



HAL
open science

Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique

Abdelmajid Rakib

► **To cite this version:**

Abdelmajid Rakib. Valorisation du méthane en hydrogène par reformage catalytique. Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2012. Français. NNT : 2012DUNK0314 . tel-00828240

HAL Id: tel-00828240

<https://theses.hal.science/tel-00828240v1>

Submitted on 30 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre :

UNIVERSITÉ DU LITTORAL – CÔTE D'OPALE

THÈSE

Présentée à l'ULCO

Ecole doctorale - 104 : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (Section Catalyse)

E.A. 4492 – ULCO

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'ULCO en Chimie

Par

Abdelmajid RAKIB

Sujet :

**Valorisation du méthane en hydrogène par reformage
catalytique**

Soutenue publiquement le 06 Avril 2012 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

| | |
|--------------------|---|
| Président | Pr. J. FRAISSARD |
| Rapporteurs | Pr. P. GELIN Pr. B. TAOUK |
| Examineurs | Pr. A. ABOUKAÏS Mr. T. DHAINAUT Mr. S. RINGOT |
| Directeur de thèse | Pr. E. ABI-AAD |

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) de l'Université du Littoral Côte d'Opale sous la direction du Pr. Edmond Abi-Aad, Professeur à l'Université du littoral Côte d'Opale.

Je voudrais tout d'abord remercier le Pr. Edmond Abi-Aad pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Le soutien et la confiance qu'il m'a témoignés tout au long de ces trois années ont permis la réalisation de ce travail. J'ai profondément apprécié de travailler avec lui pour ses profondes compétences scientifiques, ses qualités humaines et son enthousiasme communicatif. Je le remercie encore de m'avoir accordé le privilège d'être son thésard.

Je tiens à remercier la société EDF- Dunkerque LNG qui a constamment soutenu ce travail en lui accordant un grand intérêt et en le finançant. Je tiens à remercier plus particulièrement Mr. Sylvain Ringot, Directeur Technique du Projet de Terminal Méthanier de Dunkerque, Mr. Thierry Dhainaut, Directeur du Développement Territorial, Mme Sylvie Lebreux de la Direction Gaz d'avoir été proactifs tout au long du travail ; ceci est un grand soutien très réconfortant pour un thésard. Merci aussi qu'ils aient accepté de participer aux délibérations du jury.

Mes remerciements vont également au Dr. Cédric Gennequin pour tout ce qu'il a fait pour moi pendant ces trois années passées à ses côtés. Par son amitié, son écoute précieuse, ses conseils techniques et scientifiques, il m'a aidé à franchir au quotidien les difficultés que j'ai pu rencontrer. Je le remercie encore pour son soutien dans les moments difficiles et je veux lui exprimer à nouveau ma profonde et sincère amitié.

Je remercie également Pr. Jacques Fraissard, Mr. Patrick Gélin et Pr. Béchara Taouk, d'avoir accepté de juger ce travail. Je souhaite également exprimer ma plus sincère gratitude à Pr. Pirouz Shirali, Directeur de l'Unité de Chimie Environnementale et Interaction sur le Vivant (UCEIV) (EA. 4492) et l'ensemble du personnel de UCEIV et plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées dans le cadre de mon travail, Pr. Antoine Aboukaïs, Pr. Stéphane Siffert, Pr. Dominique Courcot, Dr. Frédéric Ledoux, Dr. Renaud Cousin et Mme. Elena Jilinski.

Je voudrais avant de terminer remercier tous mes «collègues» et amis thésards avec qui j'ai partagé, alternativement, coins de paillasse, discussions scientifiques, préparation du café et aussi les agréables moments passés en leur compagnie : Lemya Djefal, Mary Mrad, Adib Kfoury, Mira Skaf, Doris Homsy, Tarek Barakat et Eric Genty.

Je veux remercier particulièrement ma famille qui m'a supporté (dans tous les sens du terme) durant ces trois années. Leurs aides morale et matérielle ont permis l'aboutissement de ce travail, et j'en suis profondément ému et touché. Je pense à Fatima Ezziouani, ma tante, qui m'a hébergé pendant un an lors de mon arrivée à Montpellier et m'a offert tout le réconfort moral et la chaleur humaine dont j'avais besoin dans les moments difficiles. Je veux exprimer toute mon émotion en cet instant, lui dire qu'elle me manque, et combien elle compte et comptera toujours pour moi. Je pense également à mes frères et ma sœur et tous les membres de ma famille.

Pour finir, je veux bien sûr remercier du fond du cœur mes parents, Latifa et Mohammed, qui ont toujours été là pour moi, qui m'ont toujours soutenu moralement et matériellement, m'ont encouragé dans tout ce que j'ai pu faire et m'ont réconforté quand il le fallait. Le grand courage de mes parents et leur ouverture sur le monde ont été et seront toujours pour moi un exemple.

« ...l'excellence ouvre les portes de la réussite. »

Table de Matières

Introduction générale

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|-----------|
| I.1 Aspect énergétique de l'hydrogène..... | 6 |
| I.2 Sources naturelles de l'hydrogène..... | 7 |
| I.2.1 Le gaz naturel..... | 7 |
| I.2.1.1 Caractéristiques..... | 7 |
| I.2.1.2 Valorisation..... | 8 |
| I.2.2 Le biogaz..... | 9 |
| I.2.2.1 Caractéristiques..... | 9 |
| I.2.2.2 Composition..... | 11 |
| I.2.2.3 Valorisation..... | 11 |
| I.2.3 L'eau..... | 12 |
| I.2.3.1 Généralités..... | 12 |
| I.2.3.2 Electrolyse à Haute Température..... | 12 |
| I.3 La production d'hydrogène à partir du méthane..... | 14 |
| I.3.1 Le vaporeformage (Steam Reforming) | 14 |
| I.3.1.1 Données thermodynamiques..... | 15 |
| I.3.1.2 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage..... | 17 |
| I.3.1.2.1 Apport catalytique du nickel..... | 18 |
| I.3.1.2.2 Apport catalytique du ruthénium..... | 20 |
| I.3.1.2.3 L'oxyde de cérium..... | 21 |
| I.3.1.2.4 L'oxyde d'aluminium..... | 22 |
| I.3.1.2.5 Le support mixte $CeO_2-Al_2O_3$ | 23 |
| I.3.1.3 Problème de la formation de carbone..... | 24 |
| I.3.1.3.1 Introduction..... | 24 |
| I.3.1.3.2 Les différentes formes de carbone et du coke..... | 24 |
| I.3.1.3.3 Origine de la formation de carbone..... | 26 |
| I.3.2 Le reformage par le dioxyde de carbone (Dry reforming) | 30 |
| I.4 Conclusion..... | 31 |

CHAPITRE II

OPTIMISATION DES PARAMETRES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

| | |
|---|----|
| II.1 Préparation des supports | 34 |
| II.1.1 La cérine (CeO_2) | 34 |
| II.1.2 L'alumine (Al_2O_3) | 35 |
| II.1.3 Support mixte cérine-alumine ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) | 35 |
| II.2 Caractérisations des supports | 36 |
| II.2.1 Etude thermogravimétrique de l'hydroxyde de cérium..... | 36 |
| II.2.2 Etude thermique du gel d'aluminium..... | 38 |
| II.2.3 Etude thermique du support mixte ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) | 40 |
| II.3 Préparation des catalyseurs à base de ruthénium : (Ru/CeO_2 et $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$) | 41 |
| II.3.1 Imprégnation du ruthénium sur les supports..... | 41 |
| II.3.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs..... | 42 |
| II.3.2.1 Mesure de la surface spécifique..... | 42 |
| II.3.2.2 Analyses par diffraction des rayons X..... | 45 |
| II.3.2.3 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP) | 49 |
| II.3.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs à base de ruthénium..... | 53 |
| II.4 Préparation des catalyseurs à base de nickel : (Ni/CeO_2 et $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$) | 55 |
| II.4.1 Imprégnation du nickel sur les supports..... | 55 |
| II.4.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs..... | 56 |
| II.4.2.1 Mesure de la surface spécifique..... | 56 |
| II.4.2.2 Analyses par diffraction des rayons X..... | 57 |
| II.4.2.3 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP) | 61 |
| II.4.2.4 Analyses par spectroscopie UV- Visible..... | 65 |
| II.4.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs à base de nickel..... | 67 |
| II.5 Préparation des catalyseurs bimétalliques : ($\text{Ru-Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) | 68 |
| II.5.1 Imprégnation du nickel-ruthénium sur les supports..... | 68 |
| II.5.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs..... | 69 |
| II.5.2.1 Analyses par diffraction des rayons X..... | 69 |
| II.5.2.2 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP) | 71 |
| II.5.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs bimétalliques | 72 |

CHAPITRE III

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE CATALYTIQUE DU METHANE

| | |
|--|-----------|
| III.1 Vaporeformage du méthane..... | 74 |
| III.1.1 Introduction..... | 74 |
| III.1.2 Données thermodynamiques..... | 74 |
| III.1.3 Dispositif expérimental et conditions opératoires..... | 76 |
| III.1.3.1 Schéma du banc catalytique..... | 77 |
| III.1.3.1.1 Le système d'introduction et de régulation des réactifs..... | 77 |
| III.1.3.1.2 Le réacteur catalytique..... | 78 |
| III.1.3.1.3 Le système analytique..... | 79 |
| III.1.3.2 Conditions opératoires..... | 80 |
| III.1.3.3 Formules calculatoires..... | 81 |
| III.1.4 Influence de la teneur en phase active sur l'activité catalytique..... | 82 |
| III.1.4.1 Ru(x%)/Al ₂ O ₃ | 82 |
| III.1.4.2 Ni(x%)/CeO ₂ | 84 |
| III.1.4.3 Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 86 |
| III.1.5 Influence de la température de réaction..... | 87 |
| III.1.6 Caractérisations des catalyseurs après tests catalytiques..... | 88 |
| III.1.6.1 Mesure de la surface spécifique (BET) | 89 |
| III.1.6.2 Etude des phases cristallines par DRX..... | 89 |
| III.1.6.3 Analyses par oxydation en température programmée (OTP) | 91 |
| III.1.7 Influence de la nature du support..... | 93 |
| III.1.8 Caractérisations des catalyseurs après tests catalytiques..... | 95 |
| III.1.8.1 Etude des phases cristallines par DRX..... | 95 |
| III.1.9 Sélection de systèmes catalytiques..... | 97 |
| III.1.10 Influence du rapport H ₂ O/CH ₄ | 98 |
| III.1.11 Influence de la température de calcination du catalyseur..... | 106 |
| III.1.12 Influence de la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG) | 109 |
| III.1.13 Influence de la mise en forme du catalyseur | 111 |
| III.1.14 Influence du prétraitement du catalyseur | 112 |
| III.1.15 Tests de vieillissement..... | 114 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| III.1.16 | Caractérisations des catalyseurs après tests de vieillissement..... | 116 |
| III.1.16.1 | Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE) | 116 |
| III.1.16.2 | Etude par la diffraction des rayons X (DRX) | 120 |
| III.1.17 | Comparaison entre les catalyseurs du laboratoire et les catalyseurs industriels..... | 122 |
| III.1.18 | Conclusion..... | 126 |
| III.2 | Etude exploratoire du reformage combiné du méthane par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone..... | 128 |
| III.2.1 | Introduction..... | 128 |
| III.2.2 | Expression des résultats catalytiques..... | 129 |
| III.2.3 | Tests préliminaires en reformage à sec | 129 |
| III.2.3.1 | Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ru..... | 129 |
| III.2.3.2 | Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ni..... | 132 |
| III.2.4 | Reformage catalytique combiné du méthane..... | 134 |
| III.2.4.1 | Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ru..... | 134 |
| III.2.4.2 | Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ni..... | 137 |
| III.2.4.3 | Réactivité catalytique du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ... | 142 |
| III.2.5 | Conclusion | 143 |
| | Références bibliographiques..... | 145 |
| | Conclusion générale et perspectives..... | 157 |

INTRODUCTION GENERALE

La diversification des sources d'énergies (bois charbon, pétrole, gaz...) est une caractéristique fondamentale de l'évolution du système énergétique depuis la révolution industrielle. Les combustibles ont fourni et fourniront encore une contribution essentielle au développement économique et au bien être de l'humanité. Cependant ils sont actuellement perçus comme une source finie dont l'usage a une influence importante sur l'environnement par l'émission de composés polluants contribuant pour certains à l'effet de serre. Dans un contexte actuel de développement durable, le système hydrogène - pile à combustible pourrait devenir dans quelques années un des vecteurs majeurs d'énergie tout en minimisant la formation de composés polluants et de gaz à effet de serre.

L'hydrogène est perçu comme un vecteur énergétique actuellement prometteur tout comme l'électricité mais contrairement aux sources primaires d'énergie, il doit être fabriqué avant d'être utilisé. Si l'hydrogène présente actuellement tant d'attraits, c'est que cette molécule se combine aisément à l'oxygène de l'air pour donner de l'énergie et de l'eau comme seul sous produit [Pregger et coll. (2009)]. Il est de plus très réactif et largement valorisable. Son utilisation n'est pas nouvelle puisque depuis son identification par Cavendish en 1766 et la mise au point de sa préparation par Lavoisier et Meunier en 1784 [Raimbault (1997)], il intervient dans de nombreux processus industriels [Pena et coll. (1996)]. Parmi les plus importantes applications, la synthèse de l'ammoniac est la première consommatrice d'hydrogène au niveau mondial. Il est utilisé également au cours du raffinage du pétrole lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage, lors de la synthèse du méthanol ou encore pour la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fisher-Tropsch [Rostrup-Nielsen (2000)]. L'application la plus exigeante de ce vecteur énergétique reste de l'injecter dans la pile à combustible qui joue le rôle de convertisseur direct de l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique.

Compte tenu de l'importance de ce réactif dans l'industrie chimique, de multiples voies de production d'hydrogène en grande quantité ont été développées, parmi celles-ci, on trouve le procédé de vaporeformage catalytique qui consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures (généralement le méthane) en hydrogène par réaction avec la vapeur d'eau. Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à grande échelle [Zhai et coll. (2011)]. En revanche, certains inconvénients comme le vieillissement du catalyseur utilisé et la formation importante du monoxyde de carbone (gaz poison pour les piles à combustible) rendent cette technologie assez limitée. Dans ces circonstances, les recherches académiques ont été orientées pour améliorer ce procédé par le développement des nouvelles formulations de catalyseurs afin d'avoir une

sélectivité suffisante en produits désirés (H_2), réduire la production du monoxyde de carbone (CO) et défavoriser la formation du coke.

Pour cela, deux familles de catalyseurs sont actuellement développés : les systèmes à base de métaux nobles et les systèmes à base d'oxyde de métaux de transition. Les catalyseurs à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru...) sont très actifs et sélectifs pour le reformage catalytique du méthane, le deuxième type de catalyseurs correspond aux oxydes de métaux de transitions dont les plus actifs sont ceux à base de cobalt et de nickel. Généralement, ils sont moins coûteux que les métaux précieux et montrent une bonne activité catalytique. Néanmoins, les propriétés catalytiques des oxydes dépendent fortement de la méthode de préparation, de la teneur en métal et de la nature du support utilisé. Ainsi, les travaux que nous présenterons ici visent à évaluer les catalyseurs à base de nickel et à base de ruthénium supportés par la cérine et/ou l'alumine dans les réactions de reformage du méthane, ces catalyseurs sont préparés par la méthode d'imprégnation à sec afin d'obtenir des particules de la phase active bien dispersées sur la surface du support.

Le ruthénium est utilisé comme phase active puisque des études préliminaires effectuées au laboratoire ont révélé des potentialités très intéressantes pour le reformage catalytique du méthane. Ce métal est aussi l'un des meilleurs catalyseurs pour l'oxydation du monoxyde de carbone et des suies [Han et coll. (2004)] [Homsy et coll. (2011)], il peut remplacer le platine et le rhodium dans les applications industrielles. C'est dans cette perspective qu'une attention particulière est portée à l'utilisation du ruthénium comme phase active dans la réaction de vaporeformage des hydrocarbures légers.

Pour atteindre nos objectifs, une étude approfondie est menée sur la famille de catalyseurs choisis d'après des données bibliographiques et l'expérience acquise de notre laboratoire dans ce domaine.

Le second chapitre de ce manuscrit présentera les étapes de la préparation en laboratoire des catalyseurs. L'ensemble des catalyseurs préparés seront ensuite caractérisés à tous les stades de leur élaboration (séchés et calcinés), notamment par la diffraction de rayons X (DRX), la mesure des aires spécifiques (méthode BET), des analyses thermiques différentielle et gravimétrique (ATD et ATG) et des analyses spectroscopiques (RPE et UV-Vis).

Le chapitre III détaillera la mise au point du test catalytique et les mesures de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité avec le temps des systèmes catalytiques préparés pour les réactions de reformage du méthane en hydrogène. Les deux réactions de vaporeformage et de reformage au CO_2 du méthane seront étudiées séparément puis couplées. De ces tests catalytiques nous sélectionnons trois catalyseurs particulièrement performants dans toutes les

conditions étudiées. L'étude des systèmes catalytiques après tests sera traitée dans ce chapitre. Elle mettra en évidence l'évolution ou la relative stabilité des catalyseurs dans les différentes conditions de réactions et permettra de comparer l'influence de chacune des réactions sur l'état final des catalyseurs, ainsi que sur la formation du coke s'il existe. A l'issue des caractérisations après tests, des propositions seront faites pour expliquer les résultats obtenus en réactivité. Ce chapitre aboutira à une conclusion sur les performances des catalyseurs étudiés.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Aspect énergétique de l'hydrogène

L'hydrogène a de nombreuses qualités pour devenir un vecteur énergétique majeur. Il est très abondant, non polluant, non toxique et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau, il est le combustible idéal pour les piles à combustible qui représentent à ce jour le moyen le plus efficace du point de vue du rendement énergétique pour convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [Stevens et coll. (2000)] [Hotzaa et coll. (2008)].

L'hydrogène possède un haut pouvoir énergétique gravimétrique. On peut, en effet, obtenir une énergie de 120 MJ par kg d'hydrogène brûlé, 2,2 fois plus que celle du gaz naturel par exemple, et son contenu énergétique en kWh/kg est de 5 fois plus important que celui du charbon. Son pouvoir énergétique volumétrique de $10,8 \text{ MJ.m}^{-3}$ est par contre très faible par rapport à d'autres combustibles comme le méthanol et le gaz naturel qui ont des pouvoirs énergétiques volumétriques de 16 MJ.m^{-3} et $39,77 \text{ MJ.m}^{-3}$ [CEA (2005)].

L'hydrogène est plus inflammable que le gaz naturel ou les hydrocarbures classiques : sa limite d'inflammabilité est de 4% en volume dans l'air alors qu'elle est de 5,3% pour le gaz naturel; sa flamme est quasi-invisible. En situation confinée (c'est-à-dire emprisonné avec de l'air dans un volume fermé), l'énergie nécessaire à son explosion est 3,5 fois plus faible que celle du gaz naturel. Toutefois, en situation non confinée, il est moins dangereux que le gaz naturel, contrairement aux idées reçues. Mais son image auprès du public n'est pas bonne et son acceptabilité n'est pas encore acquise.

Bien qu'étant un des éléments les plus abondants de la planète, l'hydrogène est presque systématiquement lié à d'autres atomes dans la nature, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. Sa production nécessite donc une source d'hydrogène (gaz naturel, biogaz, eau...) et une source d'énergie [His (2003)]. La figure I.1 représente les principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde. 96% de l'hydrogène est produit à partir d'énergie fossile, en particulier à partir du gaz naturel. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau (vaporeformage) constitue le procédé le plus économique à l'heure actuelle. L'hydrogène peut également être produit à partir du charbon ou d'hydrocarbures plus lourds mais les procédés utilisés (oxydation partielle, reformage à sec...) sont plus coûteux en termes d'investissement. La production par électrolyse de l'eau reste néanmoins la plus coûteuse et n'est utilisée que marginalement.

Au niveau des enjeux environnementaux, l'hydrogène peut jouer un rôle prépondérant dans la protection de l'environnement. En particulier, dans le domaine des transports (pas d'émissions de gaz à effet de serre ni de polluants) [Granovskii et coll. (2006)] et aussi dans

l'industrie du pétrole qui peut être utilisé pour enlever le soufre contenu dans les hydrocarbures afin de réduire les émissions d'oxydes de soufre dans l'atmosphère. Ces oxydes peuvent provoquer des problèmes respiratoires chez l'homme. Ils sont non seulement responsables des brouillards de pollution qui se forment au-dessus de certaines agglomérations, mais également des pluies acides qui entraînent la déforestation et l'acidification de l'eau [His (2003)].

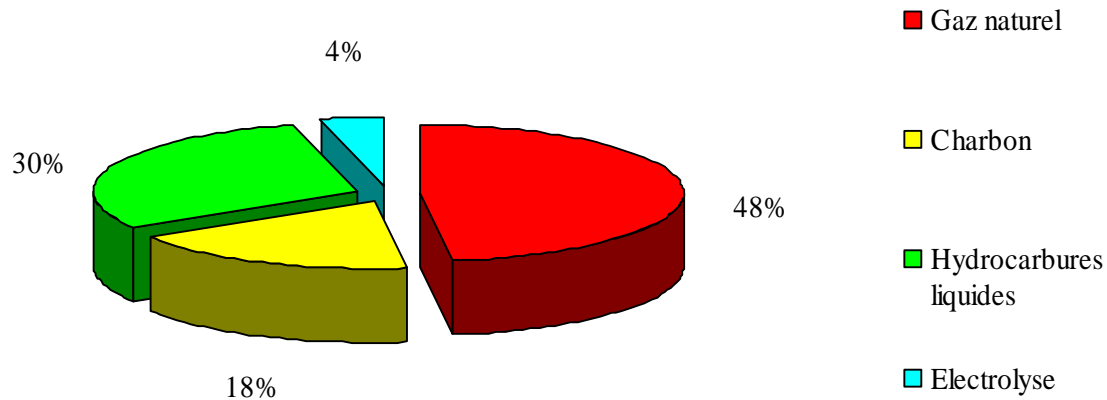


Figure I.1 : Principales origines de la production d'hydrogène [Kothari et coll. (2008)]

I.2 Sources naturelles de l'hydrogène

I.2.1 Le gaz naturel

I.2.1.1 Caractéristiques

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar. D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1 %/an d'ici 2030. De plus, la part du gaz dans la production d'énergie devrait doubler en Europe d'ici 2020, compensant en partie la fermeture d'un certain nombre de centrales nucléaires. Il est intéressant de noter que c'est le secteur de l'électricité qui tire la demande, il est en effet possible de convertir l'énergie thermique provenant de la combustion du gaz naturel en énergie électrique. Le gaz est préféré

à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ.m^{-3}), il se brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

I.2.1.2 Valorisation

Il est important de développer des sources d'énergie permettant à la fois de répondre à la demande et de remplacer les ressources déclinantes. De plus, les avancées significatives dans le domaine de la recherche sont nécessaires pour développer une gamme d'options énergétiques. Les recherches menées pour la valorisation du gaz naturel font parties intégrantes de ces objectifs.

Dans l'avenir, le marché de la conversion chimique du gaz naturel pourrait s'élargir considérablement dans le contexte d'une augmentation du prix de pétrole et dans la perspective de progrès techniques améliorant la rentabilité des procédés.

