

MH-540-95-1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTER DE L'ENSEINGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البليدة

UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB-BLIDA



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de fin d'études.

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie Moléculaire

Option : Chimie Organique

Par : M^{lle} BERRAHMOUN Zineb

SUJET :

Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de nickel pour le reformage du méthane.

Soutenu le 03 /11 / 2015, devant le jury composé de :

Mr R.BELAL	Professeur	U.S.D.B	Président
Mr M.KARS	Maître de conférences	U.S.D.B	Examineur
Mr A.BOULAHOUACHE	Chargé de cours	U.S.D.B	Promoteur

2015

MA-540-95-1

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur A.BOULAHOUACHE, mon encadreur dans ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation de ce mémoire qui a été réalisé au LPCMM, Faculté des sciences, Département de chimie de l'université de Blida.

Je remercie également les membres du jury ; le président Monsieur R.BELAL et l'examineur Monsieur M.KARS qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur R.BELAL pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de préparer mon master dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de ma formation.

Tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, trouvent ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes tendres parents : eux qui par leur présence et soutien ont rendu chaque moment de ma vie un véritable bonheur.

Pour l'éducation qu'ils m'ont inculqué ainsi que les vrai valeurs de la vie.

Pour leur soutien moral et matériel dont j'ai bénéficié.

Pour les encouragements qu'ils m'ont donné pour aller jusqu'au bout.

Pour tous les sacrifices, et l'amour dont ils m'ont nourrie, leur confiance, et consolation quand j'avais le plus besoin,

Je vous dis mille mercis, sachant que je ne vous remercierai jamais assez.

A ma sœur et mon frère, qui m'ont tant encouragé.

A tous ceux qui me sont chers.

Résumé :

L'objectif de cette étude est la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base de nickel, en vue d'être testé dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau pour l'obtention du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Pour cela, nous avons préparé deux catalyseurs à base de nickel (10% Ni) supporté sur alpha-alumine, le premier $\text{NiO} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ le deuxième $\text{NiO} / \text{La}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par la méthode d'imprégnation suivie d'une calcination à 500°C . Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse telles que l'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX).

Mot clés : Catalyseurs, Nickel, Reformage du méthane, Gaz de synthèse, Alumine alpha, Imprégnation.

Abstract:

The objective of this study is the preparation and characterization of nickel-based catalysts seen to be tested in the reaction of steam reforming of methane to obtain synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$).

We have prepared two nickel-based catalysts (10% Ni) supported on alpha alumina, $\text{NiO} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO} / \text{La}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by impregnation method following by calcination at 500°C and then characterized using various techniques such as atomic absorption spectroscopy (SAA), infrared spectroscopy (FTIR) and the X-ray diffraction (XRD).

Keywords: Catalysts, nickel, methane reforming, synthesis gas, alpha alumina, Impregnation, Calcination.

SOMMAIRE

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude bibliographique.

A. Pétrole et gaz.....3

I. Pétrole.....3

I.1. La Crise du pétrole.....3

I.2. Les origines de la crise.....3

I.3. Le premier choc pétrolier 16 octobre 1973.....4

I.4. Le deuxième choc pétrolier 1979.....4

I.5. L'évolution du prix du pétrole.....5

II. Gaz.....6

II.1. Le gaz naturel.....6

II.2. Composition du gaz naturel.....6

II.3. Prix et valorisation chimique du gaz naturel.....6

II.4. Utilisations du gaz naturel.....7

II.5. Le gaz de synthèse.....7

II.6. Reformage à la vapeur du méthane (VRM).....8

II.7. Catalyseurs utilisés pour la réaction du reformage à la vapeur.....8

II.8. L'oxydation partielle du méthane (OPM).....9

II.9. Catalyseurs et supports.....9

III. Autres sources d'énergie « L'hydrogène ».....10

Applications de l'hydrogène.....10

B. Amélioration des catalyseurs.....	11
I. Préparations.....	12
II. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	12
a. Activité.....	12
b. Sélectivité.....	12
c. Stabilité.....	13
III. Tests de stabilité.....	13
a. Formation de coke.....	13
b. Interactions métal-support sur la formation du coke.....	14
c. Poisons de catalyseurs.....	14

Chapitre II : Partie expérimentale.

A. Préparation des catalyseurs.....	15
I. Introduction.....	15
II. Préparation.....	15
III. Description des étapes de préparation	15
A. Préparation du catalyseur BAB-1 (NiO/ α -AL ₂ O ₃) à 10% Ni.....	15
a. Calcul des masses.....	15
b. Protocole opératoire de préparation de BAB 1 (NiO/ α -AL ₂ O ₃).....	17
Schéma du protocole expérimentale de préparation de BAB 1 (NiO/ α -AL ₂ O ₃) à 10% Ni.....	18
B. Préparation du catalyseur BAB-2 (NiO/La ₂ O ₃ / α -AL ₂ O ₃) à 10% Ni.....	19
a. Calcul des masses.....	19
b. Protocole opératoire de préparation de BAB-2 (NiO/ La ₂ O ₃ / α -AL ₂ O ₃) à 10% Ni...21	
Schéma du protocole expérimentale de préparation de BAB-2 (NiO/ La ₂ O ₃ / α -AL ₂ O ₃) à 10% Ni.....	22

B. Analyse et caractérisation des catalyseurs.....	23
I. Détermination de la composition élémentaire des catalyseurs par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	23
a. Préparation des solutions étalons.....	23
b. Courbe d'étalonnage relative aux différentes concentrations de nickel dans les solutions étalons.....	24
c. Détermination des pourcentages massiques en Ni dans les catalyseurs.....	25
d. Calcul du pourcentage en Ni.....	25
II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	27
III. Analyse des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX).....	31
C. Analyse d'un catalyseur industriel usagé.....	37
Conclusion générale.....	38
Références bibliographiques.....	39

Introduction générale

La révolution industrielle a augmenté les besoins énergétiques de l'humanité de façon accélérée. L'utilisation des énergies fossiles au 19^e siècle a permis une industrialisation rapide de notre civilisation et un développement technologique amenant de grands changements aux niveaux social, politique, économique et environnemental.

L'amélioration du mode de vie dans les pays industrialisés et le développement économique des pays émergents s'accompagnent d'une augmentation importante de la **consommation d'énergie**. Cette énergie est produite essentiellement à partir de la combustion de dérivés du **pétrole**, du **charbon** et du **gaz naturel**. Ce qui engendre l'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère provoquant le réchauffement du climat. Cela va imposer à l'humanité de revoir la politique énergétique au niveau mondial.

Aujourd'hui, plus aucun pays industrialisé ne peut se passer de pétrole, forme la plus courante des énergies fossiles et très justement appelé l'or noir. Toute l'économie mondiale repose sur l'utilisation du pétrole et tous les procédés industriels utilisent directement ou indirectement cette forme d'énergie. Le pétrole est donc une fantastique matière première omniprésente dans l'industrie. Malheureusement les ressources pétrolières ne sont pas inépuisables. Le **nucléaire** et le **gaz naturel** représentent des alternatives énergétiques intéressantes sur certains points mais ils ne pourraient pas remplacer intégralement le pétrole.

La nécessité de diversification des sources d'énergies, impliquent les réactions d'activation catalytique du gaz naturel (essentiellement le méthane) en gaz de synthèse (mélange hydrogène et monoxyde de carbone) qui sont aujourd'hui des objectifs industriels hautement stratégiques pour produire des carburants alternatifs.

Parmi les sources d'énergie d'avenir se trouve l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. L'utilisation de l'hydrogène comme énergie est plus que jamais étudiée sous tous les angles. Il peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), à partir de l'eau par électrolyse, photo électrolyse ou dissociation thermo-chimique. Actuellement, les hydrocarbures avec la prédominance du gaz naturel assurent plus de 90% de la fabrication de l'hydrogène. De nombreuses recherches sont donc menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane. [1,2]

Le reformage à la vapeur (steam reforming) est aujourd'hui le procédé le plus répandu pour la production de gaz de synthèse (un mélange d'H₂ et CO). Ce dernier est généralement réalisé dans l'industrie en présence de catalyseurs à base de nickel. Le nickel est le choix principalement adopté puisqu'il affiche une activité relativement similaire à celle des métaux nobles et surtout pour des raisons économiques. Les catalyseurs à base de métaux

nobles (Pt, Pd) présentent souvent des aptitudes chimiques meilleures que celles des autres métaux.

Les catalyseurs à base de nickel ont une tendance à se désactiver à cause de la formation de dépôts carbonés au cours de la réaction, mais aussi par effet de frittage notamment provoqué par les hautes températures réactionnelles requises. [3]

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé des catalyseurs à base de nickel supporté sur alumine par la méthode d'imprégnation. Elle est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Elle est également facile à mettre en œuvre au laboratoire.

Ce mémoire est composé de deux parties :

- La première partie est consacrée à une recherche bibliographique visant à présenter et à comprendre le sujet.
- La deuxième partie comporte trois étapes :
 - A. Préparation des catalyseurs.
 - B. Analyse et caractérisation des catalyseurs.
 - C. Examen d'un catalyseur industriel usagé.
- Nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Etude Bibliographique

A. Pétrole et gaz :

I. Pétrole :

Le pétrole est un liquide visqueux qui tire son nom du latin « *petra – oleum* » : l'huile de roche. Sa couleur lui vaut le surnom d'or noir. Connu depuis très longtemps, il a d'abord été utilisé pour le calfatage des embarcations puis comme lubrifiant et comme carburant d'éclairage (lampes à pétrole, torches). Ce n'est qu'à partir des années 1860 environ que l'on commence à rechercher le pétrole, en Allemagne et surtout aux États-Unis d'Amérique. Le développement de l'exploitation des différents gisements pétroliers et de la pétrochimie ont progressivement permis l'avènement de l'ère de l'automobile et de l'aviation, bref du moteur thermique, mais aussi l'ère des matières plastiques.

Au début du XXIème siècle, le pétrole représentait environ 40% de la consommation mondiale d'énergie, Cette forme d'énergie est la plus facile à transporter, c'est pour cela qu'elle est essentiellement utilisée sous forme de carburant liquide (ou gazeux) par tous les véhicules automobiles, utilisable pour le chauffage sous la forme de fioul, utilisable aussi pour la production d'électricité de masse dans des centrales thermiques. [4]

I.1. La Crise du pétrole :

La Crise du pétrole est une crise mondiale qui a eu lieu de 1973 à 1980. Durant cette période, le prix du pétrole brut a été multiplié par dix, passant de 3 \$US en 1973 à 32 \$US en 1980. Cette crise est importante car elle annonce la fin de la prospérité dans l'économie capitaliste. Elle a surtout causé une forte hausse de l'inflation à l'échelle mondiale, la stagflation dans les pays industrialisés, mené à la récession de 1981-82 et signalé la fin de la période de croissance accélérée de l'après-guerre. De plus, la crise du pétrole a permis à certains pays en voie de développement de sortir de la pauvreté en vendant du pétrole, mais plusieurs se sont endettés et appauvris depuis.

I.2. Les origines de la crise :

Après la deuxième guerre mondiale, sept grandes sociétés multinationales contrôlent le marché du pétrole. Ces sociétés sont Esso (maintenant Exxon), Royal Dutch Shell, Texaco, Mobil, Gulf Oil, Standard Oil of California et British Petroleum.

Ces grandes sociétés, qui possèdent des complexes pétroliers dans plusieurs pays producteurs de pétrole, profitent de la faiblesse des prix : en effet, le prix du pétrole n'a presque pas augmenté depuis la première guerre mondiale. La crise du pétrole tient ses origines dans la prise de conscience par les pays producteurs de pétrole de l'importance de posséder leur industrie, pour ensuite contrôler la production et les prix, mettant ainsi fin à l'exploitation de leur sous-sol par les grandes pétrolières (provenant des pays riches). [5]

I.3. Le premier choc pétrolier 16 octobre 1973 :

Le premier choc pétrolier d'octobre 1973 marque une rupture fondamentale de l'histoire économique mondiale, ce premier choc pétrolier avait été provoqué par la guerre israélo-arabe, dite Kippour. Il remet totalement en cause le modèle d'une croissance fondée sur une forte consommation d'énergie qu'il était possible d'acquérir à faible coût.

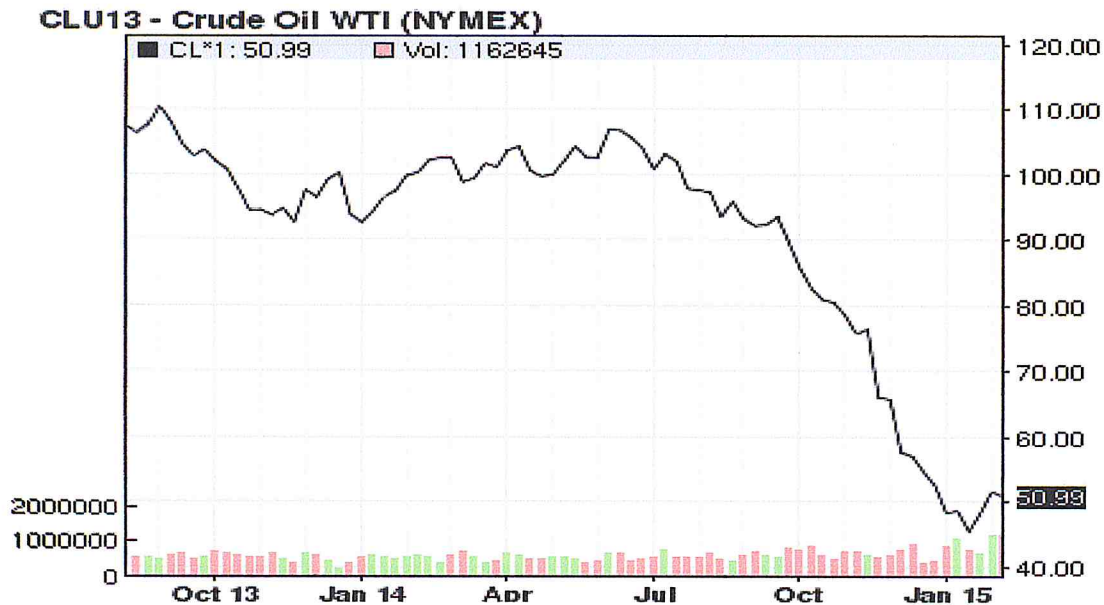
La hausse du prix des hydrocarbures, en se répercutant sur les coûts de fabrication de nombreux produits, relance l'inflation et entraîne un recul de la production industrielle. Les conséquences sont particulièrement dramatiques dans un pays comme la France, qui avait fait délibérément le choix du pétrole comme principale source d'énergie dans les années soixante. Pour les consommateurs, les conséquences les plus immédiates et les plus perceptibles de ce premier choc pétrolier restent cependant la hausse importante du prix de l'essence, qui se manifeste dès la fin de l'année 1973. [6]

