondiale :

La production d'hydrogène est actuellement une voie très prometteuse de valorisation énergétique des déchets **telle que le glycerol**. De plus, l'épuisement annoncé des ressources fossiles et la croissance de la demande en énergie rendent l'hydrogène l'un des candidats les plus aptes à substituer l'énergie fossile.

En conséquence, il est proposé d'utiliser l'hydrogène provenant des ressources renouvelables comme carburant [23] . Au niveau mondial, la consommation d'hydrogène s'élevait en 2018 à environ 70 millions de tonnes, soit plus de trois fois la consommation mondiale en 1975 . Selon

le Conseil mondial de l'hydrogène, la consommation pourrait être multipliée par 10 sur l'horizon de 2050 [24].

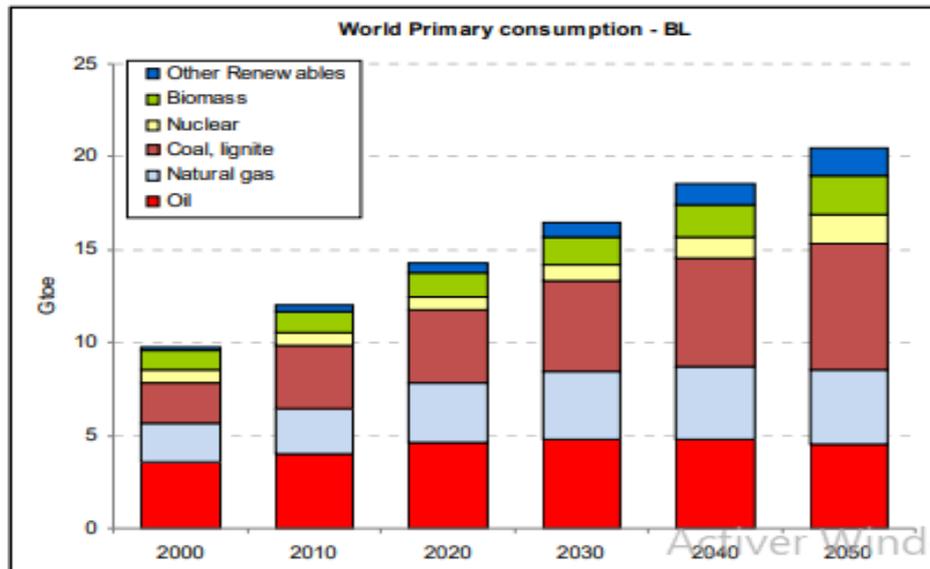


Figure I.9 : La consommation énergétique mondiale à l' horizon 2050

I.6.5. Les source de l'hydrogène :

L'hydrogène n'existe pas à l'état naturel sur la terre mais se retrouve plutôt lié à d'autres atomes. Pour le produire, il est donc nécessaire d'avoir une source d'hydrogène à proprement parler (gaz naturel, eau, biomasse etc.) et une source d'énergie.

La source d'hydrogène et la source d'énergie peuvent se confondre, comme dans le cas d'une production à partir de gaz naturel, ou être complètement distinctes, comme dans celui de la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau (la source d'énergie est l'électricité et la source d'hydrogène est l'eau). De nos jours, l'hydrogène est issu à 96% de la transformation d'énergies fossiles **figure I.9**, le gaz naturel est la matière première la plus utilisée [21].

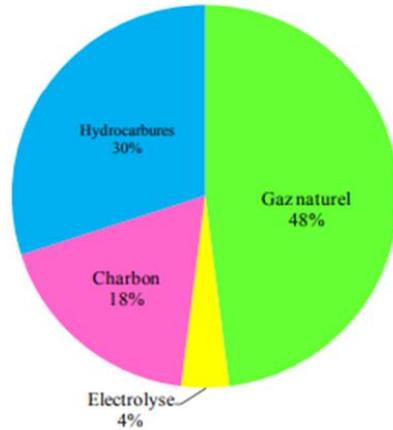


Figure I.10 :Les sources de production d’hydrogène [21]

I.6.6. Les methodes de production de l’hydrogène :

Le choix des méthodes de production depend de la disponibilité de la matière de base , de la quantité exigée et de la pureté souhaitée de l'hydrogène. le développement d’ un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante est le but des chercheurs et des industriels.cependant la production de se dernier à partir des sources renouvelables, en particulier de la biomasse, stimule la curiosité des chercheurs. Ceci est du au fait que ces procédés sont durables à faible émissions des gaz à effet de serre et à faible consommation d’énergie. La **figure I.10** illustre les voies les plus connues pour la production d’hydrogène [21].

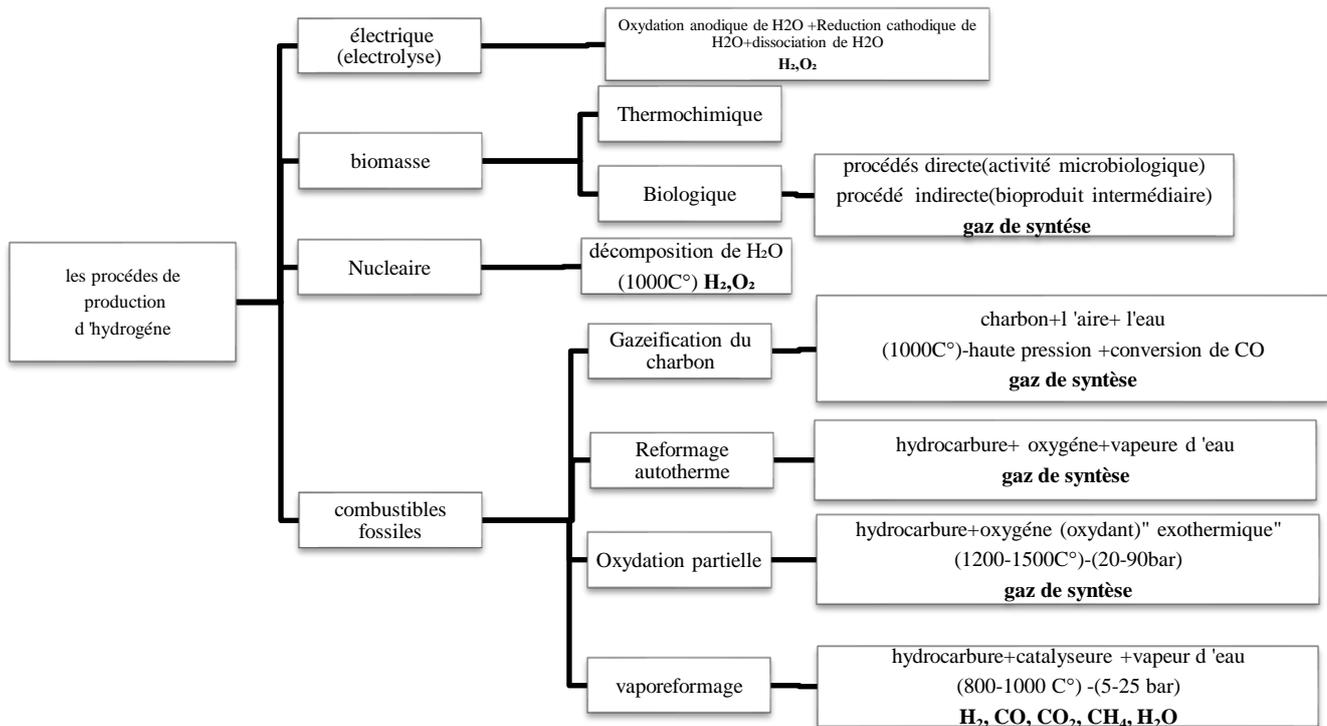


Figure I.11 : les Procédés de production d’hydrogène [21]

I.6.7. la production d'hydrogène à partir de la biomasse :

La biomasse est une source d'énergie renouvelable et durable et son utilisation pourrait devenir de plus en plus importante à l'avenir en raison de l'épuisement annoncé des combustibles fossiles. On désignera ici par « biomasse » l'ensemble des matières organiques des organismes vivants des divers écosystèmes et des produits qui en dérivent, comme le bois, la paille, la bagasse et le glycerol se qui est le sujet de valorisation de cette étude (un produit secondaire de la production de biodiesel) . elle est actuellement une voie très prometteuse de valorisation energetique par la production de l'hydrogene[21].

I.6.8. Les applications de l'hydrogène :

Selon des statistiques [25], environ :

- 38% de la demande mondiale en hydrogène est destinée à la production de l'ammoniac, matière première importante dans l'industrie des engrais.
- 44% de la production d'hydrogène sont utilisés dans les raffineries.
- 8% sont utilisés pour la production d'autres produits chimiques.

Mais les nouvelles filières comme le transport ou le chauffage pourraient grandement profiter de l'apport en hydrogène à bon prix. [20]

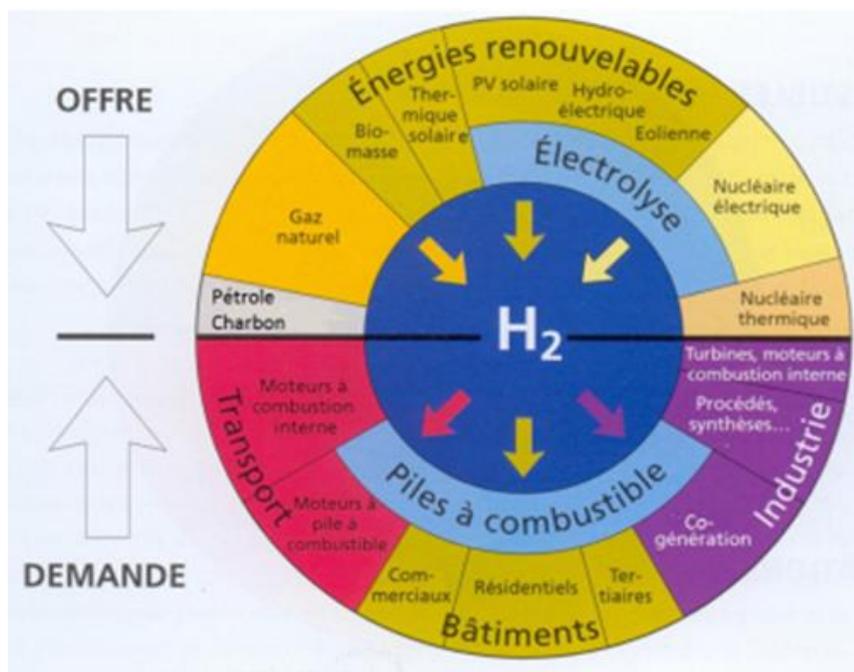


Figure I.12 : application d'hydrogène

CHAPITRE II
CATLYSE ET CATALYSEURS A BASE DE NICKEL

Le terme catalyse a été forgé par Berzelius en 1835 pour désigner l'ensemble des effets chimiques produits par les catalyseurs. On appelle catalyseur « toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux ». La catalyse est donc une branche de la cinétique chimique qui, de façon plus générale, étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réaction.

Dans ce chapitre on entame à définir la catalyse ainsi les catalyseurs par la suite on présente le catalyseur utilisé dans notre expérience, n'oubliant pas les méthodes de préparation des catalyseurs citer en fin de chapitre.

II.1. La catalyse :

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet cette technologie est un système complexe, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. En réalité la complexité des systèmes catalytiques n'est pas seulement limitée aux matériaux ou aux compositions et structures, mais comprend également l'occurrence simultanée de transfert de masse, de transfert de chaleur, de réaction chimique, etc. [26]

II.2. Catalyse hétérogène :

Lorsque la phase d'un catalyseur est différente de celle des réactifs, la catalyse est dite hétérogène. Pour être transformées, les molécules doivent entrer en contact avec le catalyseur, d'où le nom de catalyse de contact souvent donné à la catalyse hétérogène qui est le plus utilisé dans l'industrie. Le processus catalytique implique alors les étapes schématisées sur la **figure II.1** :

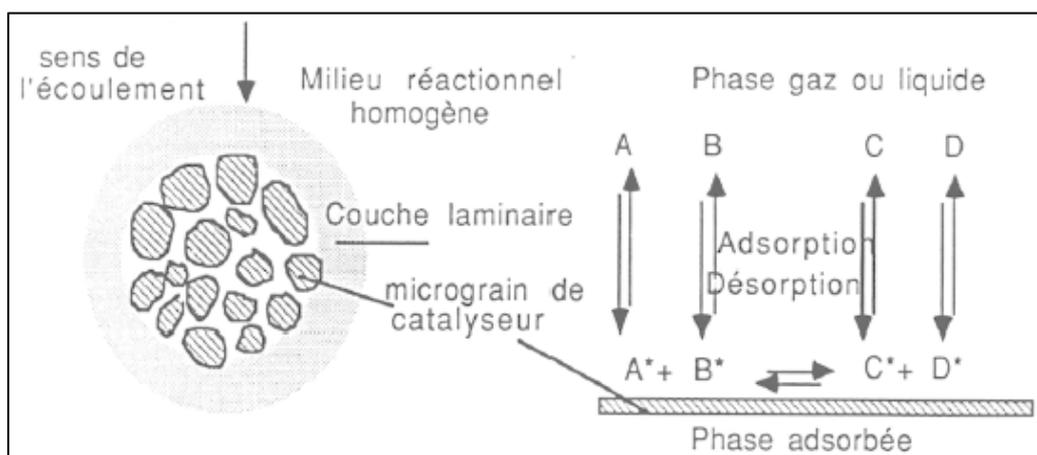


Figure II.1: l'acte catalytique

Les étapes sont :

- Diffusion des réactifs présents dans le milieu réactionnel homogène vers la surface du catalyseur.
- Réaction catalytique elle a lieu à la surface du catalyseur, en phase dite "adsorbée" et on distingue généralement encore trois étapes pour la réaction catalytique elle-même :
- Une étape d'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur qui porte les molécules au niveau énergétique du complexe activé intermédiaire : c'est l'étape dite de chimisorption ;
- Une étape de réaction chimique en surface du catalyseur entre réactifs adsorbés ;
- Une étape de désorption qui donne les produits de réaction sous leur forme stable dans le milieu réactionnel.
- Diffusion des produits formés, depuis la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel.

Le catalyseur solide agit donc par sa surface et non par sa masse. A la surface externe du grain de solide s'ajoute pour un catalyseur poreux la surface interne qui est sans commune mesure avec la précédente ; la surface spécifique des catalyseurs peut varier de quelques m^2/g à plusieurs centaines de m^2/g . [27]

II.3. Catalyseur : définition, propriétés

Un catalyseur est une substance chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique et qui se retrouve inaltérée en fin de réaction mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associées aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. Le catalyseur peut aussi avoir, outre son effet accélérateur, un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés. En effet les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques d'un à quelques nanomètres supportés sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels, [27]. Suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique.

Bien que le catalyseur n'apparaisse pas dans les produits finaux, sa durée de vie n'est pas illimitée ; en effet, il peut être altéré physiquement ou chimiquement, perdant plus ou moins rapidement son activité.[28]

Parmi les propriétés que doit posséder un catalyseur, on distingue les propriétés fondamentales, dites qualités principales, qui sont : l'activité, la sélectivité et la stabilité ; et les propriétés dites secondaires telles que : la régénération, la reproductivité et les caractéristiques morphologiques, mécaniques et thermiques.[29]

II.3.1. Activité :

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la réaction tout en augmentant la constante de réaction. L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.[26]

Une grande activité se traduit par :

- Une production élevée.
- Un réacteur de faible volume.
- La mise en œuvre d'une faible quantité de catalyseur [29].

II.3.2. Sélectivité :

Chaque catalyseur est conçu pour activer la vitesse d'une réaction précise. Il peut aussi activer d'autres réactions, mais il n'existe pas de catalyseur universel, on dit qu'un catalyseur est actif dans une réaction donc il est inactif dans une autre cela est liée à sa sélectivité de diriger une réaction vers un certain chemin pour avoir certains produits désirés en inhibant les réactions parasites.[26]

La sélectivité est en fonction de la texture du catalyseur et sa répartition, en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) pour qu'on puisse l'améliorer.

II.3.3. Stabilité :

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par la capacité de catalyseur à transformer le maximum de matière dans un minimum de temps avec le

minimum de catalyseur où il devrait résister à la désactivation et le dépôt de coke dû aux hautes températures des réactions ce qui entraîne le frittage des cristallins du métal actif.

Pour l'analyse et la quantification de la stabilité de catalyseur en effectue un suivi de désactivation par la mesure de l'activité ou la sélectivité en fonction du temps :

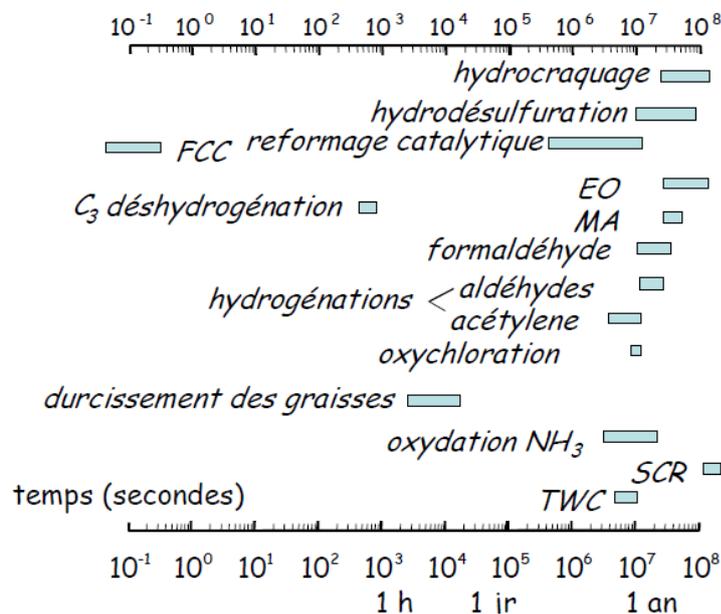


Figure II.2 : Echelle de stabilité de catalyseurs

II.4. Paramètres influençant sur propriétés catalyseurs :

II.4.1. Influence de la méthode de préparation :

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode de préparation sur l'efficacité des catalyseurs. En effet, plusieurs travaux ont montré que celle-ci est étroitement liée à la méthode et aux conditions de sa préparation, par exemple, Bibela et al. ont utilisé un catalyseur Ni-Ce/Mg-Al pour le reformage à la vapeur de bio-huile, et ont constaté que le catalyseur imprégné d'humidité présentait une conversion de carbone plus élevée qu'un catalyseur préparé par coprécipitation à pH croissant [30]. En effet, la surface spécifique du métal ainsi que le volume poreux changent d'une méthode à l'autre.[26]

Dans notre cas les deux méthodes mis en comparaison sont l'évaporation et la coprécipitation du Ni/Al₂O₃, les résultats seront présentés dans le **chapitre IV**.