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone (CO_2) ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation [Aasberg-Petersen et coll. (2011)]. Notons que le procédé de désulfuration est une étape plus facile pour le gaz naturel que pour le pétrole ce qui permet d'obtenir de manière efficace des teneurs résiduelles en soufre très faibles. On trouve également en proportions variables des hydrocarbures légers contenant entre 2 et 4 atomes de carbone. Les gaz naturels qui contiennent des hydrocarbures plus lourds subissent un dégasolinage. Ainsi, parler de «**valorisation du gaz naturel**» revient souvent à parler de «**valorisation du méthane**».

Le méthane est difficilement converti de manière directe. Rappelons d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser ($104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 298K). La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. C'est le cas du brevet de Benson relatif à la formation d'hydrocarbures saturés et insaturés à partir d'une flamme CH_4/Cl_2 [Benson (1980)] ou encore du procédé IFP sur la pyrolyse du méthane à haute température en présence d'hydrogène pour la formation de composés C_2 , de benzène et d'hydrogène ainsi que du procédé Gaz de France pour la formation d'acétylène à partir de méthane dans une flamme H_2/O_2 [Côme (1987), Vedrenne (1990)].

Récemment, les industries s'intéressent de plus en plus à la transformation indirecte du méthane en hydrogène par le procédé catalytique du vaporeformage.

I.2.2 Le biogaz

I.2.2.1 Caractéristiques

Le biogaz est un gaz combustible, mélange de gaz carbonique et de méthane, qui provient de la dégradation des matières organiques mortes, végétales ou animales, dans un milieu en raréfaction d'air dit "fermentation anaérobie". Cette fermentation est le résultat de l'activité microbienne naturelle ou contrôlée [Poulleau et coll. (2002)]. C'est également un gaz riche en méthane, mais qui comporte des éléments difficiles à traiter, notamment les organes halogénés (chlore et fluor) provenant de la décomposition des plastiques et de la présence de déchets toxiques (bidons de lessive, piles...) [Raven et coll. (2007)].

Le biogaz est produit à partir de la fermentation. Il existe donc plusieurs sources possibles d'émission suivant leurs caractéristiques [Herle et coll. (2004)]:

- Les boues des stations d'épuration,
- Le biogaz provenant des matières organiques contenues dans les eaux,
- Les biogaz industriels ou agricoles (des industries agro-alimentaires, du lisier de porc),
- Les biogaz des unités spécifiques de méthanisation liée au compostage,
- Le biogaz de décharge,

Les décharges produisent spontanément du biogaz car les déchets fermentescibles y sont régulièrement déposés. L'émission peut durer plusieurs dizaines d'années, d'abord à un rythme croissant, puis décroissant. Le processus peut être accéléré en humidifiant la matière, auquel cas le potentiel de production peut être récupéré entre 5 et 10 ans. Sans installation particulière autre que le captage des gaz dans les alvéoles, on peut ainsi récupérer 60 m³ de méthane par tonne enfouie.

Cette technique de traitement des déchets présente la caractéristique très particulière de produire de l'énergie au lieu d'en consommer. Le méthane produit est évidemment le même que celui du gaz naturel et il possède donc la même valeur technique et commerciale [Gautam et coll. (2009)] [Katuwal et Bohara (2009)].

La figure I.2 ci-dessous montre la répartition de la production d'énergie à partir du biogaz en Europe [Euroserv-er (2008)].

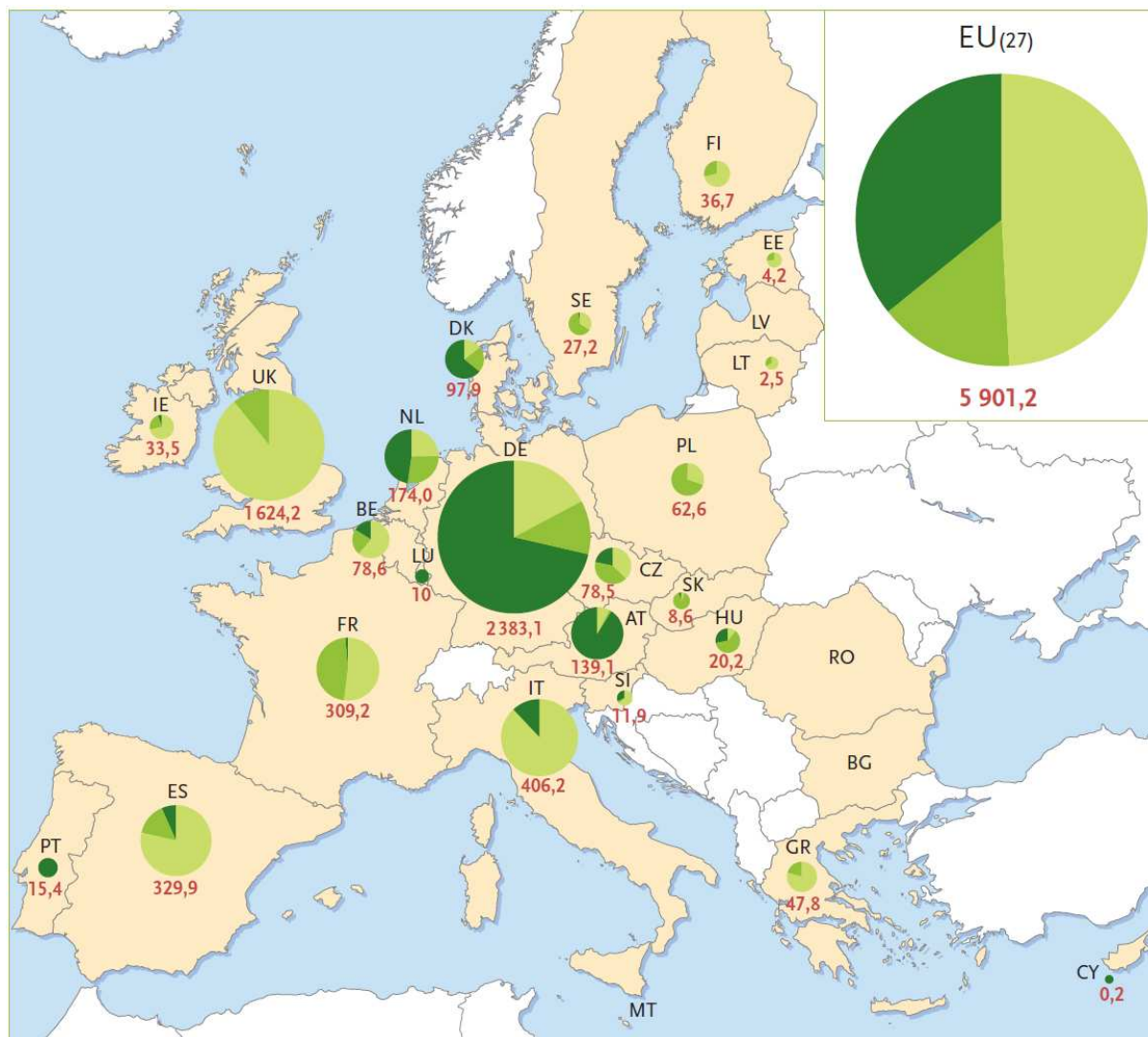





Figure I.2 : Production d'énergie primaire de biogaz de l'Union européenne en 2007
(en ktep)

-  Biogaz de décharges
 -  Biogaz de stations d'épuration
 -  Autres biogaz (unités décentralisées de biogaz agricole, etc.)
- 5901.2 Production totale en ktep

Avec une production totale en 2007 de 5 901,2 ktep, la France se situe en cinquième position avec une contribution d'à peine 5%. De plus les biogaz de décharges et de stations d'épuration constituent la presque totalité de la production du biogaz. Seule une petite quantité de biogaz agricole est produite à ce jour.

Pourtant la production et l'utilisation du biogaz semblent offrir quelques avantages particulièrement intéressants. Elle favorise le développement économique local, préserve des emplois dans les régions rurales et augmente le pouvoir d'achat régional. Elle améliore les standards de vie et contribue au développement économique et social.

I.2.2.2 Composition

La composition d'un biogaz dépend à la fois du procédé de méthanisation et de ses conditions de fonctionnement, et aussi de la nature et de la composition des déchets utilisés. L'ensemble des paramètres étant en pratique très variable et aléatoire, la composition d'un biogaz est très différente d'un site à l'autre mais aussi très variable dans le temps.

Le tableau (I.1) indique la composition moyenne de trois sortes de biogaz issues de trois filières de production différentes : la fermentation spontanée au sein d'une décharge équipée d'une aspiration du biogaz (Biogaz 1), une installation de méthanisation d'ordures ménagères brutes (Biogaz 2), une installation de méthanisation d'effluents industriels (Biogaz 3) [Rasi et coll. (2007)].

| Composition | Biogaz 1 | Biogaz 2 | Biogaz 3 |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| CH₄ | 47-57% | 61-65% | 55-58% |
| CO₂ | 37-41% | 36-38% | 37-38% |
| N₂ | <1-17% | < 2% | < 2% |
| O₂ | <1% | <1% | <1% |
| H₂O | 4% | 5% | 4% |
| H₂S | 36-115 ppm | - | 32-169 ppm |

Tableau I.1 : Composition moyenne de trois sortes de biogaz

I.2.2.3 Valorisation

De façon générale, le biogaz peut être utilisé en substitut du gaz naturel dans toutes les applications où celui-ci est utilisé comme carburant [Wellinger (2005)]. Néanmoins, la voie de valorisation d'un biogaz conditionne le niveau de qualité et de pureté nécessaire, et donc

les traitements de purification à mettre en oeuvre. L'application la plus exigeante reste l'injection dans le réseau de gaz de ville, pour laquelle il faut séparer le méthane de tous les autres composés. Parmi les autres utilisations possibles et envisagées on peut citer :

- La combustion directe dans des fours, torchères et chaudières pour la production de chaleur,
- L'utilisation comme carburant dans des moteurs pour la production d'électricité,
- La production d'hydrogène destinée aux piles à combustible [Xuan et coll. (2009)] [Xu et coll. (2010)],

Même si ces voies de valorisation sont sources d'émissions de CO₂, leur impact environnemental est bien moindre que celui d'une émission de biogaz à l'atmosphère. En effet, le pouvoir de réchauffement global du méthane est bien supérieur à celui du CO₂. Sur une période de vingt ans par exemple, il est 70 fois plus important. La production et la valorisation du biogaz permettent aussi de réduire la dépendance aux énergies exogènes (fossile et nucléaire), en même temps qu'il est un moyen de traiter les déchets organiques.

I.2.3 L'eau

I.2.3.1 Généralités

L'eau est l'une des ressources d'hydrogène les plus abondantes sur terre. En effet, la production d'hydrogène par l'électrolyse de l'eau consiste à décomposer la molécule H₂O en H₂ et O₂ selon la réaction (1):



Cette décomposition nécessite un apport d'énergie électrique élevé, dépendant essentiellement de l'enthalpie et de l'entropie de réaction. Le potentiel théorique de la décomposition est de 1,481 V à 298K. Les valeurs classiques des potentiels de cellules industrielles sont de l'ordre de 1,7 à 2,1 V, ce qui correspond à des rendements d'électrolyse de 70% à 85%. La consommation électrique des électrolyseurs industriels (auxiliaires compris) est généralement de 4 à 6 kWh/Nm³, et il convient d'éliminer en permanence la chaleur dégagée liée aux irréversibilités [Damien (1992)].

I.2.3.2 Electrolyse à Haute Température

L'Electrolyse à Haute Température (EHT) est une technique avancée basée sur l'électrolyse en phase gazeuse, en présence de la vapeur d'eau, à une température comprise entre 1023K et 1223K [Bo et coll. (2010)]. Les réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode

du dispositif d'électrolyse sont similaires au cas de l'électrolyse alcaline. Le fait d'augmenter la température du système présente des avantages thermodynamiques, car une diminution de l'énergie électrique nécessaire pour la réaction d'électrolyse est observée [Rivera-Tinoco et coll. (2008)] (figure I.3). A 298K, la quantité totale d'énergie nécessaire pour décomposer la molécule d'eau est d'environ 285 kJ/mol, dont une faible partie peut éventuellement être apportée sous forme thermique (~17%). Lorsque la réaction est réalisée en phase gazeuse, la quantité d'énergie totale pour la réaction d'électrolyse diminue sensiblement : elle est de l'ordre de 246 kJ/mol, à une température de 473K, dont 10% peuvent être sous forme thermique. Par ailleurs, le rapport de l'énergie électrique (travail) sur l'énergie totale diminue avec la température. Ainsi, par exemple, à une température égale à 773K, la quantité d'énergie électrique nécessaire est de 204 kJ/mol, alors qu'elle est de 186 kJ/mol à 1073K (figure I.3).

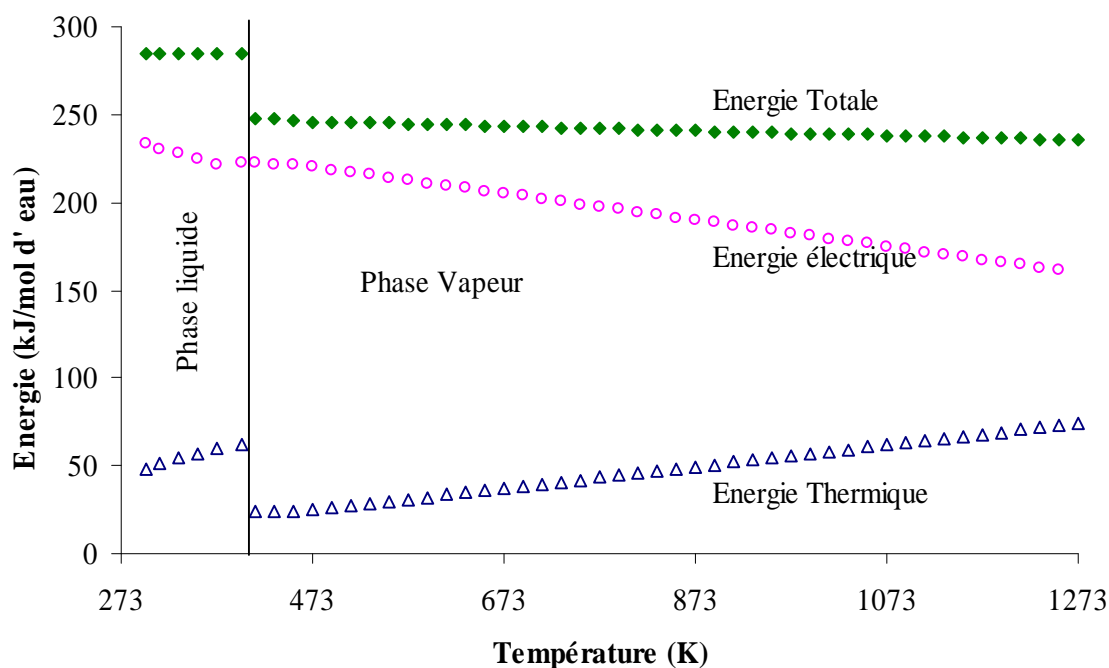


Figure I.3 : Energie à fournir pour une réaction d'électrolyse d'eau
[Rivera-Tinoco et coll. (2008)]

En réalisant la vaporisation par une source d'énergie thermique, l'EHT est favorisée par rapport à l'électrolyse alcaline sur un plan énergétique, en s'abstrayant pour partie du rendement de conversion de la chaleur en électricité, ce qui permet de gagner en rendement énergétique global.

Dans ce cas, la production d'hydrogène sera réalisée grâce à un procédé particulièrement

"propre" mais plus coûteux que le procédé de vaporeformage du méthane qui reste la solution la plus économique à l'heure actuelle.

I.3 La production d'hydrogène à partir du méthane

Le gaz d'hydrogène (H_2), peut être obtenu à partir du méthane par différents procédés. L'oxydation partielle non catalytique et le vaporeformage sont les plus couramment utilisés sur le plan industriel. Par ailleurs, le reformage par le dioxyde de carbone et l'oxydation partielle catalytique sont envisageables et très documentés dans la littérature. Il est à noter que le rapport H_2/CO a une influence considérable sur la suite du procédé et varie d'une manière importante en fonction des procédés mis en œuvre.

I.3.1 Le vaporeformage (Steam Reforming)

Le vaporeformage est le procédé le plus répandu dans la production d'hydrogène [Basile et coll. (2001)]. Le premier brevet faisant référence à la réaction, en présence d'un catalyseur à base de nickel, date de 1912 et la première unité industrielle a été mise en place au début des années 1930 à Baton Rouge en Louisiane (USA).

Au cours du vaporeformage, le méthane réagit avec de la vapeur d'eau (comme principale agent d'oxydation), avec un temps de contact de plusieurs secondes, sur un catalyseur, suivant la réaction (2), pour former l'hydrogène et le monoxyde de carbone. La réaction conduite dans les conditions stoechiométriques à un rapport H_2/CO égale à 3.



Il s'agit d'une technologie largement utilisée en vue de la production de méthanol mais aussi de la génération d'hydrogène. Ce dernier a par la suite des utilisations industrielles diverses et importantes, notamment pour les hydrotraitements dans les raffineries ou pour les unités de production d'ammoniac. Il est à signaler qu'à l'heure actuelle, la demande en hydrogène dans la plupart des pays industrialisés est en pleine croissance essentiellement pour son utilisation dans des procédés liés à la préservation de l'environnement (hydrotraitement). Lorsque le but de la réaction de reformage est la production d'hydrogène, le vaporeformage est suivi d'une deuxième étape dite de Water-Gas-Shift (WGS) afin de transformer le CO en CO_2 avec une production supplémentaire d'hydrogène, selon la réaction (3).



La combinaison des réactions (2) et (3) donne :



L'hydrogène est ensuite purifié par passage à travers d'un absorbeur qui permet l'élimination de tous les constituants autres que l'hydrogène.

La réaction de vaporeformage est une réaction très endothermique. Elle nécessite des conditions de températures assez élevées ($T > 800^\circ\text{C}$) afin de favoriser la formation d' H_2 , par rapport à CO et CO_2 . Des pressions de travail assez fortes (10-40 bar) sont également employées industriellement [Leventa et coll. (2003)] [Chena et coll. (2007)] [Iulianelli et coll. (2010)]. L'utilisation d'un catalyseur approprié pourra en particulier réduire la température de fonctionnement du procédé. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions de vaporeformage.

I.3.1.1 Données thermodynamiques

Comme nos études portent sur le vaporeformage catalytique, il est indispensable avant tout d'étudier la thermodynamique de cette réaction. Un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction [Aupretre et coll. (2001)], son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de celle-ci.

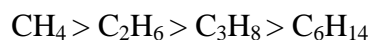
Le Tableau I.2 rassemble les valeurs des enthalpies de réactions ($\Delta H_r(T)$) et des enthalpies libres des réactions ($\Delta G_r(T)$) de vaporeformage de différents hydrocarbures calculées pour différentes températures de réaction.

| HC | $\Delta G_r(T)$ (kJ/mol) | | | | | | $K_p > 1$ | $\Delta H_r(T)$ (kJ/mol) | |
|---------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|-------------------|-----------------------------|------|
| | 373K | 473K | 573K | 673K | 773K | 873K | | 373K | 873K |
| CH_4 | 100 | 81 | 61 | 41 | 20 | -2 | $T > 870\text{K}$ | 169 | 188 |
| C_2H_6 | 131 | 92 | 52 | 10 | -32 | -75 | $T > 695\text{K}$ | 271 | 303 |
| C_3H_8 | 179 | 111 | 50 | -13 | -76 | -141 | $T > 655\text{K}$ | 383 | 426 |
| C_6H_{14} | 292 | 173 | 51 | -74 | -202 | -331 | $T > 618\text{K}$ | 724 | 801 |

Tableau I.2 : Evolution du ΔG et du ΔH de la réaction ($\text{HC}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$) en fonction de la température [Aupretre et coll. (2001)]

Quel que soit l'hydrocarbure considéré, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution de ΔG de réaction (4). L'équilibre thermodynamique est donc de plus en plus déplacé vers les produits.

Ce tableau montre que plus le nombre d'atomes de carbone est élevé, plus l'équilibre de la réaction sera déplacé vers les produits désirés. Il est donc possible de classer l'ensemble de ces hydrocarbures par ordre décroissant en fonction de la température à partir de laquelle K_p est supérieur à 1 :



Comme nous venons de le voir, ces réactions de vaporeformage sont endothermiques et nécessitent des températures élevées afin de reformer les hydrocarbures de faible nombre d'atome de carbone (méthane). En effet, si on regarde l'évolution des $\Delta_r G$ pour les deux réactions de vaporeformage du méthane en fonction de la température (figure I.4), on constate que la réaction de WGS est prédominante pour des températures inférieures à 873K, le vaporeformage du méthane étant favorisé au-delà de cette température.

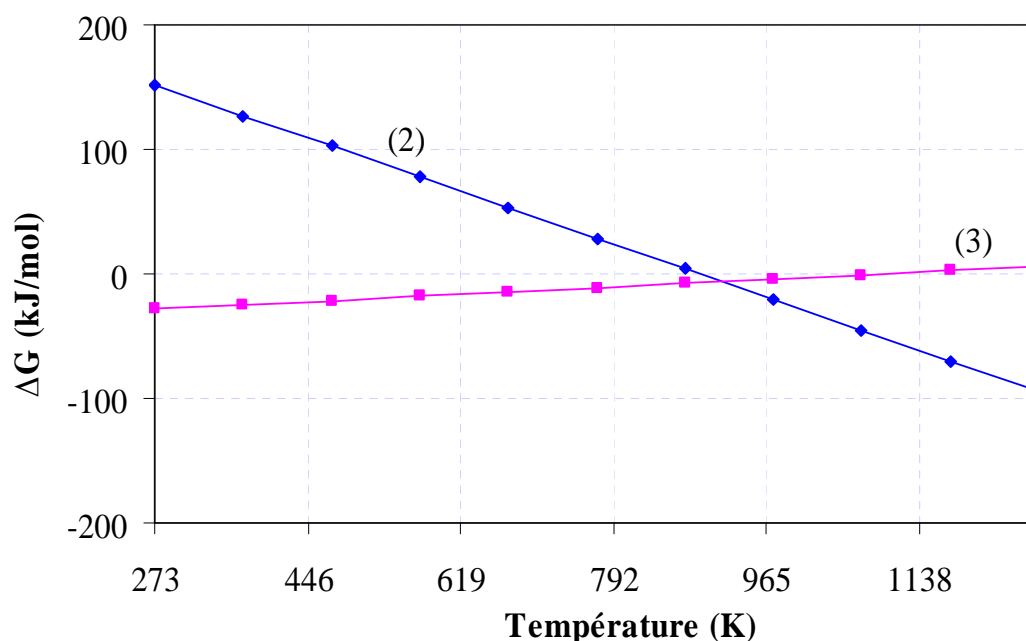
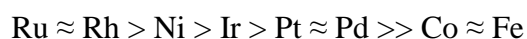


Figure I.4 : Evolution des $\Delta_r G$ des réactions de gaz à l'eau (3) et de vaporeformage de CH_4 (2) en fonction de la température [Provendier (1999)]

I.3.1.2 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celle(s) concernant le reformage du méthane, un choix judicieux de la nature du catalyseur et de son support est primordial. Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction; il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans le vaporeformage du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et ainsi d'éviter le domaine de température favorable à des réactions parasites. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour cette réaction, le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane. De plus, comme on le verra dans ce chapitre, le choix de la combinaison catalyseur – support dans la catalyse joue également un rôle extrêmement important dans la nature des produits carbonés obtenus en fin de réaction.