I.4. Le deuxième choc pétrolier 1979 :

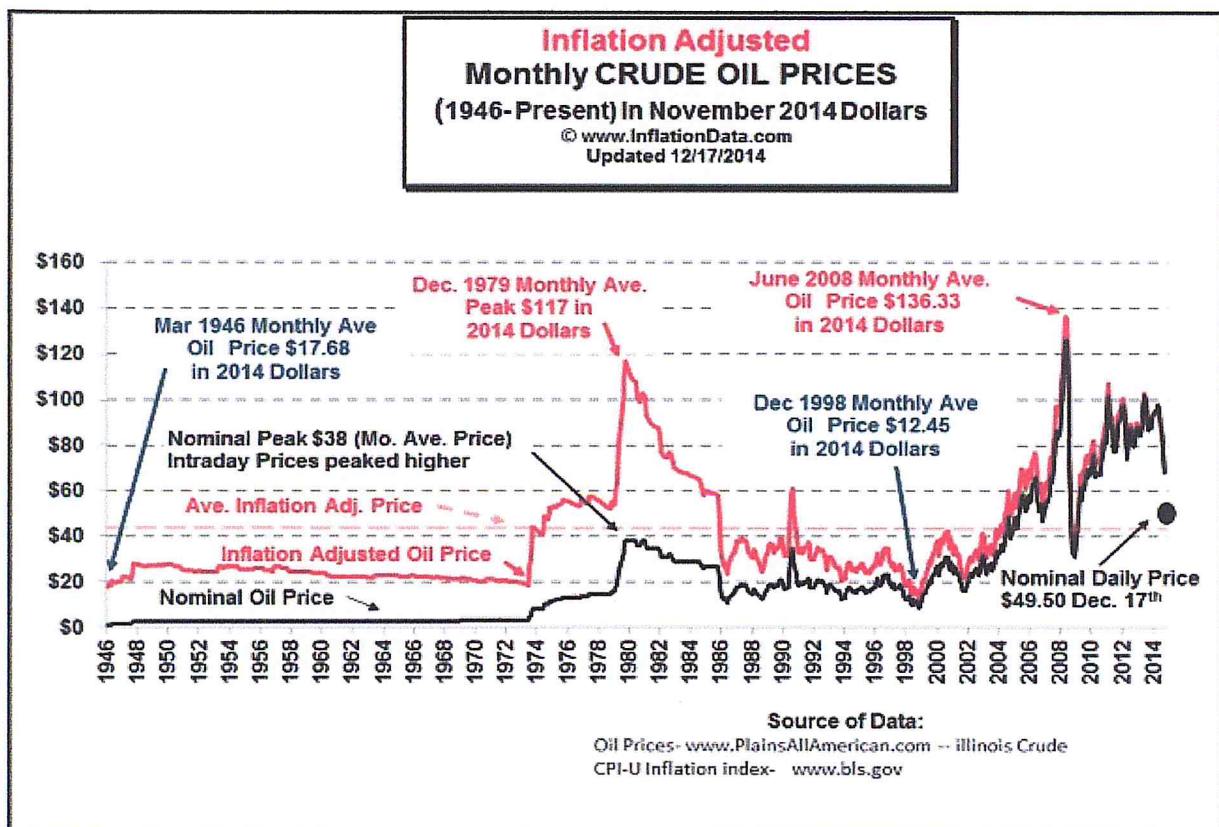
Le deuxième choc pétrolier, origine de la révolution islamique en Iran en décembre 1978, le pétrole iranien ne s'exporte plus et la production passe de deux millions de barils/jour à 400 000 barils. [7]

Cette hausse « dramatique » du prix du pétrole pour certains pays industriels (Europe) est une aubaine pour les pays producteurs (Algérie) car elle peut entraîner une relance économique avec la création de nombreuses industries et les conséquences bénéfiques sur le marché de l'emploi. Mais ces pays producteurs ne doivent pas attendre une augmentation des prix du brut pour vivre une embellie financière qui se répercute sur le niveau de vie du citoyen. Il faut créer des dynamiques de valorisation des ressources naturelles en les transformant en produits dérivés à valeur ajoutée conséquente en organisant une économie indépendante des fluctuations des prix des matières premières (pétrole). La chute des prix est souvent brutale en l'espace quelques mois. Elle peut être jusqu'à 50% de sa valeur initiale (Graphique 1).

I.5. L'évolution du prix du pétrole :



Graphique 1 : Évolution du prix du pétrole depuis quelques mois. [8]



Graphique 2 : Évolution du prix du pétrole depuis 1946. [9]

Sur le graphique 2, nous voyons l'évolution du prix mondial du baril de pétrole brut à partir de 1946. Nous remarquons que les prix atteignent un sommet en 1982 pour diminuer par la suite. Au début des années quatre-vingt-dix, la guerre du Golfe a provoqué une hausse

temporaire du prix du pétrole. Le prix du pétrole est rapidement redescendu à son niveau d'avant 1990. À la fin des années quatre-vingt-dix nous avons assisté à une réelle flambée du prix du brut et en juillet 2008, le prix du pétrole brut a frôlé le prix record de 147 \$ US.

II. Gaz :

II.1. Le gaz naturel :

Le gaz naturel est un combustible fossile présent naturellement sous forme gazeuse dans les roches poreuses du sous-sol. Utilisé comme source d'énergie, le gaz est composé d'hydrocarbures : principalement du méthane (CH₄) mais aussi de propane (C₃H₈), de butane (C₄H₁₀), de l'éthane (C₂H₆) et de pentane (C₅H₁₂).

Le gaz naturel peut être de diverses natures : il est dit thermogénique lorsqu'il provient de la transformation de matière organique sous l'effet de la pression et de la chaleur et il est dit biogénique lorsqu'il est généré à partir de la fermentation de bactéries présentes dans les sédiments organiques. [10]

II.2. Composition du gaz naturel :

Pour être plus précis, voici un exemple de composition type de gaz naturel en Europe : [11]

- Méthane (CH₄) : 90 %
- Éthane (C₂H₆) : 5 %
- Propane (C₃H₈) : 1 %
- Butane (C₄H₁₀) : 0,2 %
- Azote (N₂) : 2,2 %
- Dioxyde de carbone (CO₂) : 1,4 %

Pour le gaz naturel algérien nous avons la composition suivante :

COMPOSANT	GAZ ALGERIEN Hassy R'mel
He + N ₂	5 - 6,5 %
CO ₂	< 0,3 %
CH ₄	79 - 85 %
C ₂ H ₆	5 - 10 %
C ₃ H ₈	1,5 - 2,35 %
C ₄ H ₁₀	0,5 - 1,15 %
C ₅ H ₁₂	0,15 - 0,34 %
C ₆ +	0,08 - 0,28 %
H ₂ S (mg/m ³)	< 2
Soufre Mercaptan (mg/m ³)	<15

II.3. Prix et valorisation chimique du gaz naturel :

La valorisation du gaz naturel par la conversion du méthane présente l'intérêt en raison de son abondance dans le gaz naturel et de son faible coût. La conversion du méthane en gaz de synthèse (mélange de CO et H₂) peut être réalisée par différents procédés tels que le reformage du méthane avec H₂O, le reformage à sec du méthane avec du CO₂ et l'oxydation du méthane avec l'oxygène. La plupart des systèmes catalyseurs sont généralement à base de nickel en raison de leur stabilité thermique et à leur faible coût. L'un des problèmes majeurs de ces procédés est la désactivation du catalyseur due à des dépôts de carbone formés sur la surface qui est liée à des températures élevées nécessaires pour activer la molécule de méthane stable. [12]

II.4. Utilisations du gaz naturel :

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (après le pétrole et le charbon). [13]

L'utilisation du gaz naturel est principalement destinée à la production de chaleur pour la cuisson et le chauffage ainsi qu'à la production d'eau chaude, notamment chez les particuliers et dans le secteur tertiaire.

Dans l'industrie, le gaz naturel est utilisé comme matière première dans la pétrochimie et le raffinage et il est également source d'énergie pour la production de chaleur (chauffage, four...) et d'électricité, comme le font les cogénérations. [14]

Son faible coût en tant que source d'énergie pousse les pays producteurs tels que l'Algérie, à valoriser cette matière, on l'utilisant comme base à des dérivés oxygénés tels que Méthanol, Formaldéhyde, ammoniac etc.....

L'Algérie possède des grandes réserves en gaz naturel (plus de 4000 milliards de m³).

Les prix sont souvent relativement bas, ce qui incite notre pays à valoriser le gaz naturel par sa transformation localement.

II.5. Le gaz de synthèse :

Le gaz de synthèse est une matière première importante pour l'industrie chimique et H₂ peut être utilisé comme une source d'énergie propre dans les piles à combustible et les voitures.

En outre, comme les réserves de gaz naturel sont plus grandes que les réserves de pétrole, l'aspect économique est aussi très favorable. Cependant, puisque les dépôts de gaz naturel sont souvent loin des centres de consommation, une bonne alternative peut être son traitement in situ en produits liquides (gas-to-liquids, GTL), ou d'abord transformer le gaz naturel en gaz de synthèse (CO + H₂), qui est ensuite converti en produits liquides. La production de gaz de synthèse est une étape coûteuse, la plus chère dans le processus GTL. Le

reformage à la vapeur (VR) est le procédé le plus utilisé pour convertir le méthane à l'échelle industrielle.

Toutefois, le vaporeformage a quelques inconvénients qui découlent des conditions de puissance élevées (soit un processus fortement endothermique) et le rapport molaire élevé de H_2 / CO (3/1) dans le gaz de synthèse ainsi produits, il est moins approprié pour des procédés GTL. Pour ces raisons, le reformage autothermique (ATR) et l'oxydation partielle (OP) sont utilisés dans GTL. Dans le premier cas, la chaleur nécessaire pour le reformage est fournie par la combustion interne partielle de la charge, et pour contrôler le rapport H_2 / CO de la composition du mélange d'entrée et les conditions de fonctionnement, sont variées. L'oxydation partielle non catalytique nécessite des températures élevées (1300 à 1400 °C) pour atteindre une conversion élevée et un rapport d'environ 1,7 à 1,8 de H_2 / CO . Le procédé catalytique est donc nettement plus avantageux. [15]

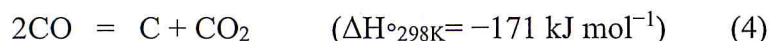
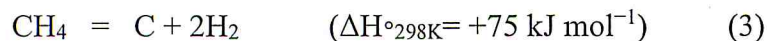
II.6. Reformage à la vapeur du méthane (VRM) :

Le reformage à la vapeur des biocarburants, représente un sujet de recherche de ces dernières années. Différents métaux ont été proposés comme phase active, par exemple, Ni, Co et Cu, à considérer seulement les métaux non nobles moins coûteux, alors que le support d'alumine est le plus utilisée dans certains cas dopé. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec Co et Ni. Le procédé semble très prometteur, bien que certains inconvénients demeurent non résolus en raison du frittage et de la cokéfaction. [16]

Les principales réactions dans le reformage sont:



La première réaction nécessite des températures élevées pour favoriser l'équilibre thermodynamique. Cependant, le problème principal de reformage à sec est dérivé de la désactivation du catalyseur due à la déposition de coke, par décomposition du méthane (3) ou la réaction de Boudouard (4) :



Le défi consiste donc à favoriser la réaction (1) avec une vitesse de formation de coke très faible sur le catalyseur (réaction (3)) ou dans les zones froides du réacteur (la réaction (4)). Étant donné que le rapport molaire H / C dans la charge est faible, le dépôt de coke sur les catalyseurs tend à augmenter. [15]

II.7. Catalyseurs utilisés pour la réaction du reformage à la vapeur :

En ce qui concerne la phase active du catalyseur, les métaux utilisés pour le reformage des hydrocarbures sont les métaux du groupe VIII_B.

Le groupe de recherche d'Abbas a rapporté que pour la réaction de reformage du méthane l'ordre d'activité catalytique est le suivant : Co, Ru, Rh, Ni > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo. Alors que le groupe de recherche de Rostrup-Nielsen a rapporté que l'ordre d'activité est comme suit: Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > Ni-Cu > Co, ces dernières activités sont rapportées par unité d'aire métallique de la surface, à la différence du groupe d'Abbas pour qui elles sont rapportées par masse du métal.

Parmi les métaux actifs pour le reformage, le plus utilisé industriellement est le nickel. D'un côté, il montre une activité catalytique comparable à celle des métaux nobles, d'un autre côté, il est moins coûteux. Pendant la réaction, le nickel souffre de changements chimiques et physiques qui le désactivent. [17]

II.8. L'oxydation partielle du méthane (OPM) :

L'oxydation partielle du méthane (réaction (5)) fonctionne à des températures plus basses que le processus non-catalytique et au temps de contact faibles, de sorte que les petits réacteurs avec démarrage rapide. Le rapport molaire H₂/ CO obtenu est d'environ 2, et est adapté pour les procédés en aval telles que la synthèse d'hydrocarbures par réaction de Fischer-Tropsch (réaction (6)). Néanmoins, certaines contraintes limitent l'application de ce procédé: par exemple, il est difficile de contrôler la température de réaction en raison de la présence de points chauds le long du lit catalytique, et le catalyseur doit être chimiquement et mécaniquement stable.



II.9. Catalyseurs et supports:

Les catalyseurs de métaux nobles tels que Pt, Rh et Ru sont actifs et stables pour le reformage à la vapeur, mais ils sont sensibles à la formation de carbone. Cependant, concernant les métaux nobles (Pt, Pd, Ru) le coût est le principal inconvénient pour leur utilisation dans des applications industrielles. Pour cette raison, les catalyseurs à base de nickel sont généralement les catalyseurs les plus utilisés pour la production de H₂ par reformage à la vapeur d'hydrocarbures à l'échelle industrielle. En outre, plusieurs études concluent que l'activité catalytique des matériaux monométalliques peut s'améliorer avec l'addition d'un second métal.

Dans ce domaine de réactions le support le plus couramment utilisé, l'alumine (Al₂O₃) montre une bonne résistance chimique et mécanique et sa grande surface procure une

dispersion de métaux plus élevée. Mais il ne montre pas une stabilité thermique considérable, induisant le frittage des cristallites métalliques déposées sur sa surface. En outre, l'alumine sites acides fournissent par des réactions de déshydratation favorisant la désactivation par dépôt de carbone. Afin de réduire l'acidité de l'alumine, afin d'éviter le frittage métallique et pour éviter la désactivation du catalyseur, le support a été modifié avec des oxydes tels que l'oxyde de lanthane (La_2O_3). [18]

III. Autres sources d'énergie « L'hydrogène » :

Actuellement, l'hydrogène est utilisé principalement dans l'industrie chimique, mais dans un proche avenir, il deviendra un combustible important. Il existe de nombreux procédés de production d'hydrogène. Les technologies liées à la production d'hydrogène à partir de deux sources tels la biomasse renouvelable et fossiles.