II.4.2. Influence de la nature du support sur la stabilité des catalyseurs :

La conception d'un catalyseur tient compte des agents actifs et du support, de la fabrication du support et des conditions opératoires rationnelles du système catalytique. Le support doit être conçu en fonction de sa stabilité et du rôle des impuretés. Les propriétés physiques à contrôler sont la taille des granulats, la surface spécifique, la porosité et le comportement mécanique.[27]

N. D. Charisiou et al [2], ont confirmé que la nature du support affecte principalement les performances catalytiques de la phase active, les résultats de telles essais sont présenter dans le **chapitre IV** pour deux cas (oxyde d'alumine Al_2O_3 et l'oxyde de silicium SiO_2).

II.4.3. Influence de l'interaction métal-support :

Il existe trois types d'interactions métal-support : interaction forte (formation d'un composé en surface), interaction avec formation d'une solution solide et interaction faible où le support est un porteur inerte.[26]

Rong Wang et al ; dans l'hydrogénation sélective en phase liquide de l'isoprène dans l'essence simulée ont démontré que lorsqu'il y avait suffisamment de sites d'hydrogénation, les catalyseurs $Ni/\gamma-Al_2O_3$ avec SMSI (interaction métal-support forte) peuvent résister au dépôt de carbone, ont réalisé une conversion d'isoprène plus élevée, une stabilité plus élevée et une sélectivité plus faible que les mêmes échantillons de $Ni/\kappa-Al_2O_3$ chargés de nickel avec WMSI (interaction métal faible-support). L'interaction faible a eu un effet positif sur la formation de coke, qui était principalement liée aux sites hydrogénolytiques, conduisant à la réaction principale avec une sélectivité élevée en mono-oléfines avec une diminution évidente de la conversion de l'isoprène.[31]

Ce qui confirme que l'augmentation ou la diminution de l'interaction entre métal-support a une grande influence sur les performances d'un catalyseur.

Certains paramètres affectant les principales propriétés des catalyseurs précipités sont présentés le tableau ci-dessous :

Tableau II.1 : paramètres affectant les principales propriétés des catalyseurs précipités [31]

Paramètres	Les propriétés affectées par de tels paramètres
pH	Phase
Anion	Morphologie, propriétés texturales
Composition de la solution	Phase, pureté, composition du précipité
Vieillessement	Pureté, cristallinité, propriétés de texture
Additifs	Propriétés de texture
Agent précipitant	Phase, homogénéité
Super-saturation	Taille des particules, taux de précipitation
Solvant	Cristallinité, propriétés de texture
Conséquence de mélange	Composition du précipité, homogénéité
Température	Phase, propriétés de texture

II.5. *Quelle est la nature des catalyseurs hétérogènes ?*

Les catalyseurs hétérogènes sont des solides inorganiques de toute nature. Depuis les métaux permettant d'effectuer des réactions d'oxydoréduction comme le très célèbre Nickel de Raney jusqu'aux oxydes les plus divers en passant par les sulfures, les carbures ou les nitrures, (la liste est d'une grande richesse). Les plus spectaculaires sont sans doute les zéolithes. Ces silicoaluminates de structure parfaitement définie possèdent une porosité contrôlée qui leur permet d'orienter la sélectivité d'une réaction en fonction de la taille de la molécule formée.

Ajoutons qu'à l'heure le Nickel de Raney associé à l'acide tartrique est un des rares catalyseurs hétérogènes permettant de faire une réaction stéréosélective.[28]

II.6. Catalyseurs à base de Nickel :

La production de catalyseurs performants constitue un enjeu économique important. En réalité plus de 80% des procédés de fabrication comprennent au moins une réaction catalytique[28], donc pour la fabrication de telles catalyseurs performants sa nécessite des métaux purs ou on peut dire nobles (Au, Pt, Pd, Rn ...) pour donner un rendement excellent et élevé, mais la disponibilité de telles métaux est un peu délicat car il sont couteux en revanche les chercheurs ont développer et trouver que les catalyseurs supportés sont la solution, qui sont souvent appliqués car ils combinent une dispersion relativement élevée (quantité de surface active) avec un degré élevé de thermo-stabilité du composant catalytique [33].

Les catalyseurs de nickel sont généralement supportés ou combinés avec un autre composé pour former un alliage. Parmi les catalyseurs les plus répandus, on retrouve les catalyseurs de nickel sur support d'un ou plusieurs oxydes (Al_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ...etc.), sur support de spinelle (MgAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 , ...etc.) et sur des zéolites (Cs-ZéoliteY, K-ZéoliteY...etc.) Dans notre cas c'est le Nickel « Ni » supporté sur l'oxyde d'aluminium « Al_2O_3 » et silicium « SiO_2 ».

II.6.1. Nickel :

Le nickel de Raney est un catalyseur solide utilisé dans de nombreux procédés industriels. Constitué d'une fine poudre grise d'un alliage de nickel et d'aluminium, il a été développé en 1926 par l'ingénieur américain Murray Raney. Plus récemment, il est utilisé comme catalyseur hétérogène pour une grande variété de réactions de la chimie organique.

Le nickel de Raney est produit en traitant un morceau d'alliage nickel-aluminium par la soude concentrée. Au cours de ce traitement appelé « activation », la majeure partie de l'aluminium de l'alliage est dissous. La structure poreuse qui en résulte possède une surface spécifique très importante, ce qui contribue à son efficacité en catalyse. Le catalyseur est généralement constitué de 85 % de nickel (en masse), ce qui correspond approximativement à deux atomes de nickel pour un atome d'aluminium. L'aluminium qui n'est pas dissous aide à conserver la structure poreuse du catalyseur à l'échelle macroscopique.[34]

II.6.2. Pourquoi le nickel est utilisé dans le reformage à la vapeur du glycérol ?

Comme c'est connu que le nickel a un pouvoir catalytique élevé à la température ambiante et sa stabilité, il est employé dans beaucoup de procédés industriels ainsi des réactions

chimiques telle que le reformage catalytique à la vapeur du glycérol dans notre cas ; de ce coup on peut donc répondre à la question posée pourquoi le nickel est utilisé dans le reformage à la vapeur du glycérol ; parmi ces raisons que les systèmes à base de nickel qui ont attiré l'intérêt de plusieurs chercheurs , d'une part le coût inférieurs des catalyseurs et sa disponibilité par rapport aux métaux nobles , d'autre part la bonne activité intrinsèque quand le Ni est bien disperser sur le support, un autre facteur qui renforce l'attrait des catalyseurs Ni est qu'ils sont déjà largement utilisés dans les industries de transformation du pétrole et du gaz naturel, sauf qu'il y a deux problème relatif à tels catalyseurs sont :

- La désactivation due à la formation du carbone : a tendance à se déposer et à recouvrir les sites actifs de la surface du catalyseur.
- Le frittage des particules métalliques : en raison d'un manque de stabilité thermique adéquate.

II.6.3. Supports :

Le nickel a été utilisé dans des systèmes monométalliques à base d' Al_2O_3 (ou d'alumine modifiée avec ZrO_2 , CeO_2 , MgO et des promoteurs alcalins SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , des argiles naturelles et des cendres volantes.

Cependant, il est clair que l'utilisation de différents supports pour les systèmes à base de Ni entraîne des performances catalytiques différentes. L'attrait des supports à base d'alumine réside dans sa surface spécifique élevée (qui facilite la dispersion des métaux) et sa résistance mécanique et chimique dans les conditions réactionnelles. Cependant, il est également connu que le dépôt de carbone et le frittage du catalyseur, tous deux facteurs qui entraînent la désactivation du catalyseur, sont également favorisés lorsque l'alumine est utilisée comme support.[2]

II.6.4. Généralités sur les supports :

La morphologie des supports affecte effectivement sur les catalyseurs même ainsi sur son activité dans la réaction comme il est cité précédemment dans la **partie II.4.3**, cette influence de métal-support permet l'augmentation de la surface active ainsi la stabilité à l'état disperser du catalyseur.

II.6.4.1. Rôle du support :

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui jouent un rôle important pour la stabilité de la phase active mais offre aussi la possibilité de bien disperser la phase métallique active. De plus, la sélection du support doit prendre en compte ses propriétés texturales et chimiques telles que la surface, la porosité, les propriétés redox, la basicité de surface et la capacité de stockage de l'oxygène, dans le but d'augmenter l'interaction métal-support et la dispersion des particules métalliques actives, empêcher le frittage ainsi que la formation du coke.[35]

II.6.4.2. Sélection de support :

Le choix d'un support est basé sur le fait qu'il présente certaines caractéristiques souhaitables. Ce sont principalement :

1. L'inertie.
2. Propriétés mécaniques souhaitables, y compris la résistance à l'attrition, la dureté et la résistance à la compression.
3. Stabilité dans des conditions de réaction et de régénération.
4. Surface spécifique. Une surface élevée est généralement, mais pas toujours, souhaitable.
5. Porosité, y compris la taille moyenne des pores et la distribution de la taille des pores.
6. Faible coût.

Parmi une grande variété de matériaux possibles, seuls trois d'entre eux possèdent une bonne combinaison des caractéristiques mentionnées : l'alumine, la silice et le charbon actif. L'alumine est la plus utilisée industriellement.[33]

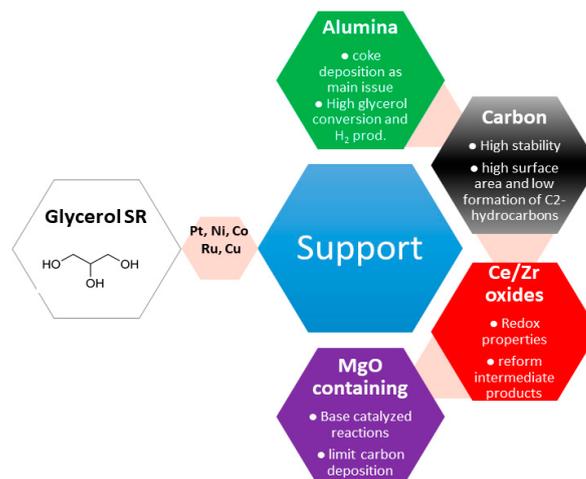


Figure II.3 : Les supports les plus utilisés en vaporeformage de glycérol et leurs principales caractéristiques

II.6.5. Alumine :

Un des supports privilégiés par l'homme de l'art est sans conteste l'alumine parce que, mis à part son coût relativement faible, ses propriétés de façonnage sont innombrables et ses propriétés texturales, structurales et de surface modifiable par des traitements simples ;[27] dans notre cas on a utilisé l'oxyde d'alumine dont la formule chimique est Al₂O₃, est le troisième oxyde métallique le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène et la silice.[34] Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche très stable. Il en existe plusieurs formes : la bayerite, la bohémite et le corindon, et sous cinq grands types. Le type d'alumine obtenue dépend de la température de calcination : η (250-300°C), γ (450 à 740°C), δ (750-1000°C), θ (1050-1120°C) et α (1120-1200°C).

L'alumine-gamma γ à la base d'un très large panel de catalyseurs hétérogènes industriels, est obtenue par calcination sous air à 450°C jusqu'à 740°C [5].

II.6.6. Silice :

La silice est constituée de dioxyde de silicium, un composé chimique qui entre dans la composition de nombreux minéraux ; sa formule est SiO₂.

La silice existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO₂ étant alors liés à d'autres atomes (Al : Aluminium, Fe : Fer, Mg : Magnésium, Ca: Calcium, Na : Sodium, K : Potassium...).[34]

Chaque un de ces supports a des propriétés physique et chimiques sont citer dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : propriétés physico-chimiques du Al₂O₃ et SiO₂

PROPRIETES		DIOXYDE DE SILICIUM	OXYDE D'ALUMINIUM
CHIMIQUE	Masse molaire (g/mol)	60,0843	101,9613
	Formule	SiO ₂	Al ₂ O ₃
PHYSIQUE	Structure cristalline	Amorphe	Trigonale-rhomboédrique
	Nature	Minéral, dur, isolant	Ductile, isolant
	Couleur	Incolore relativement	Solide blanc cristallisé insoluble dans l'eau
	T° fusion	1650°C	2050°C
	T° ébullition	2230°C	2980°C
	Masse volumique (g/cm ³)	2,334	3,97

II.7. Méthodes de préparation des catalyseurs :

Les catalyseurs solides sont des produits hautement sophistiqués leurs synthèse, traitement, opération qu'il subit sont la clé de son activité et de sa sélectivité.

Le choix de la méthode de préparation au niveau de laboratoire et lié aux caractéristiques physiques et chimiques de la composition finale désiré, il est connu aussi que ces méthodes de préparation dépendent au support utiliser et aussi les expériences qui montrent de bonnes conversions et bons résultats à la fin. Les catalyseurs supportés généralement préparés par trois principales méthodes qui sont : La coprécipitation, l'imprégnation humide et la méthode sol-gel.

II.7.1. Imprégnation humide :

La méthode d'imprégnation humide permet d'obtenir des catalyseurs d'une résistance mécanique importante et d'une bonne dispersion de la phase active sur le support. Cette méthode est très utilisée, entre autres pour sa facilité de mise au point. La méthode consiste à obtenir un dépôt uniforme sur un support (un oxyde, en général) par adsorption à partir d'une solution de précurseur de la phase active. Le temps de contact est d'environ 1 h.

L'imprégnation humide passe par quatre étapes : dissolution, agitation, vaporisation et séchage [36], cette méthode est préférée lorsque la teneur en métal est relativement faible, inférieur à 10%.

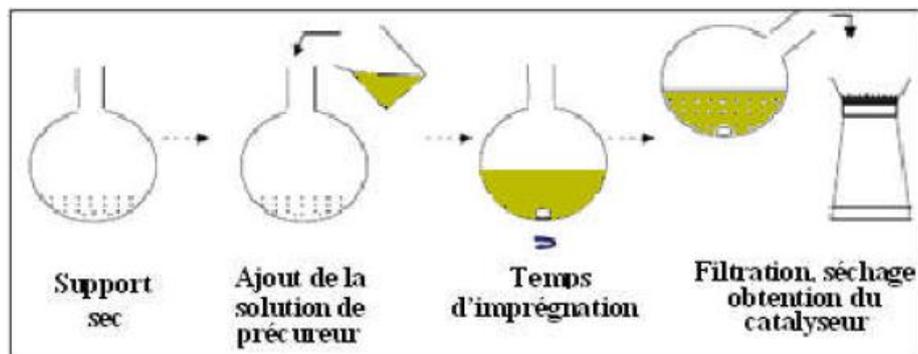


Figure II.4 : Imprégnation humide à l'échelle du laboratoire [29]

II.7.2. Coprécipitation :

La coprécipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitation tel que l'ammoniaque.

L'objectif de cette technique consiste en la transformation dans une matrice poreuse d'une solution de sels métalliques en hydroxydes ou carbonates métalliques, par l'intermédiaire d'une base (NaOH , KOH , NH_4OH , NaHCO_3)

Au cours de cette réaction, le dépôt se fait selon les deux processus suivants :

- La précipitation de la solution en phase fluide dans les pores,
- L'interaction entre le produit formé et la surface des pores.

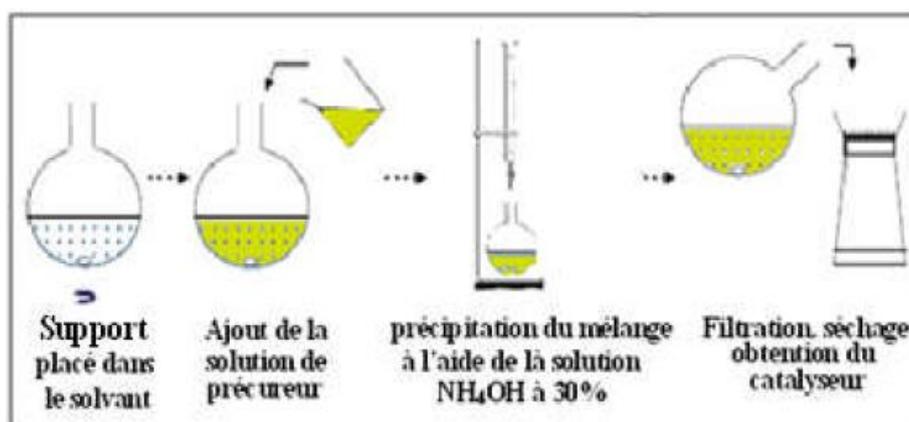


Figure II.5 : procédés de coprécipitation à l'échelle du laboratoire [29]

II.7.3. Sol-gel :

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des matériaux sous forme de poudres et de films. Depuis ce procédé est développé d'une façon importante et très appliqué pour l'obtention des matériaux inorganiques sous ces différentes formes : monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols" des "gels", d'où le nom du procédé. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

- La voie inorganique ou colloïdale
- La voie métallo-organique ou polymérique [35]

II.7.4. Lavage et Filtration :

Ces opérations unitaires connues dont le but est la séparation de la phase solide de la liqueur mère sont clairement nécessaire pour éliminer les impuretés.

La séparation de la liqueur mère est assez facile pour les précipités cristallins, difficile pour les floculats et inutile pour les hydrogels. Le lavage est effectué par l'ajout d'un grand volume d'eau distillée à la suspension qui est soigneusement mélangée. Au repos, les particules se déposent. Lorsqu'une interface définie est visible, l'eau est éliminée par filtration et le processus est répété jusqu'à ce que la pureté souhaitée soit atteinte, il peut également être appliqué pour échanger certains ions indésirables ou inutiles contre d'autres facilement décomposables par calcination.[33]

II.7.5. Séchage :

Le séchage est décrit comme l'élimination du solvant (généralement de l'eau) des pores d'un solide. C'est une procédure de routine pour les solides cristallins mais devient critique pour les floculats et encore plus pour les hydrogels qui peuvent contenir jusqu'à 90 % d'eau [33]. Donc la température de séchage elle ne va pas dépasser le 100°C dans le cas de l'eau comme solvant et c'est le plus souvent, l'opération est contrôlée avec un débit d'air mesurer qui travers la surface de produits pour la bonne élimination d'eau (solvant).

II.7.6. Calcination :

Cette étape est inutile dans le cas d'un dépôt de nanoparticules préformées, par contre dans le cas d'un précurseur inorganique déposé ou un complexe organométallique où il est nécessaire de réaliser une dernière étape de calcination selon la nature de précurseur.

Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde. Ce traitement est en fait une élévation de température sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air. La température atteinte est généralement comprise entre 200 et 1200°C. Mais une température trop élevée pourra entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui va diminuer la surface spécifique et donc l'activité du catalyseur. [28]

II.7.7. Reduction :

L'étape de réduction est faite pour activer le catalyseur en éliminant l'oxygène liée au précurseur ainsi pour augmenter son activité, son principe est exactement le même que la calcination dans des températures élevé mais ici le gaz passant au cours de cette opération c'est l'hydrogène, dioxyde de carbone ou bien le monoxyde de carbone. Dans notre cas on a l'oxyde de nickel qui vas se transformer en nickel après réduction, la figure illustre bien la structure cristalline d'oxyde de nickel ;

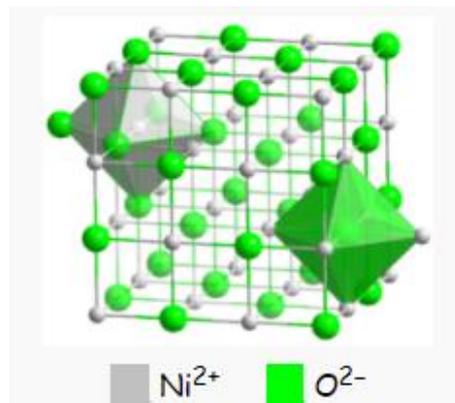


Figure II.6 : Structure de l'oxyde de nickel (II)

II.8. Désactivation des catalyseurs :

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet, le catalyseur peut être

contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur. Le dépôt de coke dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation, peut aussi étouffer le catalyseur. Les différents types de désactivation sont :[26]

- Désactivation par poison ;
- Désactivation par frittage ;
- Désactivation par interaction métal-support ;
- Désactivation par dépôt de coke.

CHAPITRE III
ELABORATIONS ET CARACTERISATIONS DES
CATALYSEURS A BASE DE NICKEL

La variété des possibilités de préparation confirme que la fabrication d'un catalyseur est un « art noir ». Cependant certaines généralités sont devenues perceptibles dans la préparation de catalyseur et on peut maintenant prétendre qu'une science de la préparation de catalyseur est en cours de construction. En effet, on doit considérer que la plupart d'entre eux peuvent être réduits à une série d'étapes élémentaires, ou d'opérations unitaires, qui présentent des analogies très marquées d'un catalyseur à l'autre et peut donc être décrite de manière générale [33].

Le travail que nous avons accompli au laboratoire consiste à l'élaboration des trois séries de catalyseurs la première et la deuxième série sont préparés par le procédé d'évaporation et la troisième série est préparés par la méthode de Coprécipitation. On a élaboré des catalyseurs à base de nickel supporté sur oxyde d'aluminium ou sur oxyde de silicium.

Les deux séries de catalyseurs à base de nickel supporté sur l'oxyde d'aluminium type gamma sont préparées en utilisant deux méthodes différentes : (Evaporation NiO/ γ -Al₂O₃ IH et Coprécipitation CoP). Et une autre série de catalyseur supporté sur l'oxyde de silice NiO/SiO₂ IH a été préparée par la méthode d'évaporation.

III.1. Préparation des catalyseurs :Préparation des catalyseurs par évaporation :

Les catalyseurs sont préparés par évaporation à 60°C d'une solution de sulfate de nickel hexa-hydraté NiSO₄.6H₂O préalablement dissoute dans l'éthanol (V_{Eth-OH}=10 ml) et mélangée avec le support γ -Al₂O₃ commercial (**m_{Al2O3}=2 g dissout dans 10mL d'éthanol**) ou SiO₂ et dont le volume est calculé de sorte à obtenir des catalyseurs à différents pourcentages en poids de nickel (5,10 et 15%).Les deux solutions sont mélangées sous agitation dans un bécher en ajoutant une masse de l'acide oxalique .

Les solides sont séchés pendant une nuit à 100°C et finalement calcinés. Les catalyseurs sont dénommés Ni / Y, dans lesquels Y est le support utilisé (SiO₂, γ -Al₂O₃).

III.1.2. Préparation de catalyseur par Coprécipitation :

L'hydroxyde mixte de Nickel et d'aluminium est obtenu par coprécipitation par l'ajout d'une solution NH₄OH à 30 % jusqu'à un pH =10 au mélange des 02 solutions de sulfate de nickel NiSO₄.6H₂O et de nitrate d'aluminium-(AlN₃O₉ 9H₂O) de concentration égales à 0,5 M. Les volumes respectifs des 02 solutions précurseurs de Al et de Ni sont fixés de tel sorte à obtenir un oxyde mixte avec un pourcentage massique de 5,10 et 15% de Ni.

Le gel blanchâtre obtenu est lavé à l'eau distillée, suivi d'une filtration et d'un séchage à 110 °C.

III.1.3. Traitement thermique :

Les catalyseurs préparés, subissent ensuite l'opération de calcination, C'est une étape d'activation qui permet de transformer l'hydroxyde sous forme d'oxyde par déshydratation et déhydroxylation.

Les catalyseurs préparés sont calcinés à une température fixe de 500 °C pendant 3h. La calcination a été réalisé dans un four électrique a l'air libre avec une vitesse de chauffe de 5°C /min. Le processus de calcination est donné sur la **figure III.1** :

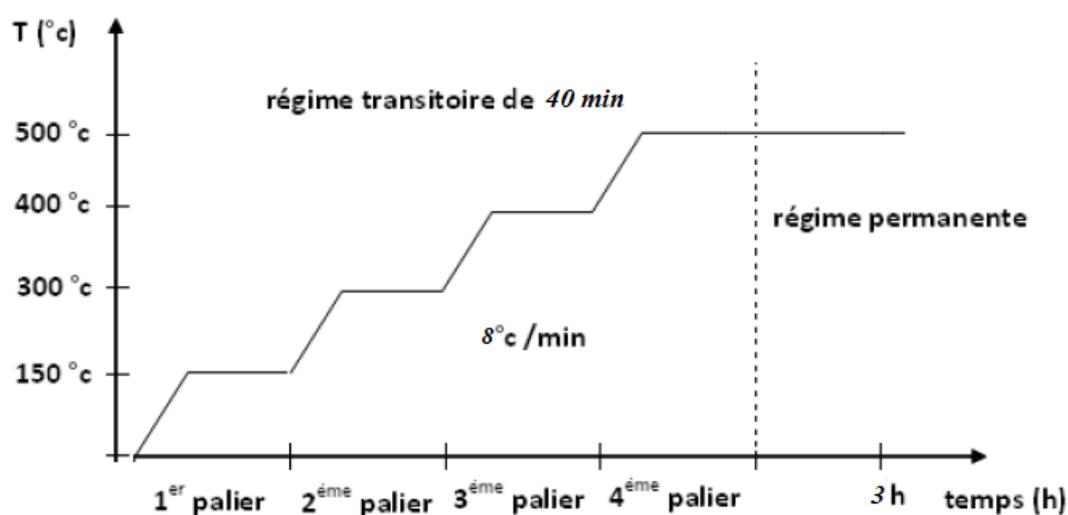


Figure III.1 : le processus de calcination (oxydation) des catalyseurs [29]

III.2. Les Techniques de caractérisation des catalyseurs :

Cette partie du chapitre décrit brièvement les différentes techniques physico-chimiques employées pour établir [37] L'interprétation des performances des catalyseurs et l'approche du mécanisme de l'acte catalytique issue d'un établissement de corrélations entre ses caractéristiques et les performances catalytiques.[5] Les techniques sont présentées comme suite : la Diffraction des Rayons X (DRX), Spectroscopie infrarouge (FTIR) et décomposition d'alcool.

III.2.1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Cette technique permet d'identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques. Et d'étudier la structure des matériaux cristallisés ainsi que déterminer les paramètres des mailles à partir des distances inter réticulaires. Celles-ci sont déduites grâce

au fichier international ASTM (American Society of Testing Material) de la valeur de l'angle de diffraction.

Le principe de la technique consiste à placer sur un trajet d'un faisceau d'un rayonnement X, l'échantillon à analyser. Sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies. L'analyse mathématique aboutit à la loi de DRAGG :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda$$

n : nombre entier qui est l'ordre de diffraction, λ : longueur d'onde du faisceau incident

d_{hkl} : distance inter réticulaires ou l'indice entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : Angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

Les diffractogrammes sont obtenue sur des échantillons calcinés à 500°C. les résultats sont mentionnée en **chapitre IV**.

III.2.2.Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge consiste à la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ses espèces à la surface du catalyseur. L'adsorption d'un rayonnement infrarouge par la molécule provient de l'interaction du composant électrique des ondes électromagnétique incident avec les dipôles électriques des liaisons non symétrique. Les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celle entre les états de vibration sont faible sont principalement concernée par cette technique. Elle requiert que ses mouvements de la molécule modifient sont moment dipolaire. Cependant le champ électrique alternatif va interagir avec la molécule uniquement dans ses conditions et entrainer par conséquent des modifications d'amplitude de l'un de ses mouvements.

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transition T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou nombre d'onde $1/\lambda$ noté γ et exprimée en cm^{-1} . la transmission et fréquemment exprimer en pourcentage, elle est donnée par le rapport : $T = I / I_0$ elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante :

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

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ϵ : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire)

l : la longueur du trajet optique à travers le milieu absorbant, exprimé en cm

C : concentration de la substance analysée en mol .dm⁻¹. [37]

III.2.3. Réactions de décomposition d'alcools :

La décomposition d'alcool est une méthode adaptée pour la caractérisation des propriétés acido-basique des catalyseurs solides. Pour notre part, nous nous sommes proposé de mesurer l'acidité de nos catalyseurs par la conversion de l'éthanol. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu à la mise en contact des alcools avec des sites acides ou basiques mais les principales réactions sont : la déshydratation et la déshydrogénation. [37]

La réaction peut conduire par déshydratation à l'éthylène correspondant lorsqu'il y a présence de sites acides de Bronsted et par déshydrogénation à acétaldéhyde correspondante lorsqu'il y a des sites métalliques ou des sites d'oxydoréduction. La réaction s'écrit alors :

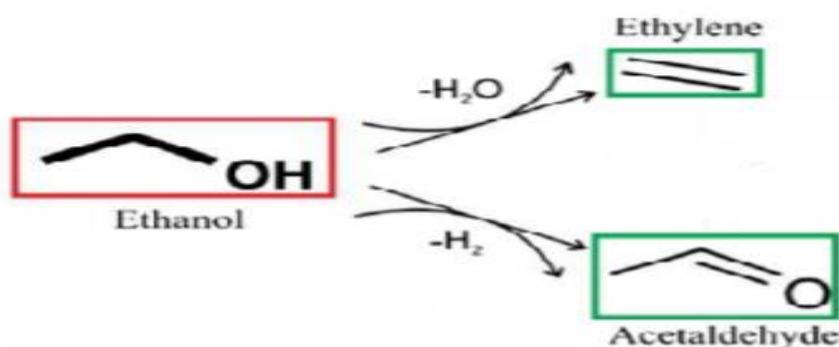


Figure III.2 : réaction de transformation d'éthanol.[49]

Le test catalytique est réalisé à des températures de réaction allant de 200 °C à 400 °C et un débit gazeux stabilisé à 0,020 l/min. Le réactif est introduit dans un saturateur contient de l'eau sous 35°C (3) puis entraîné sous forme de vapeur par un gaz vecteur inerte l'azote (1) vers le réacteur (5) où se trouve le catalyseur (0,1g).

Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four tubulaire (6) dont la température est régulée à l'aide d'un régulateur de température (7). Le schéma du dispositif expérimental est schématisé par la **figure III.2** :

La pression de vapeur du réactif est déterminée par la température du saturateur dans lequel plonge le piège.

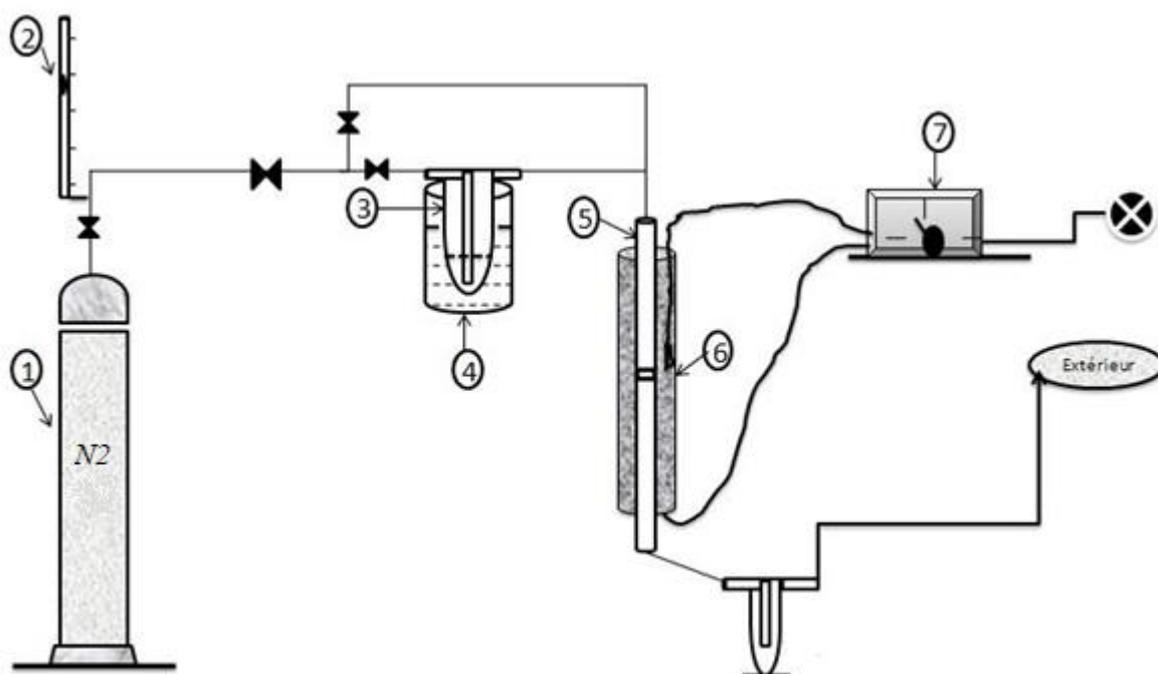


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental pour la décomposition des alcools.[5]

Les produits de la réaction sont prélevés sous forme gazeuse à l'aide de micro seringues chaque 10 min et analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un CPG SHIMADZU type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m. Pour la séparation des produits et des réactifs nous avons fixé les conditions opératoires suivantes :

- Température du détecteur = 220°C,
- Température de l'injecteur= 200°C.
- Débit de gaz vecteur (azote) de 32ml/min et une pression de 80 kPascal.

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 10 minutes dans des conditions isothermes à 30 °C. Les résultats de test sont mentionnés dans le **chapitre IV**.

III.3. Reformage catalytique du glycérol

III.3.1. Installation expérimentale :

Les performances catalytiques des catalyseurs préparés sont testées dans la réaction de reformage catalytique du glycérol. Les tests sont effectués en phase gazeuse et à pression atmosphérique. Le glycérol 99.5% a été fourni par la société Montcada i Reixac (Barcelone) Espagne. PANREAC QUIMICA

L'appareillage du test catalytique, illustré sur la **figure III.4**, se compose de quatre parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Un réacteur de préchauffage.
- Un réacteur catalytique.
- Un système d'analyse des produits (hors-situ).

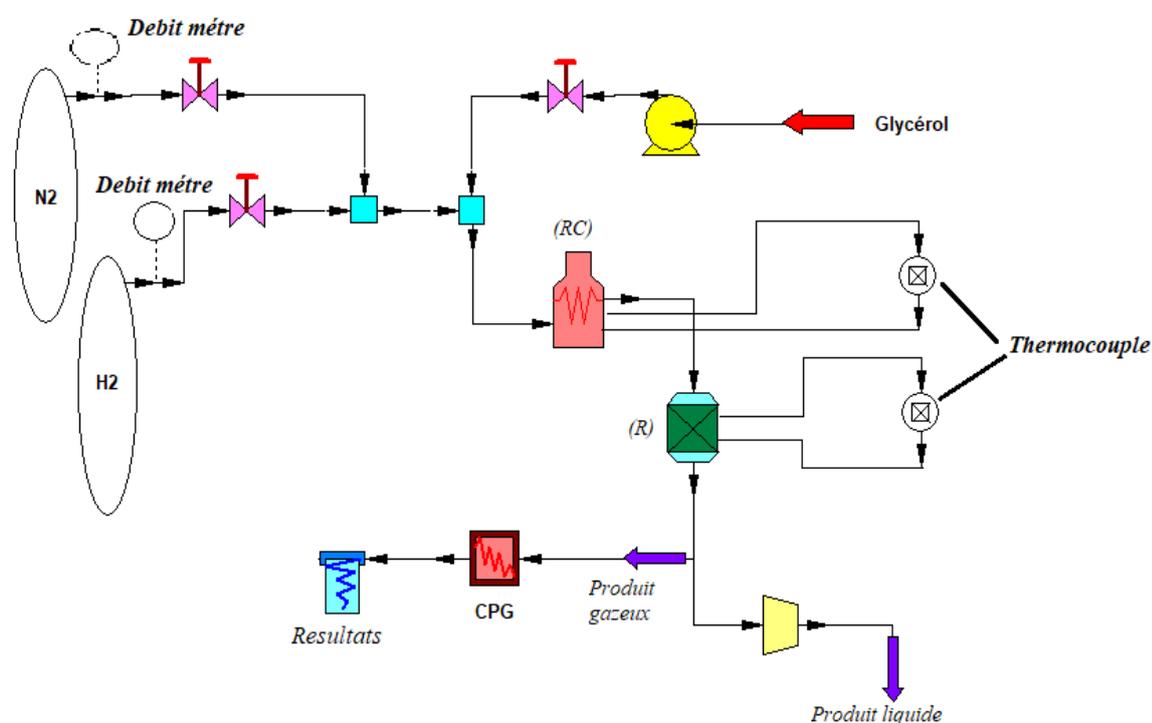


Figure III.4 : schéma d'appareillage du test catalytique.



Figure III.5 : dispositif expérimental de reformage catalytique du glycérol

III.3.2. Le réacteur de préchauffage (RC):

Un réacteur d'un diamètre de 1.5cm et une hauteur de 45cm enveloppé d'un four cylindrique équipée d'un régulateur de température garnie en marbre traitée [broyage, tamisage, (amplitude 0.8mm/'g'', temps 20min, série de tamis 4mm jusqu'à 0,8mm)] de diamètre >4mm, la hauteur de garnissage est 22.5cm (1/2 réacteur).

III.3.3. Le réacteur (R) :

Le réacteur utilisé est un réacteur en acier d'une hauteur de 25cm et 1cm de diamètre, un lit catalytique (extrudés d'alumine de 2mm de diamètre), permet de soutenir la poudre de catalyseur dans le réacteur qui est placé à l'intérieur d'un four électrique, la température est contrôlée par un thermocouple placé au centre du lit catalytique.