Bien que la plupart des métaux du groupe VIII_B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) soient actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane, les catalyseurs les plus couramment utilisés font intervenir le nickel, dopé avec d'autres métaux ou oxydes. En effet, malgré le fait que les métaux nobles soient en général plus résistants à la formation de carbone, le nickel, d'un point de vue économique, représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels. Des travaux de Trimm et Onsan (2001) et de Rezaei et coll. (2006) ont permis de classer les métaux couramment utilisés dans la littérature selon leur activité en vaporeformage du méthane. Ils trouvent alors par ordre d'activité décroissante:



La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur, il est important de mentionner que le choix du support est essentiel. La gamme de température employée fait que ce dernier doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents. Ainsi, Trimm. [Trimm (1980)] a reporté les classements suivants de supports oxydes :

(i) par ordre décroissant d'acidité : $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-MgO} > \text{SiO}_2 \gg \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{CaO, MgO}$.

(ii) par ordre de stabilité thermique décroissante : $\text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_2 > \text{CaO, MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$.

Il s'avère que MgO, CaO et CeO₂ se classent parmi les meilleurs supports pour éviter la formation de carbone et MgO, CaO parmi les plus souvent combinés à l'alumine pour former des aluminates.

D'autres supports ont été étudiés par Cai et coll. (2008) il s'agit d'Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃ et ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃. C'est le support ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ qui présente les meilleurs résultats avec une conversion du méthane de 85% à 750°C et une très grande stabilité du catalyseur, contrairement aux autres supports.

Il ressort de ces études que le support doit être basique ou faiblement acide [Kuś et coll. (2003)], et qu'une forte interaction entre particules de métal et support doit exister [Barbero et coll. (2003)].

I.3.1.2.1 Apport catalytique du nickel

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel (ex : catalyseur de nickel supporté par alumine) est disponible sur le marché grâce à leurs activités et leurs applications dans l'industrie pétrochimique (reformage du naphta). Ils sont également efficaces pour la gazéification de la biomasse et indiqués non seulement pour l'élimination des goudrons mais aussi pour la diminution du méthane et la conversion du gaz à l'eau permettant de modifier le rapport H₂/CO. Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène. Il a été l'objet de différentes études catalytiques, en particulier le reformage catalytique du méthane [Zhai et coll. (2011)][Hashemnejad et Parvari (2011)].

Des catalyseurs à base de nickel supportés par Ce-ZrO₂ ont été étudiés par Kusakabe et coll. (2004). Les catalyseurs ont montré une bonne conversion du méthane dans la gamme de température 500-600°C et un rapport H₂/CO élevé dû à l'oxydation de CO par la réaction de gaz à l'eau.

En 2006, Laosiripojana et coll. (2006) ont travaillé sur la production d'hydrogène par le vaporeformage de l'éthane et du propane utilisant le catalyseur Ni/CeO₂-Al₂O₃. Ce catalyseur avec la composition 10/14/86% (en masse) s'est montré efficace pour la production d'hydrogène avec formation de CO à haute température (700-900°C). La présence de cérium améliore l'activité du catalyseur Ni/Al₂O₃ avec la croissance de la dispersion et de la réductibilité des particules du nickel. Le cérium diminue également le degré de déposition du carbone issue des réactions de décompositions des hydrocarbures et la réaction de Boudouard sur la surface du catalyseur.

Provendier et coll. (2001) ont développé une structure perovskite tri-métallique La-Ni-Fe par la méthode dite sol-gel. Le catalyseur a une forte activité en vaporeformage du méthane et conduit à une faible formation de carbone pour un rapport $H_2O/CH_4=1$, par contre la conversion de CH_4 avec le rapport $H_2O/CH_4=3$, le catalyseur est moins actif, moins sélectif en CO, avec formation importante de CO_2 .

La littérature traite, dans de nombreuses études [Bangala et coll. (1998)] [Shan et coll. (2006)] [Ohi et coll. (2006)], de l'utilisation de catalyseurs commerciaux à base de nickel pour le vaporeformage du méthane. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs.

Généralement, la teneur moyenne en nickel dans les catalyseurs est de l'ordre de 25% en masse. La dispersion du nickel et la surface spécifique du catalyseur dépendent de la quantité de nickel déposé sur le support. Notons également que l'agrégation des particules de nickel peut survenir pendant la réaction, ce qui diminue la dispersion et les performances catalytiques pour des conditions opératoires fixées.

L'influence du support sur les performances catalytiques a été étudiée par Choudhary et coll. (1998) en considérant des catalyseurs à base de nickel supporté par ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ou TiO_2 . Les meilleurs résultats ont été obtenus pour ThO_2 . De plus, l'ajout de cobalt diminue la quantité de carbone déposé car ce dernier favorise l'oxydation des espèces CH_x ($x = 0 - 3$) adsorbées à la surface du catalyseur.

Pour éviter le dépôt de carbone, de nombreuses recherches sont menées sur la formulation du support ou sur divers précurseurs tels que les perovskites ou les solutions solides [Yamazaki et coll. (1996)][Leroi et coll. (2004)]. L'idée est de conserver la très bonne activité catalytique observée initialement pendant un temps de fonctionnement important.

Comme il a été observé dans ces tendances générales sur la formulation du catalyseur, en plus de formules monométalliques, les compositions bi ou multi-métalliques ont également été étudiées dans la présente réaction de vaporeformage du méthane [Mukainakano et coll. (2008)].

Parizotto et coll. (2009) ont étudié la performance du catalyseur Pt-Ni/ Al_2O_3 dans la réaction de vaporeformage du méthane. En comparaison avec les systèmes monométalliques, les bi-métalliques ont montré une bonne conversion du méthane et une bonne stabilité catalytique durant 24 heures de test. De plus, la présence de Pt aide à maintenir le Ni sous sa forme active empêchant la formation du coke sur la surface du catalyseur. Cette étude montre l'importance de l'ajout d'un deuxième métal pour améliorer la performance catalytique du système monométallique.

I.3.1.2.2 Apport catalytique du ruthénium

L'oxyde de ruthénium (RuO_2) montre de bonne activité pour de nombreuses réactions catalytiques [Labhsetwar (2005)]. Toutefois, il est volatil à haute température (sous forme RuO_4) sous atmosphère oxydante, ce qui limite une application à hautes températures [Borgarello et coll. (1989)]. RuO_2 est l'un des oxydes des métaux nobles le plus étudié, en raison de la grande variété de ses propriétés physico-chimiques. C'est l'un des meilleurs catalyseurs de certaines réactions de réduction et d'oxydation [Zen et coll. (2001)] [Over et Muhler (2003)]. L'oxyde de ruthénium offre aussi :

- de bonne stabilité chimique,
- une forte résistance à la corrosion chimique,
- une possibilité d'utilisation comme barrière de diffusion,

En plus, le ruthénium a été étudié pour l'oxydation de CO [Over et Muhler (2003)] [Assmann et coll. (2004)]. Assmann et coll. (2004) ont démontré que lors de l'oxydation de CO sur RuO_2 , l'activité catalytique la plus élevée est corrélée à la présence d'une couche de RuO_2 partiellement réduite à la surface du ruthénium. Ryu et coll. (1999) ont étudié l'effet de l'ajout de Ru sur un catalyseur à base de palladium supporté par alumine pour la combustion catalytique du méthane. Sachant que les métaux nobles conventionnels peuvent se désactiver ou s'empoisonner en présence de soufre, ces auteurs ont montré que la présence de ruthénium dans leur catalyseur Ru-Pd/ Al_2O_3 , rend les sites actifs de palladium inaccessibles à l' H_2S tout en préservant l'intégralité de l'activité catalytique du catalyseur à base de palladium. Ces auteurs concluent que le ruthénium peut remplacer le rhodium (excessivement cher) dans les applications industrielles pour la combustion catalytique du gaz naturel.

Des études menées au Laboratoire portant sur l'ajout de ruthénium sur l'oxyde de cérium ou l'alumine ont montré une amélioration de la réactivité catalytique de ces solides vis-à-vis de l'oxydation de carbone [Aouad et coll. (2009)], et ont également présenté une bonne activité dans le reformage à sec du méthane [Safariamin et coll. (2009)]. Il est possible pour améliorer encore les performances catalytiques de ces solides d'utiliser des oxydes mixtes cérium-alumine. En effet, il a été remarqué que l'introduction de l'alumine dans la maille de la cérine permet d'une part d'améliorer ses propriétés oxydo-réductrices et d'autre part d'améliorer la stabilité thermique de l'oxyde [Chistos et coll. (2002)]. De ce fait, une formulation du type ruthénium déposé sur oxyde à forte mobilité en oxygène (la cérine...) semble être un catalyseur prometteur pour la réaction de vaporeformage du méthane. L'emploi de catalyseurs ruthénium supportés sur oxydes simples (CeO_2 et Al_2O_3) ou oxydes

mixtes ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans la réaction de vaporeformage du méthane pourrait à la fois permettre de limiter la formation de carbone qui est un facteur limitant dans cette réaction et également de favoriser la production d'hydrogène en favorisant la réaction du gaz à l'eau.

I.3.1.2.3 L'oxyde de cérium

L'oxyde de cérium ou la cérine (CeO_2) possède plusieurs caractéristiques pouvant être intéressantes pour l'utiliser comme un support en catalyse [Abi-Aad et coll. (1993)] [Kusar et coll. (2006)] [Demoulin et coll. (2007)]. En effet, grâce à son couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, la cérine est capable de capter et de relâcher facilement l'oxygène [Yuan et coll. (2009)]. De plus, dans les conditions de déficit en oxygène, elle est capable de fournir de l'oxygène pour l'oxydation du monoxyde de carbone, ainsi que des particules carbonées. La cérine, une fois réduite (CeO_{2-x} ($0 < x < 0,5$)), sera facilement réoxydée en présence d'un excès d'oxygène et passe à son état oxydé CeO_2 [Schmiege et Belton (1995)]. De nombreuses études [Abi-Aad et coll. (2001)] [Trovarelli et coll. (2001)] [Janvier et coll. (2000)] [Pruvost et coll. (2000)] ont montré la forte activité de ce support dans les réactions d'oxydation de CO et des hydrocarbures. Sa capacité de se modifier d'un état oxydé Ce^{4+} à un état réduit Ce^{3+} , est l'une des propriétés pour laquelle elle est utilisée pour le traitement catalytique des gaz d'échappement de véhicules [Trovarelli et coll. (2000)] [Nolan et coll. (2006)].

Une étude menée par Mosqueda et coll. (2009) sur un catalyseur à base de gadolinium dopé par la cérine, à une température comprise entre 750°C et 900°C et un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ variant entre 0,1 et 1, montre que le catalyseur présente une activité catalytique mesurable dans la réaction de vaporeformage du méthane malgré les conditions déficientes en eau, cela est dû à la propriété redox de la cérine.

Une autre propriété importante de la cérine dans la catalyse hétérogène est la bonne dispersion de la phase active sur ce support [Srinivas et coll. (2003)] [Biswas et Kumzru (2008)]. En fait, la forte interaction entre le cérium et le métal déposé permet d'avoir une bonne dispersion en évitant son frittage lors de la réaction de vaporeformage.

La forte résistance mécanique de CeO_2 permet d'avoir une résistance accrue lors des phases de chargement du réacteur. Elle permet également d'éviter les problèmes de destruction du catalyseur lors des chocs thermiques qui peuvent avoir lieu soit pendant la réaction soit durant la phase de régénération. De plus, la forte résistance thermique de CeO_2 permet de travailler à des températures relativement élevées ($\geq 1000^\circ\text{C}$) sans qu'il y ait

altération du support comme c'est le cas avec l'alumine (transition de phase avec perte de surface spécifique $\gamma \rightarrow \alpha$).

L'utilisation en catalyse de l'oxyde de cérium est ainsi directement liée à la possibilité de le préparer avec une surface spécifique plus élevée. Cette surface joue un rôle important dans la dispersion de la phase active et par conséquent une bonne performance catalytique.

I.3.1.2.4 L'oxyde d'aluminium

L'alumine (Al_2O_3) est souvent employée comme support en catalyse. L'un des principaux domaines d'utilisation de l'alumine en catalyse est la catalyse à trois voies (oxydation du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote) [Courtois et coll. (2000)] [Men et coll. (2004)] [Demoulin et coll. (2007)]. L'alumine n'est pas utilisée en tant que catalyseur car elle n'a pas des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de ces réactions, mais elle a des propriétés particulières qui en font d'elle un support idéal pour de telles applications. Tout d'abord, l'alumine est stable thermiquement ($< 1000^\circ\text{C}$). Cette importante caractéristique empêche l'altération du catalyseur lors d'une élévation brutale de la température. De plus, ce support possède une aire spécifique importante grâce à des procédés de synthèse particulière telle que la voie sol-gel. Cette importante surface spécifique permet une bonne dispersion des composants actifs du catalyseur, même pour des teneurs élevées. Elle présente également une grande surface de contact catalyseur/gaz, ainsi qu'une capacité accrue d'absorption d'eau. Pour ces raisons, l'alumine est un support privilégié dans la réaction du reformage.

Duprez (1997) a montré que l'alumine est un support hydrophile présentant une mobilité d'OH tout à fait intéressante à partir de 400°C . C'est un très bon support de vaporeformage des hydrocarbures à des températures n'excédant pas $400\text{-}500^\circ\text{C}$. Au-delà, les ions métalliques (Rh^{3+} , Ni^{2+}) diffusent dans la matrice de l'alumine. Vers 700°C , la formation d'aluminates, difficilement réductibles est mise en évidence. Ce phénomène conduit à la désactivation irréversible des catalyseurs de vaporeformage à base de rhodium et de nickel. Notons également qu'en présence d'eau, les métaux des groupes VIII, IX et X sont soumis à un frittage important à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$). L'ajout de cérium dans le support permet d'améliorer les performances du catalyseur dans cette réaction par une diminution de l'acidité de surface du support [Laosiripojana et coll. (2005)]. Ces propriétés de surface sont principalement recherchées pour effectuer la réaction de reformage catalytique.

I.3.1.2.5 Le support mixte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont aussi été utilisés comme support en catalyse [Srisiriwat et coll. (2009)] [Abbasia et coll. (2011)]. Il en ressort que ce support permet d'obtenir des catalyseurs plus performants et plus stables dans la réaction de vaporeformage du méthane. Au cours des dernières années, l'oxyde de cérium et les matériaux contenant de CeO_2 ont fait l'objet d'un examen minutieux en tant que catalyseurs et comme promoteurs structurels pour les réactions catalytiques hétérogènes [Wang et coll. (1998)].

Craciun et coll. (2002) ont constaté que l'ajout de cérium au système $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ a un effet bénéfique vis-à-vis de la désactivation du système dans la réaction de vaporeformage. L'activité catalytique la plus élevée du système est corrélée à la présence d'une teneur de 10% (en masse) en CeO_2 .

Un catalyseur $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ élaboré par Dong et coll. (2002) a été utilisé pour l'oxydation du méthane en présence d'eau et d'oxygène. Les tests catalytiques ont été réalisés à 750°C avec un rapport $\text{H}_2\text{O/CH}_4$ égal à 1 et un rapport O_2/CH_4 compris entre 0 et 0,5. L'addition du cérium permet une meilleure dispersion des particules de nickel que sur zirconie seule. Le support $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ modifie l'environnement chimique du métal et active les molécules de H_2O et d' O_2 , facilitant ainsi l'élimination des dépôts carbonés.

Le support mixte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ est très utilisé dans la littérature, mais il présente plusieurs inconvénients, comme la faible surface spécifique et le coût élevé, ce qui est susceptible de le rendre non pratique en termes de stabilité et de coût de revient [Srisiriwat et coll. (2009)]. Al_2O_3 est un oxyde de grande surface spécifique qui est typiquement utilisé comme support dans des réactions de conversion industrielles d'hydrocarbures malgré le fait que ses sites acides peuvent causer la formation du coke par décomposition de ces hydrocarbures. L'ajout d'un oxyde d'une capacité de stockage d'oxygène et d'une propriété basique a été proposé comme un moyen pour résoudre ce problème. En fait, CeO_2 est choisi pour avoir une haute capacité de stockage d'oxygène et de générer l'oxygène mobile dans son réseau, ce qui est indispensable pour améliorer ses propriétés redox [Damyanova et coll. (2008)]. L'application de cet oxyde dans le vaporeformage du méthane est fortement appuyée.

Ces exemples illustrent bien les efforts de recherche visant au développement d'un catalyseur bon marché, efficace et stable. L'ensemble de ces points est récapitulé dans la revue publiée par York et coll. (2003).

Cependant, les problèmes majeurs posés par les catalyseurs supportés, et en particulier à base de nickel, sont les phénomènes de frittage de l'espèce active et de formation de carbone,

qui désactivent rapidement le catalyseur. Le frittage de l'espèce active correspond à la migration et à l'agglomération des particules métalliques en agrégats, phénomène entraînant la formation des particules de grandes tailles avec diminution de la dispersion de l'espèce active et donc une perte d'activité catalytique.

I.3.1.3 Problème de la formation de carbone

I.3.1.3.1 Introduction

La formation de carbone peut entraîner une désactivation du système catalytique, réduisant ainsi les performances du catalyseur (activité et stabilité). Pour prévenir sa formation lors du vaporeformage du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation [Parizotto et coll. (2007)]. Le dépôt de carbone peut boucher aussi les réacteurs et interrompre un processus industriel s'il est de grande quantité [Zhang et coll. (2010)].

Le dépôt de carbone est considéré comme un inconvénient majeur dans les réactions de reformage du méthane en hydrogène. Toutefois, la formation de carbone représente un objet d'étude pour plusieurs recherches menées sur la croissance des filaments de carbone et sur l'obtention de systèmes carbonés de formes particulières (feuilletés, nanotubes, etc.) [Nurunnabi et coll. (2007)] [Bermúdez et coll. (2010)].

I.3.1.3.2 Les différentes formes de carbone et du coke

Les définitions de carbone et coke sont quelque peu arbitraires et reliées par rapport à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la réaction de Boudouard, alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés et le carbone graphite.

Les formes du coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et vieilli.

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur des catalyseurs métalliques (à base de nickel) à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures sont illustrés en figures I.5 et I.6.

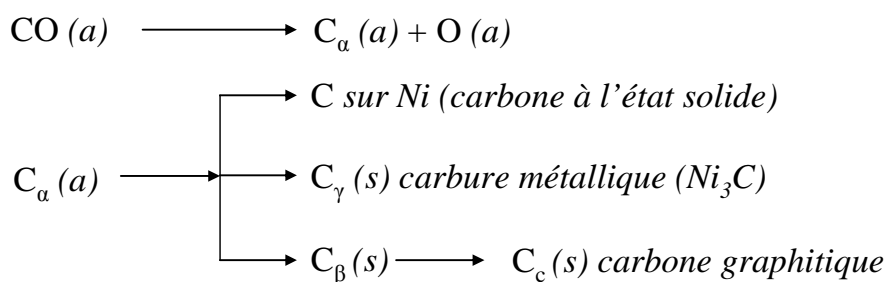


Figure I.5 : Formation, transformation du carbone sur le nickel (a et s font respectivement références aux états adsorbé et solide) [Bartholomew (2001)]

Hydrocarbure

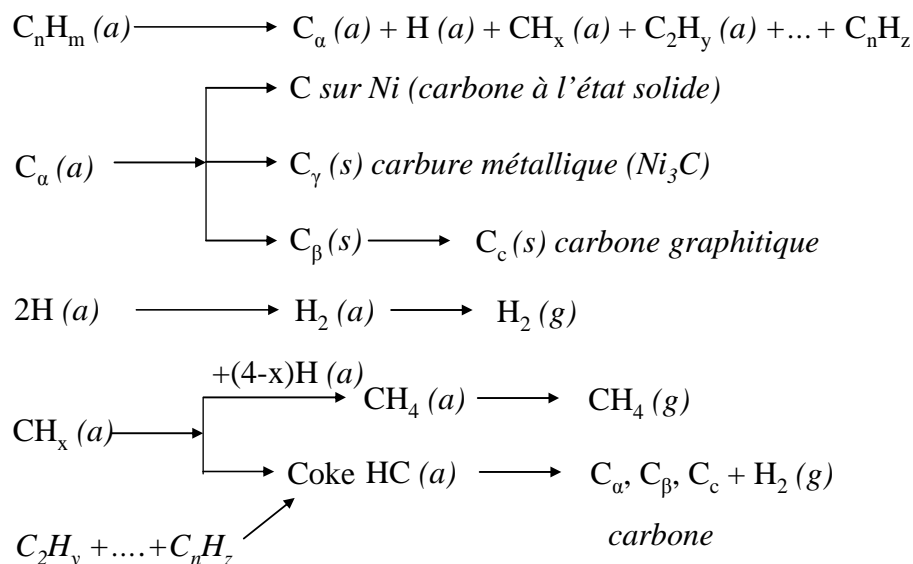


Figure I.6 : Formation et transformation du coke sur le nickel (a, g et s font respectivement références aux états adsorbé, gazeux et solide). Les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées [Bartholomew (2001)]

Différents types de carbone et du coke ayant des morphologies et des réactivités différentes sont formés lors de ces réactions. Par exemple, le monoxyde de carbone (CO) est dissocié sur le nickel métallique pour former C_α (forme adsorbée de carbone atomique), C_α peut alors réagir en C_β (film polymérique de carbone). Les formes amorphes de carbone, les plus réactives formées à basse température (c-à-d. C_α et C_β), sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives telles que les formes graphitiques [Swierczynski et coll. (2008)].

Il faut aussi préciser que les différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou

non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température ($< 300-375^{\circ}\text{C}$) les films polymères condensés ou carbone- β et à haute température ($> 650^{\circ}\text{C}$) les films de carbone graphitique encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage [Swierczynski (2008)]. La désactivation des catalyseurs de vaporeformage à haute température ($500-900^{\circ}\text{C}$) peut être causée par la précipitation de carbone atomique (carbure) dissous dans les couches superficielles de Ni.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375°C et 650°C , des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (figure I.7).

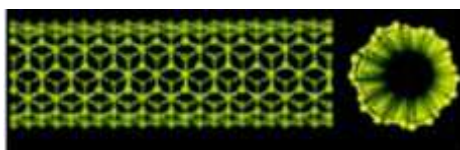


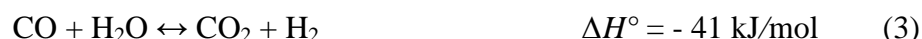
Figure I.7 : Illustration schématique de structure possible d'une monocouche de graphites

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent [Helveg et coll. (2004)]. Ce type de carbone est observé sur plusieurs catalyseurs (ex : Ni/Olivine) [Swierczynski et coll. (2008)].

I.3.1.3.3 Origine de la formation de carbone

La formation de carbone apparaît essentiellement dans les réactions de vaporeformage et de reformage à sec [Li et coll. (2008)]. Alors que la plupart des études n'observent pas ou ne mentionnent pas la formation de carbone lors de l'oxydation partielle du méthane. Claridge et coll. (1993) font part d'une vitesse de formation de carbone élevée avec un catalyseur Ni/ Al_2O_3 et supérieure à celle observée pour Ru, Rh et Pt supportés sur l'alumine. Cependant, la teneur en métal est de 1% pour Ru, Rh et Pt, mais malheureusement non précisée pour Ni provenant d'un catalyseur industriel: la seule composition donnée pour l'un des catalyseurs au nickel est 58% de Ni sur de la silice. Une comparaison significative des différents métaux semble donc difficile à établir. Par contre, il est bien connu qu'en vaporeformage et en reformage à sec du méthane, le nickel favorise la formation de carbone sous différentes formes (feuillets, nanotubes, whiskers, etc.), ce qui explique que de nombreuses études faites sur le dépôt de carbone et la formation des filaments de carbone s'effectuent sur le nickel [Matsumura et Nakamori (2004)] [Zhai et coll. (2010)].