En outre, l'électrolyse et d'autres procédés sont utilisés pour générer de l'hydrogène à partir d'eau. [19]

L'hydrogène est appelé à jouer un rôle important dans le futur système énergétique. Son développement viendra du déploiement de processus qui peuvent produire de l'hydrogène tout en satisfaisant les critères de durabilité, à savoir la compétitivité économique, protection de l'environnement. [20]

Applications de l'hydrogène :

L'utilisation de l'hydrogène - l'élément le plus abondant dans l'univers - comme source de combustible et d'énergie est en train de passer de la science-fiction et de la recherche fondamentale aux entrepôts, aux aéroports, aux tours de téléphonie mobile et aux autoroutes du monde entier.

L'hydrogène est une source d'énergie renouvelable à usages multiples - un combustible universel qui peut être brûlé dans un moteur ou intégré à une pile à combustible pour alimenter des véhicules, des immeubles et des maisons, des centrales électriques et tout ce qui consomme de l'énergie électrique.

Lorsque l'hydrogène est brûlé dans un moteur, son taux d'efficacité est supérieur de 30 % à celui de l'essence, et celui d'une pile à combustible l'est de 100 à 200 %. En outre, les moteurs à hydrogène n'émettent pas de gaz carbonique, et le seul sous-produit des piles à combustible est de l'eau. [21]

L'hydrogène produit aujourd'hui sert à plus de 80 % à la fabrication d'ammoniac, indispensable à l'industrie des engrais, et au raffinage des produits pétroliers, afin de désulfurer les carburants. Le reste est utilisé pour d'autres productions chimiques, pour la synthèse de matières plastiques, pour certains processus de l'industrie du verre et pour la fabrication de circuits imprimés électroniques. Dans le monde, près de 60 millions de tonnes d'hydrogène sont produites par an, 900 000 tonnes en France seulement.

dispensé. Son utilisation comme vecteur d'énergie – 1 % seulement – est aujourd'hui limitée au domaine spatial, pour la propulsion de satellites et de fusées.

Cette utilisation industrielle devrait rester dominante pendant de nombreuses années. Mais les perspectives d'utilisation des capacités énergétiques de l'hydrogène sont nombreuses, ce qui supposerait d'ailleurs, si elles se réalisent, d'augmenter considérablement la production globale. En voici quelques-unes :

- Le stockage des énergies renouvelables.
- La production d'électricité.
- Le pouvoir de gaz. [22]

B. Amélioration des catalyseurs :

La dégradation des propriétés catalytiques, appelée désactivation se produit aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène, mais ce thème d'importance industrielle cruciale fait naturellement l'objet de plus d'attention en catalyse hétérogène. [23]

La catalyse par les métaux représente près de 70% de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, et chimie fine), dans la production d'énergie (conversion des C_1 , production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs métalliques traditionnels sont à base de métaux des groupes VIII_B et I_B (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag).

Ces métaux, supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités plus haut. [24]

Il est important de considérer, en raison des différences importantes dans les coûts, la conception et le développement de catalyseurs à base de Ni. Néanmoins, les difficultés les plus importantes présentées par les catalyseurs Ni sont le taux de formation élevé de carbone.

Dans des études antérieures effectuées pour améliorer la stabilité catalytique de nickel, nous avons proposé différentes modifications dans la formulation de catalyseur.

Une alternative est l'utilisation de supports modifiés par l'addition de métaux alcalins comme Li ou K, ou l'intégration d'autres éléments tels les terres rares (La, Ce). En se référant à des supports, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est caractérisée par la stabilité de sa structure cristalline, une disponibilité élevée et un faible coût. Toutefois, il présente l'inconvénient de sa réactivité et de la faible surface spécifique affectant la dispersion métallique et l'interaction métal-support. [25]

I. Préparations : vecteur d'énergie - 1 % seulement - est attribué par l'industrie chimique, pour la production de catalytiques et de fissées.

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytique. De nombreuses études ont été faites dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs). Dans la littérature, on trouve que la coprecipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. La différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par imprégnation présentent la plus grande résistance mécanique en réacteur industriel.

Ces dernières années un grand intérêt est donné à l'application de la technique de microémulsion pour la préparation des catalyseurs. Magali Boutonnet et autres ont regroupés les principaux travaux de l'application de cette technique dans la catalyse hétérogène. Ils ont constaté que c'est une méthode puissante pour la préparation des catalyseurs, vu que la majorité des catalyseurs obtenus à partir des microémulsions montrent une activité catalytique élevée. [26]

Dans le présent travail, les catalyseurs à base de nickel supporté par Al_2O_3 ont été préparés par la technique d'imprégnation.

Le principe de cette méthode consiste à effectuer une imprégnation d'un support solide avec une solution de sel métallique appelé précurseur, suivi du séchage et de la calcination.

II. Propriétés fondamentales des catalyseurs :

a. Activité :

La présence d'un catalyseur a pour but d'abaisser l'énergie d'activation en changeant le cheminement de la 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.

b. 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. En effet, un catalyseur actif dans une réaction, est souvent tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut diriger une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création de composés intermédiaires.

Pre La sélectivité peut être améliorée 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).

c. 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 une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif. [27]

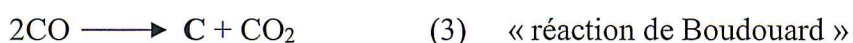
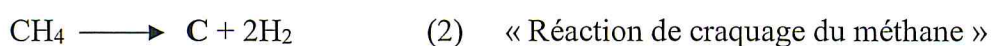
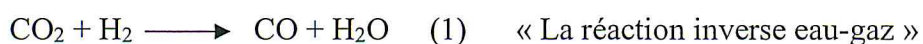
III. Tests de stabilité :

a. Formation du coke:

L'un des problèmes majeurs de ces procédés est la désactivation du catalyseur due à des dépôts de carbone formés sur la surface qui est liée à des températures élevées nécessaires pour activer la molécule de méthane stable. Il a été rapporté dans plusieurs ouvrages que la formation de coke sur les catalyseurs à base de Ni est sensible au caractère acido-basique du support, des interactions support-métal et la structure cristalline du métal. En outre, les systèmes Ni / Al₂O₃ avec des additifs tels que les oxydes alcalins (CaO, MgO) ont montré une bonne activité et une meilleure résistance à la formation de coke. [12]

Les catalyseurs à base de Ni sont facilement désactivés par le dépôt de carbone sur les centres actifs. Lors de l'effet du dioxyde de carbone dans le reformage du méthane en gaz de synthèse sur Ni / γ-Al₂O₃ il a été constaté que le dépôt de carbone sur le catalyseur dépend de la charge en nickel et de la température de réaction. En effet plus la charge en nickel est élevée et plus grande est la formation de coke. Il a été également confirmé que le traitement du catalyseur Ni / Al₂O₃ en utilisant le plasma à haute fréquence favorise la formation de cristaux de petite taille de Ni et facilite leur dispersion, conduisant à une activité améliorée à basse température et une meilleure stabilité.

Les calculs thermodynamiques indiquent qu'il y a également un potentiel pour la formation de carbone dans la réaction de reformage à sec. Il est accompagnée de plusieurs réactions secondaires. Les réactions les plus importantes sont la réaction inverse eau-gaz, la réaction de craquage du méthane et la réaction de Boudouard. La réaction (1) consomme H₂ et CO₂ pour produire du CO supplémentaire. Les réactions (2) et (3) génèrent des dépôts de carbone, ce qui désactive le catalyseur et bloquent la réaction. [28]



b. Interactions métal-support sur la formation du coke :

Certaines études ont montré que la désactivation du catalyseur est très sensible à la nature du carbone formé sur la surface du catalyseur. Ainsi, l'étude comparative sur deux catalyseurs Ni / γ -Al₂O₃ et Ni / SiC a montré que le carbone comme nanofilament formé par Ni / γ -Al₂O₃ est à l'origine de la désactivation du catalyseur en bloquant les sites actifs alors que le carbone sous forme de nucléation et la croissance observée sur Ni / SiC favorise la conversion du méthane. [12]

c. Poisons de catalyseurs :

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



Moins d'un atome de soufre pour 1 000 atomes de nickel est suffisant pour empoisonner sérieusement le catalyseur. Il est donc absolument nécessaire de désulfurer soigneusement la charge d'hydrocarbure alimentant le four de reformage.

D'autres éléments sont aussi des poisons du catalyseur :

Les uns, volatils, créent un empoisonnement temporaire : ce sont par exemple le chlore souvent présent dans la vapeur d'eau (problème de la pureté de l'eau de chaudière). Ces poisons peuvent, après un certain temps de fonctionnement, être désorbés et migrer dans l'installation où ils seront alors très nuisibles pour d'autres catalyseurs et pour les matériaux (aciers inoxydables).

Les autres, non volatils, constituent des poisons permanents conduisant à la détérioration définitive du catalyseur. Ce sont des composés tels que l'arsenic pouvant provenir d'installation de décarbonatation, le plomb et le vanadium provenant d'additifs des hydrocarbures.

Enfin, un poison temporaire mais fréquent est le dépôt de carbone qui résulte du craquage des hydrocarbures et obstrue la surface du catalyseur. Pour restaurer l'activité du catalyseur, il faut brûler ce carbone par un traitement à la vapeur d'eau et à l'air. Une surveillance particulière de la température (qui ne doit pas dépasser 950 C°) est nécessaire pendant cette opération pour ne pas détériorer le catalyseur. [29]

La régénération périodique de la charge catalytique au niveau industriel est donc indispensable.

Chapitre II : Partie expérimentale

A/ Préparation des catalyseurs :

I. Introduction :

Nous avons préparé nos catalyseurs par la méthode d'imprégnation par voie humide qui comporte les étapes suivantes :

- Imprégnation.
- Séchage.
- Calcination.

Cette méthode est la plus accessible à mettre en œuvre en laboratoire et même au niveau industriel.

II. Préparation :

Choix des précurseurs et des solutions utilisés :

Pour la préparation des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine par la méthode d'imprégnation, nous avons utilisé :

- Nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 98% (Origine : PANREAC).
- Alumine alpha $\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3$ à 99,83% (Origine : FLUKA).
- Nitrates de lanthane hexa hydraté $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 99% (Origine : BIOCHEM)

- **Solution utilisée :**

Eau bidistillée : nous avons préparé une eau bidistillée pour éviter les ions tels Cl^- . L'eau est distillée en présence de KMnO_4 pour éliminer les ions halogénures.

III. Description des étapes de préparation :

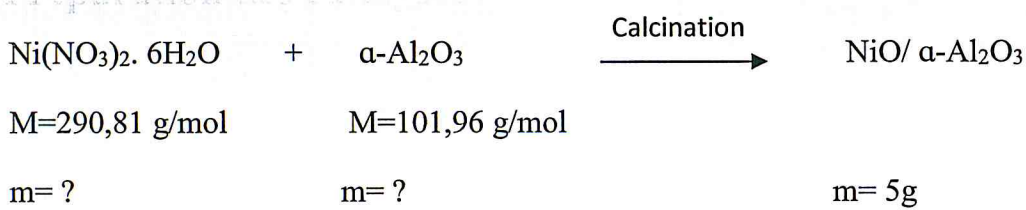
A. Préparation du catalyseur BAB-1 ($\text{NiO}/\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3$) à 10% Ni :

Nous avons préparé un catalyseur à base de nickel déposé sur alumine alpha.

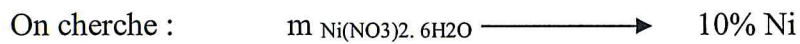
a. Calcul des masses :

Nous avons calculé les quantités nécessaires pour obtenir un pourcentage massique de 10 % Ni et d'une masse de catalyseur d'environ 5g :

On a :

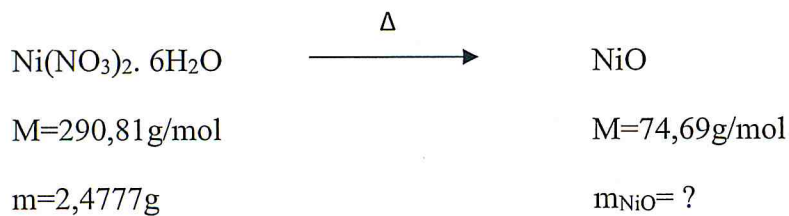


On a fait une proposition pour 1g de nitrate de nickel on a obtenu 4,036% de nickel.



$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \times 10}{4,036} = 2,4777\text{g}$$

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2,4777 \text{ g}$$



$$m_{\text{NiO}} = \frac{2,4777 \times 58,69}{290,81} = 0,63636\text{g}$$

$$m_{\text{NiO}} = 0,63636\text{g}$$



$$m_{\text{Ni}} = \frac{0,63636 \times 58,69}{74,69} = 0,50004\text{g}$$

$$m_{\text{Ni}} = 0,50004\text{g}$$

On a Calcul de la masse d'alumine alpha :

Le premier catalyseur dénommé BAB-1 est NiO/ α -AL₂O₃ à 10% Ni

On a : BAB-1 = NiO/ α -AL₂O₃

$$m_{\text{BAB-1}} = m_{\text{NiO}} + m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = m_{\text{BAB-1}} - m_{\text{NiO}}$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = 5 - 0,63636$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = 4,36364\text{g}$$

Vérification du pourcentage :

On a: BAB-1 = NiO/ α -AL₂O₃

$$\%Ni = (m_{\text{Ni}} / m_{\text{BAB-1}}) \times 100$$

$$\%Ni = (0,50004 / 5) \times 100$$

$$\%Ni = 10 \%$$

b. Protocole opératoire de préparation du catalyseur BAB-1 (NiO/ α -AL₂O₃) à 10% Ni :

Le nitrate de nickel hexahydraté ($m=2,4777$ g) est mis en solution dans 20 ml d'eau bidistillée. On lui ajoute de l'alumine alpha ($m = 4,36364$ g) en suspension dans 20 ml d'eau. La suspension obtenue est agitée pendant 30 minutes. On évapore jusqu'à sec sous une agitation permanente en prenant soin de garder la masse solide homogène et on évitant l'ébullition. On obtient une poudre verdâtre de NiO/ α -AL₂O₃. Le solide obtenu est placé à l'étuve à 80 °C pendant une nuit pour achever le séchage du matériau obtenu. La masse obtenue est enfin calcinée à $T= 500$ °C pendant 6h. La température $T= 500$ °C du four à moufle est atteinte après une montée en température de $\Delta T= 1^\circ\text{C}/\text{min}$. Le catalyseur ainsi obtenu est analysé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et par la diffraction des rayons X (DRX).