Les catalyseurs élaborés sont testés dans la réaction de reformage du glycérol avec un rapport massique glycérol/eau 1 :4 , les mélange liquide est entraîné par l'azote(0.060 l/min) vers un réacteur de préchauffage à 120°C , qui permet de transformer le réactif de la phase liquide en phase gazeuse à l'aide de garnissage qui augmente la surface de contact ainsi que le temps de

passage, avant chaque réaction le catalyseur est préalablement réduit à pression atmosphérique à 300°C pendant 1h sous gaz d'hydrogène puis on envoie le mélange réactionnel glycérol/eau avec un débit de 3,5ml/h, le courant d'effluent sortant du réacteur contenant encore l'azote, les oxydes de carbone, et les produits non condensés est prélevé avec des micro-seringues ainsi que les produits condensables de la réaction qui sont condensés en passant à travers un réfrigérant et analysés à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse par un CPG Shimadzu type GC 17A muni d'un détecteur FID et une colonne capillaire (OV 1701.CB.0,25) de diamètre intérieur 0,25mm et une longueur 25m.

La détermination des conditions d'analyse a fait l'objet de plusieurs manipulations pour définir les meilleures conditions d'élution. Les conditions finalement définies sont les suivantes :

- Température de l'injecteur = 200°C.
- Température du détecteur = 220°C,
- Débit de gaz vecteur (azote) de 32ml/min et une pression de 80 kPascal.
- Programmation du four : 40°C (0min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 120°C (0min) $\xrightarrow{40^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220°C (0min)

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 10minutes, Un exemple de chromatogramme est donné en annexe.

III.4. *Exploitation des résultats catalytiques :*

Taux de conversion du glycérol à un instant t :

Le taux de conversion du glycérol à un instant t est défini comme étant le rapport entre la quantité du glycérol ayant réagi et la quantité introduite, multiplié par un facteur 100, tel que :

$$(T.C)_t = \frac{\text{quantité du glyc ayant réagi}}{\text{quantité du glyc introduite}} * 100$$

L'intégrateur couplé au CPG nous donne directement la composition massique de l'échantillon. Le taux de conversion se déduit directement par la relation suivante :

$$(T.C) = 100 - (\% \text{ glyc. non réagi})$$

Sélectivité en produit i à l'instant t :

On définit une sélectivité vis-à-vis d'un produit i par le rapport de la quantité i formée par la quantité du glycérol ayant réagi multiplié par un facteur 100. Soit :

$$(S_i) = \frac{\text{produit i formé}}{\text{Gly. ayant réagi}} * 100$$

CHAPITRE IV
DISCUSSION ET RESULTATS OBTENUES DES TEST
CATALYTIQUE

Ce chapitre présente les différents résultats obtenus durant les tests catalytiques ainsi que les caractérisations des catalyseurs, et aussi les discussions liées pour chaque résultat.

IV.1. Caractérisations des catalyseurs : Les résultats de caractérisation des catalyseurs sont les suivantes :

IV.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes de catalyseurs à base de Nickel supporté sur oxyde d'alumine ou de silice calcinés à 500°C sont présentés sur la figure IV.1 qui suit. Sur cette figure nous avons présentés les échantillons:

- 10Ni/Al₂O₃ et 10Ni/SiO₂ préparés par évaporation "IH" et 10Ni/Al₂O₃ préparé par coprécipitation "CoP".

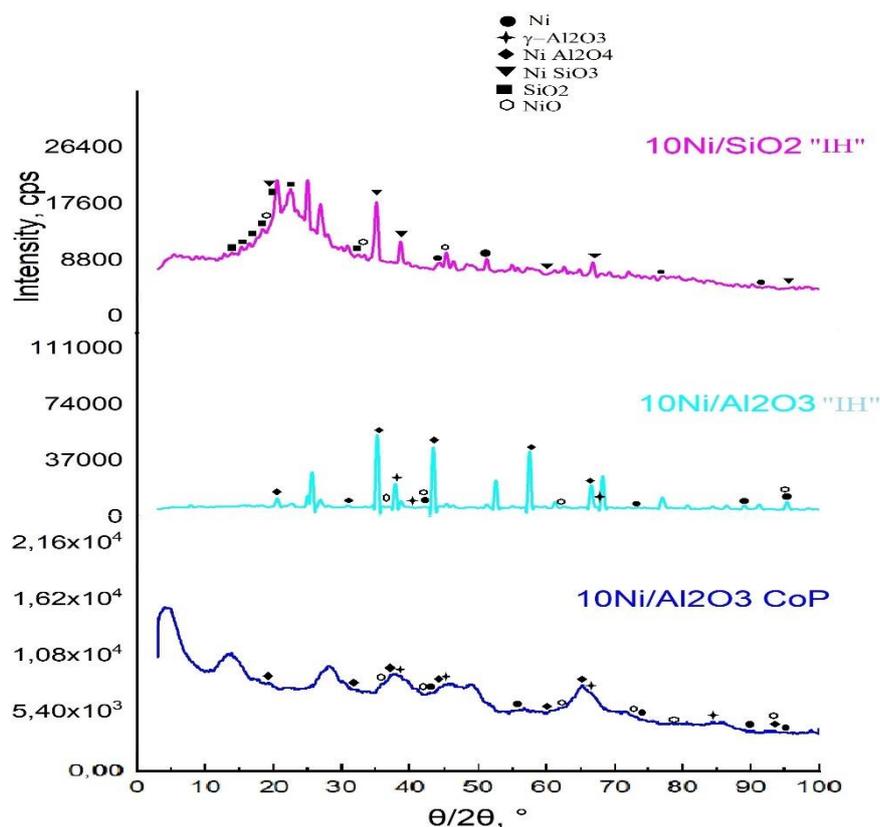


Figure IV.1 : Spectres de diffraction des rayons X des catalyseurs à base de Nickel.

On observe deux phases cristallographiques distinctes, qui correspondent au Ni métallique, et à la phase γ -Al₂O₃ correspondante du support. On constate que les pics de diffraction du Ni métallique à $2\theta = 43,27^\circ, 74,24^\circ, 95,19^\circ$ sont larges et de faible intensité, les pics apparaissent dans les deux catalyseurs 10Ni/Al₂O₃ préparés par évaporation « IH », « CoP », ce qui signifie que sont bien déposés sur le support γ -Al₂O₃, La formation de la phase spinelle

NiAl_2O_4 , est observée aux raies de diffraction à $2\theta = 19^\circ, 31^\circ, 36^\circ, 59^\circ, 65^\circ$ on suggère qu'elle est provoquée par la réaction entre NiO et Al_2O_3 due à la température élevée de calcination, ces pics présentent une grande intensité pour le catalyseur $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ « CoP » par rapport au $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ « IH ».

La présence de pics confinées entre les pics de nickel métallique et de spinelle prouve la présence d'oxyde de nickel, qui est due à l'absence d'étape de réduction pour nos catalyseurs élaborés.

Les pics de $2\theta = 39,450^\circ, 45,79^\circ, 66,75^\circ$ présent dans les deux spectres de diffèrent méthodes simultanément sont attribué au support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [15] [38]

Sur la même figure, le diffractogrammes DRX du catalyseur Ni/Si calciné est représenté. Les pics larges et bas à $2\theta = 8,69^\circ, 8,84^\circ, 9,63^\circ, 10,87^\circ$ et $13,88^\circ$ correspondant à l'oxyde de silicium SiO_2 indique que la structure est amorphe, avec un faible degré de cristallinité[2], comparant les pics de Ni métallique avec les précédents du $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en remarque aucun changement ce qui veut dire la bonne dispersion aussi sur le support SiO_2 .

Les pics $2\theta = 19,22^\circ, 39,04^\circ, 45,36^\circ, 66,14^\circ$ correspond aux spinelle NiSiO_3 ce qui confirme le bon assemblage de NiO et SiO_2 .

Le tableau suivant représente certains paramètres déduits de la DRX après traitement dans le logiciel Match ! Des catalyseurs élaborés :

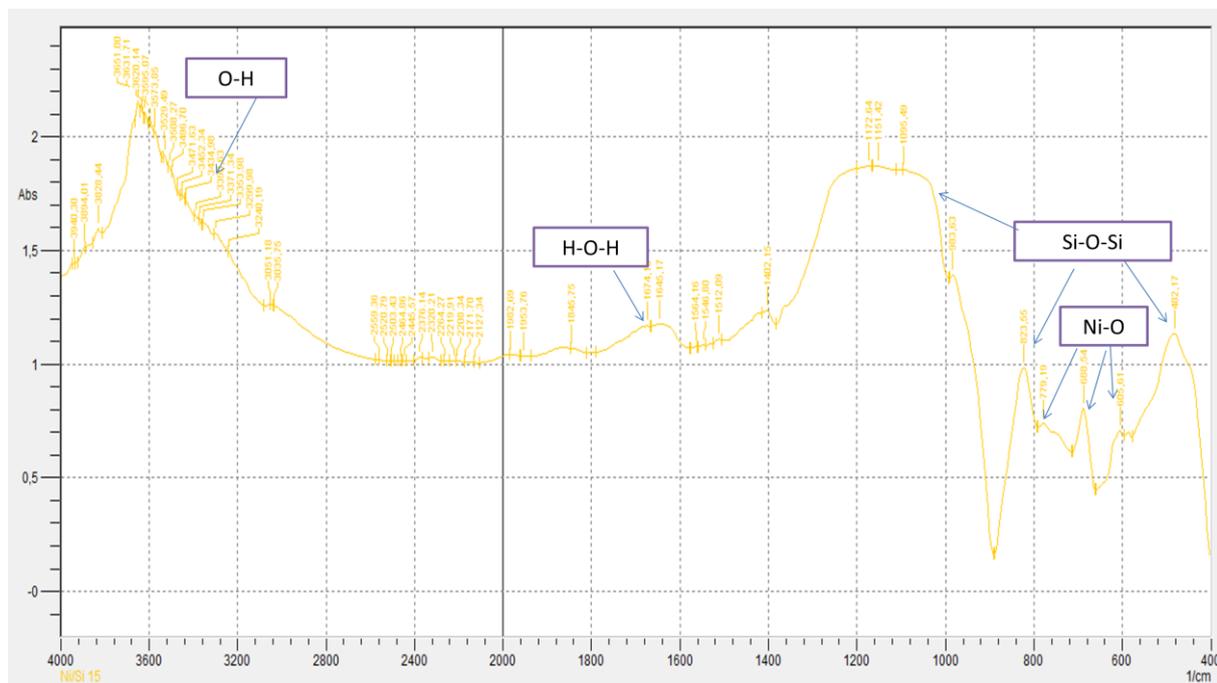
Tableau IV.1 : paramètres des catalyseurs élaborés

	<i>10Ni/Al₂O₃ « IH »</i>	<i>10Ni/Al₂O₃ « CoP »</i>	<i>10Ni/SiO₂ « IH »</i>
<i>Système cristallin</i>	Cubique	Cubique	Cubique
<i>Taille des cristaux nm</i>	86,18	71,55	53,66
<i>Density g/cm³</i>	4,466	4,467	5,317
<i>Cellule unitaire A°</i>	8,0689	8,0680	8,0586

Les catalyseurs élaborées et caractérisée par DRX présentent la même structure cristalline ainsi que la cellule unitaire, la différence remarquée au niveau de la densité est liée au support. La taille des cristaux est calculée en utilisant l'équation de Scherrer (**présentée sur l'annexe**), on remarque que la taille des cristaux de Nickel préparé par la méthode de coprécipitation est inférieure à celle préparé par évaporation.

IV.1.2. Spectrométrie à Transformer de Fourier FTIR :

La caractérisation des échantillons 10Ni/SiO₂ et 10Ni/AlO₃ préparés par la méthode d'évaporation et de coprécipitation est complétée par spectroscopie Infrarouge. Cette dernière permet de détecter les différentes liaisons entre les atomes de l'oxyde mixte Ni-Si et Ni-Al. Les (**figures IV.2 , IV.3 et IV.4**) présentent les spectres infrarouges obtenus sur les trois échantillons : 15Ni-Si et 15Ni-Al préparés par la méthode d'évaporation et calcinés à 500°C et l'échantillon 15Ni-Al préparés par la méthode de coprécipitation. Ces spectres FTIR sont enregistrés dans la gamme spectrale de 400-4000 cm⁻¹.



vibration d'étirement de Ni-O [45]. on remarque de façon générale que les pics attribués à l'oxyde de Nickel sont plus intenses dans le catalyseur préparé par évaporation ce qui en accord avec les résultats trouvés en DRX.

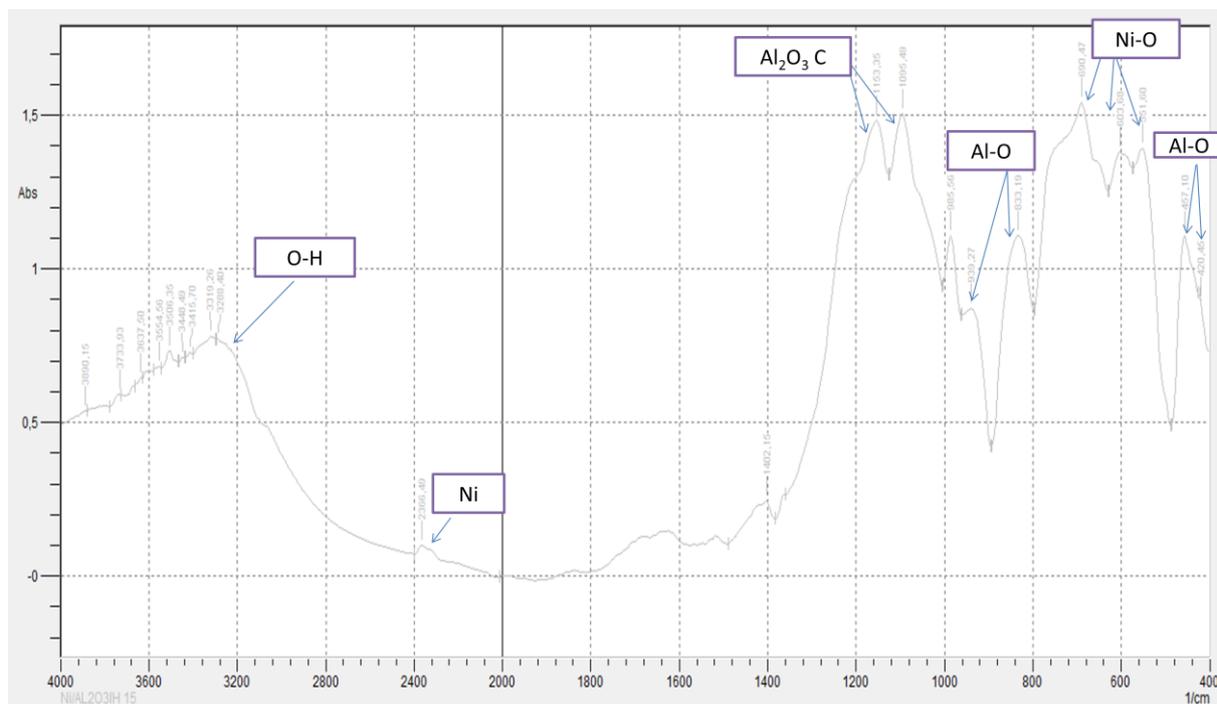


Figure IV.3 : Spectres FT-IR pour le catalyseur10 Ni/Al₂O₃ IH

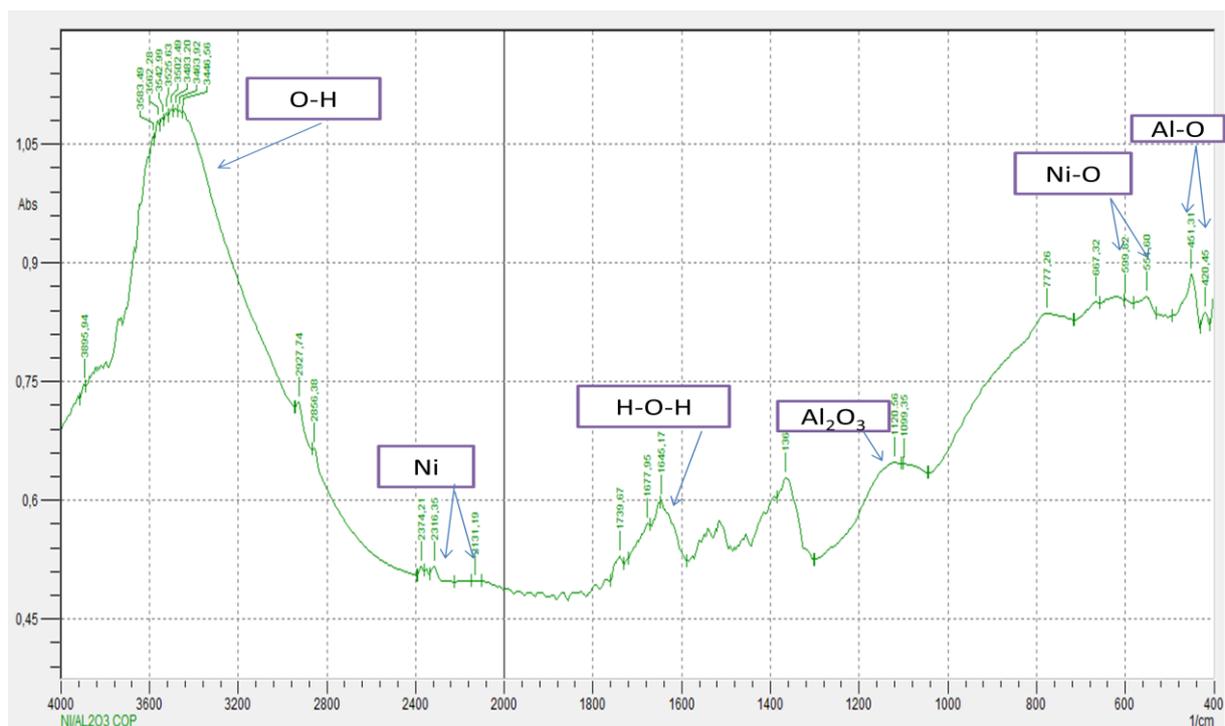


Figure IV.4 : Spectres FT-IR pour le catalyseur10 Ni/Al₂O₃ CoP

IV.1.3. Conversion d'éthanol :

La conversion de l'éthanol a été choisie comme réaction test de mesure de l'acidité et des propriétés redox des catalyseurs préparés à base de Nickel. Six catalyseurs ont été sélectionnés pour les tester dans la conversion d'alcool, trois catalyseurs avec un pourcentage massique de 10% de Nickel et trois catalyseurs avec un pourcentage massique de 15% de Nickel.