Dans le cas du vaporeformage du méthane, on cherchera à éviter le dépôt de carbone produit par la décomposition du méthane (réaction (5)) et la réaction de boudouard (réaction (6)). La vapeur d'eau joue un rôle favorable par les réactions (7) et (3) qui exprime le potentiel de gazéification par la vapeur d'eau du carbone déposé sur le catalyseur.



Une étude de Zhang et coll. (2007) a évalué la variation des constantes d'équilibre pour les réactions impliquées ((5), (6), (7) et (3)) en fonction de la température. Ces auteurs ont constaté que la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de CH_4 (réaction (5)) augmente considérablement avec l'augmentation de la température de réaction. Ainsi, la conversion élevée du méthane est favorisée à haute température. Les deux autres réactions de dépôt de carbone (réaction de Boudouard et la réaction inverse de gazéification du carbone, sont exothermiques et thermodynamiquement défavorables à des températures élevées (figure I.8).

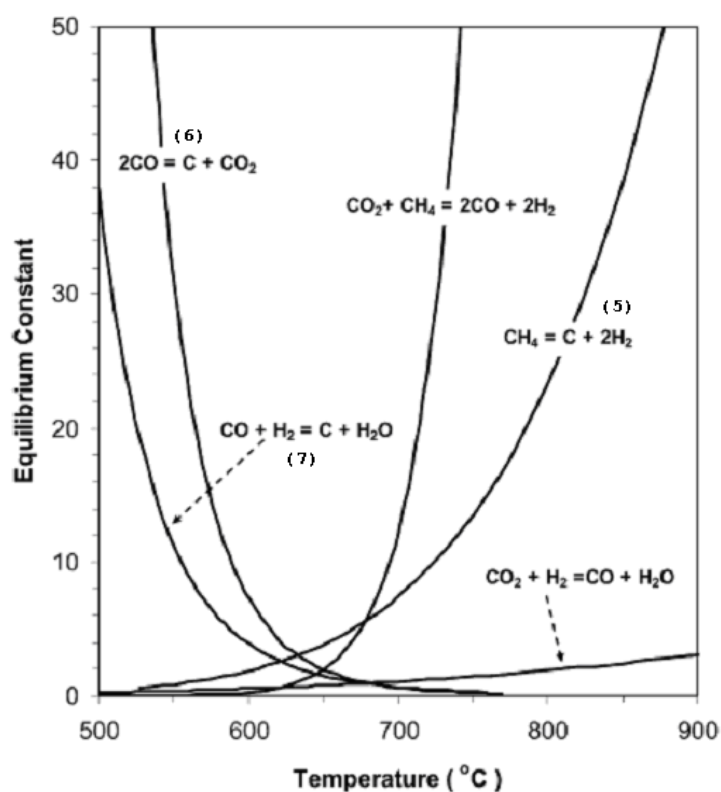


Figure I.8 : Variation des constantes d'équilibre pour les réactions (5, 6, 7 et 3) en fonction de la température [Zhang et coll. (2007)]

De par le nombre de réactions à envisager dans un système alimenté par du gaz naturel, cette étude thermodynamique montre l'étendue et la complexité du problème pour déterminer les gammes de températures et de pressions à optimales, afin d'éviter l'apparition des réactions parasites.

La formation de carbone en reformage du méthane peut dépendre de nombreux facteurs [Swann et coll. (1994)], dont les principaux sont les suivants :

- la nature et l'état du métal (dispersion, taille des particules métalliques, etc.),
- la nature du support,
- l'interaction métal-support,
- les conditions de réaction,

Influence de la nature du métal

L'influence de la nature du métal (phase active du catalyseur) sur la formation de carbone en reformage du méthane a été étudiée par Nurunnabi et coll. (2006-2007). Il a été établi que le Ni et le Pd étaient des métaux qui conduisaient à la formation du coke, alors que les métaux Ir, Pt, Rh et Ru ne présentaient, dans les conditions du test, aucun dépôt notable de carbone. Cependant, Profeti et coll. ont montré que les catalyseurs à base de nickel dopés avec des faibles teneurs en métaux nobles (Ir, Pt, Rh et Ru) permettaient de limiter la formation de carbone en réaction de reformage [Profeti et coll. (2009)]. L'addition d'un métal noble, en faible teneur (0,3%), stabilise les sites actifs de Ni empêchant ainsi la formation du coke sur la surface du catalyseur. A l'influence de la nature du métal sur la formation de carbone s'ajoute l'effet de la taille des particules métalliques. Plus la taille des particules est importante, plus le dépôt de carbone est favorisé.

Influence de la nature du support

Comme nous venons de le voir, les particules de grande taille favorisent le dépôt de carbone sur la surface du catalyseur. Pour cela, l'air spécifique du support doit être importante afin d'assurer une dispersion maximale du métal sur le support. Cependant, elle diminue fortement à haute température car la plupart des supports ont tendance à cristalliser. Une étude de Barroso-Quiroga et Castro-Luna (2010) sur des catalyseurs à base de nickel, supportés par différents supports, a permis de classer ces catalyseurs et leurs supports en fonction de leur stabilité catalytique et leur pouvoir de formation du coke en reformage à sec du méthane, soit dans un ordre croissant de formation du coke on trouve :

$\text{Ni/ZrO}_2 < \text{Ni/CeO}_2 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/La}_2\text{O}_3$

Des travaux de Lu et coll. (2010) sur le nickel permettent de confirmer une partie de ce classement : $\text{Ni/CeO}_2 < \text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Cependant, le classement établi peut varier légèrement en fonction de la nature du métal supporté car les interactions métal-support sont différentes. Il a également été constaté que les supports ayant une forte affinité pour CO_2 , comme La_2O_3 par exemple, prévenaient l'accumulation de carbone par réaction avec les précurseurs du coke [Davydov et coll. (1995)].

Effet d'interaction métal-support

L'interaction entre le métal et le support est l'un des paramètres qui détermine la vitesse d'agglomération des particules métalliques, donc l'évolution de la taille et de la dispersion des particules, ce qui se répercute sur la vitesse de déposition du coke. En effet, plus l'interaction entre le support et le métal est grande, moins les particules seront mobiles et moins elles formeront d'agrégats [Provendier et coll. (1999)]. De plus, la réductibilité du nickel supporté dépendait fortement de la nature du support et diminuait selon la séquence des supports : $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$ [Cai et coll. (2008)].

Dans une étude intéressante sur le catalyseur Ni/Ce-ZrO_2 en reformage catalytique du méthane (vaporeformage et oxydation partielle), Dong et coll. (2002) ont dévoilé, plus qu'une interaction entre le support et le métal, une véritable synergie. D'après ces travaux, la réaction se produit à l'interface métal-support grâce aux rôles complémentaires du nickel et de l'oxyde Ce-ZrO_2 : Ni sert de site de conversion des molécules de méthane, tandis que le support Ce-ZrO_2 active les molécules d'eau et d'oxygène ; ceux-ci diminuent alors la formation de carbone dans la réaction de vaporeformage du méthane.

Influence des conditions de réaction

Dans la réaction de reformage au CO_2 ou de vaporeformage du méthane, le carbone provient essentiellement des réactions de Boudouard à basse température et de décomposition du méthane à haute température. Afin de limiter sa formation, il est possible d'ajouter un léger excès d'oxydant au mélange réactif. Dans le cas du vaporeformage, l'utilisation d'un mélange gazeux présentant un rapport $\text{H}_2\text{O/CH}_4$ supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [Zhai et coll. (2011)]. Le carbone formé réagira alors avec l'eau pour donner CO et H_2 . De même, en reformage à sec, un ajout de CO_2 favorisera la réaction inverse de Boudouard : $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ (6)

La formation de carbone et la nature de ce dernier dépendent également de la pression et de la température de réaction. Celles-ci influent sur la composition des produits à l'équilibre thermodynamique.

I.3.2 Le reformage par le dioxyde de carbone (Dry reforming)

Depuis quelques années, l'intérêt se porte sur le reformage par le dioxyde de carbone. Dans ce procédé, la vapeur d'eau est remplacée par le CO₂ selon la réaction suivante:



Ce procédé n'est pas dénué d'intérêt car d'une part, il permet d'obtenir un rapport H₂/CO proche de 1, utilisable dans des procédés tels que l'hydroformylation et les réactions de carbonylation et d'autre part, il consomme deux gaz (CH₄ et CO₂) contribuant à l'effet de serre. Cette réaction pourrait même être directement employée dans le cas de certains gisements de gaz contenant une proportion non négligeable de CO₂, comme celui de Natuna (Indonésie) composé à près de 71% de CO₂ et également pour le biogaz.

Néanmoins, la réaction est plus endothermique que celle de reformage par la vapeur d'eau et nécessite des températures de réaction plus élevées, entraînant la désactivation du catalyseur par le frittage de la phase active ainsi que par la formation du coke [Guo et coll. (2004)] [Djaidja et coll. (2006)].

De plus, simultanément à la réaction principale (8), la réaction inverse de gaz à l'eau (réaction (3)) a lieu, ce qui se traduit par une conversion de CO₂ toujours plus importante que la conversion en CH₄ mais aussi par un rapport H₂/CO inférieur à 1.



Un grand nombre de résultats concernant la nature du support et de la phase active sont reportés dans la littérature pour cette réaction [Claridge et coll. (1993)][Montoya et coll. (2000)].

Comme dans le cas du vaporeformage, la majeure partie des métaux du groupe VIII_B (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir...) sous leur forme réduite, sont efficaces pour la réaction selon l'ordre décroissant d'activité: Ru > Rh > Ni = Ir > Pt > Pd. Il est à signaler qu'il n'existe pas de support universel pour tous les métaux et la nature du support influence l'activité des

catalyseurs. Ainsi, pour le rhodium; utilisé comme phase active, le classement suivant des supports par activité décroissante a été obtenu $ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2 \gg MgO$ [Tsipouriari et coll. (1994)] alors que pour le nickel: $ZrO_2 > CeO_2 > Al_2O_3 > La_2O_3$ [Barroso-Quiroga et Castro-Luna (2010)].

La désactivation du catalyseur par la formation de carbone à sa surface est le problème majeur de ce procédé et la plupart des études réalisées sur le sujet portent sur le développement d'un catalyseur stable et résistant à la formation du coke. Jones et coll. [Jones et coll. (2008)] ont comparé les catalyseurs à base de Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt. Il s'est avéré que Ru et Rh permettaient d'obtenir de très grandes sélectivités et activités catalytiques et étaient très peu sujets à la formation de carbone; ceci est apparemment dû à l'oxydation du carbone en présence des métaux nobles [Chen et coll. (1999)].

Il est à noter finalement qu'à ce jour, aucune unité industrielle travaillant sur la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone n'a été mise en service et ce malgré un intérêt croissant manifesté dans les recherches au niveau des laboratoires.

I.4 Conclusion

Au travers de cette étude bibliographique, le vaporeformage catalytique des hydrocarbures est celui qui répond le mieux aux exigences d'une application industrielle : moins coûteux en énergie que l'électrolyse, il offre une meilleure dynamique au système catalytique tout en conservant un rendement élevé en hydrogène. Ce procédé reste la solution préférable pour la valorisation du méthane en hydrogène pour les piles à combustible.

L'amélioration de procédé de vaporeformage du méthane passe par la mise au point d'un système catalytique aussi performant que possible présentant à la fois :

- Une activité en vaporeformage élevée,
- Une sélectivité en H_2 dans la réaction de vaporeformage,
- Une activité optimale en réaction de gaz à l'eau qui permettrait de limiter la concentration en CO,

Dans cette partie bibliographique, et compte tenu des études récentes, une formulation métal noble supporté sur oxyde de forte mobilité en oxygène semble être le type de catalyseur tout indiqué. En effet, concernant la phase active, nous avons vu que les métaux nobles et notamment le rhodium et le platine présentent les meilleures activités pour la réaction de vaporeformage.

Il a été démontré également que l'ajout de ruthénium sur l'oxyde de cérium et sur l'alumine améliore la réactivité catalytique de ces solides vis-à-vis de l'oxydation de carbone, et présente une bonne activité dans le reformage. Ainsi, l'utilisation de ce catalyseur dans la réaction de vaporeformage du méthane pourrait permettre de limiter la formation de carbone et réduire la production du monoxyde de carbone.

Les avantages économiques du nickel continuent à favoriser son utilisation. Etant particulièrement sensibles aux problèmes du coke, les catalyseurs à base de nickel nécessitent l'ajout d'autres éléments au niveau du support (CaO, MgO, CeO₂,...) ou de la phase active (formation de bimétalliques Ni-métal noble,...). Cependant, ce catalyseur doit être optimisé et testé dans une large gamme de conditions opératoires, la plupart des études sont réalisées à des températures supérieures à 700°C avec des rapports H₂O/C compris entre 1 et 3. Nous avons donc choisi d'étudier le comportement du catalyseur en fonction de différents paramètres de réaction. Cela nous permettra de les ajuster et par conséquent d'améliorer le procédé de vaporeformage du méthane.

CHAPITRE II

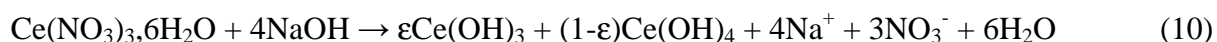
OPTIMISATION DES PARAMETRES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

II.1 Préparation des supports

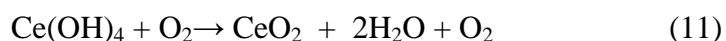
Les oxydes de cérium et d'aluminium sont couramment utilisés au laboratoire comme supports de catalyseurs pour le reformage catalytique [Aouad et coll. (2007)]. Leur stabilité dans les conditions critiques (température élevée) de la réaction a été démontrée. Par ailleurs, il est aussi important que la surface spécifique soit suffisamment importante pour optimiser le dépôt et la dispersion de la phase active [Srisiriwat et coll. (2009)].

II.1.1 La cérine (CeO₂)

L'hydroxyde de cérium Ce(OH)₄ est synthétisé à partir du nitrate de cérium (III) hexahydraté Ce(NO₃)₃ · 6H₂O et de l'hydroxyde de sodium NaOH. Deux solutions sont ainsi préparées, la première, une solution de nitrate de cérium et la seconde, une solution d'hydroxyde de sodium 5 fois plus concentrée de façon à ce que NaOH soit en excès, ce qui a pour conséquence de faire précipiter la totalité des ions cérium selon la réaction (10) :



La solution de nitrate de cérium est ajoutée goutte à goutte dans une solution d'hydroxyde de sodium sous agitation. Il y a alors formation de l'hydroxyde céreux Ce(OH)₃ qui, en présence d'air, forme un complexe mauve dû à des intermédiaires réactionnels : les hydroxydes céroso-cériques. Le précipité obtenu est filtré puis lavé à l'eau distillée chaude (60°C) pour éliminer les ions Na⁺, NO₃⁻ et OH⁻ en excès. Le solide mauve obtenu est séché à l'étuve pendant vingt-quatre heures à 100°C. La coloration mauve laisse alors place à une coloration jaune. Ceci est dû à l'oxydation à l'air de Ce³⁺ en Ce⁴⁺. L'hydroxyde de cérium obtenu se présente donc majoritairement sous la forme de Ce(OH)₄ avec la présence de Ce(OH)₃ à l'état de trace. La cérine est obtenue par calcination de cet hydroxyde de cérium à une température de 500°C (1°C/min) sous un flux d'air sec (33 mL/min) pendant 4 heures selon la réaction (11) :



II.1.2 L'alumine (Al_2O_3)

L'oxyde d'aluminium est préparé par la méthode sol-gel afin d'obtenir un produit pur et présentant une grande surface spécifique. Pour cela, 50mL de butylate secondaire d'aluminium, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, sont dissous dans 100 mL de butan-2-ol à 85°C sous agitation. 50 mL d'un agent complexant, butane-1,3-diol, chauffés à 60°C sont ensuite ajoutés à la solution. L'ajout de 35 mL d'eau et le maintien de la température à 85°C permettent alors l'hydrolyse du mélange. On laisse ensuite refroidir le mélange à température ambiante et on laisse décanter. Le solvant résiduel est ensuite éliminé de la solution à l'aide d'un évaporateur rotatif à 40°C et sous un vide partiel. Le gel obtenu est alors séché et calciné à 600°C ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) sous un flux d'oxygène (33 mL/min) pendant 4 heures, ce qui conduit à l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 présentant une phase γ mal cristallisée.

II.1.3 Support mixte cérine-alumine ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Ce support est préparé par imprégnation à sec d'une solution de nitrate de cérium sur l'alumine préalablement calcinée à 600°C . Le mélange est alors laissé à maturation à température ambiante pendant deux heures puis placé à l'étuve à 100°C pendant vingt quatre heures. Le solide est calciné par la suite à 600°C sous un flux d'air (33 mL/min) pendant 4 heures. Le support préparé contenant des teneurs de 50,3% (en masse) en oxyde de cérium et 49,7% en alumine. Le schéma II.1 représente les différentes étapes de préparation de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

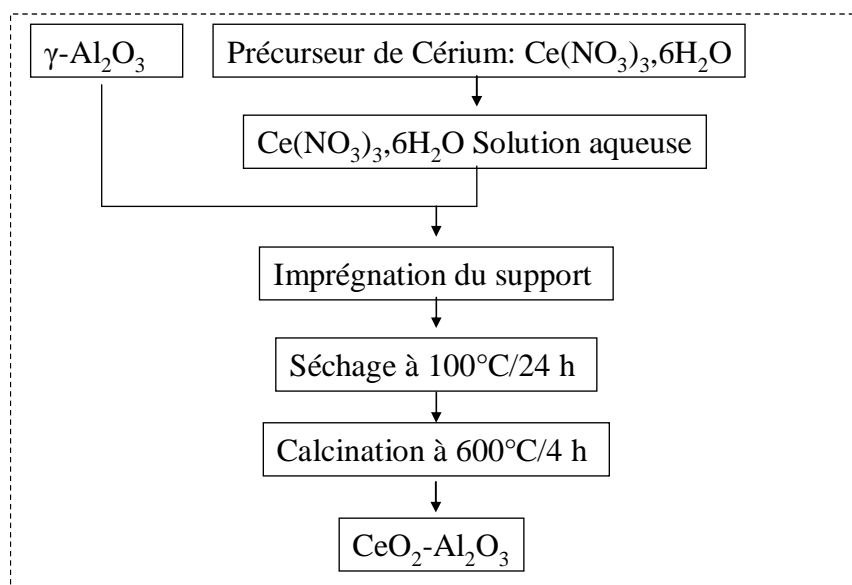


Schéma II.1 : Le protocole expérimental de préparation du support $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

II.2 Caractérisations des supports

II.2.1 Etude thermogravimétrique de l'hydroxyde de cérium

Sous l'effet de la température, un solide est susceptible de subir un changement d'état physicochimique. Ces réactions s'accompagnent le plus souvent d'un dégagement (cas des réactions exothermiques) ou d'une absorption (réactions endothermiques) de chaleur et souvent d'une perte ou d'un gain de masse.

Le module TG/DSC combine deux techniques d'analyses thermiques :

- La première sert à la mesure du gain ou de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps – Analyse Thermogravimétrique, ATG ou TG. L'analyse TG est utilisée pour caractériser le changement de phase résultant d'une décomposition, d'une déshydratation et d'une oxydation.
- La seconde sert à la mesure de la différence de température due aux changements d'enthalpie de l'échantillon chauffé uniformément en fonction de la température et du temps – Calorimétrie Différentielle à Balayage, DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Ces deux mesures s'effectuent simultanément sur un appareil NETZSCH STA 409 de la température ambiante jusqu'à 1000°C (montée en température de 5°C/min) sous un flux d'air de 75 mL/min. Deux creusets en alumine sont placés symétriquement sur le support d'une balance placée dans un four. L'un des creusets contient l'échantillon à analyser (la masse prélevée est fonction de la masse volumique apparente de notre solide et de l'éventuelle exothermicité de la réaction) alors que l'autre creuset est vide (creuset de référence). Un système de thermocouple permet de contrôler et de mesurer la température de l'échantillon. Les différences mesurées entre l'échantillon et la référence permettent de réaliser les analyses thermiques différentielle (différence de température) et gravimétrique (perte ou prise de masse par le solide analysé). Le logiciel "NETZSCH PROTEUS ANALYSIS" permet de traiter les résultats obtenus.

La figure II.1 représente les courbes TG obtenues pour l'hydroxyde de cérium séché à 100°C à l'étuve et pour la cérine calcinée à 500°C pendant 4 heures sous air. Ces courbes sont obtenues en chauffant les échantillons à partir de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 5°C/min, sous un flux d'air de 75 mL/min.

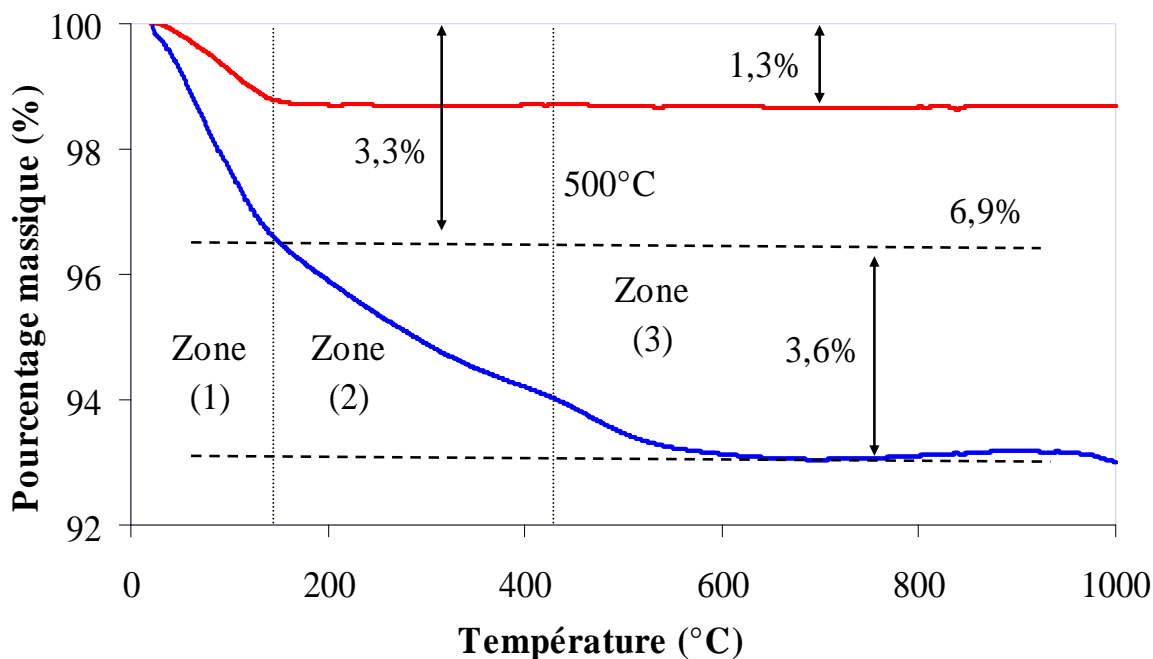


Figure II.1 : Courbes TG de l'hydroxyde de cérium séché (—) et de la cérine calcinée à 500°C (—)

D'après la courbe TG de l'hydroxyde de cérium, une première perte de masse égale à 3,3% a été enregistrée entre la température ambiante et 140°C (zone (1)), correspond au départ de l'eau physisorbée à la surface de la cérine et la déshydratation partielle de l'hydroxyde de cérium [Aboukais et coll. (1992)]. Une seconde perte de masse de 3,6% est observée entre 140°C et 650°C. D'après la littérature [Hackspill et coll. (1968)] [Abi-Aad et coll. (1993)], ce phénomène est dû à la déshydratation partielle (zone (2)) et complète (zone (3)) de l'hydroxyde de cérium (IV) selon la réaction de calcination (11).