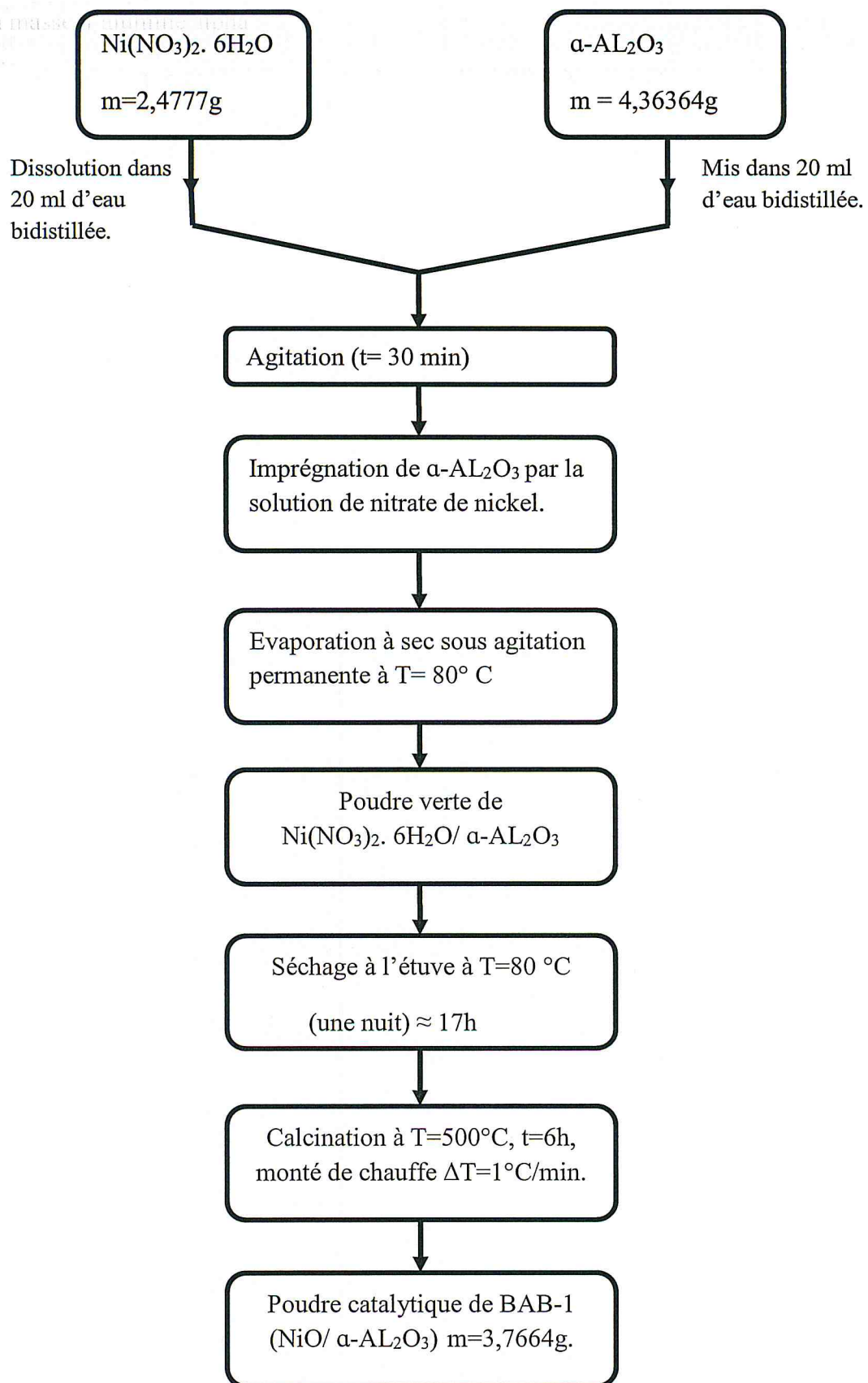


Schéma du protocole expérimental de préparation de catalyseur BAB-1 (NiO/ α-AL₂O₃) à 10% Ni.

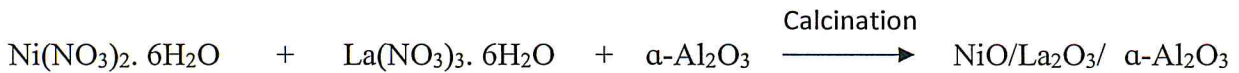
B. Préparation du catalyseur BAB-2 (NiO/La₂O₃/α-AL₂O₃) à 10% Ni :

Nous avons préparé un deuxième catalyseur à base de nickel déposé sur oxyde de lanthane sur alumine alpha.

a. Calcul des masses :

Nous avons calculé les masses nécessaires pour obtenir un pourcentage massique de 10 % Ni, 5% La₂O₃ , 85% α-AL₂O₃ , et d'une masse de catalyseur de 5g :

On a :



$$M=290,81 \text{ g/mol}$$

$$M=433,01\text{g/mol}$$

$$M=101,96 \text{ g/mol}$$

$$m= ?$$

$$m= ?$$

$$m= ?$$

$$m= 5\text{g}$$

Nous avons appliqué la même méthode de calcul de pourcentage de nickel (%Ni) que dans le premier catalyseur BAB-1 :

En faisant une proposition pour 1g de nitrate de nickel on a obtenu 4,036% de nickel.

$$\text{On a :} \quad 1\text{g} \quad \longrightarrow \quad 4,036\% \text{ Ni}$$

$$\text{On cherche :} \quad m \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad \longrightarrow \quad 10\% \text{ Ni}$$

$$m \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{1 \times 10}{4,036} = 2,4777\text{g}$$

$$m \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2,4777 \text{ g}$$



$$M=290,81\text{g/mol}$$

$$M=74,69\text{g/mol}$$

$$m=2,4777\text{g}$$

$$m_{\text{NiO}}= ?$$

$$m_{\text{NiO}} = \frac{2,4777 \times 58,69}{290,81} = 0,63636\text{g}$$

$$m_{\text{NiO}} = 0,63636\text{g}$$

NiO $\xrightarrow{\text{Calcination}}$ Ni

$$M=74,69\text{g/mol}$$

$$M=58,69\text{g/mol}$$

$$m_{\text{NiO}} = 0,63636\text{g}$$

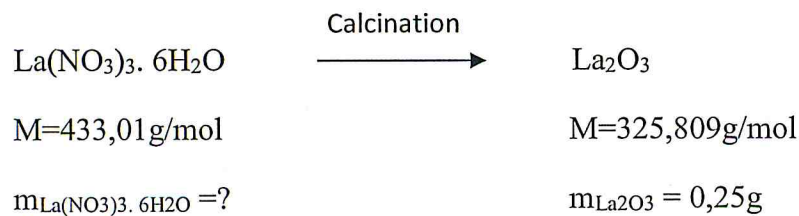
$$m_{\text{Ni}}=?$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{0,63636 \times 58,69}{74,69} = 0,50004\text{g}$$

$$m_{\text{Ni}} = 0,50004\text{g}$$

Pour obtenir dans le matériau final 5% de La_2O_3 il faut avoir une masse de $m_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0,25\text{g}$.

On a :



$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{433,01 \times 0,25}{325,809} = 0,33226\text{ g}$$

$$m_{\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,33226\text{ g}$$

Calcul de la masse d'alumine alpha nécessaire :

On a :

$$\text{BAB-2} = \text{NiO} / \text{La}_2\text{O}_3 / \alpha\text{-AL}_2\text{O}_3 \quad (10\%\text{Ni} \quad m_{\text{Ni}}=0,5\text{g})$$

Alors :

$$m_{\text{BAB-2}} = m_{\text{Ni}} + m_{\text{La}_2\text{O}_3} + m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = m_{\text{BAB-2}} - m_{\text{Ni}} - m_{\text{La}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = 5 - 0,5 - 0,25$$

$$m_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = 4,25\text{ g}$$

Vérification :

On a: BAB-2 = NiO/ La₂O₃ / α -AL₂O₃

Calcul du pourcentage de nickel :

$$\%Ni = (m_{Ni} / m_{BAB-2}) \times 100$$

$$\%Ni = (0,50004 / 5) \times 100$$

$$\%Ni = 10 \%$$

Calcul du pourcentage d'oxyde de lanthane :

$$\%La_2O_3 = (m_{La_2O_3} / m_{BAB-2}) \times 100$$

$$\%La_2O_3 = (0,25 / 5) \times 100$$

$$\% La_2O_3 = 5 \%$$

Calcul du pourcentage d'alumine alpha :

$$\% \alpha-AL_2O_3 = (m_{\alpha-AL_2O_3} / m_{BAB-2}) \times 100$$

$$\% \alpha-AL_2O_3 = (4,25 / 5) \times 100$$

$$\% \alpha-AL_2O_3 = 85 \%$$

b. Protocole opératoire de préparation de BAB-2 (NiO/La₂O₃/ α -AL₂O₃) à 10% Ni :

Le nitrate de nickel hexahydraté (m=2,4777 g) avec le nitrate de lanthane hexahydraté (m= 0,33226 g) est mis en solution dans 20 ml d'eau bidistillée. On lui ajoute de l'alumine alpha (m = 4,36364 g) en suspension dans 20 ml d'eau. La suspension obtenue est agitée pendant une heure. On évapore jusqu'à sec sous une agitation permanente. En prenant soin de garder la masse solide homogène et on évitant l'ébullition. On obtient une poudre verdâtre de NiO/ La₂O₃ / α -AL₂O₃. Le solide obtenu est placé à l'étuve à 80 °C pendant une nuit pour achever le séchage du matériau obtenu. La masse obtenue est enfin calcinée à T= 500 °C pendant 6h. La température T= 500 °C du four à moufle est atteinte après une montée en température de $\Delta T= 1^\circ C/min$. Le catalyseur ainsi obtenu est analysé par spectroscopie d'absorption atomique (SAA), par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et par la diffraction des rayons X (DRX).

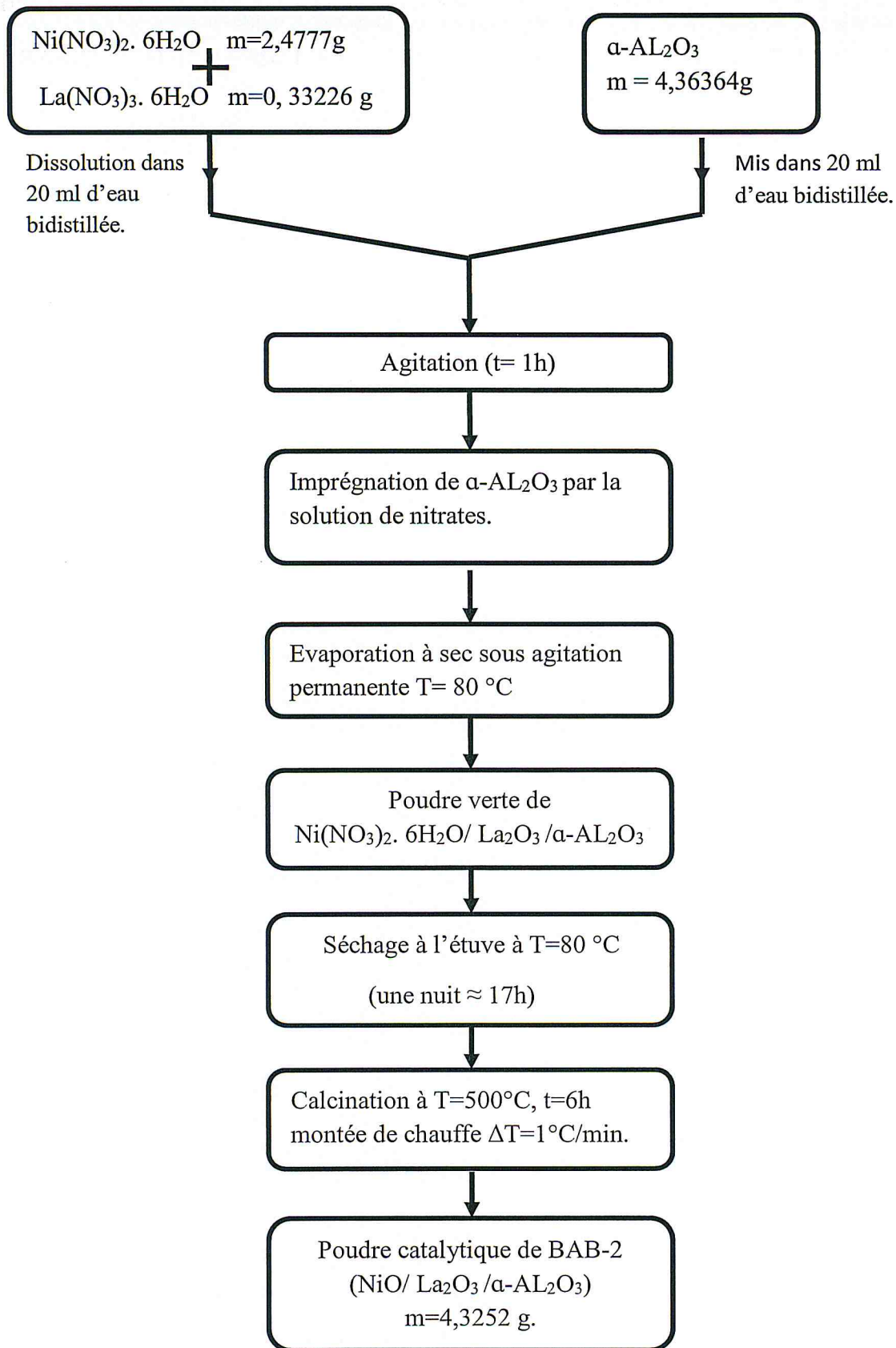


Schéma du protocole expérimental de préparation de BAB-2 (NiO/La₂O₃/α-AL₂O₃) à 10% Ni

B/ Analyse et caractérisation des catalyseurs :

I. Détermination de la composition élémentaire des catalyseurs par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

Etalonnage :

Par souci de précision nous avons préparé nos solutions étalon à partir de NiO pour éviter l'erreur due à l'hydratation du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

a. Préparation des solutions étalons :

_ Pesée $m=0,1\text{g}$ de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

_ Calcination à 400°C pendant 2h avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

_ Pesée sur la balance : $m = 0,0262\text{g}$ de NiO.

_ Dissolution de cette masse dans 20ml d'eau régale (1/3) $\{V_{\text{HNO}_3} = 5\text{ml} ; V_{\text{HCl}} = 15\text{ml}\}$ pendant 2h avec agitation et chauffage.

_ Filtration simple.

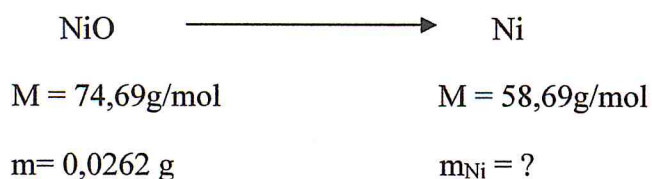
_ Transvasé la solution dans une fiole jaugée de 100ml puis compléter avec l'eau bidistillée jusqu'à le trait de jauge $\longrightarrow S_0$: solution mère.