Les résultats de conversion de l'éthanol à différentes températures de réaction sur les catalyseurs à base de Nickel, sont schématisés par la (figure IV.5). D'une façon générale on observe que, le taux de conversion augmente relativement avec l'augmentation de température de la réaction. De plus, le catalyseur Ni /Al₂O₃(10%) « COP » et Ni /SiO₂ (15%) « IH » présente les meilleures performances catalytiques-en termes de conversion- suivi de catalyseur Ni /Al₂O₃ (15%) de « IH »et « COP » . La conversion de l'éthanol sur le catalyseur Ni /SiO₂ (10%) « IH» est faible mais stable en fonction de température par contre sur le catalyseur Ni /Al₂O₃ (10%) « IH », la conversion est nulle. On peut voir qu'une augmentation de pourcentage de Nickel de 10 à 15% dans le procédé d'évaporation à augmenter la conversion de 0,7% à 13% pour le catalyseur Ni /Al₂O₃ (10%) « IH » et de 7% à 20% pour le catalyseur Ni /SiO₂ (10%) « IH ».

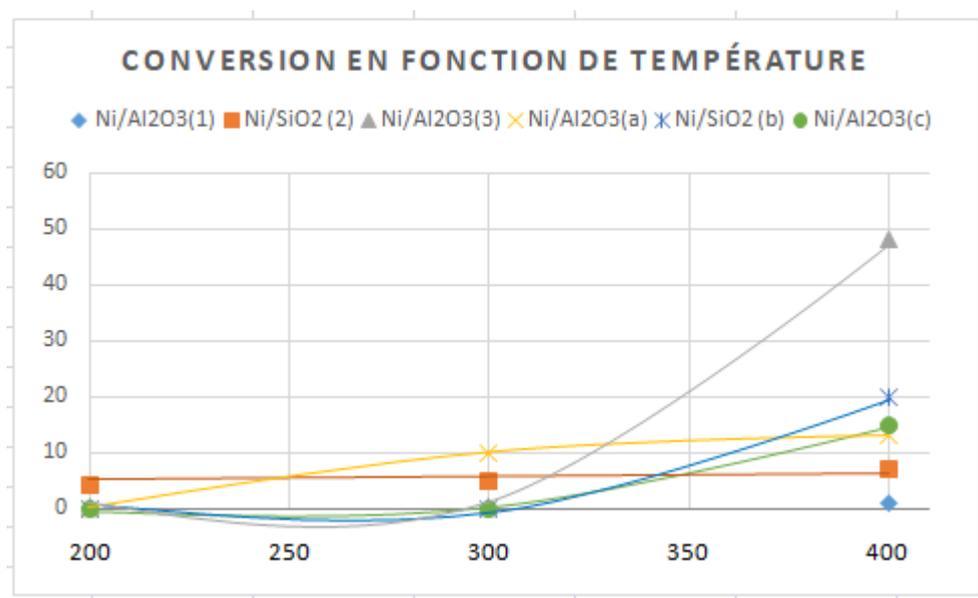


Figure IV.5 : Effet de la température de la réaction sur le taux de conversion d'éthanol. Masse de catalyseur = 100 mg; débit gaz vecteur = 0.020l/min.

Tableau IV.2 : Effet de % en poids de Nickel sur le taux de conversion des catalyseurs Ni/Al₂O₃-SiO₂.

T(C°)	(IH)10% Ni/Al ₂ O ₃ (1)	(IH)10% Ni/SiO ₂ (2)	(COP)10% Ni/Al ₂ O ₃ (3)	(IH)15% Ni/Al ₂ O ₃ (a)	(IH)15% Ni/SiO ₂ (b)	(Cop)15% Ni/Al ₂ O ₃ (c)
200	0,1513	4	0,2405	0	0	0
300	0,1987	5	0,2	10	0	0
400	0,7975	7	48	13	20	15

Ce tableau montre que la meilleure conversion est obtenue avec de grandes quantités d'oxyde de nickel sur le support (15% de Ni) pour les catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation. Et le support (10%de Ni) et (15% de Ni) pour les catalyseurs préparés par la méthode de copréciptation.

La conversion de l'éthanol sur chacun de ces catalyseurs conduit à la formation du l'acétaldéhyde et de l'éthylène. L'effet de la température de la réaction sur les sélectivités de ces deux derniers est schématisé par les (figures IV.6 et IV.7)qui suivent.

La sélectivité en éthylène augmente avec l'augmentation de la température. Ceci suppose que Ni /Al₂O₃ possède la meilleure acidité comparée aux autres catalyseurs et que les catalyseurs développent des propriétés acides à haute température.

La meilleure sélectivité en Acétaldéhyde est observée sur le catalyseur Ni /Al₂O₃ (15%) « IH » suivi de Ni /SiO₂ (10%) « IH ».

On remarque que les catalyseurs ne sont pas actifs à 200°C (pas de conversion d'éthanol), ce qui traduit que le Nickel n'est pas actif à 200°C .Nos résultats sont en accord à ceux trouvé par B.Solsona et al et kiriakos et al qui montrent que le Nickel sera actif à partir de 300°C.[46][47]

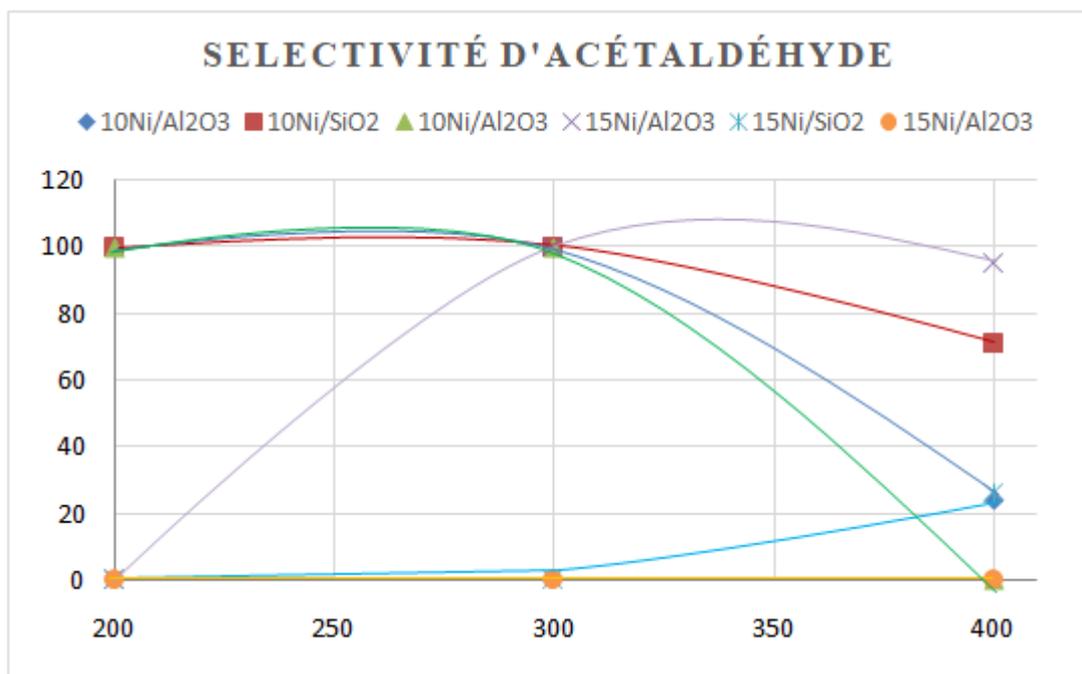


Figure IV.6: Effet de la température de réaction sur la sélectivité en Acétaldéhyde des catalyseurs préparés par évaporation et coprécipitation en ordre .masse de catalyseur = 100 mg; débit gaz vecteur = 0.02l/min.

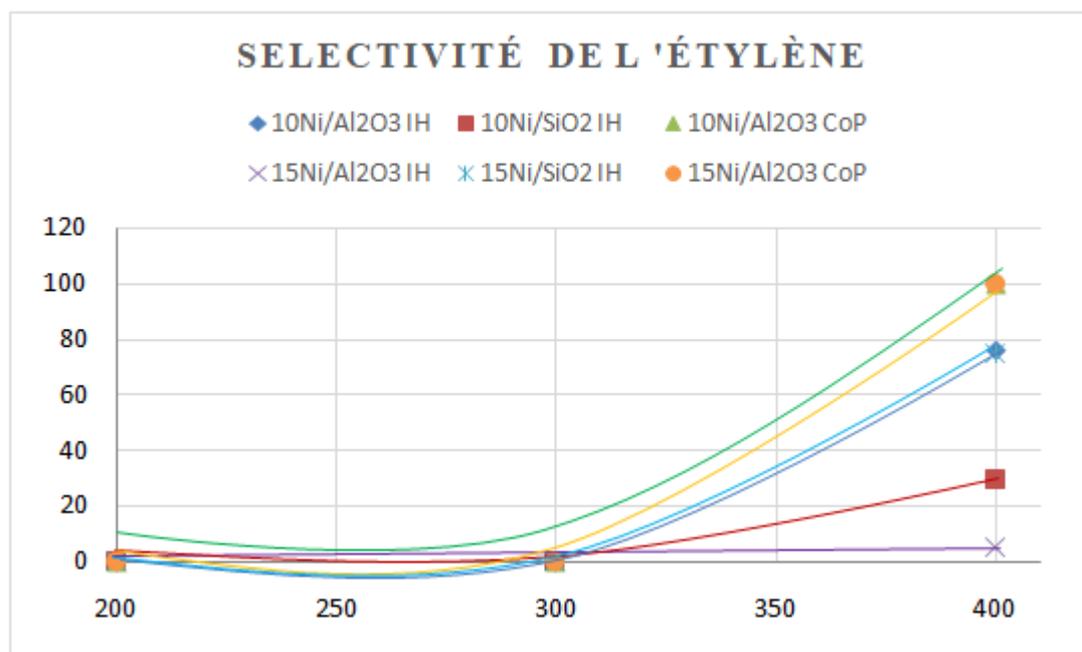


Figure IV.7 : Effet de la température de réaction sur la sélectivité en éthylène. Masse de catalyseur = 100mg; débit gaz vecteur = 0.020l/min.

Tableau IV.3 : Effet de % en poids de Nickel sur le taux de conversion des catalyseurs

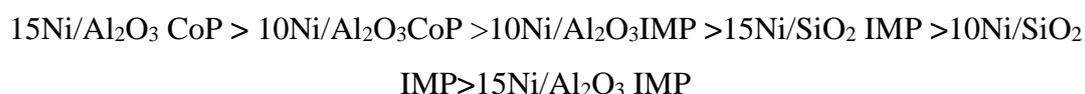
T°	Ni/ Al ₂ O ₃ et Ni/ SiO ₂					
	10Ni/Al ₂ O ₃ IH	10Ni/SiO ₂ IH	10Ni/Al ₂ O ₃ CoP	15Ni/Al ₂ O ₃ IH	15Ni/SiO ₂ IH	15Ni/Al ₂ O ₃ CoP
Acétaldéhyde						
200	100	100	100	0	0	0
300	100	100	100	100	0	0
400	24,17	71	0,5	95	25,79	0
Éthylène						
200	0	0	0	0	0	0
300	0	0	0	0	0	0
400	75,82	29	99,5	5	74,21	100

A partir du test de conversion de l'éthanol, nous avons pu montrer qu'il y avait un effet très important de la température de réaction sur le taux de conversion et la sélectivité en produits de la réaction. L'augmentation du taux de conversion est favorisée par l'augmentation de la température ainsi que la sélectivité en éthylène.

Cependant les résultats ont montré que l'effet de pourcentage en poids de Nickel sur le support oxyde Al₂O₃ ou SiO₂ est très important, à différentes températures de réaction le support Al₂O₃ et SiO₂(10% et 15%) montrent que le Nickel développait une certaine acidité à 400°C et pratiquement 100% de sélectivité en acétaldéhyde à 200 et 300°C.

La formation simultanée de l'acétaldéhyde et de l'éthylène à la température de 400°C dans notre résultat montre que les catalyseurs développent des propriétés redox de Lewis sur la surface du catalyseur. Ce qui conduit simultanément à la déshydratation et la déshydrogénation de l'éthanol respectivement en acétaldéhyde et éthylène, les résultats trouvés sont accord à ceux obtenus par R.BECHOU et K.SEDDI [48].

Les catalyseurs peuvent être classés en termes d'acidité par ordre comme suit :



IV.2. *Activité catalytique du glycérol :*

Les molécules de glycérol s'adsorbent par dissociation sur les sites de cristallites métalliques (nickel), tandis que les molécules d'eau sont également adsorbées par dissociation sur les sites d'aluminium (**Figure IV.2**). La déshydrogénation catalysée par un métal crée des fragments dérivés du glycérol absorbé et les groupes de surface OH migrent vers les sites métalliques. Activés par la température, ils finissent par former des intermédiaires conduisant à des oxydes de carbone. Ce mécanisme favorise la formation de H₂ et d'oxydes de carbone ainsi que d'autres produits cités dans le chapitre II, leurs temps des rétentions comme produits étalons sont mentionnés dans le **tableau IV.3** (les spectres sont cités dans l'annexe).

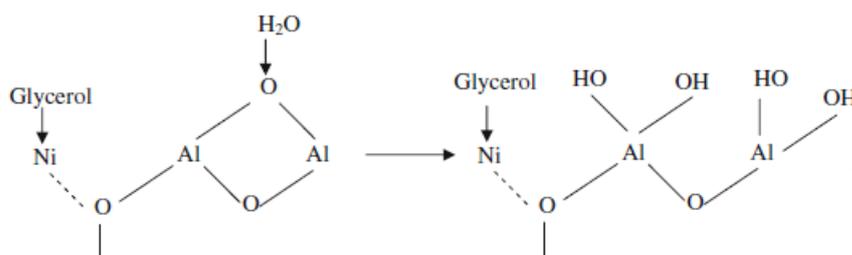


Figure IV.8 : schéma de fonctionnement de catalyseur en présence de réactif réactionnelle Gly/eau

Tableaux IV.4 : paramètres des principaux produits de reformage catalytique du glycérol

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>T° ébullition</i> (°C)	<i>Masse molaire</i> (g/mol)	<i>Temps de rétention</i> (min)
<i>Acétaldéhyde</i>	CH ₃ CHO	20,1	44,0526	1,613
<i>Pyruvaldéhyde</i>	CH ₃ COCHO	72	72,06266	1,69
<i>Hydroxyacétone</i>	CH ₃ C(O)CH ₂ OH	146	74,079	1,825
<i>Acide pyruvique</i>	CH ₃ COCOOH	165	88,06	1,958
<i>Ethylène glycol</i>	CH ₂ CH ₂ OH	197	62,07	3,364
<i>Acide lactique</i>	C ₃ H ₆ O ₃	122	90,0779	5,01
<i>Glycérol</i>	C ₃ H ₈ O ₃	290	92,09382	7,35

Le développement de la sélectivité et de la conversion de ces produits en fonction de la température et rapport de Ni/Y sont discutés par la suite ;

IV.2.1. En termes de différence de support :

La conversion catalytique du glycérol a été étudiée sur des catalyseurs à base de Nickel. La conversion du glycérol et les sélectivités obtenues de l'hydroxyacétone, du pyruvaldéhyde, de l'acide lactique et de l'acétaldéhyde à 5h de réaction à 300°C sont présentées dans la (**figure IV.9**) pour l'échantillon 10Ni/Al₂O₃. Une conversion complète du glycérol est trouvée à 5 h de réaction. Acétaldéhyde, hydroxyacétone et acide pyruvique sont les principaux produits de la réaction, avec des sélectivités respectives de 26,9891%, 28,5337% et 22,6792%, autres produits non identifiés sont regroupés sous le nom : autres. De plus, nous avons également étudié la conversion du glycérol sur le catalyseur 10Ni/SiO₂ la conversion du glycérol est presque complète (**figure IV.9**). Les produits ne sont pas similaires à ceux obtenus pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃, on remarque une production majeure de l'acide lactique avec une sélectivité de 79 % à 300°C, cependant une légère diminution de la sélectivité en acide lactique a été observée à 325°C (71%). Cela indique que les voies de la déshydratation et de la déshydrogénation peuvent se produire sur le Ni. La formation de méthane et de l'hydrogène n'ait pas pu détecter. Sur la base de travaux antérieurs, l'acétaldéhyde et le CH₄ peuvent être obtenus à partir du clivage catalytique de la liaison C-C de l'hydroxyacétone [49]. L'hydroxyacétone peut également être déshydrogénée en pyruvaldéhyde, qui peut finalement donner de l'acide lactique (LA) par une réaction intramoléculaire de Cannizzaro [50].

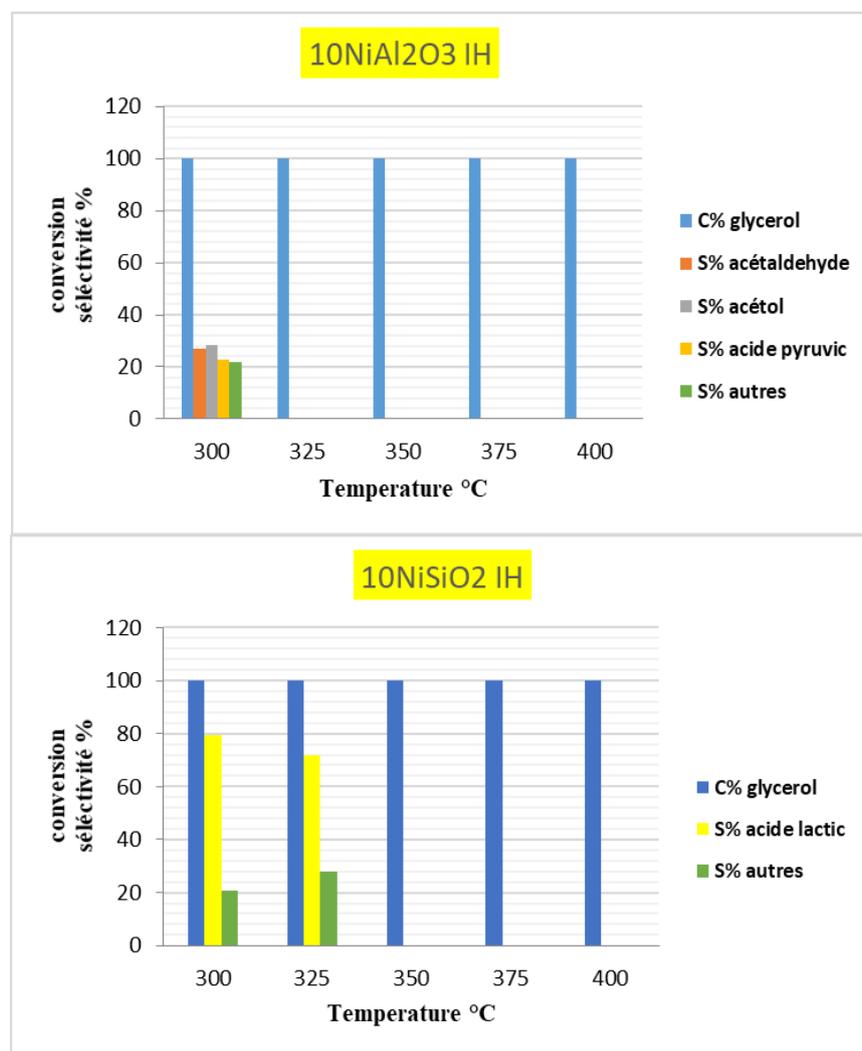


Figure IV.9:conversion du glycérol et sélectivité catalytique des catalyseurs en fonction de température de réaction

IV.2.2. En termes de méthodes de préparation :

La (figure IV.10) consiste à présenter la conversion catalytique du glycérol ainsi que la sélectivité des produits obtenus de reformage catalytique, en fonction de température. La conversion de glycérol était complète dans chaque réaction.