Sachant que la perte de masse de l'hydroxyde de cérium n'était pas complètement achevée à 500°C, le choix de cette température pour la calcination de la cérine restait à expliquer. Ainsi, pour la cérine calcinée à 500°C, la courbe TG (figure II.1) devrait présenter une perte de masse aux alentours de 500°C, ce qui n'est pas le cas. Cette observation a une simple explication : durant les 4 heures de stabilisation thermique de la cérine à 500°C la transformation de l'hydroxyde est achevée. D'après cette analyse, nous avons justifié la calcination de la cérine à 500°C, ce qui permet de garder une grande aire spécifique du support avant l'imprégnation tout en étant sûr de sa stabilité thermique.

La perte de masse théorique que nous avons calculé pour la déshydratation de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ est de 17,3%, or la perte de masse expérimentale est de 3,6%. La différence entre ces deux valeurs peut être due à la déshydratation de l'hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_4$, durant le séchage dans

l'étuve, pour donner l'oxyde de cérium [Aouad et coll. (2007)]. Par conséquent, le solide obtenu après séchage est un mélange de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et de CeO_2 avec la présence d'une petite quantité de $\text{Ce}(\text{OH})_3$. En considérant que le produit est principalement constitué de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et de CeO_2 et que la perte de masse due effectivement à la déshydratation est de 3,6%, le pourcentage massique de chaque phase dans le solide avant calcination est de 86,3% de $\text{Ce}(\text{OH})_4$ et 13,7% de CeO_2 .

II.2.2 Etude thermique du gel d'aluminium

La figure II.2 représente les courbes DSC/TG obtenues pour l'échantillon du gel d'aluminium séché à 100°C dans l'étuve.

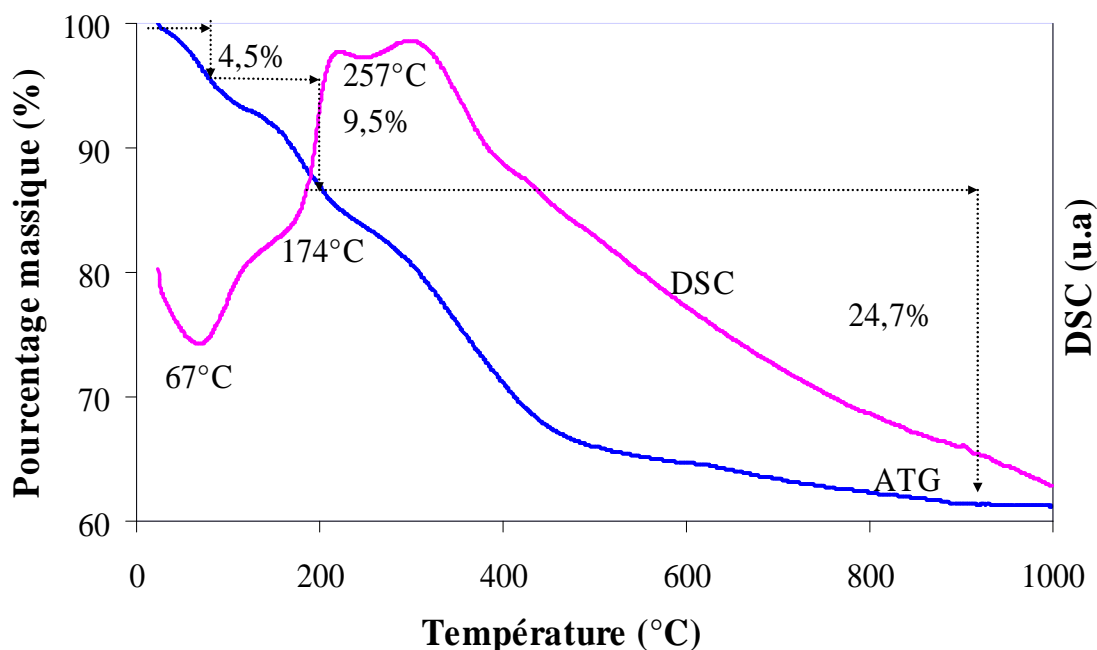
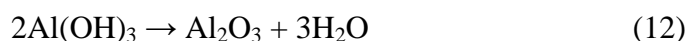


Figure II.2 : Courbe DSC/TG du gel d'aluminium séché à 100°C

Deux réactions de déshydratation doivent être envisagées :

- La déshydratation du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon la réaction :



La perte de masse théorique due à cette réaction est de 34,6%

- La déshydratation de l'oxyhydroxyde d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$ selon la réaction :



La perte de masse théorique due à cette réaction est de 15%.

La courbe DSC du gel d'aluminium présente tout d'abord un pic endothermique situé à 67°C accompagné d'une perte de masse de 4,5%. Un second pic endothermique situé à 174°C accompagné d'une perte de masse de 9,5% est aussi observé. D'après la littérature, ces deux pertes correspondent respectivement au départ de l'eau superficielle de l'hydroxyde d'aluminium et les produits organiques provenant de la synthèse par voie sol-gel [Rossignol et Kappenstein (2001)] [Alipour et coll. (2001)]. Ensuite, deux nouveaux pics endothermiques à 257°C et 400°C apparaissent. A ces deux pics correspondent une importante perte de masse de 24,7%. Ces deux pics sont attribuables à la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium. D'après la littérature, le pic à 257°C correspond à la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ [Frost et coll. (1998)] et celui à 400°C est attribué à la déshydratation de l'oxyhydroxyde d'aluminium $\text{AlO}(\text{OH})$ [Rossignol et Kappenstein (2001)].

En principe, l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3$ ne se forme pas lors de la synthèse par voie sol-gel. Cependant, la perte de masse expérimentale obtenue est de 24,7%, qui est une valeur intermédiaire entre les deux pourcentages théoriques obtenus pour la déshydroxylation de $\text{AlO}(\text{OH})$ (15%) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (34,6%). Il se peut alors que grâce à la présence de l'agent complexant durant la synthèse, l'hydrolyse de l'alcoolate d'aluminium a été suffisamment douce pour parvenir à la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La figure II.3 représente les courbes TG obtenues pour le gel d'aluminium séché à 100°C dans l'étuve et pour l'alumine calcinée sous oxygène à 600°C pendant 4 heures.

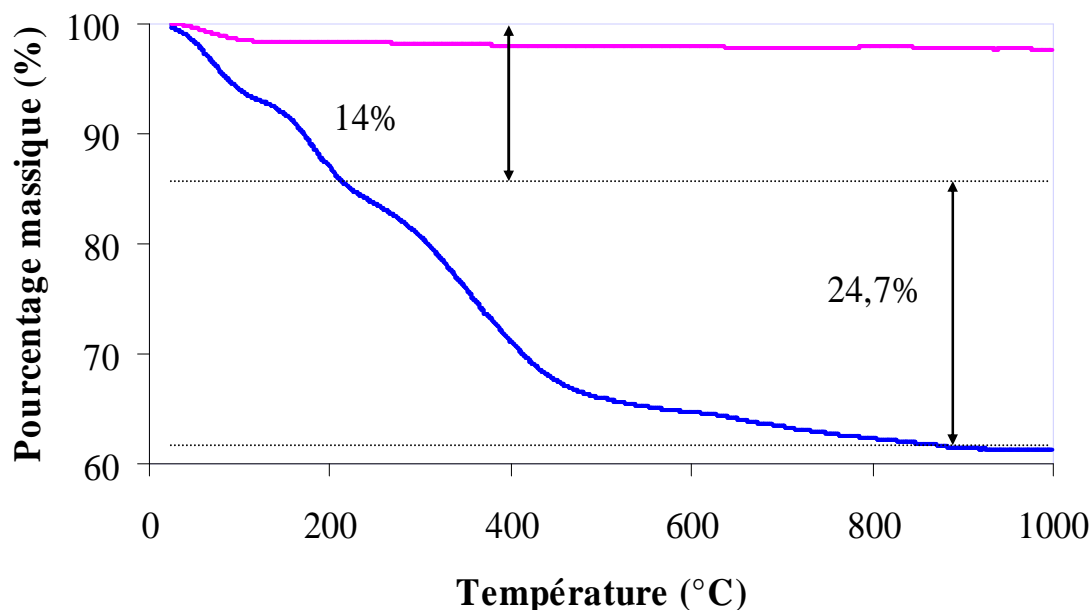


Figure II.3 : Courbes TG du gel d'aluminium séché (—) et d'alumine calcinée à 600°C (—)

Nous remarquons, d'après la figure, que la déshydroxylation du gel d'aluminium n'était pas complètement achevée à 600°C, le choix de cette température pour la calcination de l'alumine restait à expliquer. Ainsi, pour l'alumine calcinée à 600°C, la courbe TG devrait présenter une perte de masse aux alentours de 600°C, ce qui n'est pas le cas. Cette observation explique que durant les 4 heures de stabilisation thermique de l'alumine à 600°C sous oxygène, la transformation de l'hydroxyde est achevée. D'après cette analyse, nous avons justifié la calcination de l'alumine à 600°C, ce qui permet de garder une grande aire spécifique du support avant l'imprégnation tout en étant sûr de sa stabilité thermique.

II.2.3 Etude thermique du support mixte ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La figure II.4 représente les courbes DSC/TG obtenues pour le support cérine-alumine avant calcination en le chauffant depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 5°C/min sous un flux d'air de 75 mL/min.

Sur la courbe DSC, un premier pic endothermique large apparaît vers 77°C accompagné d'une perte de masse de 14%. Il s'agit de la perte d'eau physisorbée sur le solide ainsi que le départ d'une partie de l'eau de cristallisation provenant du précurseur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On observe également un second pic endothermique, plus intense, vers 237°C accompagné d'une perte de masse significative de 21,09%, il s'agit de la décomposition d'une partie des nitrates et au départ de l'eau restant provenant du précurseur. La perte de masse de 10,63% que nous avons observé dans la gamme de température 237-373°C peut être due à la décomposition complète des nitrates. Etant donné que le solide $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calciné contient 50,3% en masse de cérine, CeO_2 , le pourcentage massique de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans ce solide est donc de 72,4%. La perte de masse théorique due au départ de l'eau et à la décomposition des nitrates de cérium dans le précurseur de $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ est par conséquent de $(72,4\% \times 56,6\%) = 40,97\%$ si on considère l'alumine stable thermiquement. La perte de masse expérimentale est de 45,7%, très proche à la valeur théorique. De ce fait, il est suggéré que la totalité de l'eau et des nitrates provenant du précurseur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été décomposé à une température inférieure à 400°C. La calcination à une température de 600°C est justifiée par cette analyse, ce qui permet de garder une grande aire spécifique du support avant l'imprégnation tout en étant sûr de sa stabilité thermique.

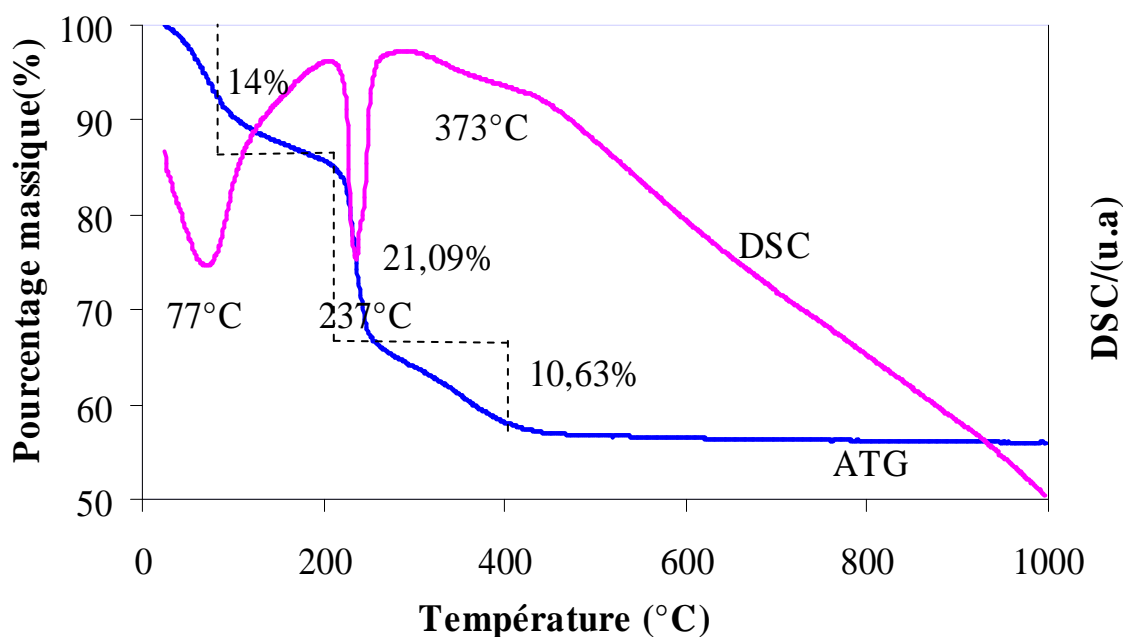


Figure II.4 : Courbe DSC/TG du support mixte $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ séché à 100°C

II.3 Préparation des catalyseurs à base de ruthénium : (Ru/CeO_2 et $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$)

II.3.1 Imprégnation du ruthénium sur les supports

L'objectif de l'imprégnation est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon à ce que la phase active obtenue par décomposition ultérieure soit elle-même bien dispersée, ce qui contribue à une meilleure réactivité du solide vis à vis des réactions d'oxydation.

La synthèse des catalyseurs à base de ruthénium est réalisée par imprégnation à sec ou en excès de volume du ruthénium (sous la forme d'une solution de ruthénium nitrosyl nitrate $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, 1,5% en masse de ruthénium) sur les différents supports préalablement calcinés, puis le mélange est agité activement. La pâte obtenue est alors laissée reposer pendant deux heures à l'air libre : c'est la période de maturation pendant laquelle la pâte est mélangée régulièrement. Le mélange obtenu est placé à l'étuve pendant environ 24 heures, ensuite les catalyseurs sont stabilisés thermiquement par calcination à 600°C ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) sous un flux d'air sec ($33 \text{ mL}/\text{min}$) pendant 4 heures.

Les catalyseurs que nous avons préparés dans ce cas, sont à base de ruthénium (la teneur massique (x%) du ruthénium est variée de 1 à 5%) supportés par la cérine ou l'alumine (Ru(x%)/CeO₂ et Ru(x%)/Al₂O₃).

II.3.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

II.3.2.1 Mesure de la surface spécifique

Les solides présentent des pores de tailles variables, qui augmentent la surface de contact du solide avec l'extérieur (surface active). La valeur de l'aire spécifique étant directement liée au nombre de pores à la surface du solide, ce paramètre est très important en catalyse hétérogène où une grande aire spécifique est généralement recherchée.

Les aires spécifiques ont été mesurées par la méthode BET (Brauner Emmett Teller) à l'aide d'un appareil ANKERSMIT Quanta Sorb Junior. La méthode BET repose sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée. Préalablement à chaque mesure, l'échantillon est dégazé (balayage à l'azote à une température de 90°C pour un échantillon non calciné et de 130°C pour un échantillon calciné). Une mesure se déroule en deux étapes : l'adsorption et la désorption au cours desquelles la variation de la conductivité thermique d'un mélange gazeux constitué de 30% d'azote (gaz adsorbé) et de 70% d'hélium (gaz vecteur) est mesurée. L'adsorption se déroule à la température de l'azote liquide (-196°C). Cette température permet à l'azote gazeux d'être physisorbé sur le solide. Lorsque cette étape est terminée, l'échantillon est remis à température ambiante. Ce rapide réchauffage induit une désorption de l'azote. L'azote désorbé est quantifié par un catharomètre. En faisant l'hypothèse qu'à -196°C, la surface occupée par une molécule d'azote est de $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, il est possible d'évaluer l'aire spécifique à partir de la formule suivante :

$$S_{sp} = \frac{2,8091 \times D \times V_{cal}}{m_{dégazé} \cdot D_{cal}}$$

où,

D : aire du pic de désorption

D_{cal} : aire du pic de calibration

V_{cal} : volume de calibration (V_{cal} = 0,5 mL)

m_{dégazé} : masse du produit dégazé

La figure II.5 représente les valeurs expérimentales des aires spécifiques des catalyseurs à base de ruthénium $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi que celle de l'alumine.

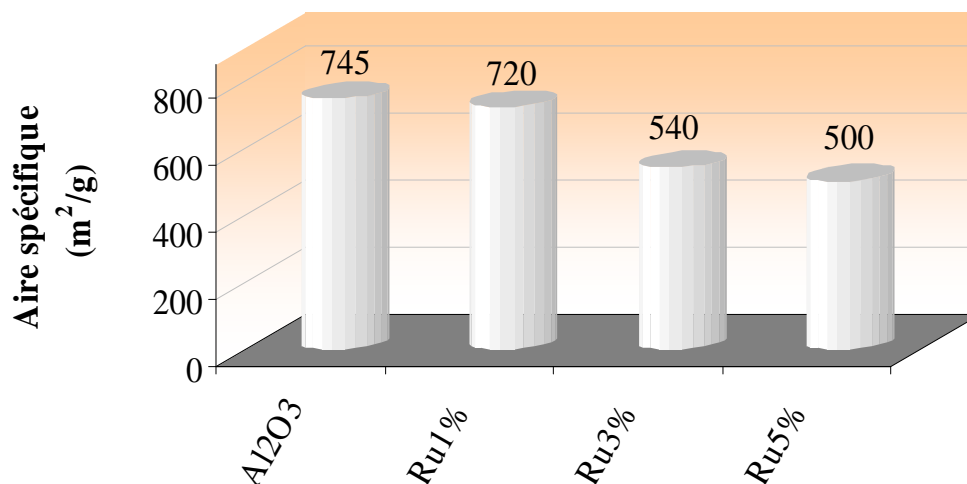


Figure II.5 : Evolution de l'aire spécifique des catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la teneur en ruthénium

D'après la figure, on remarque que l'alumine après calcination sous oxygène présente une aire spécifique assez importante de $745 \text{ m}^2/\text{g}$, quand la solution de $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ est imprégnée sur l'alumine calcinée à 600°C , l'aire spécifique des catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ décroît progressivement avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Ainsi, la surface spécifique du catalyseur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de $720 \text{ m}^2/\text{g}$ alors qu'on augmente la teneur en ruthénium, cette surface spécifique diminue fortement pour atteindre une valeur de $540 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{Ru}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{Ru}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ceci peut s'expliquer par la formation d'agglomérats de l'oxyde de ruthénium (RuO_2), dont l'aire spécifique de RuO_2 ($9 \text{ m}^2/\text{g}$) est largement inférieure à celle de l'alumine. Une étude menée par Panagiotopoulou et coll. [Panagiotopoulou et coll. (2009)] a montré que la dispersion du ruthénium sur la surface d'alumine diminue de 68% à 43% lorsque la teneur en métal augmente de 1 à 5% en masse, respectivement, ce qui explique ainsi la formation des agglomérats lorsque la teneur en ruthénium augmente.

Les caractérisations physico-chimiques par DRX et RTP permettront d'appuyer cette hypothèse de la formation des agglomérats.

En ce qui concerne les catalyseurs supportés par la cérine, la figure II.6 représente les valeurs expérimentales des aires spécifiques de ces catalyseurs ainsi que celle de la cérine.

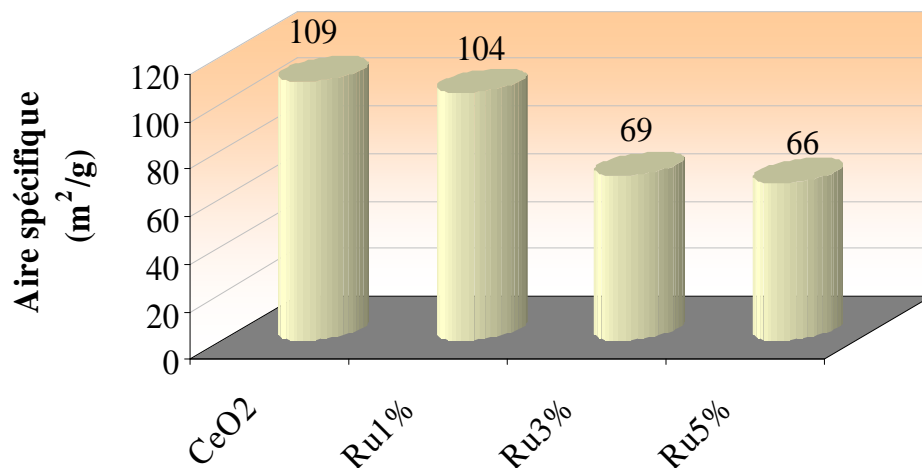


Figure II.6 : Evolution de l'aire spécifique des catalyseurs Ru(x%)/CeO₂ en fonction de la teneur en ruthénium

Nous remarquons d'après la figure II.6 que les valeurs des aires spécifiques dépendent de la quantité du métal déposé sur la surface du support. Ces aires spécifiques diminuent lorsque la teneur en Ru augmente. En effet, la cérine présente une aire spécifique de 109 m²/g, or l'oxyde de ruthénium RuO₂ présente une aire beaucoup plus faible de l'ordre de 9 m²/g. Quand la solution de Ru(NO)(NO₃)₃ est imprégnée sur la cérine calcinée à 500°C, l'aire spécifique des catalyseurs obtenus décroît avec l'augmentation de la teneur en ruthénium car l'oxyde de ruthénium peut former certains agglomérats sur la surface du support.

La diminution de la surface spécifique des catalyseurs supportés par alumine (245 m²/g) est largement supérieure à celle obtenue par les systèmes supportés par cérine (43 m²/g). Cela peut être dû au degré de dispersion de la phase active (ruthénium) sur le support. Okal et coll. (2011) ont montré que les supports cristallins ont une influence significative sur la dispersion du métal. Ainsi, le ruthénium déposé sur CeO₂ possède probablement une dispersion plus grande que sur Al₂O₃ ce qui explique la faible diminution de l'air spécifique de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs supportés par alumine.

II.3.2.2 Analyses par diffraction des rayons X

Un produit présentant la même composition chimique, peut exister sous différentes phases cristallographiques, chaque phase pouvant posséder des caractéristiques et des propriétés catalytiques distinctes.