• Calcul de concentration de la solution S_0 :

Pour préparer les étalons on procède à des dilutions :

• Exemple de calcul de concentration de la solution S_1 :

On a :



$$m_{\text{Ni}} = \frac{0,0262 \times 58,69}{74,69} = 0,02059\text{ g}$$

$m_{\text{Ni}} = 0,02059\text{ g} = 20,59\text{mg}$

$$20,59\text{ mg} \longrightarrow 1000\text{ ml} \quad (1\text{ppm} = 1\text{mg/l})$$

$$2,059\text{ mg} \longrightarrow 100\text{ ml}$$

Pour la dilution on applique la loi suivante:

$$C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$$

$$C_1 = \frac{C_0 \times V_0}{V_1} = \frac{2,059 \times 25}{50}$$

$$C_1 = 1,0295 \text{ ppm}$$

Les résultats obtenus sont donnée dans le tableau suivant :

Solutions	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
C (ppm) (calculé)	2,059	1,0295	0,5147	0,2573	0,2059
V (ml)	100	50	50	50	25
C mesuré (ppm) (appareil)		1,0185	0,5037	0,2458	0,1959

Tableau : Solutions étalons par dilution

b. Courbe d'étalonnage relative aux différentes concentrations de nickel dans les solutions étalons :

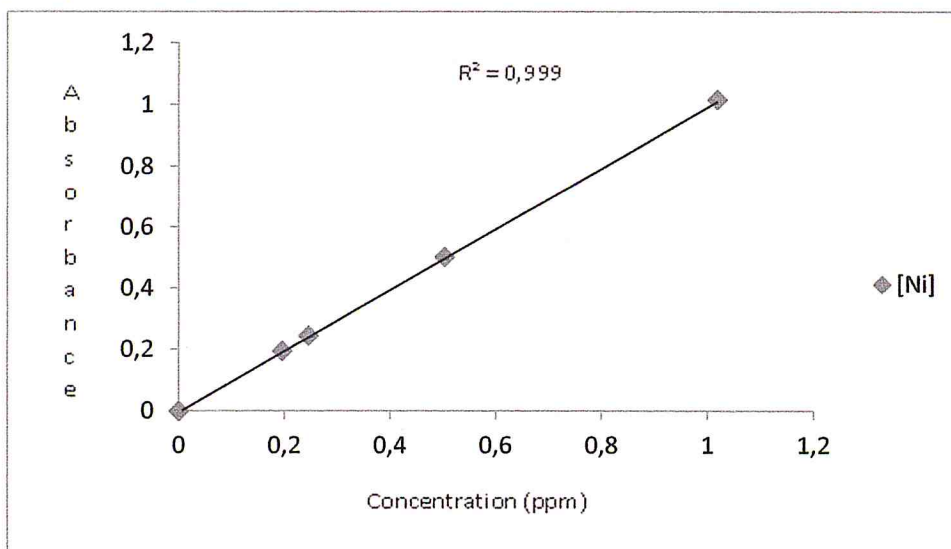


Figure 1: Courbe d'étalonnage de [Ni] en ppm

c. Détermination des pourcentages massiques en Ni dans les catalyseurs :

C'est une vérification et confirmation des %Ni qu'on souhaitait obtenir.

Préparation des solutions à partir des catalyseurs :

_ Pesée $m=0,1000\text{g}$ de catalyseur.

_ Dissolution de cette masse dans 20ml d'eau régale (1/3) $\{V_{\text{HNO}_3} = 5\text{ml} ; V_{\text{HCl}} = 15\text{ml}\}$ pendant 2h sous agitation et chauffage.

_ Filtration simple.

_ Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100ml puis compléter avec l'eau bidistillée jusqu'au trait de jauge.

_ Agitation pendant quelques minutes \longrightarrow Solution mère (S_M).

- De la solution mère précédente on prélève 10ml puis que l'on place dans une fiole jaugée de 1L. On complète avec l'eau bidistillée jusqu'au le trait de jauge.
 \longrightarrow Solution A (S_A).
- De la solution précédente on prend 50ml puis on transvase dans une fiole jaugée de 100ml et compléter avec l'eau bidistillée jusqu'à le trait de jauge.
 \longrightarrow Solution B (S_B).
- Mesurer les concentrations des solutions.

d. Calcul du pourcentage en Ni :

Nous présentons l'exemple du calcul de %Ni pour BAB-1 :

Préparation :

Solution mère	\longrightarrow	Solution A	\longrightarrow	Solution B
$C_M=100\text{ppm}$		$C_A=1\text{ppm}$		$C_B=0,5\text{ppm}$
$V_M=100\text{ml}$	$\xrightarrow{10\text{ml}}$	$V_A=1000\text{ml}$	$\xrightarrow{50\text{ml}}$	$V_B=100\text{ml}$

Résultats :

Catalyseurs	Solution A Concentration mesurée (ppm)	Solution B Concentration mesurée (ppm)	%Ni
BAB-1	0,9655	0,4827	9,66%
BAB-2	0,9426	0,4713	9,43%
Catalyseur industriel	0,9251	0,4625	9,25%

Vérification :

$$C_{A(\text{mesuré})} = 0,9655\text{ppm} \longrightarrow C_A = 1\text{ppm}$$

$$[\text{Ni}] \longrightarrow C_M = 100\text{ppm}$$

$$[\text{Ni}] = 96,55\text{ppm} = 96,55 \text{ mg/l} \quad (1\text{ppm} = 1\text{mg/l})$$

$$96,55 \text{ mg} \longrightarrow 1000\text{ml}$$

$$m_{\text{Ni}} \longrightarrow 100\text{ml}$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{96,55 \times 100}{1000} = 9,655\text{mg}$$

$$\% \text{Ni} = \frac{9,655 \times 10^{-3}}{0,1} \times 100$$

$\% \text{Ni} = 9,66 \%$

II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est l'une des spectroscopies les plus utilisées en catalyse.

Son application la plus usuelle en catalyse consiste entre autres en la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption de ces espèces à la surface du catalyseur. [30]

Dans notre cas, cela a permis d'observer les bandes caractéristiques des oxydes entre $1000\text{--}450\text{cm}^{-1}$. Des espèces résiduelles telles que l'ion HCO_3^- et l'ion NO_3^- ont pu être détectées et cela même après calcination à 500°C .

Nous avons utilisé un spectromètre à transformée de fourrier de type JASCO 4100-FTIR.

Les échantillons ont été pastillés à 1% dans KBr anhydre.

$$\{m_{\text{KBr}} = 0,25\text{mg} ; m_{\text{catalyseur}} = 0,0025\text{mg}\}$$

Les spectres obtenus sont représentés dans les figures suivantes :

- Nous avons jugé nos spectres infrarouges par la comparaison avec le spectre de NiO pour l'exploitation de nos résultats :

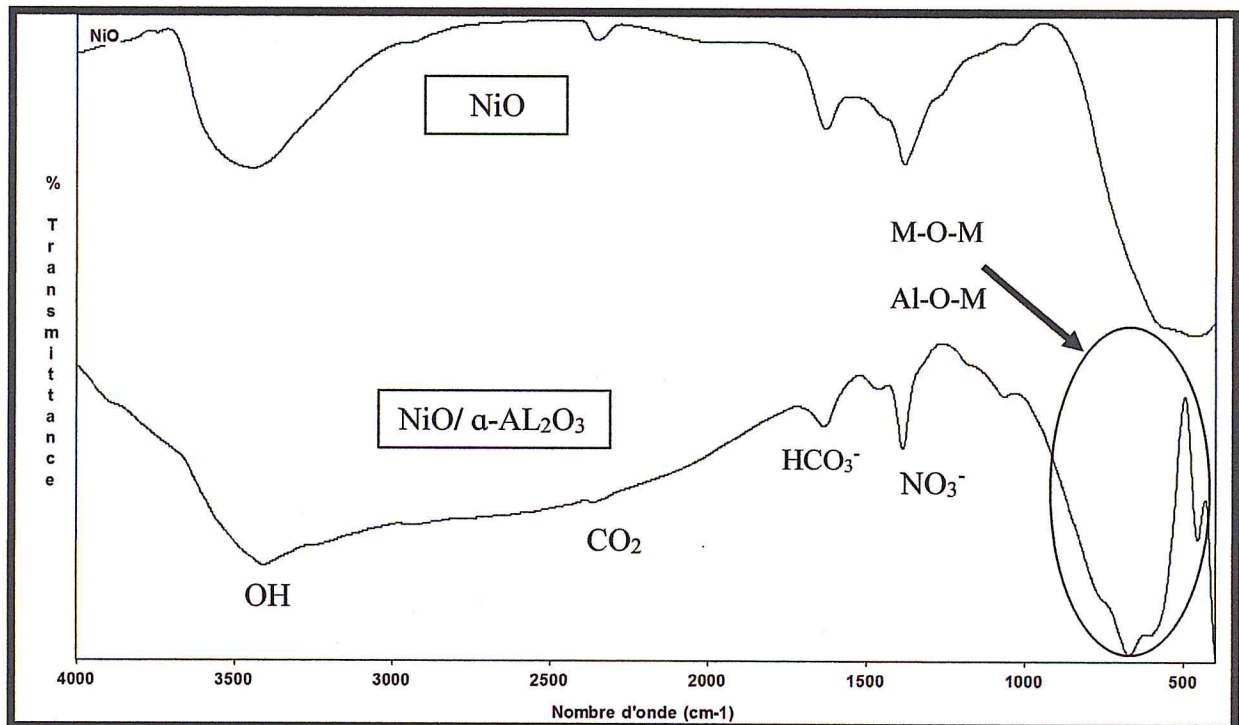


Figure 2 : Spectre FTIR du catalyseur BAB-1 (NiO/ $\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3$)

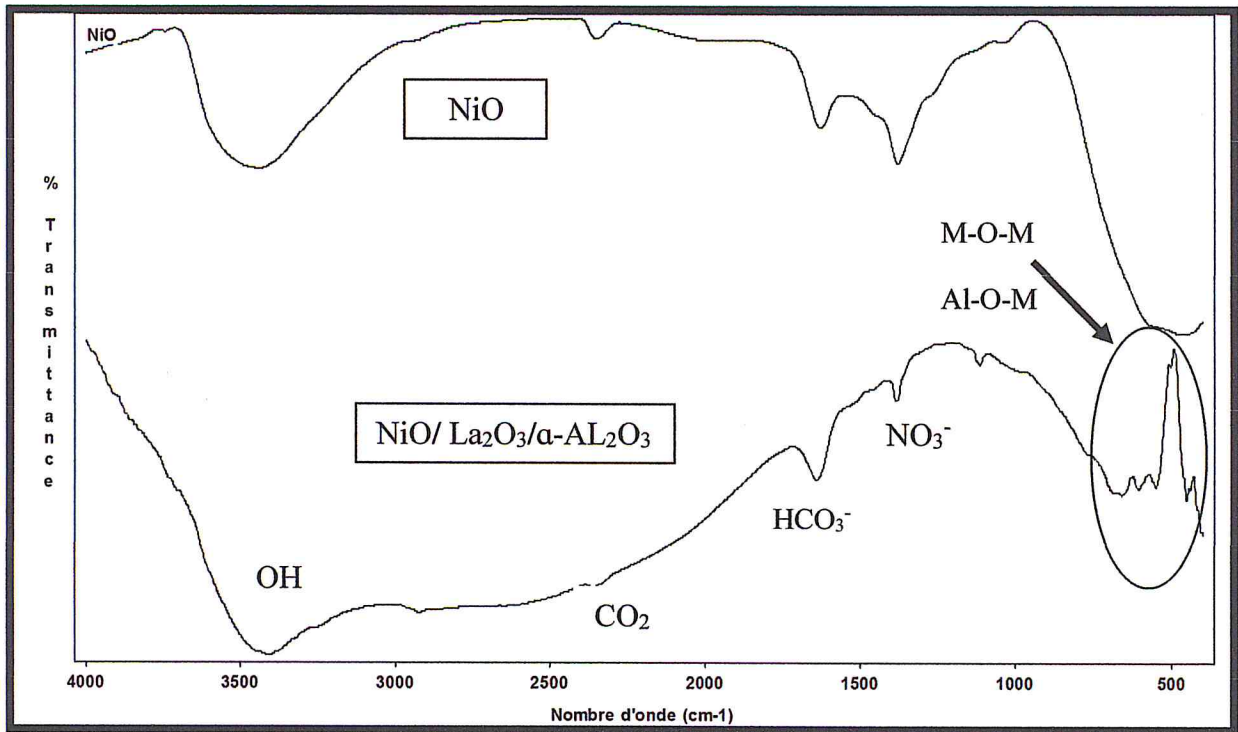


Figure 3 : Spectre FTIR du catalyseur BAB-2 (NiO/ La₂O₃/ α-AL₂O₃)

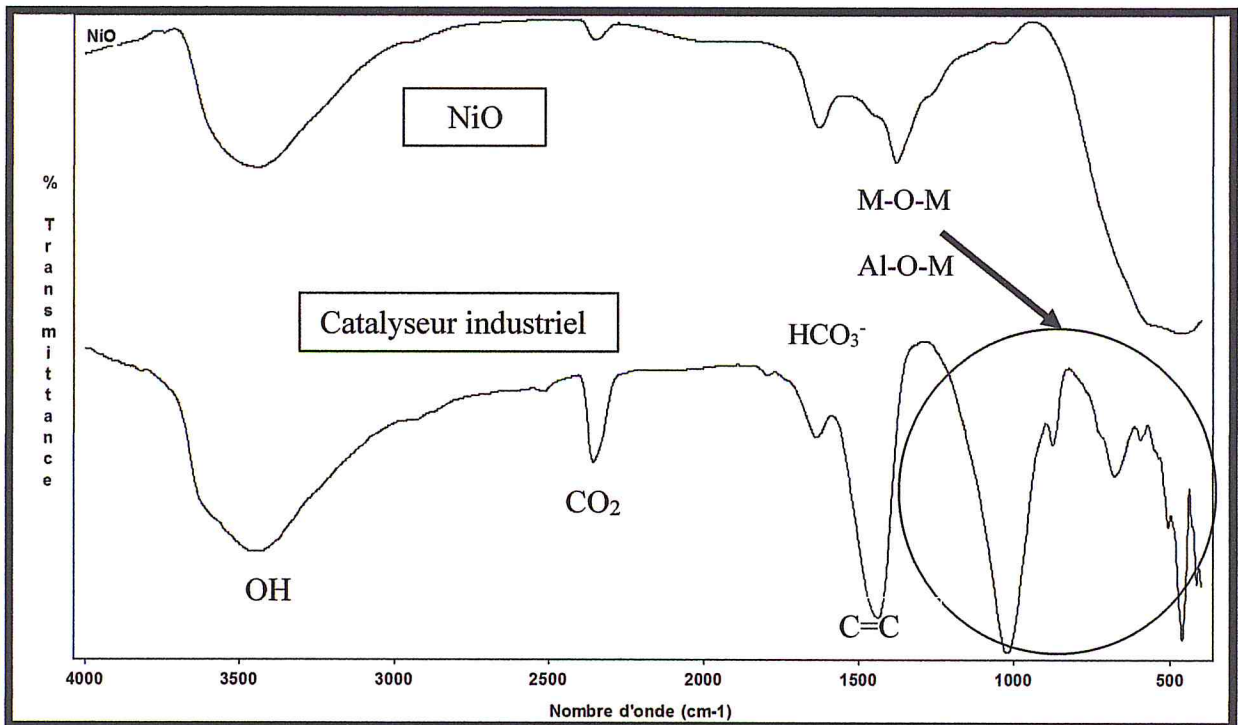


Figure 4 : Spectre FTIR du catalyseur industriel usagé avant calcination.