A 300°C, on remarque que le catalyseur préparé par coprécipitation présente une sélectivité en acide pyruvique intense (98%) par rapport à celui préparé par évaporation(2%) , la production d'acétaldéhyde était l'inverse à celle de l'acide pyruvique ($S_{\text{acétaldéhyde}} \llcorner 10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ IH} \gg 26\%$, $S_{\text{acétaldéhyde}} \llcorner 10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ CoP} \gg 02\%$), ce qui signifie que le catalyseurs $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 \llcorner \text{CoP} \gg$ à une bonne activité qui lui a permet d'accéder aux produits finaux, et une sélectivité vers la déshydrogénation d'acétol qui mène à produire l'acide pyruvique mieux qu'une sélectivité vers la déshydratation qui mène à la production de l'acétaldéhyde.

Tant qu'il y'a une production des produits aux températures 325, 350, 375, 400°C pour le catalyseur préparer par coprécipitation, donc on peut dire qu'il y a en équivalent une production d'hydrogène ,on se rappelle toujours la (figure I.8) déjà mentionnée dans le chapitre I.

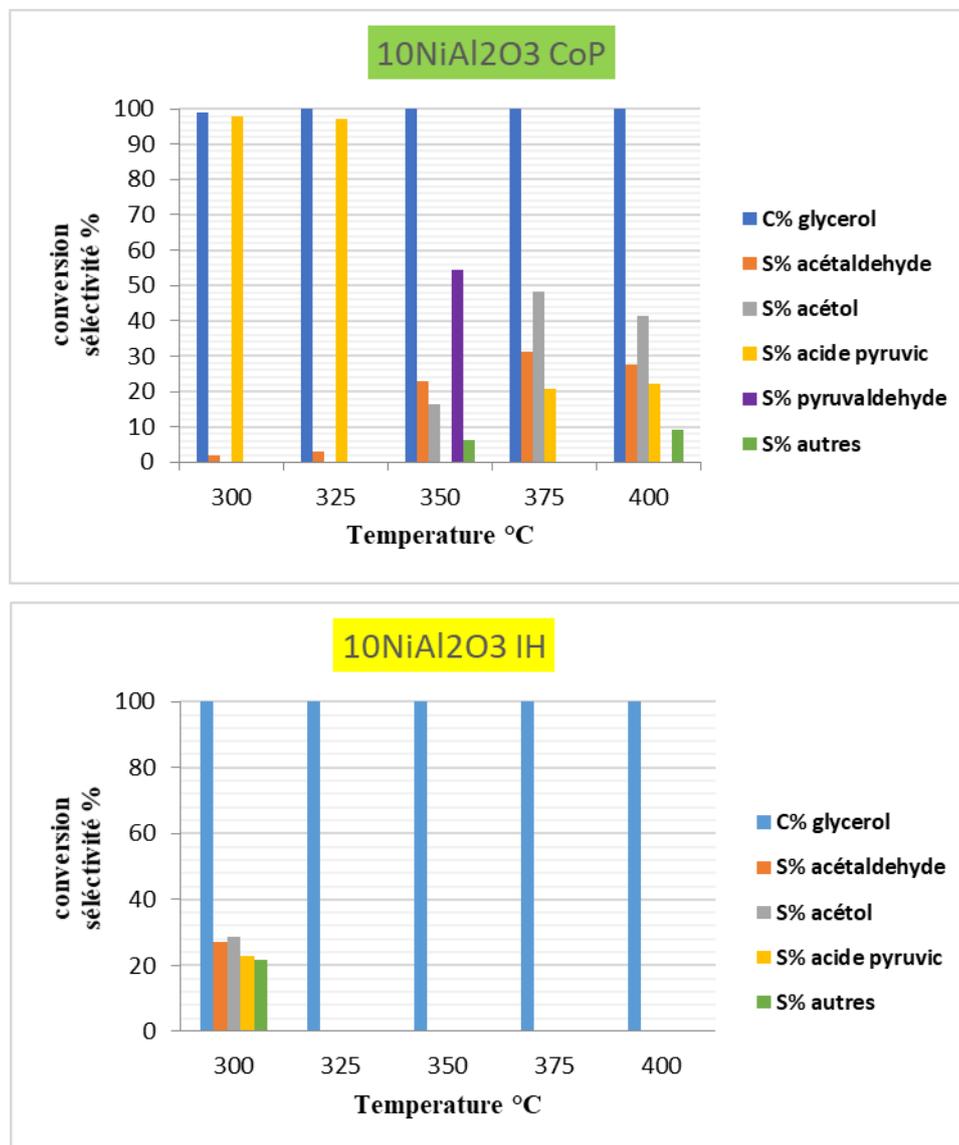


Figure IV.10 : conversion du glycérol et sélectivité catalytique des catalyseurs en fonction de température de réaction

IV.2.3.En termes de rapport en Nickel :

Les courbes comparatives illustrées sous dessous (figure IV.11) ; montrent l'évolution de la conversion du glycérol et la sélectivité des produits acétaldéhyde, acétol et l'acide

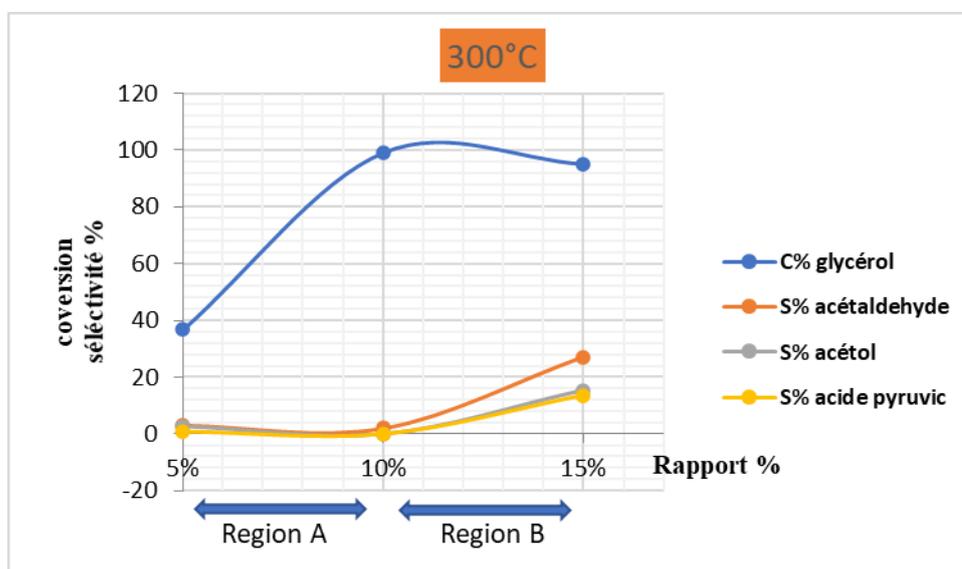
pyruvique, en fonction de rapport de Nickel dans les catalyseurs, sous les températures suivantes : 300°C, 325°C et 350°C.

La conversion de glycérol est proportionnelle au rapport de Nickel ; on remarque que sa conversion pour un rapport de 5Ni/Y varie en fonction de température, d'où à 300°C la conversion commence à 40% ,tandis que l'augmentation de la température de 25°C de plus, le début de conversion était faible 20% par rapport à celle à 300°C ,par contre à 350°C le début de conversion est plus élevé par rapport au température précédente , donc la température à une grandes influence sur la conversion catalytique du glycérol.

A 300°C , la sélectivité d'acétaldéhyde , d'acétol et d'acide pyruvique en région « A » reste stable presque nulle , dans la région « B » en remarque une croissance légère de sélectivité en fonction de rapport .

A 325°C, en région « A » la sélectivité d'acétaldéhyde et de l'acétol marque une diminution, l'acétol s'annule et l'acétaldéhyde crois vers 90% en sélectivité à 15%, ce qui signifie que l'acétol a été hydrogénais en acétaldéhyde , on marque une sélectivité nulle d'acide pyruvique par rapport à celle à 300°C .

A 350°C, la sélectivité prend une voie décroissante au niveau de la région « B » après une stabilité dans la région « A », sa reviens à la grande quantité de Ni qui dirige la réaction vers la production d'autre produits par déshydrogénation.



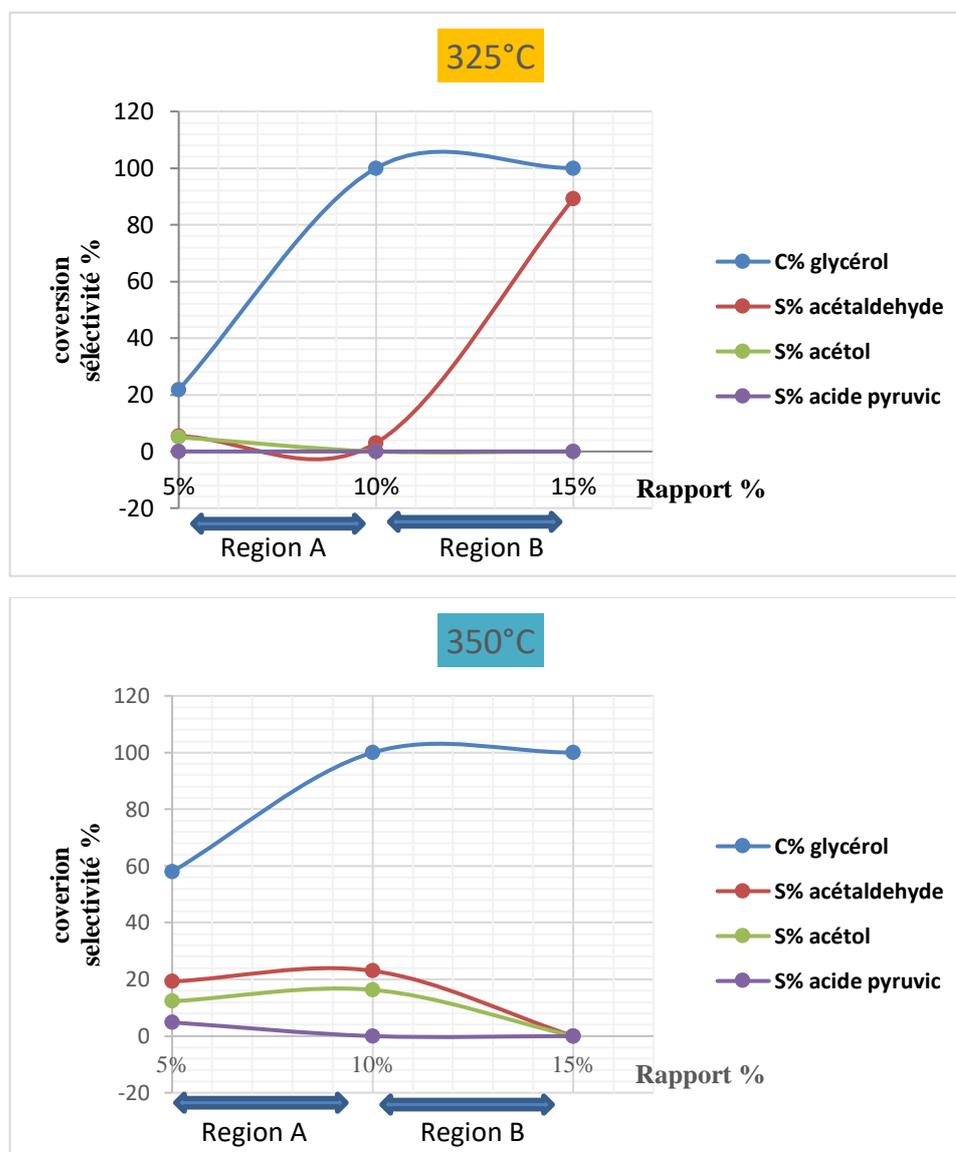


Figure IV.11 :conversion du glycérol, sélectivité des produits en fonction de rapport de Nickel dans les catalyseurs

Enfin on peut dire que le catalyseur préparé par coprécipitation, produit plus de produits gazeux que celui préparé par évaporation, malgré qu'il révèle une conversion de glycérol total dans toute la plage de température, pour cela, la sélectivité vers d'autres nouveaux produits varie selon la méthode de préparation du catalyseur et le support utilisé, qui est établie par les caractéristiques de DRX et FT-IR.

Les produits qui apparaissent à basse température et son absence dans les hautes températures, sont considérés comme une preuve de la production d'hydrogène et des COx qui ne sont pas détectés par la CPG sachant que la conversion d' 1 mol de glycérol peut donner 7mol d'hydrogène. Dans ce cas le catalyseur préparé par évaporation possède une acidité modérée selon la conversion de l'alcool, de grosses particules de Nickel et une bonne

crystallisation qui sont confirmés par la diffraction aux rayons X (DRX), un pourcentage de 10% de Ni est suffisant pour une conversion complète de glycérol (**figure IV.11**). Ce catalyseur apparait le plus performant pour le reformage catalytique du glycérol.

La quantité de Nickel influe principalement au reformage catalytique du glycérol en voie de conversion et de sélectivité vers les produits désirables.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude réside dans la valorisation d'un sous-produit de biodiésel « le glycérol » en produit à haut valeur ajoutée ayant des propriétés énergiques uniques « l'hydrogène », en utilisant des catalyseurs hétérogènes à base de nickel supporté sur oxyde d'alumine ou de silice, dans un procédé de reformage catalytique en phase gazeux.

Concernant le volet de préparation de Ni /Al₂O₃ et le Ni/SiO₂ une attention particulière a été portée sur des deux méthodes ciblées, la méthode d'évaporation et la méthode de Coprécipitation en faisant varier le pourcentage en poids de Nickel.

Nous avons montré en particulier par diffraction aux rayons X la cristallinité des catalyseurs 10Ni/Al₂O₃ et 10Ni/SiO₂ préparés par évaporation "IH" et 10Ni/Al₂O₃ préparé par Co -précipitation "Cop" néanmoins les résultats ont montré que le SiO₂ à une structure amorphe avec un faible degré de cristallinité mais une bonne dispersion (assemblage) de NiO et SiO₂. En général les catalyseurs caractérisés par DRX présentent la même structure cristalline, la différence est remarquée au niveau de la densité liée au support.

Le spectroscopie FTIR a concerné seulement les trois échantillons : 10Ni-Si et 10Ni-Al préparés par la méthode d'évaporation et calcinés à 500°C et l'échantillon 10Ni-Al préparés par la méthode de Coprécipitation, Le spectre IR ont montré la présence du Nickel oxyde.

La réaction de décomposition de l'éthanol sur les différent catalyseur à base de nickel montre que l'augmentation du taux de conversion est favorisée par l'augmentation de la température. D'autre part la sélectivité en éthylène est élevée et a voisine le 100% pour l'ensemble des catalyseurs à 400°C.

La formation simultanée de l'acétaldéhyde et de l'éthylène à la température de 400°C dans notre résultat montre que les catalyseurs développent des propriétés redox de Lewis sur la surface du catalyseur. Ce qui conduit simultanément à la déshydratation et la déshydrogénation de l'éthanol. Les catalyseurs ont été classés en termes d'acidité par ordre comme suit : 15Ni/Al₂O₃ CoP > 10Ni/Al₂O₃CoP >10Ni/Al₂O₃IMP >15Ni/SiO₂ IMP >10Ni/SiO₂ IMP >15Ni/Al₂O₃ IMP

Les produits qui apparaissent à basses températures et son absence dans les hautes températures, sont considérés comme une preuve de la production d'hydrogène et des CO_x qui ne sont pas détectés par la CPG sachant que la conversion d' 1 mol de glycérol peut donner

7mol d'hydrogène. Dans ce cas le catalyseur préparé par évaporation possède une acidité modérée selon la conversion de l'alcool, de grosses particules de Nickel et une bonne cristallisation qui sont confirmés par la diffraction aux rayons X (DRX), un pourcentage de 10% de Ni est suffisant pour une conversion complète de glycérol.

Perspectives

Les résultats de cette étude sont susceptibles de permettre une meilleure compréhension de la transformation chimique du glycérol par catalyse hétérogène. Ses travaux réalisés ouvrent des perspectives intéressantes. Du point de vue expérimental, il s'agit maintenant d'étudier plus en profondeur les supports d'alumine et de silice, de manière à améliorer les performances et mieux comprendre les mécanismes impliqués surtout que jusqu'à présent, tous les articles publiés ne rapportent pas l'utilisation de catalyseur Ni/SiO₂ pour le reformage à la vapeur de glycérol, à l'exception Pompeo et al, a étudié le reformage de glycérol avec seulement 5 % en poids de Ni sur support SiO₂ [2]. Il serait donc intéressant de comparer la réactivité de ces catalyseurs par rapport à d'autre support.

Un point clef à mettre en œuvre, est qu'il serait encore intéressant d'avoir une intégration du certain équipement indispensable pour la réalisation de cette réaction, telle qu'un appareil d'analyse par chromatographie en phase gazeuse en ligne (un CPG in situ) a double colonne pour la détection de l'hydrogène et des gaz CO_x, ainsi que des régulateurs de température qu'ils peuvent atteindre des températures plus élevés, L'analyse thermodynamique rapportée par Adhikari et al. Suggère les meilleures conditions pour la production d'hydrogène à des températures supérieures à 900 K sous pression atmosphérique [2], Ce qu'il peu mené a des performances et des résultats plus intéressants.

L'utilisation des sources d'énergie renouvelable, et des méthodes de purification de CO₂ et de CO auront de grand effet sur l'aspect économique (le procédé serait plus rentable) et environnemental (gaz effet de serre).