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les différentes phases cristallines et de suivre les modifications structurales intervenant au cours des traitements thermiques d'un solide. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X (production des rayons X à l'aide d'une source constituée d'un filament de tungstène et d'une anticathode de cuivre) sur l'échantillon disposé sur un support en pyrex légèrement creusé. Lorsque le faisceau atteint l'échantillon (avec un angle θ), il est diffracté d'un angle θ puis détecté par un compteur à scintillation. Par réflexion, le rayon diffracté obéit à la loi de Bragg :

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

où,

d_{hkl} : distance interréticulaire (Å),

2θ : angle formé par les faisceaux incident et diffracté,

λ : longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),

n : ordre de diffraction de Bragg (nombre entier)

Les phases cristallines sont identifiées en comparant les diffractogrammes obtenus (variation de l'intensité en fonction de 2θ) avec les diffractogrammes de composés de référence présents dans la base de données "JCPDS" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établie par le "ICDD" (International Center for Diffraction Data). La sensibilité de cette technique est environ de 1% en masse. Cette limite peut varier selon le composé analysé et la taille des cristallites.

Les analyses DRX ont été réalisées à température ambiante sur un diffractomètre D8 Advance de marque BRUKER. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre (dont la composante $K\alpha$ est soustraite du spectre brut), d'un monochromateur secondaire (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence), d'un goniomètre θ/θ et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles) (figure II.7). Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, un domaine en 2θ allant de 20° à 80° et un temps d'intégration de 10 secondes.

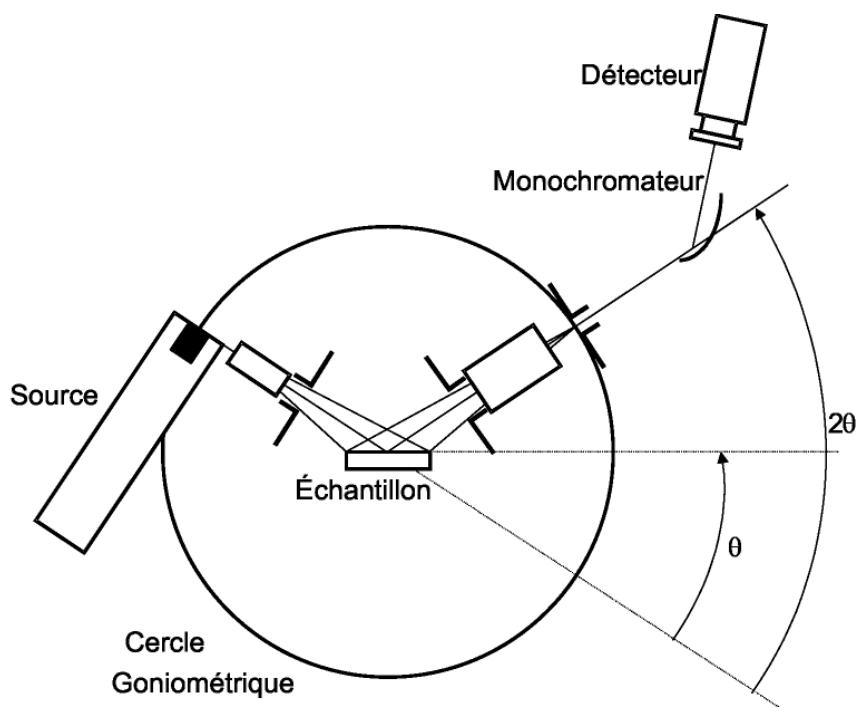


Figure II.7 : Principe de fonctionnement du diffractomètre BRUKER D8 Advance

La figure II.8 représente les diffractogrammes des catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{CeO}_2$ et $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinés à 600°C . Le résultat de la caractérisation par DRX montre que la phase cristallographique fluorine CeO_2 (fichier JCPDS 34-0394) est observée pour tous les catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{CeO}_2$. En effet, divers auteurs [Abi-Aad et coll. (1997)] [Chang et coll. (2007)] ont montré que lors de calcination de l'hydroxyde de cérium, celui-ci se déshydrate en oxyde et cristallise sous la forme CeO_2 . Ce dernier présente en DRX des raies (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420). Dans cette structure, les atomes de cérium occupent un réseau cubique à faces centrées alors que les atomes d'oxygène sont dans des sites tétraédriques.

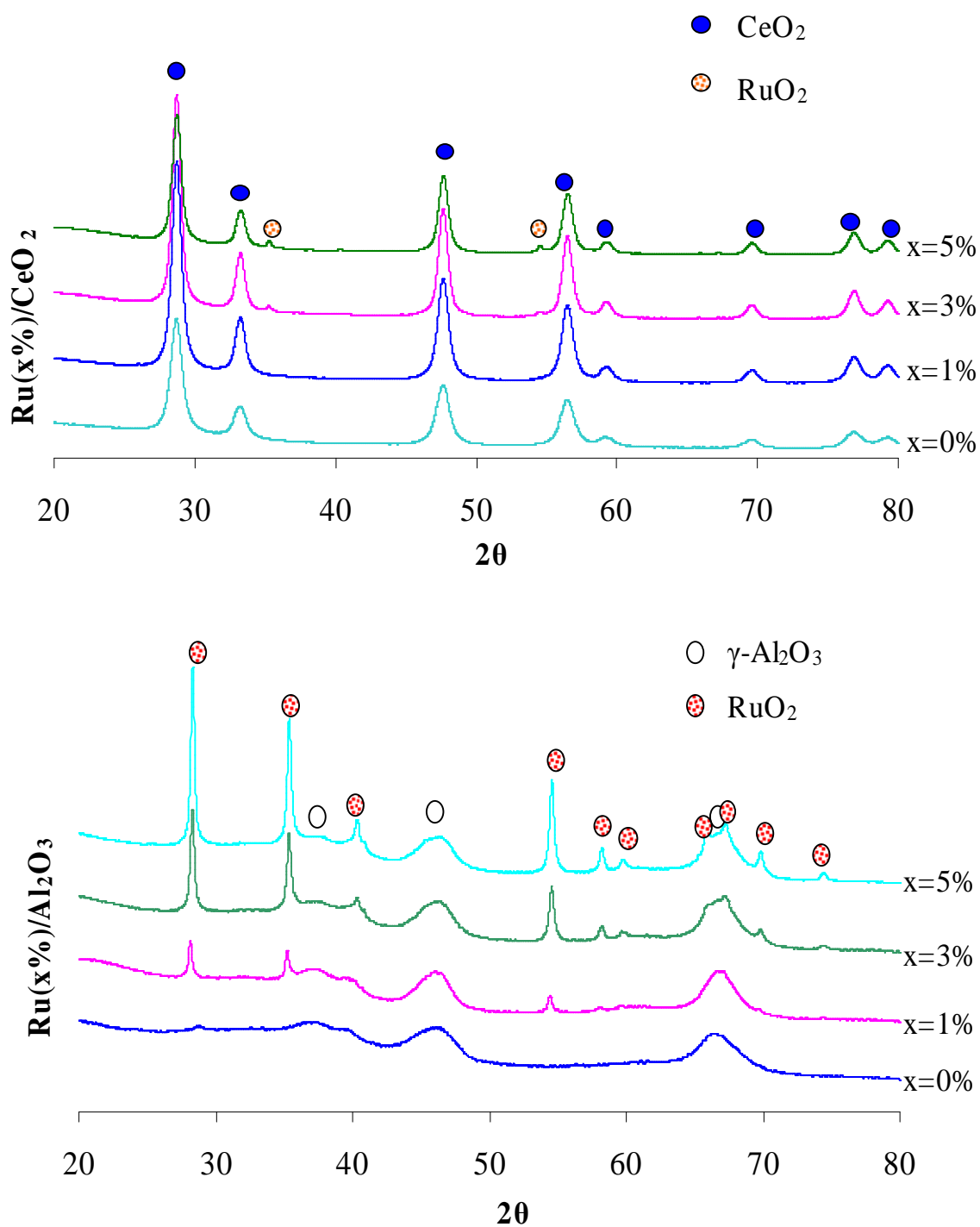


Figure II.8 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ru(x%)/CeO₂ et Ru(x%)/Al₂O₃ calcinés à 600°C

Dans les diffractogrammes du catalyseur à faible teneur en ruthénium supporté par la cérine (Ru(1%)/CeO₂), seule la phase cérine CeO₂ est présente, ce qui indique que la phase active est bien dispersée sur la surface du support. Cependant avec l'augmentation de la teneur en ruthénium, plusieurs raies viennent s'ajouter à celles correspondant à la première phase. Pour ces solides la phase RuO₂ (fichier JCPDS 88-0322) est observée. En effet, d'après la littérature [Hosokawa et coll. (2003)], les catalyseurs Ru/CeO₂ calcinés à 600°C présentent des raies différentes de celles de la cérine CeO₂ pour des valeurs de 2θ égales à 35,5° et 54,9° correspondent à la phase RuO₂. Ces raies de diffraction sont observées sur les diffractogrammes des catalyseurs Ru(3%)/CeO₂ et Ru(5%)/CeO₂.

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, tous les catalyseurs ont montré l'apparition des raies à environ $2\theta = 28,5^\circ, 35,4^\circ, 40,5^\circ, 54,6^\circ$ et 58° , qui correspondent respectivement aux plans cristallins (110), (101), (111), (211) et (220) de RuO₂ (JCPDS 88-0322). D'autre part, la présence des raies de diffraction à $2\theta = 38^\circ, 47^\circ$ et 67° est attribuée à γ -Al₂O₃ (JCPDS 75-0921) mal cristallisée. A partir d'une teneur de 1% en masse de Ru, les raies correspondantes à la phase tétragonale de l'oxyde RuO₂ apparaissent. Plus la teneur en ruthénium augmente, plus ces raies s'intensifient avec l'apparition de deux nouvelles raies correspondants à la même phase à $2\theta = 66,1^\circ$ et $2\theta = 67,37^\circ$ pour Ru(5%)/Al₂O₃.

D'après tous ces résultats, il est bien clair que l'interaction du ruthénium avec la surface de la cérine est différente de celle existant avec la surface de l'alumine. Ainsi, les raies correspondant à la phase RuO₂ apparaissent pour des faibles teneurs en ruthénium sur l'alumine (Ru1%), tandis que, imprégné sur cérine, les raies caractéristiques du même oxyde n'apparaissent qu'à partir de 3% en masse de Ru avec une très faible intensité.

Une étude menée par Aouad et coll. (2007) sur un catalyseur à base du ruthénium supporté par un support mixte (Cérine-Alumine) montre que plus la teneur en cérium est faible dans le support, plus les raies de RuO₂ sont intenses et identiques à celles des diffractogrammes des catalyseurs imprégnés sur alumine pour la même teneur en ruthénium. D'autre part, quand la teneur en cérium augmente, ces raies tendent à s'affaiblir pour aboutir à des diffractogrammes similaires à ceux des Ru(x%)/CeO₂. Cela laisse penser qu'il existe une interaction entre la cérine et le ruthénium qui disperse les espèces oxydes de ce dernier empêchant ainsi leur détection par DRX. Même si l'alumine présente une aire spécifique presque 7 fois plus grande que celle de la cérine, il apparaît que le ruthénium tend à s'agglomérer à la surface de l'alumine, même à partir de faibles teneurs, pour former des oxydes détectables par DRX.

II.3.2.3 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP)

L'analyse RTP est réalisée sur un appareil AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA permettant également de réaliser des mesures d'Oxydation en Température Programmée (OTP), de Désorption en Température Programmée (DTP) et des mesures d'aire spécifique par la méthode BET en régime dynamique.

Le dispositif est composé d'un détecteur à conductivité thermique (qui permet de détecter et de quantifier la quantité d'hydrogène (RTP) ou d'oxygène (OTP)), d'un système de gaz constitué de débitmètres massiques et de plusieurs vannes trois voies et six voies (permettant de contrôler avec précision le débit et la circulation du flux gazeux), d'un four muni d'un thermocouple (pour réguler la montée en température de l'échantillon), d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (pour protéger le détecteur de l'eau formée au cours de la réduction) et d'une station nulle (pour calibrer la consommation d'oxygène ou d'hydrogène).

L'échantillon à analyser est placé dans un tube en quartz en forme de U. L'analyse se déroule en trois étapes distinctes :

1 – le prétraitement

Ce traitement est réalisé dans le but d'éliminer l'eau physisorbée (activation du solide). L'échantillon est placé sous un flux d'argon (30 mL/min) puis chauffé à 150°C avec une montée en température de 5°C/min. Après un palier d'une heure, l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 5°C/min.

2 – la réduction en température programmée

Cette étape correspond à l'analyse proprement dite de la réductibilité de notre solide. Un mélange gazeux constitué de 5% d'hydrogène dilué dans l'argon balaie l'échantillon avec un débit de 30 mL/min. La quantité d'hydrogène consommé est mesurée à l'aide d'un catharomètre. Un catharomètre est constitué de deux thermistances parcourues par un courant électrique continu de tension fixe. Les thermistances sont montées en pont de Wheastone (figure II.9) constituant ainsi deux cellules, l'une de mesure et l'autre de référence. Si le gaz traversant chaque cellule est le même, le pont est alors en équilibre. En revanche, lorsqu'un constituant passe dans la cellule de mesure (porté par le gaz vecteur), le pont est déséquilibré. Ce déséquilibre est amplifié et mesuré par l'enregistreur dont la déviation est proportionnelle à la différence de potentiel apparue. La consommation d'hydrogène est mise en évidence par une diminution de l'intensité du signal.

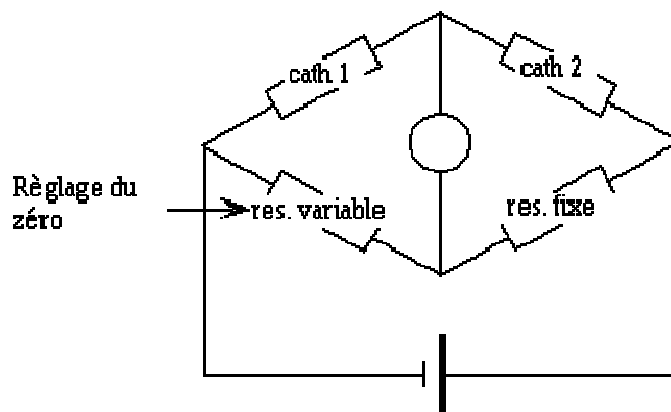


Figure II.9 : Schéma d'un catharomètre

3 – le calibrage

Cette dernière étape permet de calibrer le détecteur à chaque analyse. Pour cela, cinq quantités connues d'hydrogène (pulses de calibration) sont envoyées directement sur le catharomètre. La moyenne des intensités des cinq signaux associés à la quantité d'hydrogène permet de calibrer le détecteur et de pouvoir déterminer la quantité d'hydrogène détecté à un instant t .

Les analyses RTP ont été réalisées pour étudier l'interaction entre les espèces ruthénium et le support dans le catalyseur Ru/Al₂O₃. Les résultats obtenus pour les catalyseurs calcinés contenant respectivement 1%, 3 % et 5% en masse de Ru sont présentés dans la figure II.10.

Les profils RTP obtenus pour ces trois catalyseurs présentent deux pics de réduction à basse température : un pic majeur vers 135°C et un épaulement aux alentours de 155°C. De plus, la largeur et l'intensité des pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Sachant que l'alumine toute seule ne présente aucun pic de réduction dans les conditions choisies, les pics de consommation d'hydrogène observés sont dus uniquement aux espèces oxydes de ruthénium. Ainsi, le premier pic peut être attribué à la consommation d'H₂ par l'oxyde de ruthénium bien dispersé sur la surface du support, alors que le deuxième pic situé à 155°C est due à la réduction de l'oxyde du ruthénium aggloméré sur la surface d'alumine. Les résultats obtenus viennent de confirmer ceux que nous avons trouvés par l'analyse DRX qui montre la détection de la phase tétragonale de l'oxyde RuO₂ même pour le catalyseur à faible teneur en métal (Ru(1%)), cela confirme la présence de quelques agglomérats sur la surface du support à cette teneur. Des résultats similaires pour le ruthénium déposé sur alumine ont été observés dans la littérature [Stuchinskaya et coll. (2005)] [Wang et coll. (2009)].

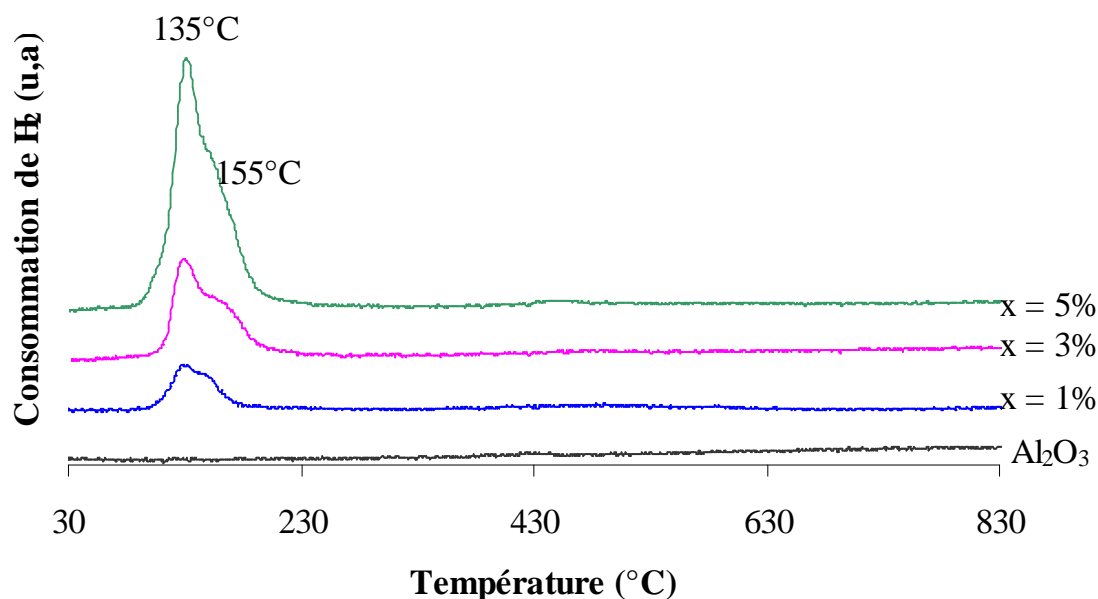


Figure II.10 : Profils RTP de Al_2O_3 et les différents catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figure II.11 montre les profils RTP obtenus pour les catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{CeO}_2$ contenant respectivement 1%, 3% et 5% en masse de Ru ainsi que ceux correspondant à la cérine CeO_2 calciné.

Pour le catalyseur contenant 1% en masse de Ru, un seul pic correspondant à la consommation d' H_2 par l'oxyde de ruthénium est observé à 69°C . Ce dernier correspond à la réduction d'une espèce Ru(IV) présente dans le solide après calcination à 600°C [Aouad et coll. (2007)] [Hosokawa et coll. (2003)]. Pour les solides $\text{Ru}(3\%)/\text{CeO}_2$ et $\text{Ru}(5\%)/\text{CeO}_2$, deux pics de réduction sont observés pour le même oxyde. L'étude quantitative (Tableau II.1) montre que la consommation expérimentale d'hydrogène pour la réduction de l'oxyde de ruthénium est presque égale à la consommation théorique pour tous les catalyseurs indiquant la réduction de la totalité de l'oxyde de ruthénium (% de réduction allant de 87% à 98%). Les pourcentages de réduction inférieurs à 100% sont probablement dus à la présence d'un état réduit du ruthénium RuO_{2-x} après l'étape de prétraitement du catalyseur à 150°C . De même, il est observé que le pic correspondant à la réduction de la cérine de surface est inexistant après imprégnation du ruthénium sur cette dernière. En effet, le pic de réduction de la cérine de surface est très faible et disparaît pour certains catalyseurs. Cela laisse penser que suite à l'imprégnation de la solution de ruthénium sur la cérine, et durant la calcination à 600°C , des

liaisons oxygénées (Ru-O-Ce) sont créées entre le ruthénium et le cérium de surface. Cet oxygène, est très labile, vu qu'il est perdu vers des températures (65°C à 70°C) inférieures à celles rencontrées pour l'oxyde de ruthénium seul (100°C à 145°C) et la cérine toute seule (de 350°C à 600°C). L'inexistence de surconsommation d'hydrogène pour ces pics même si la réduction de la cérine de surface se fait en même temps renforce notre hypothèse. En effet, l'oxygène perdu correspond simultanément à l'espèce oxyde de ruthénium et à la cérine de surface.

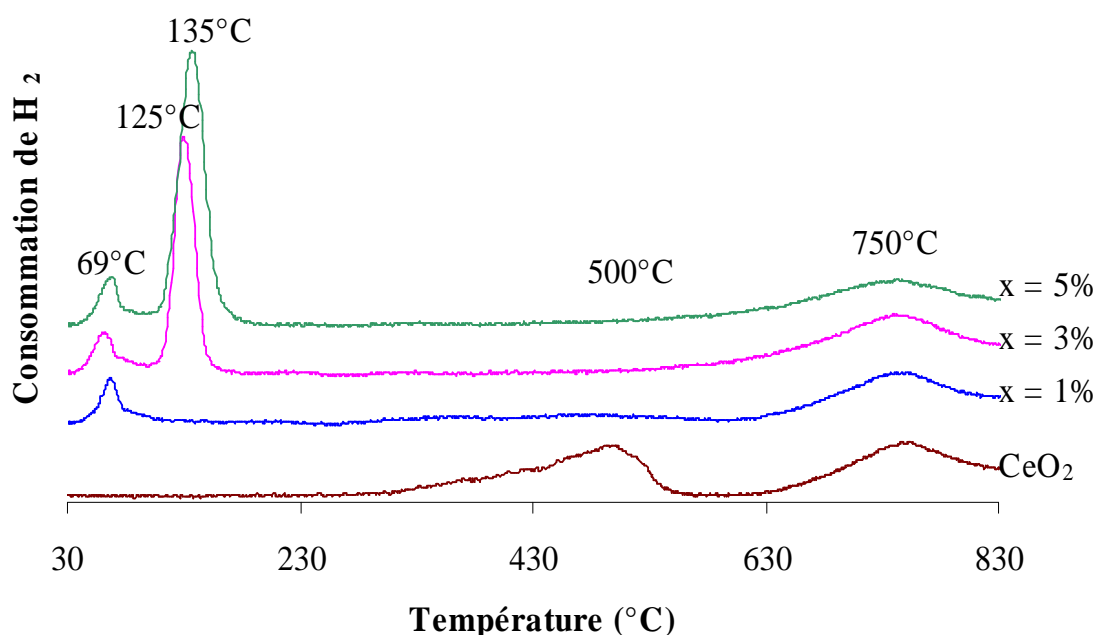


Figure II.11 : Profils RTP de CeO₂ et des différents catalyseurs Ru(x%)/CeO₂

Pour les catalyseurs Ru(3%)/CeO₂ et Ru(5%)/CeO₂, l'apparition d'un second pic à 125°C et à 135°C est due à l'agglomération de l'oxyde de ruthénium qui n'a pas pu interagir avec la cérine faute de disponibilité de sites de surface. Ce deuxième pic augmente suite à l'augmentation de la teneur en ruthénium. Ce résultat est en accord avec les résultats DRX qui ont montré que les raies caractéristiques de RuO₂ n'apparaissent sur la cérine que si la teneur en ruthénium est supérieure ou égale à 3%.