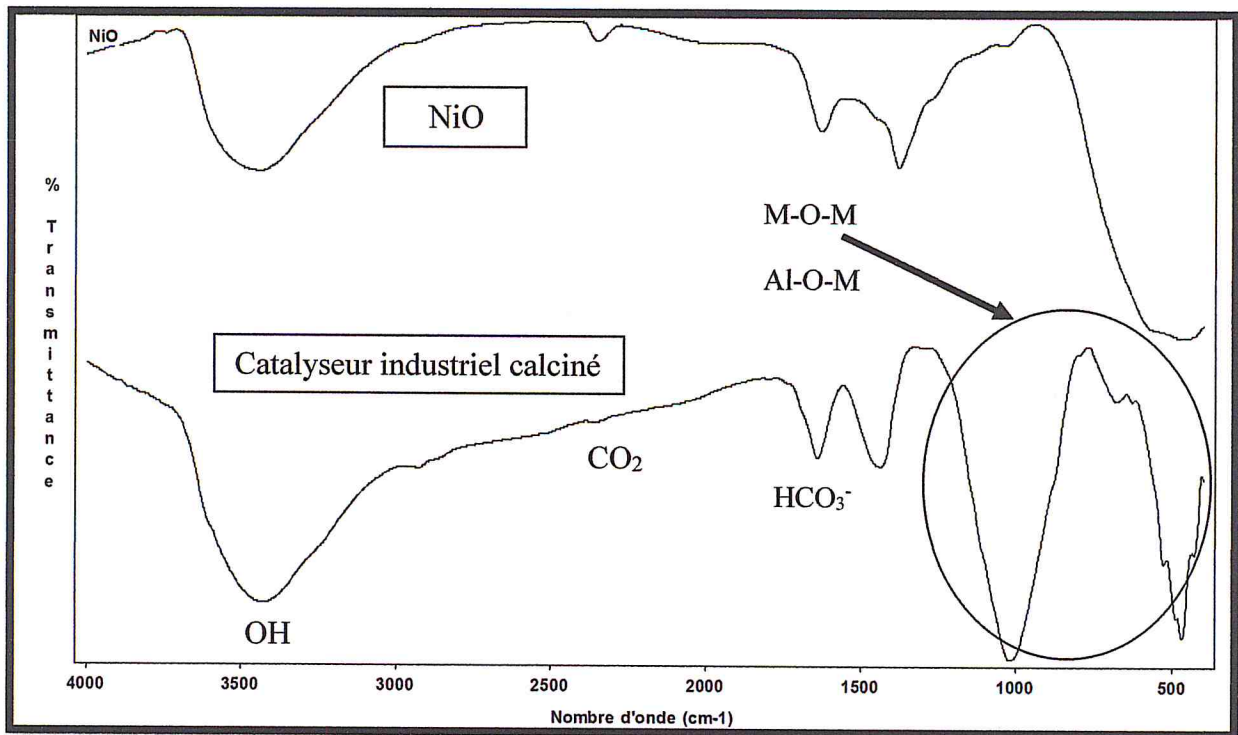


Figure 5 : Spectre FTIR du catalyseur industriel après calcination à 600°C.

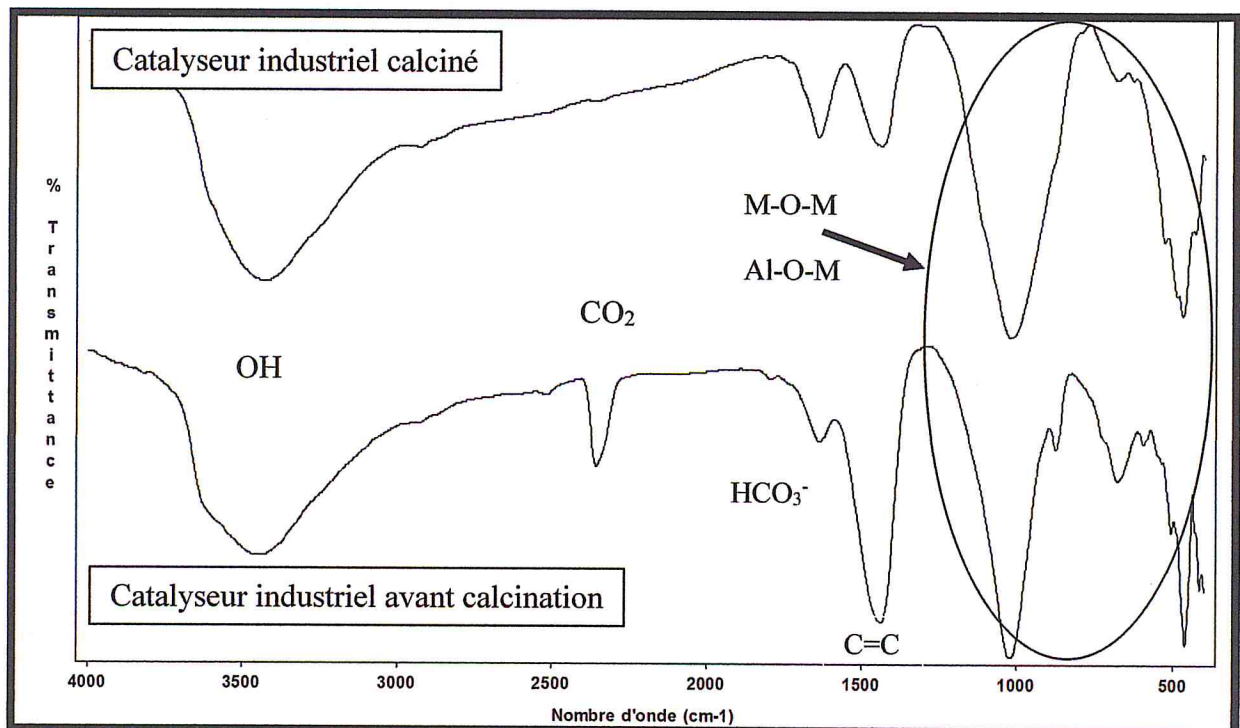


Figure 6 : Spectre FTIR du catalyseur industriel avant et après calcination à 600°C.

Interprétation des spectres :

Les spectres FTIR de nos catalyseurs sont similaires d'une façon générale.

On observe sur l'ensemble des spectres les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes larges de vibration apparaissant à **3407,36 cm^{-1}** sont caractéristiques de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) [31,32].
- Les bandes situées à **2361,40 cm^{-1}** correspondent au bande de vibration de dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- Les petites bandes situées à **1633,31 cm^{-1}** indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air [33].
- Les bandes de vibration d'élongation apparaissant dans le domaine **{1000-450 cm^{-1} }** sont associées aux liaisons M-O-M et Al-O-M (Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni, La-O-La, La-O-Ni.....).
- On remarquera que les nitrates résiduels (NO_3^- : 1384,32 cm^{-1}) persistent toujours même après une calcination.
- Le catalyseur industriel présente avant calcination une bande intense à **1442,53 cm^{-1}** attribuable à la liaison C=C du coke déposé à la surface. [34] Cela est confirmé par la diminution très prononcée de cette bande IR après calcination à 600°C de cet échantillon de catalyseur.
- Aussi après calcination une perte de masse de l'ordre de 18% montre l'ampleur du dépôt de carbone sur le catalyseur lors de son utilisation dans l'industrie. Il présentera certainement le même comportement dans les essais au niveau de laboratoire.
- Ces résultats des analyses IR nous serviront pour l'examen de l'évolution des catalyseurs au cours des réactions chimiques. Cela permettrait d'établir des corrélations entre la réactivité et la structures des matériaux catalytiques en cours et après réaction.

III. Analyse des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX) :

La Diffraction des Rayons X permet d'identifier les phases cristallines et d'évaluer la taille des particules. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg [4] :

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

- Les analyses DRX ont été réalisées avec un appareil **BRUKER, PHASER D2**.
- Les échantillons sont préparé par un fin broyage du solide et conservé dans un flacon en plastique.
- Nous avons jugé utile de présenter les spectres de l'alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) pure, de l'oxyde de lanthane (La_2O_3) et de l'oxyde de nickel (NiO) qui nous servira de base pour l'exploitation de nos résultats.

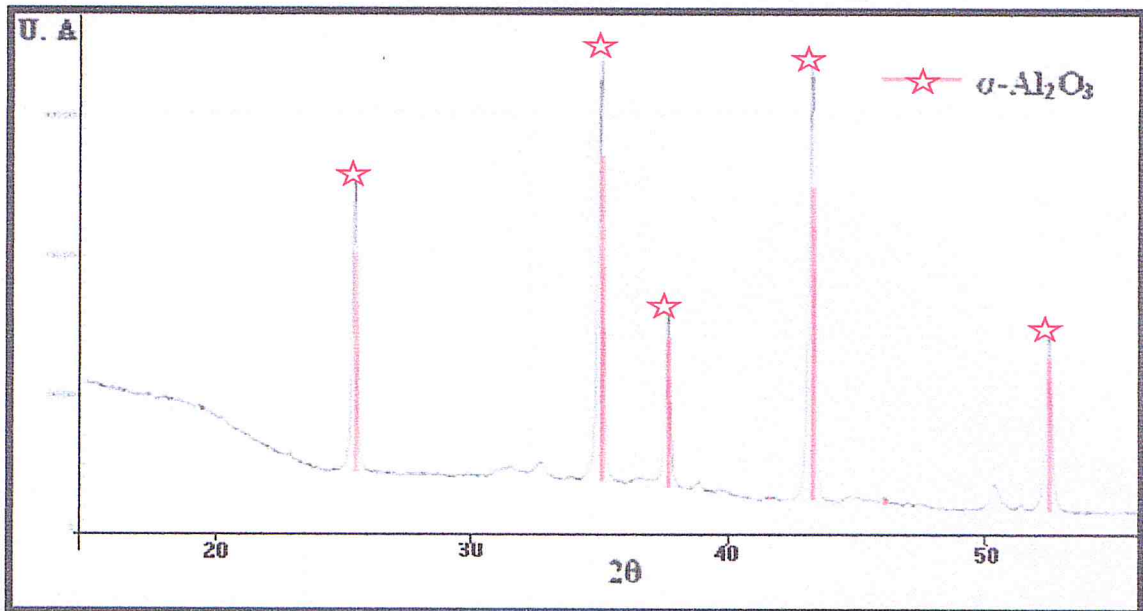


Figure 7 : Spectre DRX de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pure.

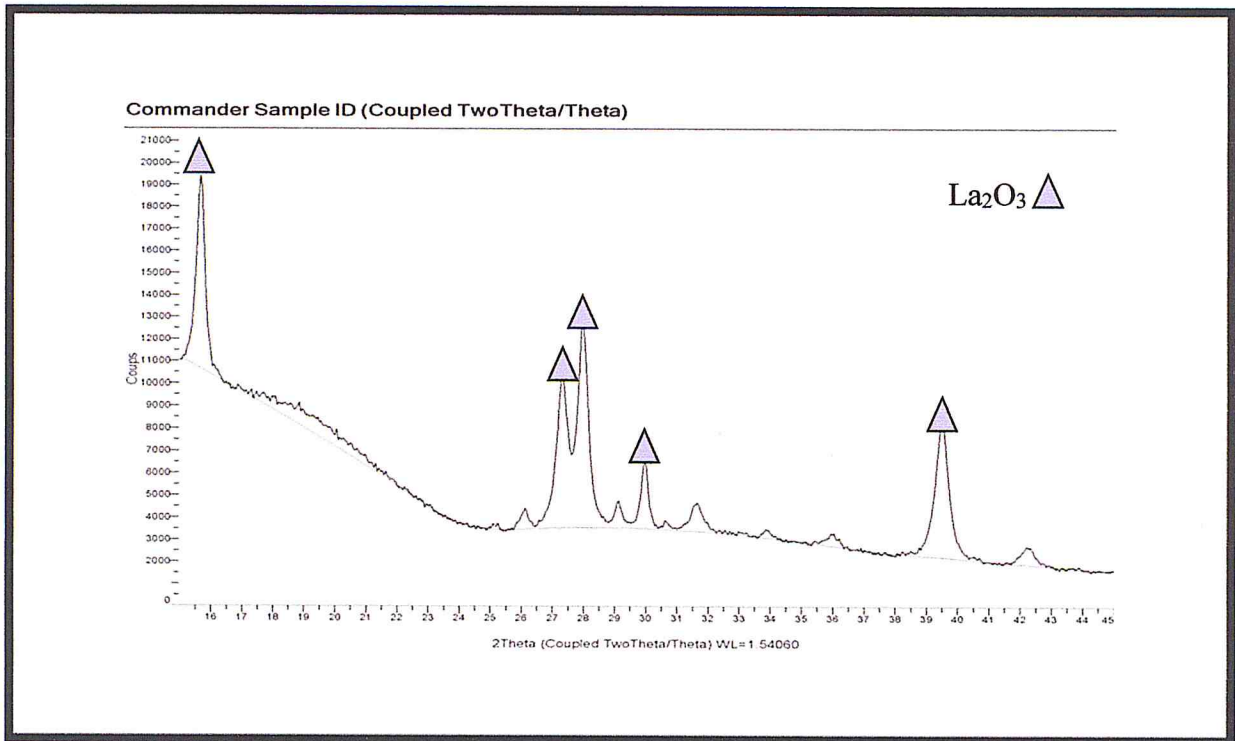


Figure 8 : Spectre DRX de La₂O₃.