References

- [1] Ishaq.H, Dincer.I. "The role of hydrogen in global transition to 100% renewable energy". in: Uyar t. (eds) accelerating the transition to a 100% renewable energy era. lecture notes in energy, 74(2020)4-13.
- [2] K. Kousi. ·N. D. C. ·. K. N. P. ·. G. S. ·. L. T. ·, "glycerol steam reforming for hydrogen production over nickel", *top catal*, 60(2017)1226–1250.
- [3] Chamoumi, Mostafa. "Nouvelle génération de catalyseurs supportés par valorisation d'un résidu d'enrichissement (procédé ugs) d'une scorie de TiO₂: Le catalyseur Ni-UGSO appliqué au reformage de méthane." (2017).
- [4] Schwengber, C. A., Alves, H. J., Schaffner, R. A., D.A Silva, F. A., Sequinel, R., Bach, V. R., & Ferracin, R. J. "overview of glycerol reforming for hydrogen production". *renewable and sustainable energy reviews*, 58,(2016). 259-266.
- [5] L. Nadji, mémoire de master « contribution à l'étude de la déshydratation du glycérol via la technique de distillation réactive sur catalyseur à base de tungstène déposé sur oxyde mixte alumine-zircone », Blida, (2012).
- [6] L. Bonnot, thèse de doctorat « valorisation du divinylglycol (DVG), dérivé du glycérol, pour la synthèse de polymères originaux », France : université de Bordeaux, (2017).
- [7] Karam. A, thèse de doctorat « le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits », France, école nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, (2010).
- [8]B.J,F.J,Y.P,S.V,C.L,R.L,J.B,A.P,M.L, séminaire, 'chimie pour le développement durable', Laboratoire de catalyse en chimie organique, 86022 Poitiers cedex (2008) .
- [9] M.S. Ardi, «progress, prospect and challenges in glycerol purification process, » a review, *renew. sustain. energy rev.* 42(2015)1164–1173.
- [10] B. Rouillé, thèse de doctorat « le glycérol, le glycérol en alimentation de ruminants, le glycérol en alimentation de ruminants », juillet (2010).
- [11] S.J Chen, «chemical and biological conversion of crude glycerol derived from waste cooking oil to biodiesel, » *waste manag.* 71(2018)164–175.
- [12] L. X. Luo, «value-added processing of crude glycerol into chemicals and polymers, » *bioresour. technol* 215(2016)144-154.
- [13] A.J. Kaura, «valorization of crude glycerol to value-added products: perspectives of, » *biotechnology reports*, 15(2020)1-23.
- [14] R. Z. B. S. V. D. P. Sudarsanam, «functionalized heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorization, » *chem. soc. rev.* 47(2020)8349–8402.

REFERENCES

- [15] R.C. Miranda, « conversion of glycerol over 10%ni/-al₂o₃catalyst » applied catalysis b : environmental, (2014) 464– 480.
- [16] Paul Hagen Muller, « hydrogène », encyclopédie universalise [en ligne], url : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/hydrogene/>
- [17] Alleau Thierry nouvelles technologies 29 octobre 2015 url : <https://www.encyclopedie-energie.org/lhydrogene/>
- [18] Boukari, A., Ouled Abd Salam, M. & Mansouri, S. mémoires de master «*l'impact des énergies renouvelables sur l'environnement* » (doctoral dissertation, université Ahmed Draia-Adrar).(2017).
- [19] « les données de base physico-chimiques sur l'hydrogène (et quelques comparaisons avec le gaz naturel », memento de l'hydrogène fiche 1.2, mars (2013), source : afhypac.
- [20] Nouredine Hajjaji. Thèse de doctorat « analyse de cycle de vie exégétique de systèmes de production d'hydrogène ». Autre. Institut national polytechnique de lorraine, (2011). Français. (nnt : 2011inpl002n). (tel-01748874)
- [21] Viseur, M. mémoire de master « étude de faisabilité de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur alternatif d'énergie », université libre de Bruxelles. (2008)
- [22] Tarasov, B. P., & Lototskii, m. v. «hydrogen energetics: past, present, prospects». *Russian journal of general chemistry*, 77(4),(2007), 660-675.
- [23] Abou Rached, J. thèse de doctorat en chimie « production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes ni-mg-al : effet de l'ajout de cérium ou de lanthane ». littoral.(2017, mars).
- [24] Gilles .L, Bourque Noël Fagaoga, « l'hydrogène, un vecteur énergétique pour la transition », (janvier,2020).
- [25] M. L .Pierre, T. Abdelwahed , N. Rabbah, « étude d'une technique de réduction du coût pour système de stockage hydrogène par une méthode de cogénération appliquée aux résidences ».(2020)
- [26] Ouafek.N, « adsorption du nickel sur les oxydes métalliques », Algérie, (2007).
- [27] J. Philippe, «préparation de catalyseurs supportés. Preparation of supported catalysts,» sciences géologiques. Bulletin, vol. minéraux finement divisés, 11-4(1993)281-289.
- [28] Hamdaoui.R, « préparation et caractérisation du catalyseur supporté Pd/Ca préparé à partir de l'alfa et application dans la réaction d'hydrogénation du p-Chloronitrobenzène », Algérie: Université Saad Dahleb Blida, (2012).
- [29] Zerouali.H, contribution à la préparation et la caractérisation d'un matériau de type oxyde mixte vox/al₂o₃: test d'isopropanol, Blida, Algérie, (2011).

REFERENCES

- [30] H. Y. H. C. P. T. W. Dingding Yao, «co-precipitation, impregnation and so-gel preparation of Ni catalysts for, » applied catalysis b: environmental, 239(2018)565–577.
- [31] Y. L. R. S. M. Y. Rong wang, «effect of metal–support interaction on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for selective hydrogenation of isoprene, » molecular catalysis, 344(2011)122–127.
- [32] D. NM., «importance of catalyst preparation», j ind environ chem, . 2(2018)16-18.
- [33] P. V. Carlo Perego, «catalyst preparation methods, » catalysis today, vol. 34(1997)281-305.
- [34] Y. N. E. Aghri, préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel- réactivité catalytique en reformage sec du méthane, Tizi Ouzou: université Mouloud Mammeri, (2019).
- [35] «<https://www.techno-science.net/glossaire-definition.html>,» [en ligne]. available: <https://www.techno-science.net/glossaire-definition.html>.
- [36] E. I. Achouri, ingénierie d'un catalyseur spinelle ni-al pour le reformage à la vapeur du diesel : analyse et optimisation, Sherbrooke (Québec) Canada, (2015).
- [37] N. Chergui, mémoire de master « déshydratation du glycérol sur catalyseurs à base de tungstène déposé sur une zéolithe y désaluminé », Blida ,(2014).
- [38] Bourbia, A. thèse de doctorat « étude du durcissement mécanique des matériaux métalliques : Al-Al₂O₃ ». Annaba. (2010).
- [39] F.T. Starzyk, A. Yimont, J.P. Gilson „2d-cos ir “study of coking in xylene isomerization on H-MFI zeolite” .catalysis today 70 (2001) 227–241
- [40] P.L. Gabrey, S. Loridant, V.B. Baca, P. Rey, J.M.M. Millet. “Gas phase dehydration of glycerol to acrolein over wo₃/zro₂ catalysts: improvement of selectivity and stability by doping with sio₂”. catalysis communications 16(2011) 170-174.
- [41] P.G. Dickens, S.A. Kay, S. Crouch-baker, D.A “Thermochemistry of the hydrogen insertion compounds formed by the molybdic and tungstic acids HxMO₃·nH₂O (M=Mo, n=1; M=W, n=1,2)”. solid state ionics 23 (1987) 9-14.
- [42] Bensch, W., and W. Bergholz. "An FT-IR study of silicon dioxides for VLSI microelectronics." Semiconductor science and technology 5.5 (1990): 421.
- [43] Sharma, Abhishek Kumar, et al. "extraction of nickel nanoparticles from electroplating waste and their application in production of bio-diesel from biowaste." international journal of chemical engineering and applications 6.3 (2015): 156.
- [44] Rafael Romero Toledo. ‘Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of al₂o₃ by hydrolysis/precipitation method" 10(2007)83 - 99

REFERENCES

- [45]Aliakbar Dehno Khalaji. "Preparation and characterization of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition of Ni(ii) complex crust sci 24(2013) 189–195
- [46]B. Solsona, P. Concepción, B. Demicol, S. Hernández, J.J. Delgado, J.J. Calvino, J.M. López Nieto "selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO_2 -promoted NiO catalysts "journal of catalysis.295(2012)104-114
- [47]T.Zounis, Lazaros, Kaliopi Kousi, and Maria A. Goula. "Comparative study of Ni, Co, Cu supported on γ -alumina catalysts for hydrogen production via the glycerol steam reforming reaction." *rn* 3 (2016): 3r0oh.
- [48]R.Bechou,K.Seddi « déshydrogénation de l' éthanol par des métaux mixtes »,18 (2017)43.
- [49]A. Corma, P.J. Miguel, A.V. Orchilles," the role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer" j. catal. 145 (1994) 171–180.
- [50]F. Auneau, C. Michel, F. Delbecq, C. Pinel, P. Sautet, "Unravelling the mechanism of glycerol hydrogenolysis over rhodium catalyst through combined experimental–theoretical investigations"chem. eur. j. 17 (2011)14288–14299.

Annexe

Annexe I : exemple de chromatogrammes obtenue lors la réaction de transformation d'alcool

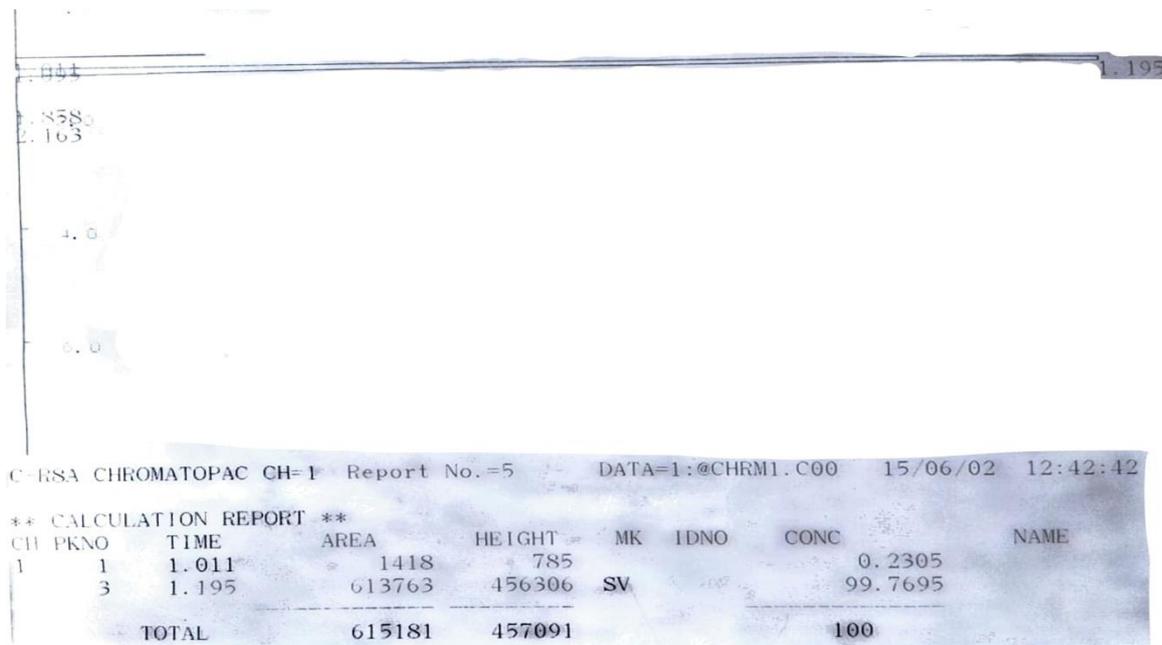


Figure I : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de transformation d'éthanol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ Cop à 200°C

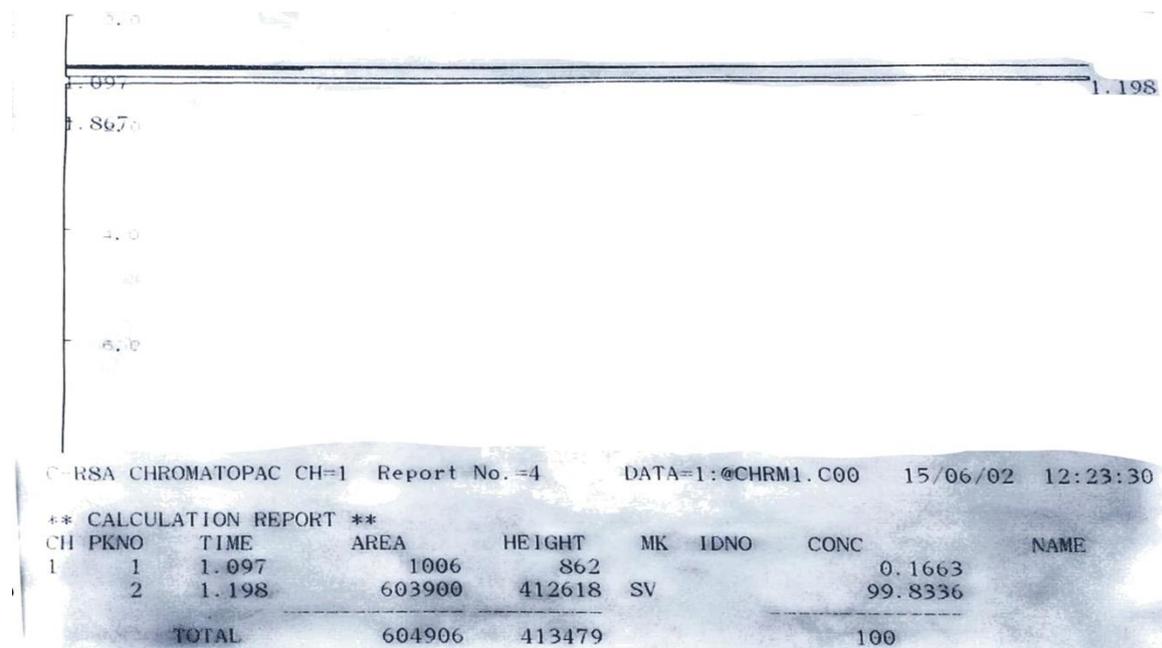
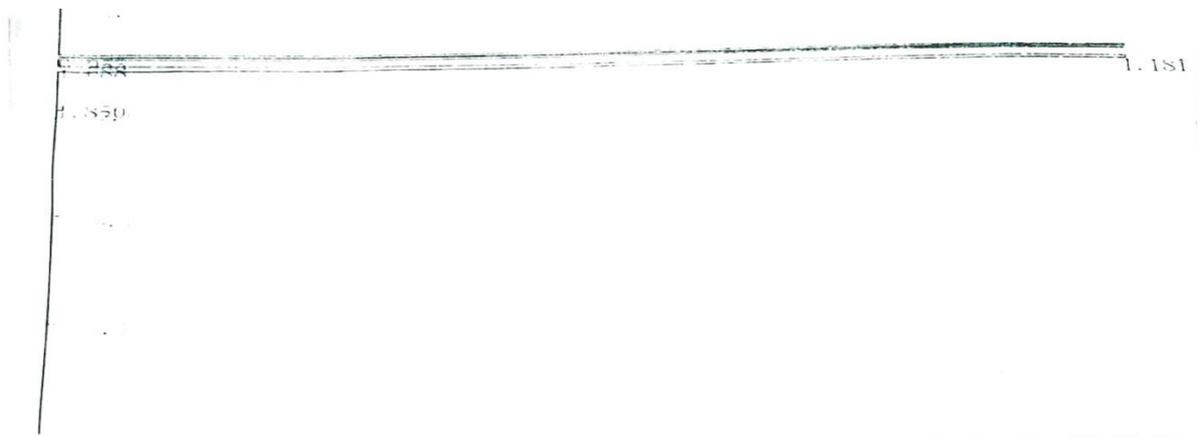


Figure II : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de transformation d'éthanol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ Cop à 300°C

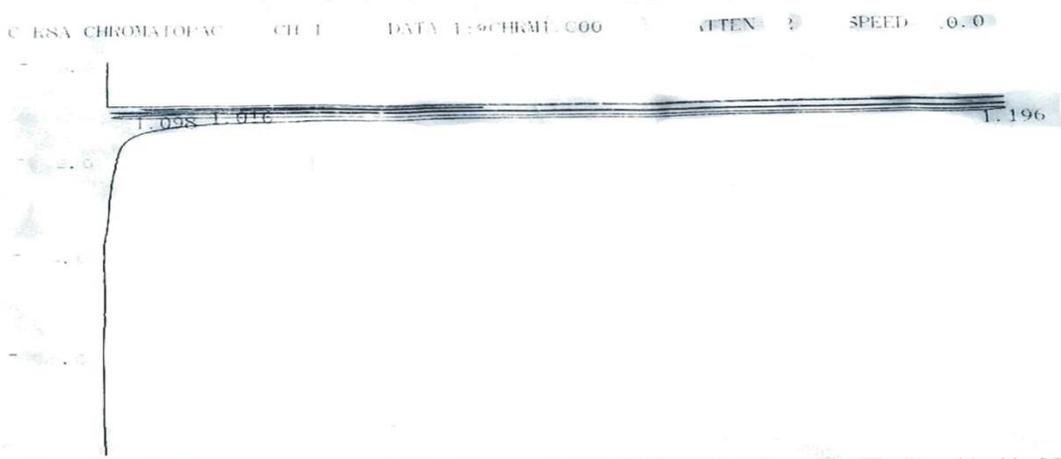


C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=1 DATA=1:@CHRM1.C00 15/06/02 11:25:52

** CALCULATION REPORT **

CH PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAML
1	0.955	219151	248512	S		46.9351	
2	1.088	1085	992	T		0.232	
3	1.181	247027	200315	SV		52.8329	
TOTAL		467563	449849			100	

Figure III : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de transformation d'éthanol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ Cop à 400°C



C-RSA CHROMATOPAC CH=1 Report No.=1 DATA=1:@CHRM1.C00 20/06/21 11:41:28

** CALCULATION REPORT **

CH PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAML
1	1.016	2339	698			1.8167	
2	1.098	5745	5253			4.4626	
3	1.196	120654	101300	V		93.7207	
TOTAL		128738	107251			100	

Figure IV : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de transformation d'éthanol, pour le catalyseur 10Ni/SiO₂ IH à 400°C

Annexe II : exemple de chromatogrammes obtenue lors la réaction de reformage catalytique du glycérol.