Nous remarquons également que le pourcentage de réduction de CeO₂ en Ce₂O₃ s'accroît avec l'augmentation de la teneur en Ru, allant de 37,4% pour Ru(1%)/CeO₂ à 45,4% pour Ru(5%)/CeO₂. Cette augmentation de la réductibilité de la cérine s'explique par la meilleure accessibilité de la cérine et donc sa réduction par effet «spillover». En effet, le spillover joue un rôle important dans la catalyse hétérogène [Rei et coll. (2011)]. Il se rapporte

à la diffusion de l'hydrogène de surface provenant des sites catalytiques où ils sont produits par la dissociation des molécules d'hydrogène au support oxyde, qui n'a aucune activité pour l'adsorption dissociative d'hydrogène [Chen et coll. (2007)].

| | RuO₂ | Ru1%/CeO₂ | Ru3%/CeO₂ | Ru5%/CeO₂ |
|---|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Masse (g) | 0,0014 | 0,0246 | 0,0335 | 0,0244 |
| Consommation théorique de H₂ pour RuO₂/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 15,03 /- | 0,15 /2,88 | 0,45 /2,82 | 0,75 /2,76 |
| Consommation expérimentale de H₂ pour RuO₂/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 12,52 /- | 0,131 /1,079 | 0,417 /1,161 | 0,737 /1,254 |
| Pourcentage de réduction de RuO₂ en Ru⁰ (%) | 83,3 | 87,3 | 92,3 | 98,2 |
| Pourcentage de réduction de CeO₂ en Ce₂O₃ (%) | - | 37,4 | 41,1 | 45,4 |
| Températures de réduction (°C) | - | 69 750 | 69 125 750 | 69 135 750 |

Tableau II.1 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H₂ pour les différents catalyseurs Ru(x%)/CeO₂

II.3.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs à base de ruthénium

Dans cette partie de préparation et caractérisation des catalyseurs à base de ruthénium, la méthode d'imprégnation à sec que nous avons choisie pour préparer ce type de catalyseurs a montré une bonne dispersion de l'agent précurseur sur les supports, lorsque la teneur en métal est inférieure ou égale à 1%, ce qui a conduit à la bonne dispersion de la phase active elle-même. D'autre part, l'étude des échantillons par BET a permis de conclure que la teneur en ruthénium a un effet sur l'aire spécifique du catalyseur calciné. Ainsi, quand la teneur en Ru augmente, les aires spécifiques obtenues pour les catalyseurs diminuent. En outre, il est remarqué que les espèces oxydes de ruthénium présentent un comportement différent selon la nature du support utilisé (CeO₂ ou Al₂O₃). Ainsi, imprégné sur l'alumine, le ruthénium s'agglomère directement sans interagir avec le support, tandis que sur la cériine la phase RuO₂

semble moins agglomérée, laissant place probablement à une interaction ruthénium cérium, permettant la dispersion des espèces oxydes en surface.

Les analyses effectuées par RTP et DRX ont démontré qu'une interaction est établie entre les oxydes de ruthénium et la cérine suite à la calcination. Ainsi, deux espèces RuO_2 sont présentes dans les catalyseurs à base de cérine après calcination à 600°C . Une première phase, bien dispersée à la surface et en interaction avec la cérine est observée à partir de faible teneur en Ru(1%). Cette dernière se réduit plus facilement sous hydrogène que l'oxyde de ruthénium seul et la cérine, laissant penser à la présence d'une interaction rendant une partie de l'oxygène du catalyseur $\text{Ru}(x\%)/\text{CeO}_2$ très labile. Quand la teneur en Ru dépasse les 1%, la calcination conduit à la formation d'agglomérats de RuO_2 qui sont difficiles à réduire et donc probablement moins actives que la phase dispersée. De plus, les deux espèces de l'oxyde de ruthénium Ru(IV) coexistent, mais la formation d'agglomérats semble agir sur l'espèce bien dispersée, conduisant à la diminution des sites actifs du catalyseur.

Pour les catalyseurs supportés sur alumine, l'interaction entre le ruthénium et l'aluminium est beaucoup plus faible et presque inexistante, mais la formation d'agglomérats semble importante par rapport à ceux observés sur le support cérine malgré la surface élevée d'alumine. Cela confirme l'importance de la nature du support utilisé et les interactions entre ce dernier avec la phase active, qui sont probablement intéressantes pour l'utilisation des catalyseurs à base du ruthénium dans la réaction de reformage du méthane.

II.4 Préparation des catalyseurs à base de nickel : (Ni/CeO₂ et Ni/Al₂O₃)

Comme nous avons rapporté dans le chapitre 1, les métaux nobles tels que Pt, Rh et Ru ont d'excellentes performances catalytiques dans la réaction de vaporeformage du méthane. Ils présentent une grande activité et une bonne stabilité catalytique, ainsi qu'une plus grande résistance au dépôt du coke par rapport aux catalyseurs à base des métaux de transition. Néanmoins, l'utilisation de métaux nobles à grande échelle n'est pas courante en raison de leurs coûts élevés. Par conséquent, les catalyseurs à base de nickel restent les plus utilisés au niveau industriel grâce à leurs avantages économiques et leur activité dans la réaction de vaporeformage. Dans ces circonstances, des recherches académiques ont été largement réalisées pour améliorer les performances de ces catalyseurs, par exemple, par addition des promoteurs tels que MgO, CaO, CeO₂ ou par changement de support.

Pour notre étude, nous avons choisi des catalyseurs à base de nickel supportés sur la cérine et/ou l'alumine. Cette partie décrit le protocole expérimental de préparation de ces systèmes, ainsi leurs caractérisations physico-chimiques.

II.4.1 Imprégnation du nickel sur les supports

Plusieurs méthodes ont été rapportées dans la littérature pour préparer ce type de catalyseurs (la coprécipitation, la complexation-combustion, la déposition...) [Shan et coll. (2006)]. Les propriétés structurales et les comportements catalytiques du catalyseur dépendent fortement de ces méthodes de préparation [Shan et coll. (2006)].

La méthode que nous avons utilisée pour la préparation des catalyseurs à base de nickel (Ni/CeO₂ et Ni/Al₂O₃) est l'imprégnation à sec. Cette méthode consiste à mélanger le support (CeO₂ ou Al₂O₃) préalablement calciné avec le précurseur (Ni(NO₃)₃, 6H₂O) dilué dans un volume d'eau déminéralisée (volume poreux) puis séché et calciné à 600°C (Schéma II.2). C'est en effet une méthode très utilisée et largement décrite dans la bibliographie [Changwei et coll. (1996)] [Tianli et Maria (2001)], permettant d'obtenir des particules de nickel bien dispersées sur la surface du support.

Les catalyseurs que nous avons préparés pour la réaction de reformage du méthane, sont Ni(x%)/CeO₂ et Ni(x%)/Al₂O₃ contenant respectivement 1, 5, 15 et 25% en masse de nickel.

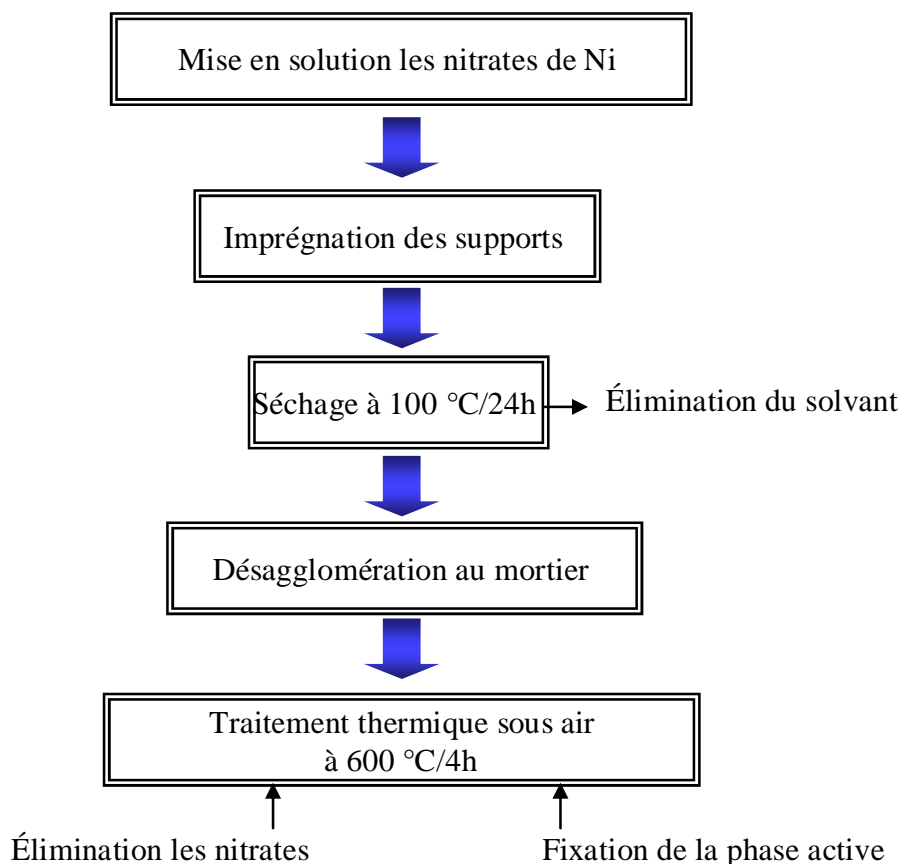


Schéma II.2 : Le protocole expérimental de préparation des catalyseurs à base de nickel

II.4.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

II.4.2.1 Mesure de la surface spécifique

Le Tableau II.2 représente les valeurs expérimentales des aires spécifiques des catalyseurs à base de nickel supportés par la cérine et par l'alumine ($\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$ et $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$).

En étudiant l'effet de la teneur en nickel sur les aires spécifiques de l'alumine et de la cérine, on observe d'après le Tableau II.2, que les valeurs des aires spécifiques de tous les catalyseurs diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel. De plus, les valeurs obtenues par les catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont supérieures à celles obtenues par les catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$. En effet, l'aire spécifique d'un solide est beaucoup plus importante quand le support est amorphe que lorsqu'il est cristallisé [Younes et Ghorbel (2003)]. Il apparaît alors, que la diminution est plus importante quand le support est à base d'alumine, la surface spécifique dans ce cas diminue de 57% quand la teneur en nickel varie de 1 à 25% en masse. Ceci peut s'expliquer par l'agglomération de l'oxyde de nickel (NiO), dont l'aire

spécifique de 33 m²/g est largement inférieure à celle de l'alumine. D'autre part, les aires spécifiques des catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ diminuent de façon moins importante (15%) quand la teneur en nickel variée de 1 à 15% en masse. Cela peut être dû à la dispersion de l'oxyde de nickel sur la surface de la cérine. De plus, lorsque la teneur en nickel est égale à 25% en masse on remarque que l'aire spécifique est stabilisée à 67 m²/g, ce qui indique que la teneur maximale en nickel pour avoir une surface spécifique convenable doit être inférieure ou égale à 15%.

Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Pengpanich et coll. [Pengpanich et coll. (2004)]. Ils ont montré que le degré de dispersion de NiO sur la cérine est plus important que sur l'alumine. De plus, cette dispersion diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en métal due à la formation des agglomérats.

| Catalyseurs | BET (m ² /g) | Catalyseurs | BET (m ² /g) |
|--------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| CeO ₂ | 109 | Al ₂ O ₃ | 745 |
| Ni(1%)/CeO ₂ | 87 | Ni(1%)/Al ₂ O ₃ | 447 |
| Ni(5%)/CeO ₂ | 81 | Ni(5%)/Al ₂ O ₃ | 361 |
| Ni(15%)/CeO ₂ | 74 | Ni(15%)/Al ₂ O ₃ | 230 |
| Ni(25%)/CeO ₂ | 67 | Ni(25%)/Al ₂ O ₃ | 192 |

Tableau II.2 : Evolution d'aires spécifiques des catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/Al₂O₃ en fonction de la teneur en nickel

II.4.2.2 Analyses par diffraction des rayons X

Il est évident que la teneur en métal déposé sur la surface du support est d'une importance primordiale sur la dispersion de la phase active et par la suite sur les autres propriétés fonctionnelles du catalyseur préparé, en particulier, sur les propriétés catalytiques. En effet, la taille moyenne des cristallites augmente lorsque la teneur en nickel augmente ce qui conduit à une diminution significative de l'activité catalytique, vue la diminution de la surface spécifique des échantillons. Afin de mettre en évidence cet effet, une étude par diffraction des rayons X a été réalisée sur des catalyseurs à base de nickel (contenant 1, 5, 15 et 25% en masse) supportés par cérine et par alumine.

La figure II.12 représente les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ et Ni(x%)/Al₂O₃ calcinés à 600°C.

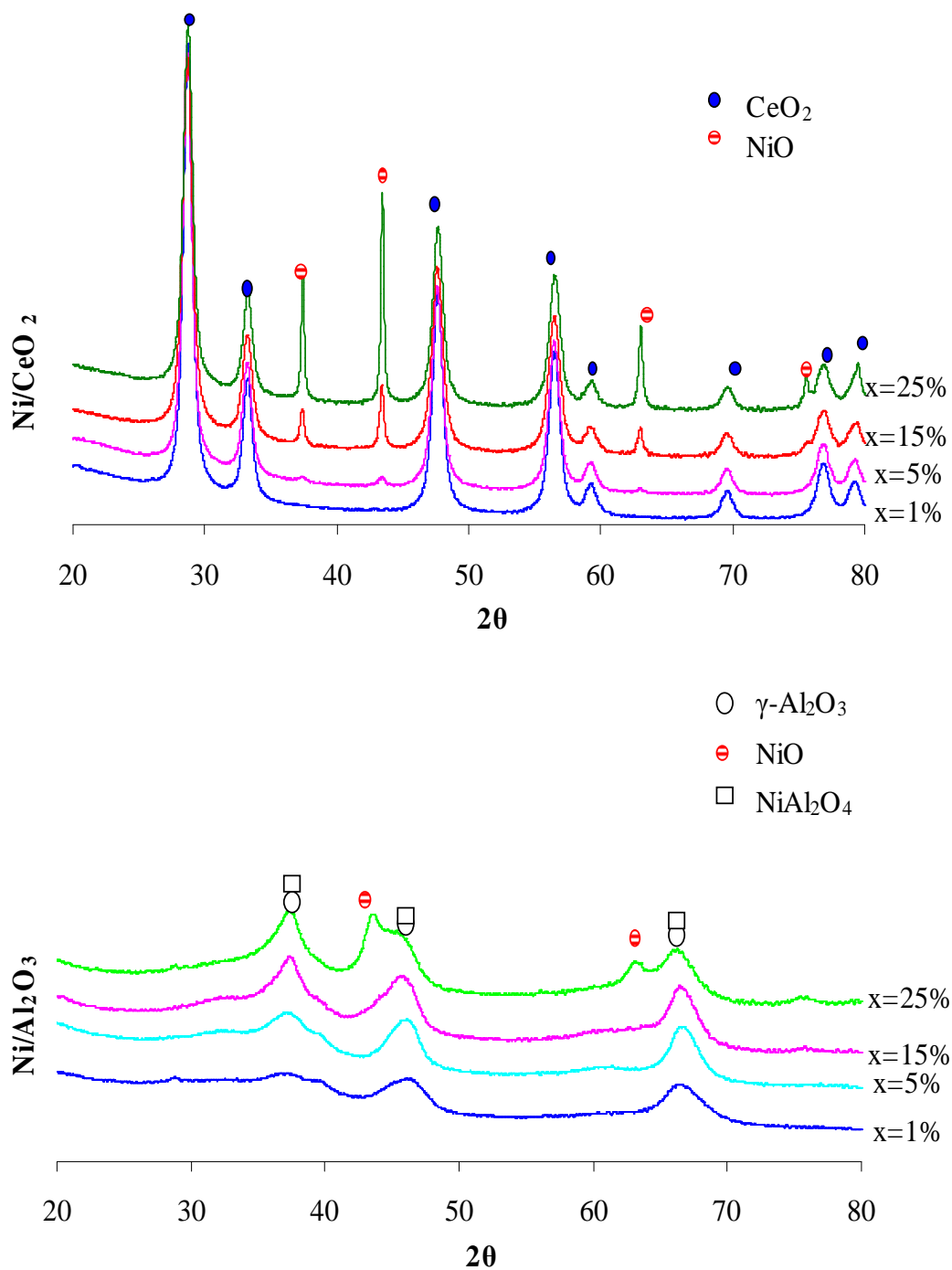


Figure II.12 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ et Ni(x%)/Al₂O₃ calcinés à 600°C

Pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂, les diverses raies sont attribuées essentiellement à la phase CeO₂ (JCPDS 34-0394), cristallisée dans le réseau cubique à faces centrées, et à

l'oxyde de nickel (JCPDS 44-1159) indiquant que la calcination a permis de transformer la totalité de nitrate de nickel en son oxyde stable NiO. D'après la figure, on remarque que, lorsque la teneur en nickel augmente, l'intensité des raies CeO₂ diminue tandis que celle de NiO augmente. De plus, les raies de NiO n'apparaissent que pour $x \geq 5\%$, ce qui pourrait signifier que en deçà de cette valeur, le nickel est bien dispersé sur le support ou est incorporé dans la structure cristallographique de la cérine formant ainsi une solution solide et que au-delà de cette valeur, l'incorporation ne se fait plus et on peut distinguer deux phases cristallines.

D'autres études sur le même type de catalyseur contenant 7% de nickel ont montré que les raies de diffraction relatives à l'oxyde de nickel ne sont pas visibles, indiquant que la phase oxyde est bien dispersée sur l'ensemble du support [Wang et coll. (2008)]. La forte dispersion des particules métalliques ou des oxydes sur la surface de CeO₂ est assez forte, compte tenue de la forte interaction entre le support et le sel précurseur de la phase active.

On constate la variation de la largeur à mi hauteur des raies de diffraction entre les différents catalyseurs. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites ou les microdéformations dans le réseau. Dans notre cas, l'élargissement trouve son explication dans la taille moyenne des cristallites.

Une évaluation de la taille des cristallites des différentes phases observées a pu être effectuée par l'utilisation du logiciel TOPAS qui permet d'exploiter les diffractogrammes des rayons X à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer :

$$D = 0,9 \lambda / (\beta \cos\theta)$$

D : diamètre des cristallites (en nm),

λ : longueur d'onde (en nm),

β : la largeur à mi hauteur de la raie (en °),

θ : angle de Bragg (en °),

0,9 : Facteur de forme (lorsque la largeur est à mi-hauteur),

Le Tableau II.3 montre l'évolution de la position de la raie la plus intense, de la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculées en utilisant la formule de Scherrer. La détermination de la largeur à mi hauteur des raies a été réalisée par modélisation des raies de diffraction en utilisant le logiciel « TOPAS ».

| L'échantillon | Cristallite | Position de la raie la plus intense 2θ (°) | Largeur à mi-hauteur (°) | Taille moyenne des cristallites (nm) |
|--------------------------|------------------|---|--------------------------|--------------------------------------|
| Ni(1%)/CeO ₂ | CeO ₂ | 28,73 | 0,9 | 15,8 ± 0,5 |
| | NiO | - | - | - |
| Ni(5%)/CeO ₂ | CeO ₂ | 28,73 | 0,92 | 15,4 ± 0,5 |
| | NiO | 43,46 | 0,91 | 16,5 ± 0,5 |
| Ni(15%)/CeO ₂ | CeO ₂ | 28,73 | 1,06 | 13,4 ± 0,5 |
| | NiO | 43,45 | 0,46 | 32 ± 0,5 |
| Ni(25%)/CeO ₂ | CeO ₂ | 28,75 | 0,86 | 14,5 ± 0,5 |
| | NiO | 43,46 | 0,31 | 47,5 ± 0,5 |

Tableau II.3 : Taille moyenne des cristallites pour Ni(x%)/CeO₂ en fonction de la teneur en nickel

D'après le Tableau II.3, on constate que la taille moyenne des particules de NiO, déduite à partir de l'élargissement des raies de diffraction, augmente en fonction de la teneur en nickel. En effet, la taille moyenne de particules est de l'ordre de 16,5 nm, 32 nm et 47,5 nm pour les teneurs en Ni de 5, 15 et 25% en masse, respectivement. Cet effet a été constaté aussi par plusieurs auteurs [Xu et coll. (2006)] [Shan et coll. (2006)] et a été expliqué par la modification de stœchiométrie en oxygène pour les faibles tailles de cristallites et formation des agglomérats pour les grandes tailles.

Nous remarquons également que la taille moyenne des cristallites d'oxyde de cérium diminue avec l'augmentation de la teneur en Ni, soit une taille moyenne de particules de 15,8 nm pour Ni(1%)/CeO₂, 15,4 nm pour Ni(5%)/CeO₂ et de 13,4 nm pour Ni(15%)/CeO₂, cela indique que le réseau CeO₂ a été déformé en raison de la présence de l'atome de Ni.

Concernant les catalyseurs supportés sur alumine, tous les solides ont montré l'apparition des raies à environ $2\theta = 37,6^\circ$, $46,1^\circ$ et $66,5^\circ$ qui peuvent être attribuées à la formation des particules de NiAl₂O₄ (JCPDS 10-0339) par la transition de phase à haute température. Une étude menée par Ribeiro et coll. (2010) ont montré que la formation de spinelle NiAl₂O₄ se fait après calcination sous air du catalyseur Ni/Al₂O₃ à 600°C. Cela signifie que les particules de NiAl₂O₄ que nous avons détectées par DRX ont été formées durant la calcination du catalyseur, en diminuant ainsi le nombre des particules de nickel libre sur la surface d'alumine lorsque la teneur en nickel est inférieure ou égale à 15%. D'autre

part, le diffractogramme du système contenant 25% en masse de nickel, montre que deux raies relatives à l'oxyde de nickel viennent s'ajouter à celles correspondant à Al_2O_3 et NiAl_2O_4 . Cela indique qu'en plus de la présence des particules de NiAl_2O_4 , une formation de certains agglomérats de NiO est obtenue sur la surface d'alumine.

La diminution de la surface spécifique que nous avons observée pour les catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, lorsque la teneur en Ni est inférieure à 15%, est due à la formation de spinelle NiAl_2O_4 . Par contre, pour le catalyseur $\text{Ni}(25\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, cette diminution est due à la formation de spinelle et certains agglomérats. Cela pourrait faire une différence au niveau de l'activité entre ces systèmes catalytiques dans la réaction de reformage du méthane.

II.4.2.3 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP)

Les analyses RTP ont été réalisées pour étudier l'interaction entre les espèces nickel et le support dans les catalyseurs. Nous proposons aussi dans cette partie, d'étudier l'effet du dépôt de nickel sur la réductibilité de la cérine. Les résultats correspondants obtenus pour les catalyseurs calcinés contenant respectivement 1, 5, 15 et 25% en masse de Ni sont présentés dans la figure II.13.