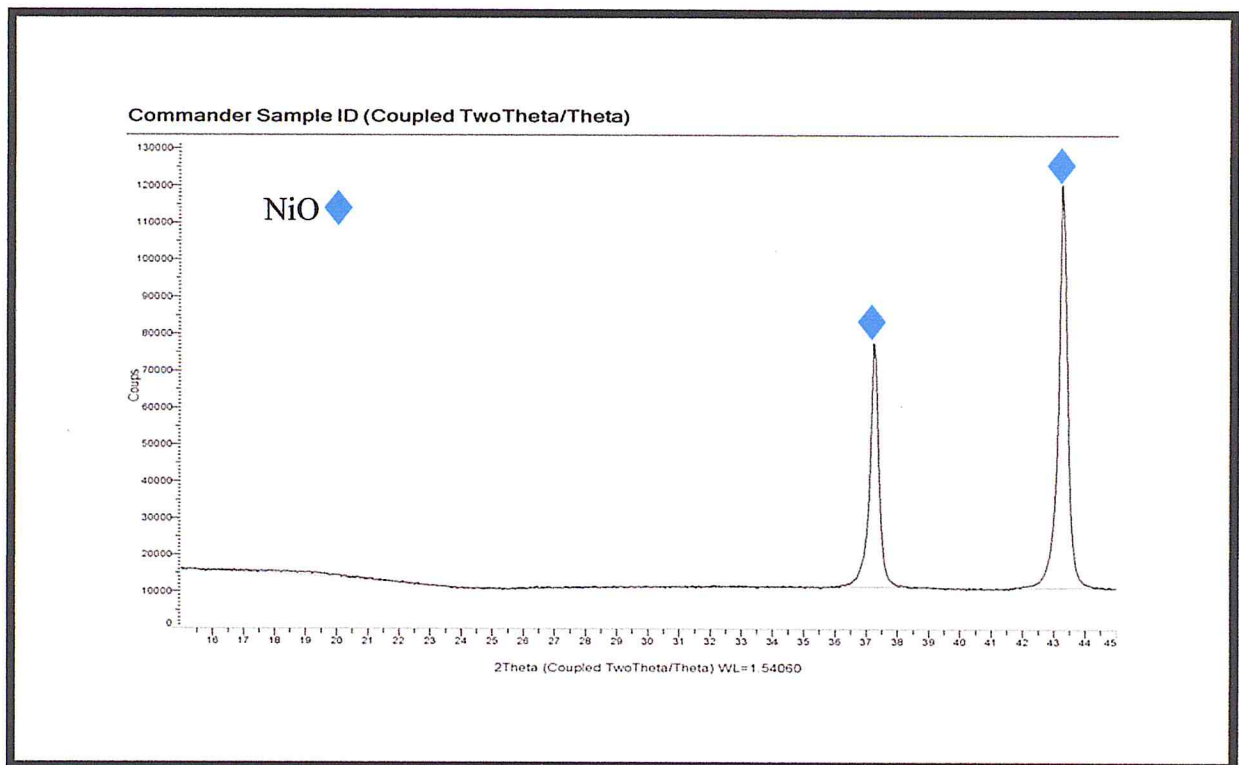


Figure 9 : Spectre DRX de NiO.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique des catalyseurs sont consignés dans les figures suivantes :

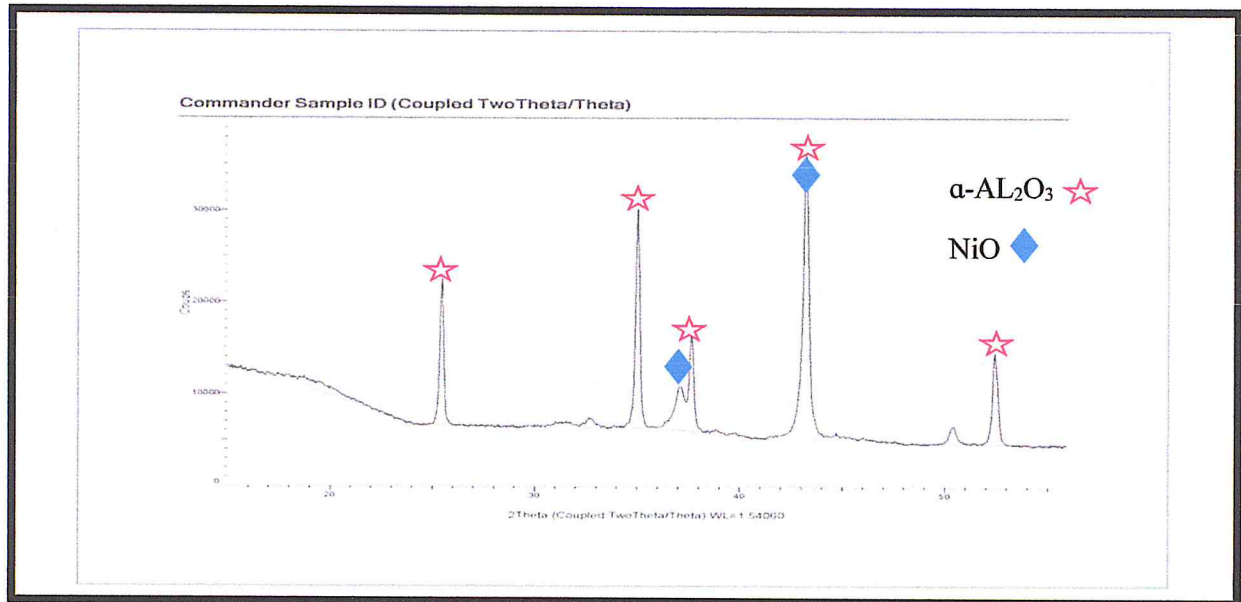


Figure 10: Spectre DRX de BAB-1.

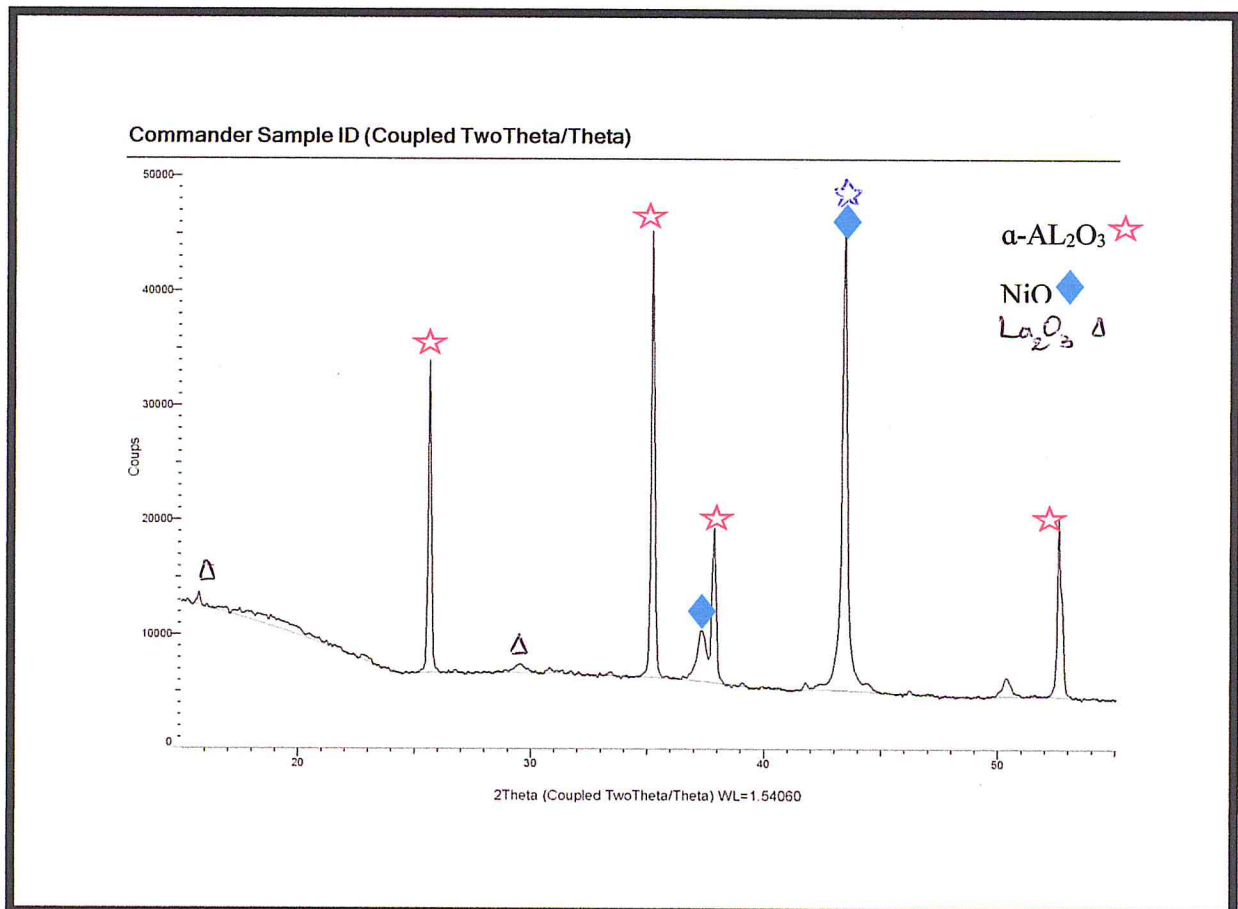


Figure 11: Spectre DRX de BAB-2.

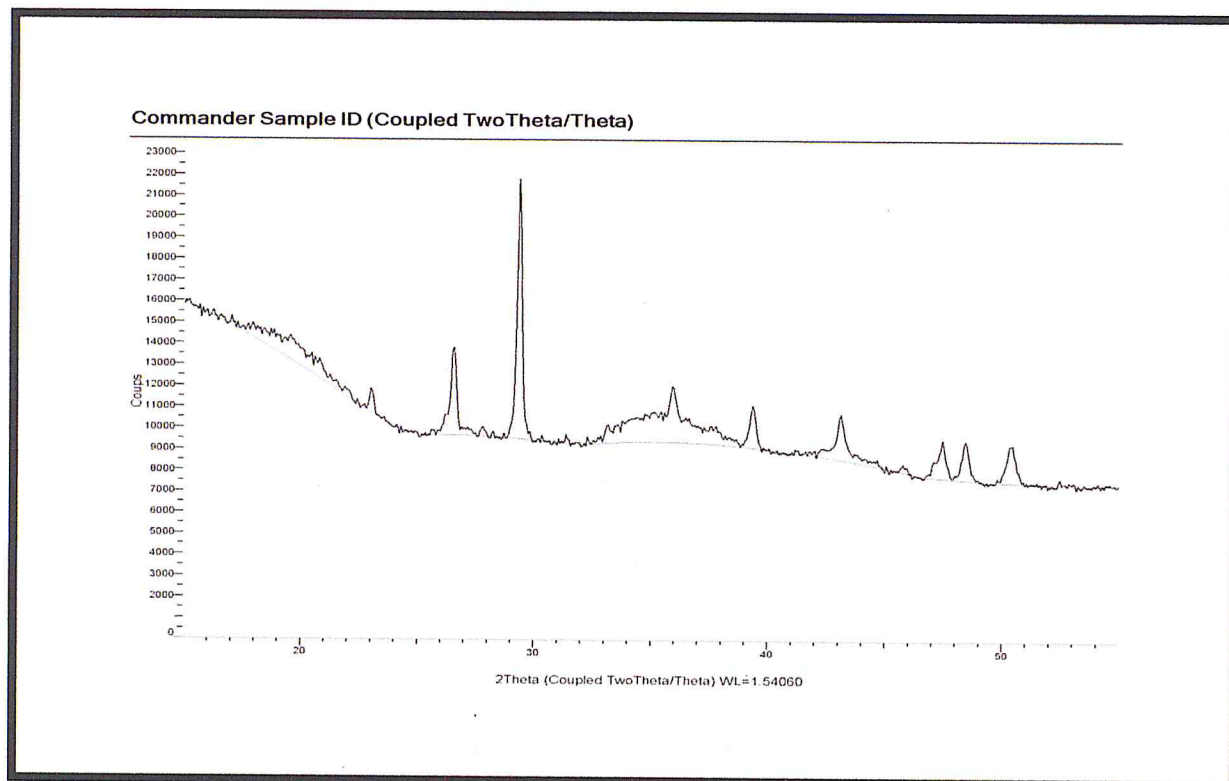


Figure 12 : Spectre DRX de catalyseur industriel avant calcination.

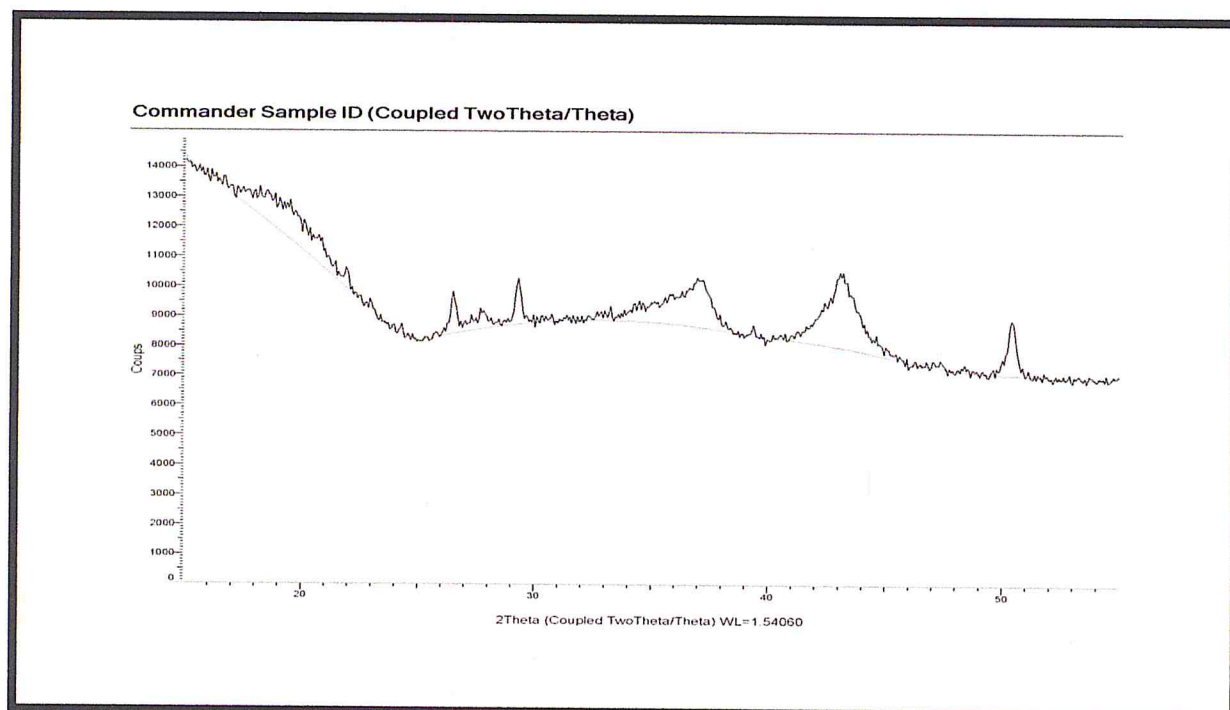


Figure 13 : Spectre DRX de catalyseur industriel après calcination.