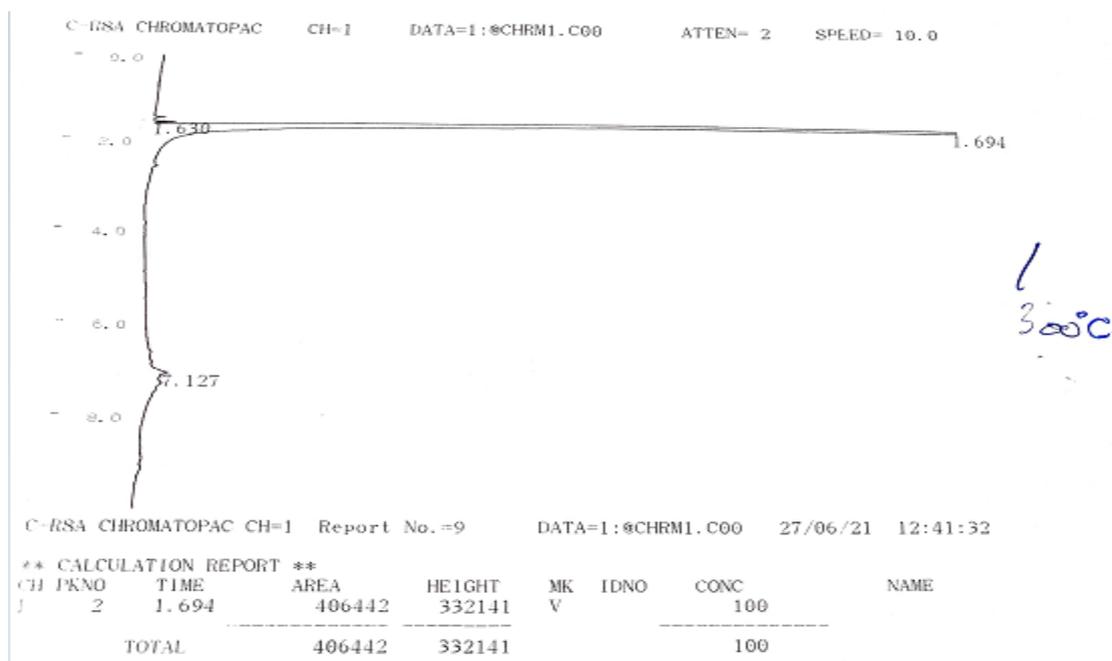


Figure I : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ CoP à 300°C

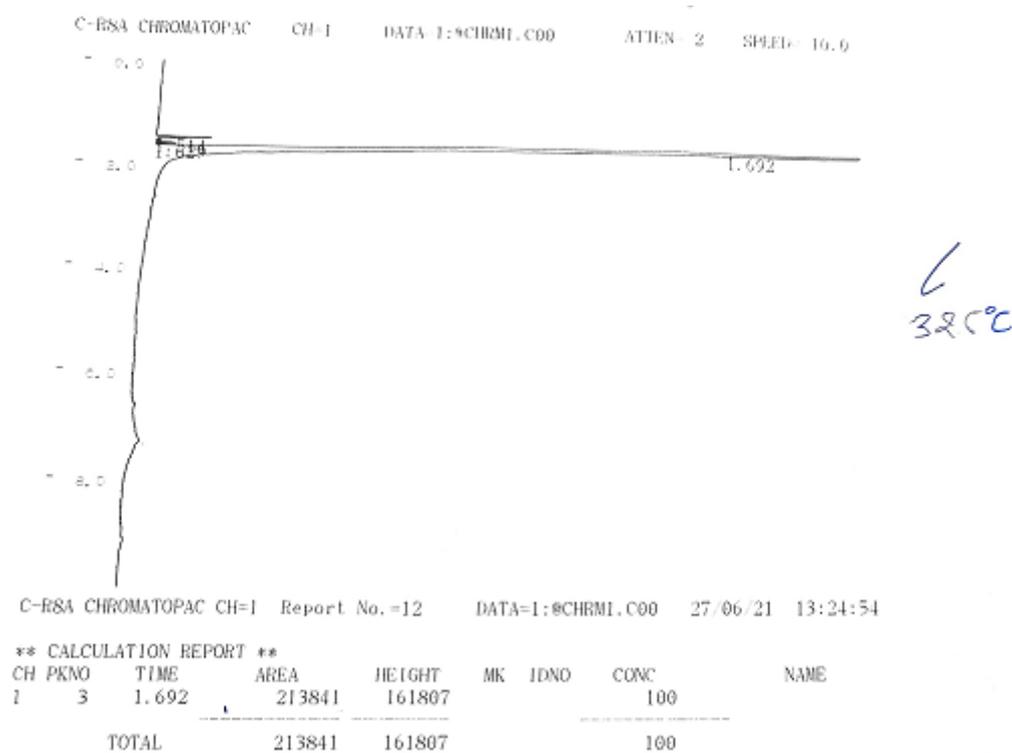


Figure II : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ CoP à 325°C

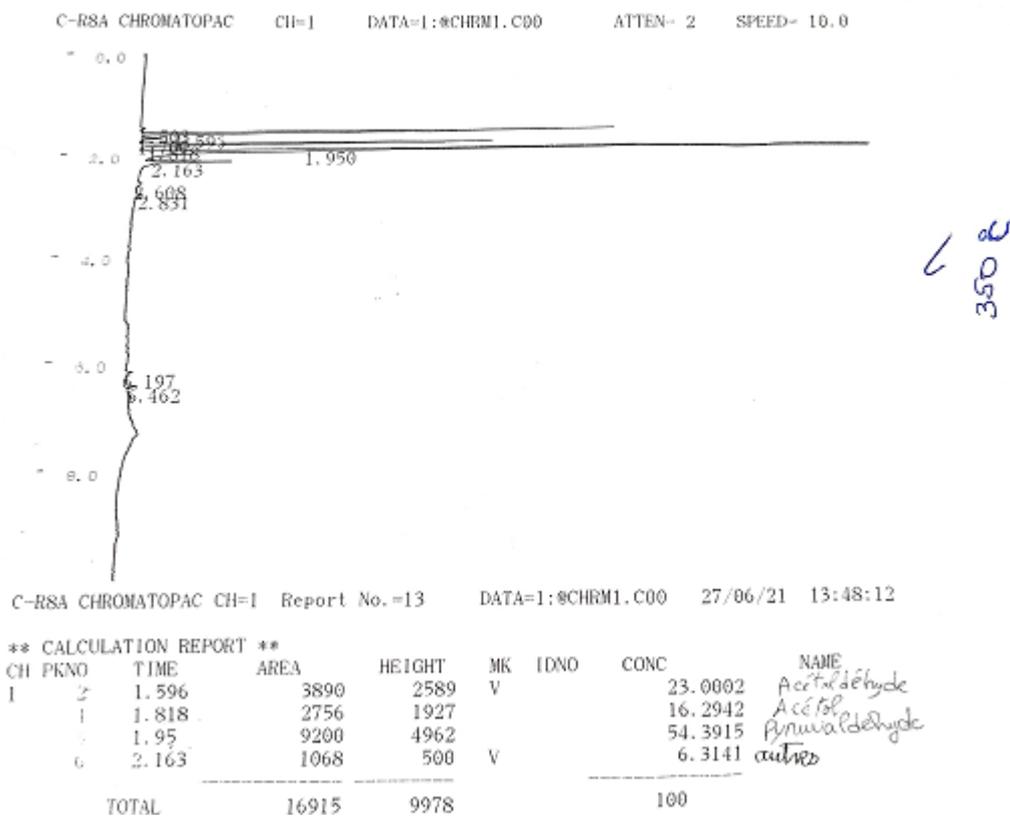


Figure III : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ CoP à 350°C

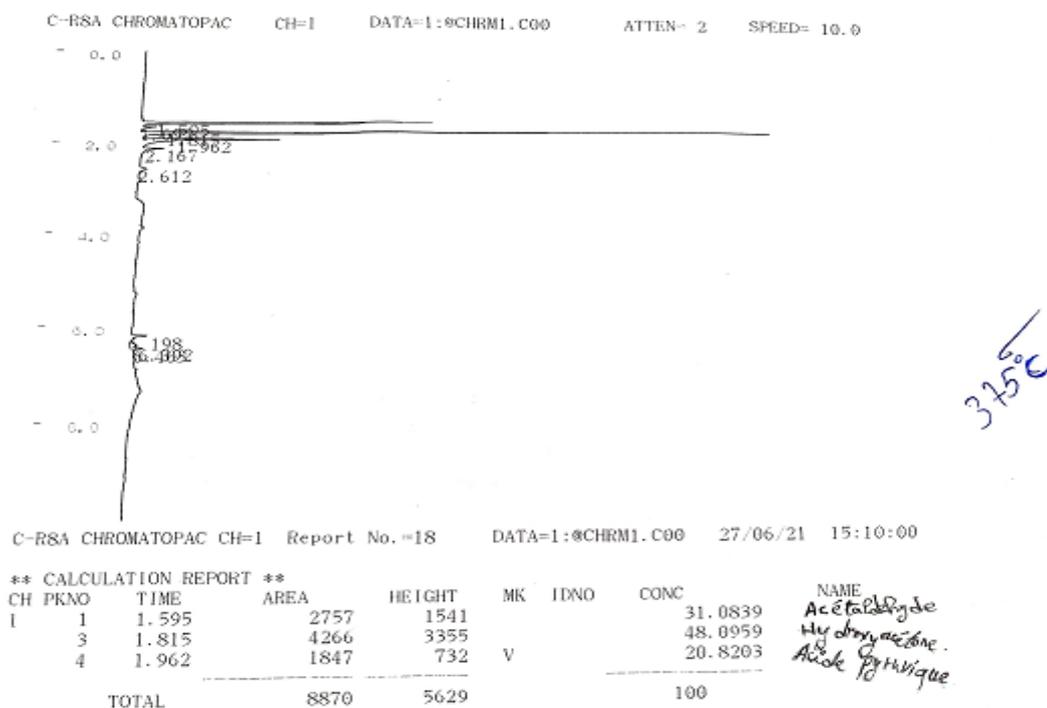


Figure IV : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ CoP à 375°C

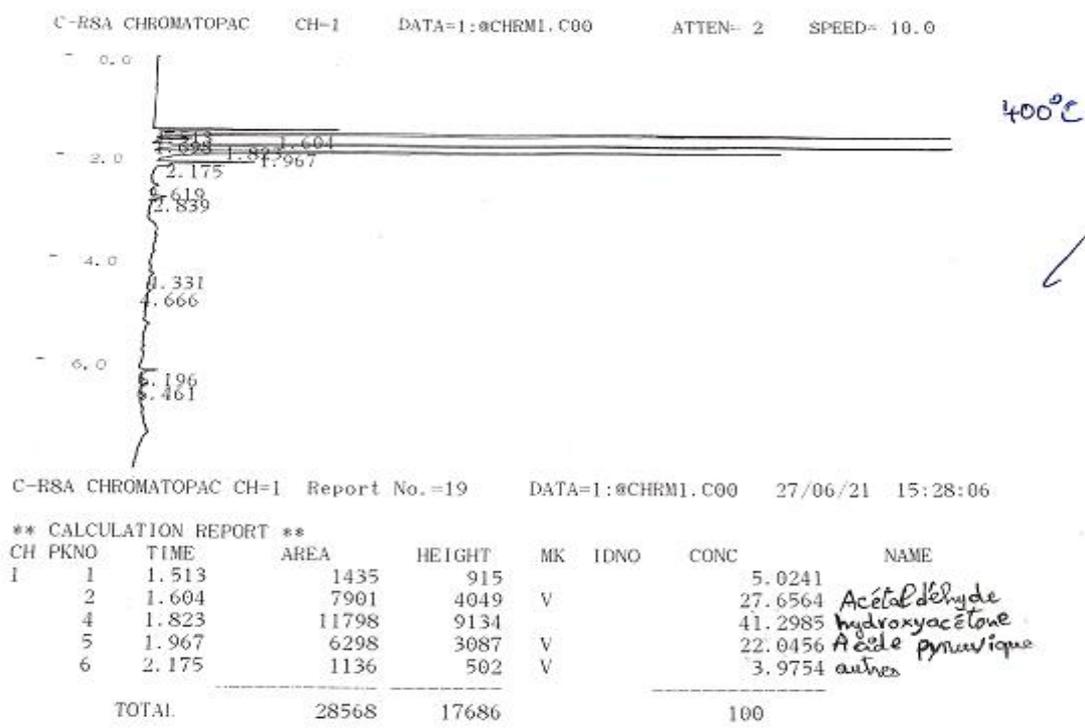


Figure V : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ CoP à 400°C

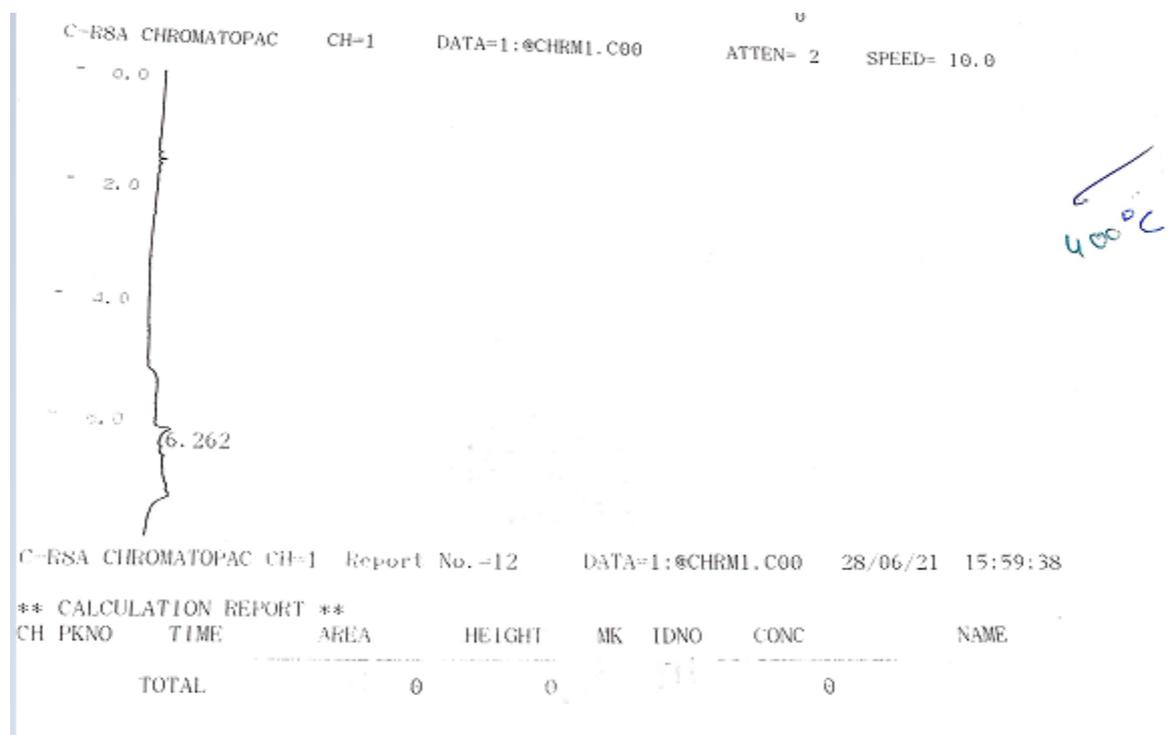


Figure VI : chromatographie des produits obtenue lors de la réaction de reformage catalytique de glycérol, pour le catalyseur 10Ni/SiO₂ IH à 400°C

Annexe III : Tableaux des valeurs de conversion de glycérol et sélectivité des produits obtenues par la réaction de reformage catalytique.

10NiAl2O3 IH					
T°C	300	325	350	375	400
C% glycérol	100	100	100	100	100
S% acétaldéhyde	26,9891	/	/	/	/
S% acétol	28,5337	/	/	/	/
S% acide pyruvique	22,6792	/	/	/	/
ΣS% produits non identifiées	21,798	/	/	/	/
5NiAl2O3 CoP					
C% glycerol	36,8425	21,807	57,9663	100	100
S% acétaldéhyde	3,0317	5,4859	19,2302	26,1422	/
S% acétol	2,7198	5,0519	12,2832	0	/
S% acide pyruvique	0,8296	0	4,8275	0	/
S% acide acétique	0,9115	0	0	0	/
ΣS% produits non identifiées	34,0671	13,6261	43,6153	74,1279	/
10NiAl2O3 CoP					
C% glycerol	99	100	100	100	100
S% acétaldéhyde	2	3	23,0002	31,0839	27,6564
S% acétol	0	0	16,2942	48,0959	41,2985
S% acide pyruvique	98	97	0	20,8203	22,0456
S% pyruvaldehyde	0	0	54,3916	0	0
ΣS% produits non identifiées	0	0	6,3141	0	8,9995
15NiAl2O3 CoP					
C% glycerol	95	100	100	100	100
S% acétaldéhyde	27,1096	89,2324	/	/	/
S% acétol	15,4241	0	/	/	/
S% acide pyruvique	13,803	0	/	/	/
ΣS% produits non identifiées	30,7676	10,7675	/	/	/
10NiSiO2 IH					
C% glycerol	100	100	100	100	100
S% acide lactique	79,4592	71,9759	/	/	/
ΣS% produits non identifiées	20,5408	28,0241	/	/	/

Tableau I : valeurs représentants la conversion du glycérol et la sélectivité des produits obtenues de reformage catalytique en fonction de températures.

(Pour présentation d'histogrammes)

Ni/AL2O3 CoP	300°C				
	Rapport	C% glycérol	S% acétaldéhyde	S% acétol	S% acide pyruvique
	5%	36,8425	3,0317	2,7198	0,8296
	10%	99	2	0	0
	15%	95	27,1096	15,4241	13,4803
	325°C				
	Rapport	C% glycérol	S% acétaldéhyde	S% acétol	S% acide pyruvique
	5%	21,807	5,4859	5,0519	0
	10%	100	3	0	0
	15%	100	89,2324	0	0
	350°C				
	Rapport	C% glycérol	S% acétaldéhyde	S% acétol	S% acide pyruvique
	5%	57,9663	19,2302	12,2832	4,8275
	10%	100	23,0002	16,2942	0
	15%	100	0	0	0

Tableau II : valeurs représentant la conversion du glycérol et la sélectivité des produits obtenues de reformage catalytique en fonction de rapport, pour le catalyseur Ni/Al₂O₃ CoP

(Pour présentation des courbes comparatives)

Annexe IV :

- Equation de Scherrer pour calcul de taille des cristaux :

$$L_s = \kappa \lambda / \beta_s \cos(\theta_B)$$

- L_s : taille moyenne des cristallites,
- β : élargissement de la ligne en radians,
- θ : angle de Bragg,
- λ : longueur d'onde des rayons X,
- κ : constante vaut 0,94.

- Détails pour le calcul de taille des cristaux :