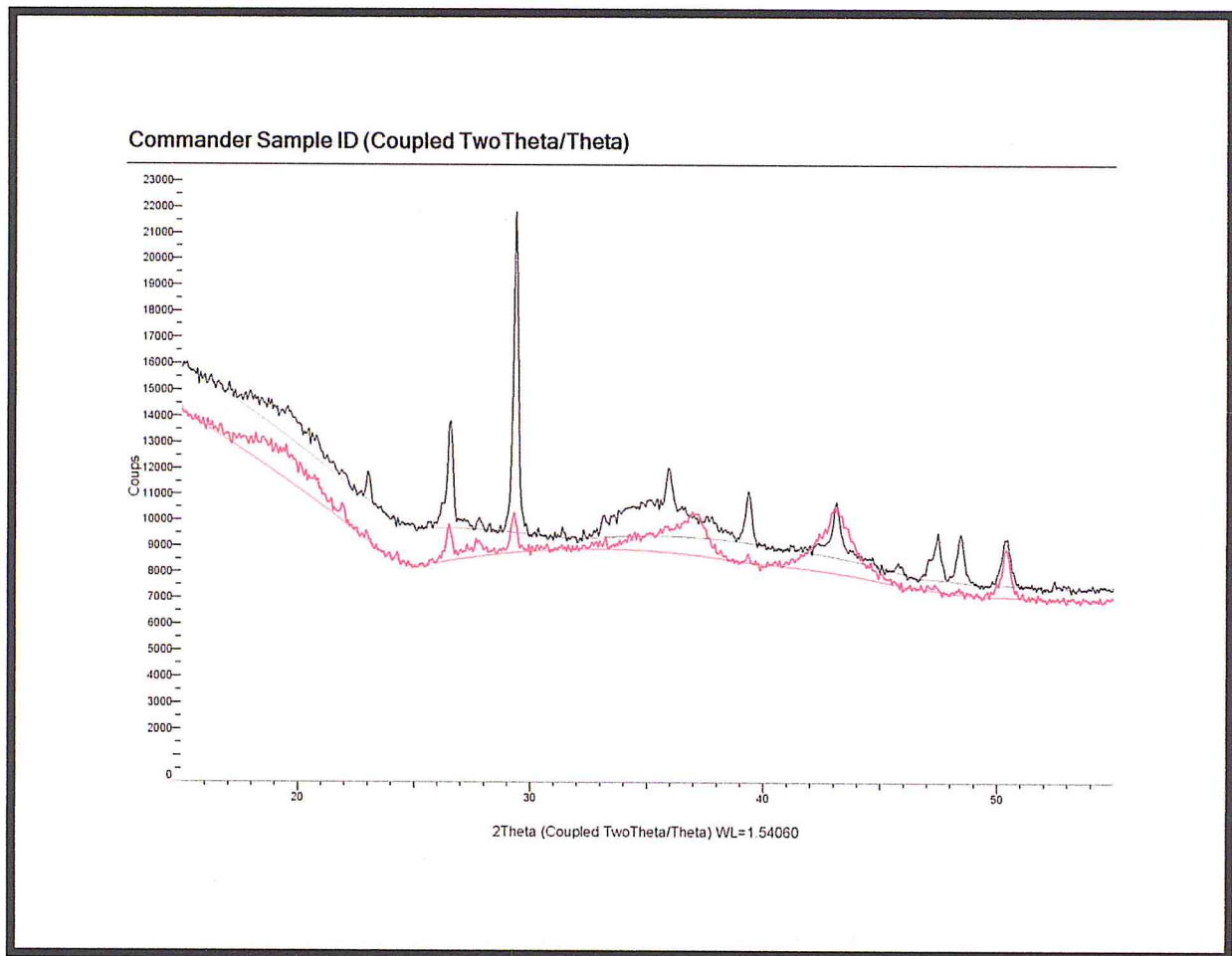


Figure 14 : Spectre DRX de catalyseur industriel avant calcination (noir) et après calcination (rouge).

Après exploitation des spectres et identification des phases on a obtenu les principaux pics sont observés vers les angles représentés dans le tableau suivant :

Phases identifiées	Valeurs des angles (2θ)
α-AL ₂ O ₃	52,82 43,29 38 35,2 25,56
NiO	43,29 37,35
La ₂ O ₃	39,5 30 28 27,3 15,60

- **Taille des cristallites :**

Nous avons calculé la taille des cristallites « L » à partir du pic le plus intense des spectres DRX par la formule de **SCHERRER**, que permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100nm. Dans de nombreux cas cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les catalyseurs. De plus elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

La formule de **SCHERRER** s'écrit :

$$L = K \cdot \lambda / [\beta \cdot \cos (2 \theta / 2)]$$

L= taille moyenne des cristallites.

K= constante = 0,94.

$\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$: longueur d'onde monochromatique du cuivre.

β : la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense en radians.

2θ : correspond à l'angle de Bragg de diffraction du pic le plus intense.

Exemple de calcul de la taille de $\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3$:

$$L = K \cdot \lambda / [\beta \cdot \cos (2 \theta / 2)]$$

Dans le spectre on a :

$$0,55 \text{ cm} \longrightarrow 1^\circ$$

$$0,16 \text{ cm} \longrightarrow \beta$$

$$\beta = \frac{1 \times 0,16}{0,55} = 0,29^\circ$$

$$1^\circ = 0,0145 \text{ rad} \implies \beta = 0,29 \times 0,0145 = 4,21 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 35,2^\circ$$

$$\cos (2\theta / 2) = \cos 17,6 = 0,95$$

A.N :

$$L_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = \frac{0,94 \times 1,54178}{4,21 \cdot 10^{-3} \times 0,95} = 362,5 \text{ \AA}$$

$$L_{\alpha\text{-AL}_2\text{O}_3} = 362,5 \text{ \AA}$$

Taille des cristallites	Appareil (A°)	Calculer (A°)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	366,9	362,5
NiO	344,3	346,89
La_2O_3	146,9	145

Tableau de la taille des cristallites.

C/ Analyse d'un catalyseur industriel :

Le catalyseur industriel a été récupéré auprès de l'entreprise ENIP d'Arzew qui produit du méthanol (MeOH) via le gaz de synthèse. D'environ 0,5cm de diamètre, ce catalyseur industriel est en forme de pastilles extrudées de forme cylindrique.

Détermination de la présence de coke :

Pour déterminer et quantifier la quantité de coke sur le catalyseur nous avons procédé selon les étapes suivantes :

- Broyage du catalyseur avec un mortier en porcelaine. $\{m_0 = 5,0000 \text{ g}\}$
- Séchage dans l'étuve à $T = 120^\circ\text{C}$ pendant $t = 2\text{h}$. $\{m'_0 = 4,8521 \text{ g}\}$
- Calcination à $T = 600^\circ\text{C}$ pendant $t = 4\text{h}$ avec une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. $\{\text{masse finale} = m_f = 3,9736 \text{ g}\}$.

Calcul du pourcentage de perte de masse (%C) :

$$\Delta m = m'_0 - m_f$$

$$\Delta m = 4,8521 - 3,9736$$

$$\Delta m = 0,8785 \text{ g}$$

$$\% \Delta m = \frac{0,8785 \times 100}{4,8521}$$

$$\%C = \% \Delta m = 18,11 \%$$

Une meilleure appréciation du %C dans les catalyseurs usagés serait mesurable par l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'on déterminerait également le temps optimal auquel le coke est éliminé sous forme de CO_2 . Ces résultats peuvent être utilisés lors de la régénération du catalyseur en laboratoire ou dans l'industrie.

Conclusion

Ce mémoire a porté sur la préparation et la caractérisation de catalyseurs à base de nickel supporté sur alumine alpha en vue d'être testés dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau pour l'obtention du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).

L'objectif à travers cette étude est d'obtenir des systèmes catalytiques avec une meilleure dispersion de la phase active Ni^0 , suffisamment stables, actifs dans la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et plus sélectifs en CO et H_2 avec surtout une meilleure résistance au dépôt de coke.

Pour cela nous avons préparé deux catalyseurs à base de nickel déposés sur alumine alpha à 10% Ni le premier $\text{NiO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ le deuxième $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'absorption atomique (SAA).

Au terme de cette étude, certaines conclusions ont été tirées :

- L'analyse chimique élémentaire (spectroscopie d'absorption atomique) a permis de montrer pratiquement que la totalité de l'élément métallique introduit dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur.
- La spectroscopie infrarouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et sont identiques pour les catalyseurs.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases NiO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et La_2O_3 .
- Le catalyseur industriel usagé a présenté un taux de carbone déposé relativement important (18%). Cela montre l'ampleur du phénomène du dépôt de coke qui demanderait des études plus poussées pour son atténuation. Cela implique la recherche de catalyseurs dont la composition (dopage) éviterait sa formation abondante.
- Le catalyseur préparé $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sera testé en réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ pour examiner ses performances réactionnelles et surtout son aptitude à éviter la formation de coke à sa surface.

Quelques compléments d'analyses sont jugés très nécessaires tels que : la microscopie électronique à balayage (MEB) pour apprécier l'état de la phase active NiO ou Ni^0 ainsi que les phases relatives aux oxydes des différents promoteurs à la surface du support, la réduction en température programmée sous hydrogène (TPR) pour estimer le taux de dispersion de la surface métallique de Ni^0 . Enfin les tests catalytiques en réactivité de vaporeformage du méthane auraient montré les performances (rendement) des catalyseurs. En complément des tests catalytiques, il est intéressant d'examiner la résistance au coke des matériaux préparés et cela lors des essais en réaction catalytiques sur une longue période.

- [1] International Energy Agency, World energy outlook, Paris (France) (2000).
- [2] J.A.Labinger et K. C. Ott. Journal of Physical Chemistry. 91(1987)2682.
- [3] S. Corthals, J. Nederkassel, J. Geboers, H.D. Winne, J.V. Noyen, B. Sels, P. Jacobs, Cataysis Today. 138(2008)28-32.
- [4] Thiers Stephane Free. « Les sources d'énergie fossiles ». (4 sept. 2011).
- [5] La crise du pétrole et ces effets sur les principaux pays producteurs « module 12b - La crise du pétrole ». (2014)
- [6] Fabrice Grenard. INA-Jalons. « Les conséquences du premier choc pétrolier pour les automobilistes ». (11 janvier 1974) France.
- [7] Carole Roubach. Live2times. « Vers un second choc pétrolier : augmentation des prix du pétrole de 20% ». (8 décembre 2011).
- [8] Graphique 1 : <http://www.nasdaq.com/markets/crude-oil.aspx>. (2014)
- [9] Graphique 2 : source: http://inflationdata.com/Inflation/Inflation_Rate/Historical_Oil_Prices_Table.Asp. (17 Décembre 2014).
- [10] connaissance des énergies. « Gaz naturel». (3 juillet 2015).
- [11] Gaz magazine. « QUELLE EST LA COMPOSITION DU GAZ NATUREL ? ». (21juillet2015).
- [12] Akila Belhadi, Mohamed Trari, Chérifa Rabia, Ouiza Cherifi. Journal of Physical Chemistry. « Methane Steam Reforming on Supported Nickel Based Catalysts. Effect of Oxide ZrO₂, La₂O₃ and Nickel Composition ». (2013).
- [13] Claire Tomasella. GEO. Gaz magazine « Le gaz naturel : qu'est-ce que c'est ? ». (Vendredi 4 septembre 2009).
- [14] TOTAL : COMMITTED TO BETTER ENERGY. « L'utilisation du gaz naturel ».
- [15] A. Ballarini, F. Basile, P. Benito, I. Bersani, G. Fornasari, S. de Miguel, S.C.P. Mainaa, J. Vilella, A. Vaccari, O.A. Scelza. Applied Catalysis A: General. « Platinum supported on alkaline and alkaline earth metal-doped alumina as catalysts for dry reforming and partial oxidation of methane ». (2012).
- [16] Ilenia Rossetta, Cesare Biffi, Claudia L. Bianchi, Valentina Nichele, Michela Signoretto, Federica Menegazzo, Elisabetta Finocchio, Gianguido Ramis, Alessandro Di Michele. Applied Catalysis B: Environmental. « Ni/SiO₂ and Ni/ZrO₂ catalysts for the steam reforming of ethanol ». (2012).
- [17] REYES PLASCENCIA. Mémoire de maîtrise « reformage à la vapeur de diesel sur un catalyseur de nickel-nanofilaments de carbone ». (Juin 2014).

- [18] A. Iriondo, V.L. Barrio, J.F. Cambra, P.L. Arias, M.B. Güemez, R.M. Navarro, M.C. Sanchez-Sanchez, J.L.G. Fierro. *Catalysis Communications*. « Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen ». (2009).
- [19] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang. *Catalysis Today*. « An overview of hydrogen production technologies ». (2009).
- [20] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves. *International Journal of Hydrogen Energy*. « Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term ». (2007).
- [21] Cheryl Pellerin. *Notre-Planete.info*. « L'utilisation de l'hydrogène augmente dans le monde ». (19 mars 2008).
- [22] *Planete energie*. « Les multiples utilisations de l'hydrogène ». (26 janvier 2015).
- [23] Michel GUISET, Ludovic PINARD. *techniques-ingenieur*. « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs ». (10 mars 2014).
- [24] Pierre Gallezot. « Catalyse par les métaux ». (2007).
- [25] Ivana N. Buffoni, Francisco Pompeo, Gerardo F. Santori, Nora N. Nichio. *Catalysis Communications*. « Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production ». (2009).
- [26] M. Halouane, S. Menad, C. Khier, S. Tazkrat. « Effet La méthode de préparation sur les propriétés du catalyseur Nickel supporté sur l'alumine dans la réaction de reformage du méthane ». (2015).
- [27] OUAFEK NORA. « Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques ». (2007).
- [28] A.S.A. Al-Fatish, A.A. Ibrahim, A.H. Fakeeha, M.A. Soliman, M.R.H. Siddiqui, A.E. Abasaed. *Applied Catalysis A: General*. « Coke formation during CO_2 reforming of CH_4 over alumina-supported nickel catalysts ». (2009).
- [29] Jean-Paul MAZAUD. « Production des gaz de synthèse ». (2012)
- [30] Henache Zahir. *Mémoire de magister*. « Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ». UMM (2011).
- [31] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delannay and B. Delmon, *J. Colloid Interface Sci*, 101.
- [32] N. Salhi. *Thèse de Doctorat*. « Etude de catalyseurs à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 ». USTHB (2006).
- [33] L. DEGHEDI. *Thèse de Doctorat*. « Sélectivité de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site ». Lyon France (2009).
- [44] M.A.Montes Moran, D.Suarez, J.A.Meneudez, E.Fuente, *Carbon*, 2004,42, p1219.