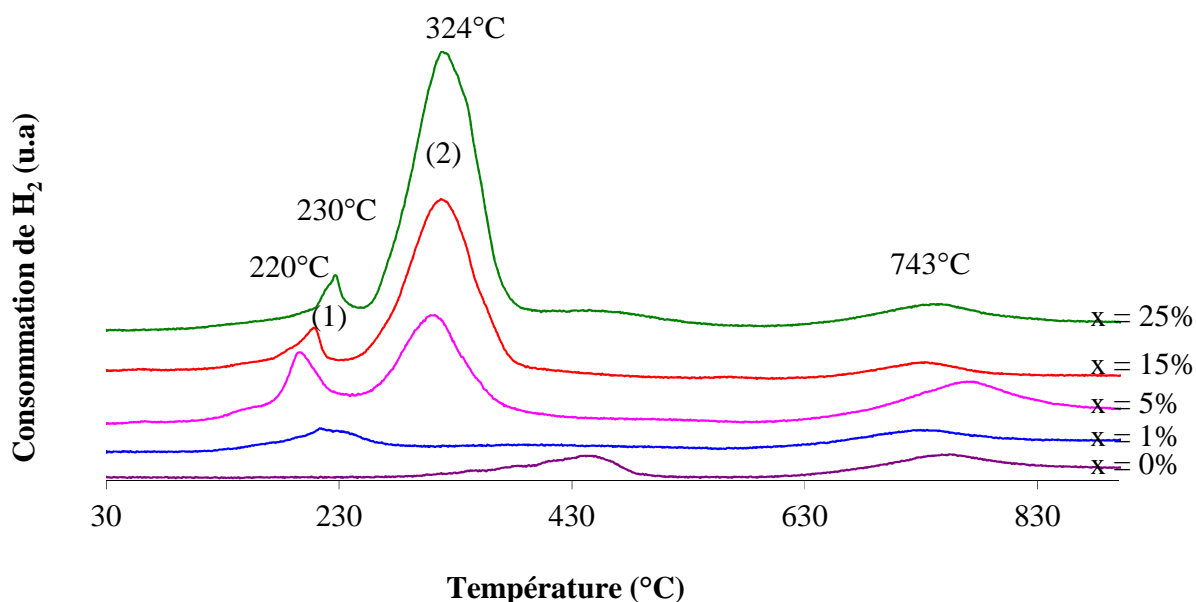


Figure II.13 : Profils RTP de différents catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$

On peut observer sur les profils RTP du catalyseur contenant la plus faible teneur en nickel (Ni 1%), un pic de consommation de H_2 à basse température (230°C), comparés au

profil RTP de la cérine seule pour lesquels un massif de réduction a été obtenu dans la gamme de température 300-500°C. Il a été montré précédemment que ce pic correspondrait à la réduction de la cérine de surface. Ainsi, l'imprégnation de Ni sur la surface de la cérine entraîne la disparition de ce pic sur les courbes RTP des catalyseurs. Ce phénomène correspond à la combinaison de la réduction des particules de nickel lié avec les espèces oxygènes et à celles de la cérine de surface [Zhang et coll. (2009)].

Pour les catalyseurs contenant 5, 15 et 25% en masse de Ni, on peut distinguer deux types de pics : Le premier pic qui apparaît entre 220°C et 230°C correspond à la réduction des particules de nickel en faible interaction avec la cérine et de la cérine de surface. Le second pic situé vers 324°C correspond à la réduction de NiO, en forte interaction avec le support, et comprend à la fois la réduction de petites particules de NiO fortement dispersées à la surface du catalyseur et des agglomérats de NiO dont la réduction se fait plus lentement, pas à pas. Enfin, le pic situé vers 740°C pour tous les catalyseurs est attribué à la réduction de la cérine en Ce₂O₃.

Les résultats que nous avons trouvés s'accordent avec d'autres études bibliographiques [Zhao et coll. (2007)] [Wang et coll. (2008)], pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂, la forte interaction entre CeO₂ et le nickel ou l'incorporation de Ni dans CeO₂ ont rendu le support cérine plus réductible. Pour confirmer les différents résultats obtenus, nous avons calculé les consommations en hydrogène théoriques et les avons comparés à celles obtenues expérimentalement. Les résultats des calculs sont représentés dans le tableau II.4.

Comme l'indique le tableau II.4, ces calculs mettent en évidence une surconsommation d'hydrogène pour NiO, ce qui confirme l'hypothèse de la réduction du support (cérine) en même temps que celle de l'oxyde de nickel et que Ni facilite la réduction de la cérine de surface. En effet, la consommation expérimentale de H₂ est plus grande que celle exigée pour la réduction spécifique de NiO. Ceci a suggéré qu'une partie de CeO₂ puisse être réduite en Ce₂O₃ à une basse température due à la réduction par «spillover», qui est en bon accord avec la littérature [Roh et coll. (2001)] [Poncelet et coll. (2005)].

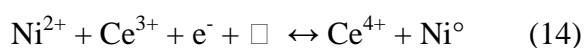
Le comportement de CeO₂ est différent de celui de NiO car seulement une partie de CeO₂ est trouvée réduite à basse température. Le pourcentage de réduction de CeO₂ en Ce₂O₃ varie de 8% à 31% selon la teneur en nickel déposée (plus la teneur en Ni augmente et plus la réduction de CeO₂ augmente).

| | NiO | Ni1% /CeO ₂ | Ni5% /CeO ₂ | Ni15% /CeO ₂ | Ni25% /CeO ₂ |
|---|--------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Masse (g) | 0,0235 | 0,0201 | 0,0249 | 0,0265 | 0,3480 |
| Consommation théorique de H₂ pour NiO/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 13,3 | 0,13/ 2,87 | 0,66/ 2,76 | 2/ 2,47 | 3,3/ 2,18 |
| Consommation expérimentale de H₂ pour NiO/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 12,1 | 0,35/ 1,68 | 1,25/ 1,43 | 2,77/ 1,13 | 3,88/ 1,14 |
| Excès de consommation de H₂ pour NiO (mmol.g⁻¹) | 0 | 0,22 | 0,59 | 0,77 | 0,58 |
| Pourcentage de réduction de NiO en Ni⁰ (%) | 91 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Pourcentage de réduction de CeO₂ en Ce₂O₃ (%) A basse température | - | 8 | 21 | 31 | 27 |
| Températures de réduction (°C) | 320 | 230 735 | 220 319 780 | 225 319 738 | 230 324 743 |

Tableau II.4 : Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'H₂ pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂

Afin d'étudier l'influence de la teneur en nickel sur la réduction de la cérine de surface. Nous avons calculé la consommation d'hydrogène qui apparaît sur les deux premiers pics de consommation de H₂ dans la figure II.13.

Le tableau II.5 représente les valeurs de consommations expérimentales de H₂ pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ à basse température, en particulier les valeurs des pics (1) et (2). D'après les résultats obtenus, on peut constater que la réduction de la cérine de surface diminue lorsque la teneur en nickel augmente et que la réduction de NiO augmente avec la teneur en métal. Ceci pourrait s'expliquer par le transfert de l'oxygène entre le NiO et le CeO₂ selon la réaction (14) [Shan et coll. (2006)]:



| Catalyseurs | Consommation expérimentale de H ₂ (mmol.g ⁻¹) | |
|------------------------|--|---------|
| | Pic (1) | Pic (2) |
| Ni5%/CeO ₂ | 0.163 | 1.090 |
| Ni15%/CeO ₂ | 0.114 | 2.663 |
| Ni25%/CeO ₂ | 0.09 | 3.791 |

Tableau II.5 : Valeurs de consommations expérimentales d'H₂ pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ à basse température

Concernant les catalyseurs Ni(x%)/Al₂O₃, nous remarquons d'après la figure II.14, qu'un massif de réduction a été obtenu dans la gamme de température 410-830°C. Pour le solide contenant une teneur en Ni élevée (25%), NiO commence à se réduire à partir de 410°C ce qui indique que le nickel, dans ce cas, est en faible interaction avec le support alumine. Pour les solides contenant une faible teneur en Ni (1%, 5% et 15%), la température de réduction de l'oxyde de nickel augmente (771°C, 655°C et 500°C respectivement) indiquant que l'interaction entre le nickel et le support est de plus en plus forte.

La RTP nous a permis de mettre en évidence deux types d'interactions entre le Ni et l'alumine :

- Ni libre (25% en Ni) – réductible à basse température
- Ni probablement intégré dans l'alumine (1, 5 et 15% en Ni) – réductible à haute température

La présence de ces deux types d'interactions nous conduit, comme pour la DRX, à distinguer la façon de dispersion de NiO sur la surface d'alumine en fonction de la teneur en nickel dans lesquelles deux phénomènes différents ont lieu.

Pour les échantillons contenant 1, 5 et 15% en masse de Ni, nous observons une zone de consommation d'H₂ attribuée à la réduction du nickel en forte interaction avec l'alumine dont le maximum à 771°C et 655°C respectivement, alors qu'aucune phase cristalline de NiO n'a été observée par DRX pour ces trois échantillons. Cette réduction d'espèces de Ni intégré dans l'alumine pourrait donc être expliquée par la formation d'une nouvelle phase de nickel, difficilement réductible, soit amorphe ou en quantité trop faible pour être détectée par DRX soit ayant la même structure que NiO et impossible à différencier par DRX. Une étude menée par Gayan et coll. (2009) ont montré que la réduction de Ni/Al₂O₃ à haute température contribue à la présence de NiAl₂O₄. Cela confirme notre hypothèse de l'incorporation du nickel dans le support alumine.

Pour le catalyseur contenant 25% en masse de Ni, la zone de réduction du nickel dans la gamme de température 410-830°C est très large. Les consommations obtenues à 443°C et 655°C sont attribuées à la réduction de NiO et sa complexité probablement attribuée à la présence des différentes tailles de cristallites de NiO (agglomérats). En ce sens, les profils de RTP sont compatibles avec les données DRX qui indiquent la présence des agglomérats sur la surface du support lorsque la teneur en nickel est supérieure à 15% en masse.

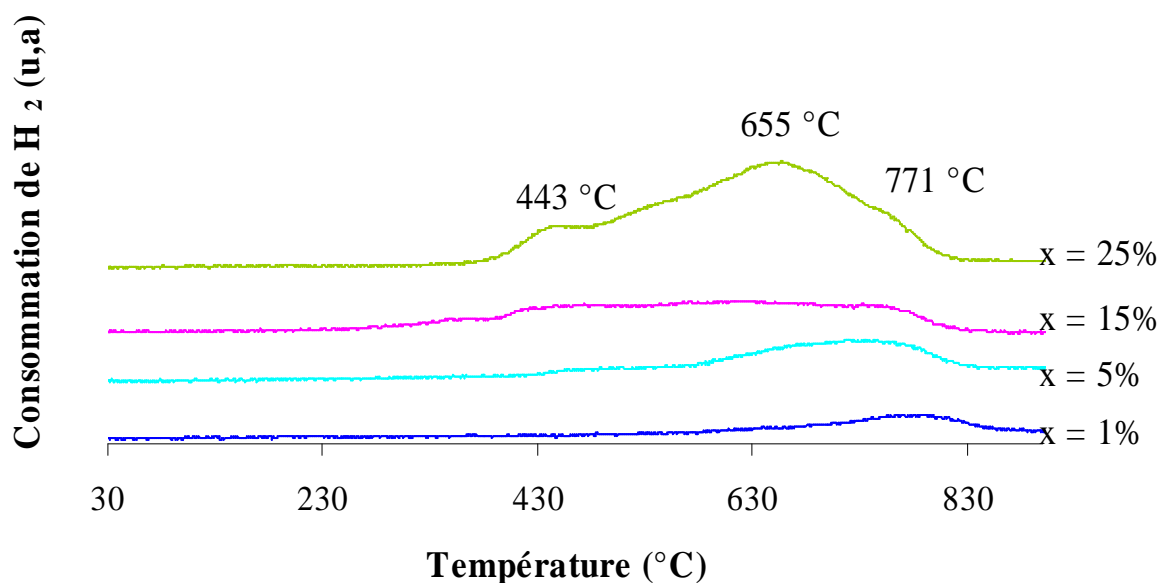


Figure II.14 : Profils RTP de différents catalyseurs Ni(x%)/Al₂O₃

II.4.2.4 Analyses par spectroscopie UV- Visible

L'analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des solides a été effectuée sur un appareil Cary-5000 de VARIAN équipé d'une chambre de réflexion diffuse (Harrick). Les spectres ont été enregistrés à température ambiante dans un domaine de longueur d'onde allant de 200 nm à 800 nm.

La figure II.15 représente les spectres UV-visible obtenus pour la cérine et pour les différents échantillons de Ni(x%)/CeO₂ calcinés à 600°C.

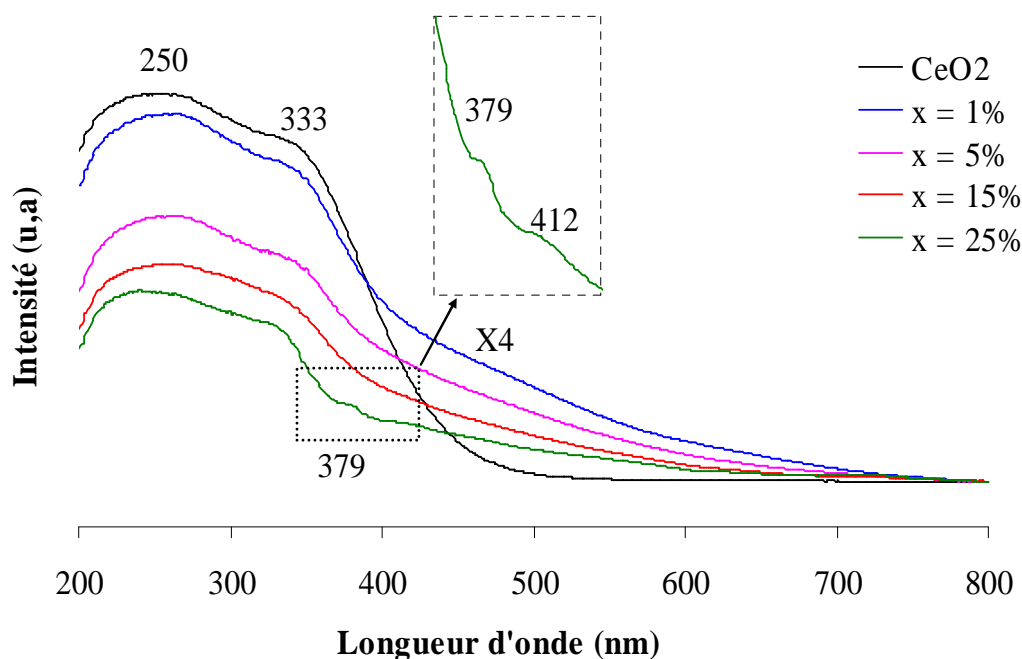


Figure II.15 : Spectres réflexion diffuse UV-Vis de Ni(x%)/CeO₂

Les spectres UV-visible obtenus pour ce type de catalyseur, visant à identifier les différentes espèces de cérium et de nickel formés après le processus de calcination. Les bandes d'absorption correspondantes sont tracées en fonction de la longueur d'onde comme mentionnée dans la figure II.15, le spectre de la cérine montre une absorption dans la gamme U.V entre 200 nm et 350 nm, résulte de plusieurs transitions localisées de transfert de charge $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$ impliquant des ions superficiels à coordinence incomplète [Zaki et coll. (1997)]. Dans cette gamme d'absorption, le maximum située à 250 nm et 333 nm sont attribués au transfert de charge de type $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$ [Rao et coll. (2001)]. Aucune absorbance n'a été observée entre 500 nm et 800 nm pour la cérine.

Le profil de jeu des catalyseurs de Ni(x%)/CeO₂ a été obtenu sans soustraction des contributions des bandes d'absorption de cérium. Nous remarquons, d'après la figure, que l'augmentation de la teneur en nickel entraîne la diminution de l'intensité des bandes de cérine pour atteindre son minimum à 25% en masse. Ceci peut être dû au comblement de la surface externe de la cérine par le métal déposé. De plus, deux absorptions ont été observés vers 379 nm et 412 nm pour le catalyseur Ni(25%)/CeO₂. Cela peut être dû au transfert de charge des espèces octaédriques Ni^{2+} dans les oxydes de nickel (NiO), comme il a été suggéré par Escobar et coll. (2003) et Lisbos et coll. (2005).

II.4.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs à base de nickel

L'étude portant sur la préparation et caractérisation des catalyseurs à base de nickel nous a permis de comprendre les paramètres intervenant dans la préparation de ces catalyseurs. La méthode de l'imprégnation à sec utilisant les nitrates semble particulièrement bien adaptée à cette préparation. En effet, elle conduit à l'obtention d'une grande surface spécifique. De plus, elle conduit à des grandes dispersions de la phase active sur la surface du support.

Les analyses effectuées par BET ont montré que la teneur en nickel a un effet sur l'aire spécifique du catalyseur calciné. Ainsi, les valeurs des aires spécifiques de tous les catalyseurs diminuent avec l'augmentation de la teneur en nickel, selon la nature du support (CeO_2 ou Al_2O_3). La diminution est plus importante quand le support est à base d'alumine, la surface spécifique dans ce cas diminue de 57% quand la teneur en nickel variée de 1 à 25% en masse. Ceci est dû à la formation des agglomérats de l'oxyde de nickel (NiO) sur la surface du support. D'autre part, les aires spécifiques des catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$ diminuent de façon moins importante (15%) quand la teneur en nickel variée de 1 à 15%. Cela est dû à la dispersion de l'oxyde de nickel sur la surface de la cérine.

L'analyse de ces catalyseurs par diffraction des rayons X a permis d'observer une phase bien cristallisée de NiO lorsque la teneur en nickel est supérieure à 5% en masse pour $\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$ et à 25% en masse pour $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cela pourrait signifier qu'en deçà de ces valeurs, le nickel est bien dispersé sur le support ou est incorporé dans la structure du support et qu'au-delà de ces valeurs, l'incorporation ne se fait plus et on peut distinguer une phase cristalline de NiO . Il existe de plus une phase de spinelle NiAl_2O_4 qui a été observée sur le diffractogramme des catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cela pourrait faire une différence au niveau d'activité catalytique entre ces deux systèmes dans la réaction de vaporeformage du méthane.

La réductibilité de la cérine seule montre une massive consommation d'hydrogène dans la gamme de température 300-500°C, qui correspond à la réduction de la cérine de surface. Compte tenu de la teneur en nickel dans les catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{CeO}_2$ et de leur réductibilité évaluée par RTP, le solide le plus chargé en métal ($\text{Ni}(25\%)/\text{CeO}_2$) présente à la fois des petites particules de NiO fortement dispersées sur la surface du catalyseur et des agglomérats de NiO .

L'étude de la réduction des catalyseurs $\text{Ni}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ nous a permis de mettre en évidence deux types d'interactions entre le nickel et l'alumine, la présence de ces deux types d'interactions nous conduit à distinguer la façon de dispersion de NiO sur la surface d'alumine en fonction de la teneur en nickel.

II.5 Préparation des catalyseurs bimétalliques : (Ru-Ni/CeO₂-Al₂O₃)

La préparation de catalyseurs bimétalliques est l'autre solution envisagée dans la catalyse hétérogène, l'objectif est d'avoir un catalyseur très actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène par combinaison entre le nickel et un second métal (Pt, Pd, Rh ou Ru). C'est le ruthénium que nous avons choisi comme deuxième métal. Il est, en effet, rapporté dans la bibliographie que les catalyseurs à base de ruthénium sont très actifs dans le vaporeformage catalytique des hydrocarbures [Luciene et coll. 2009]. De plus, il a été démontré que l'activité de catalyseurs à base de Ni peut être augmentée par l'ajout de faibles teneurs en métaux nobles, pour les applications de production d'hydrogène par le reformage autothermique du méthane [Dias et Assaf (2005)] [Dias et Assaf (2008)].

Notre but a donc été de former des particules bimétalliques Ru-Ni dans lesquelles le nickel serait mieux renforcé. Un effet de synergie entre les deux métaux est également recherché dans l'espoir d'améliorer simultanément les performances des catalyseurs à base de nickel. La teneur en ruthénium est toujours fixée à 0,5% en masse et la teneur en nickel variée de 5, 15 et 25% en masse. Le support utilisé dans ce cas, est un support mixte (cérine-alumine).

II.5.1 Imprégnation du nickel-ruthénium sur les supports

La préparation de ces catalyseurs a été effectuée par la méthode d'imprégnation successive. Cette méthode consiste à imprégner le nickel sur les différents supports préalablement calcinés, puis on réalise une seconde imprégnation du ruthénium au dessus du nickel (Ni/support) calciné. Pour achever cette dernière imprégnation, un volume défini de la solution de Ru(NO)(NO₃)₃ est prélevé (déterminé grâce au pourcentage massiques de Ru souhaités (0,5%)) et introduit sur une masse adéquate du catalyseur (Ni/support) préalablement calciné, puis le mélange est agité activement. La pâte obtenue est alors laissée reposer pendant une heure à l'air libre. Le mélange obtenu est placé dans l'étuve pendant environ 24 heures, ensuite les catalyseurs sont stabilisés thermiquement par calcination à 600°C sous un flux d'air (33 mL.min⁻¹) pendant 4 heures.

II.5.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

II.5.2.1 Analyses par diffraction des rayons X

Les phases cristallines des catalyseurs calcinés ont été étudiées par diffraction des rayons X. La figure II.16 représente les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ calcinés à 600°C.

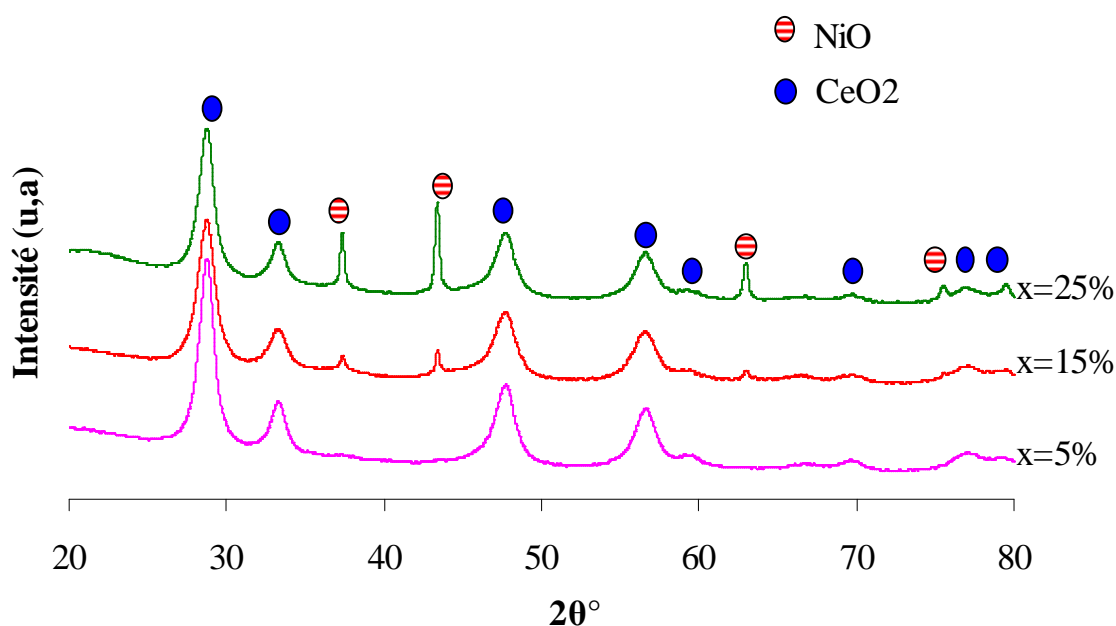


Figure II.16 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃

Tous les catalyseurs ont montré des raies significatives à environ $2\theta = 28,8^\circ$, $33,3^\circ$, $47,7^\circ$ et $56,6^\circ$ qui correspondent, respectivement, aux plans (111), (200), (220) et (311) de la phase cristallographique fluorine CeO₂ (JCPDS 34-0394) [Prakash et coll. (2007)]. Dans le diffractogramme du catalyseur à faible teneur en nickel (Ru(0,5%)-Ni(5%)/CeO₂-Al₂O₃), seule la phase cérine CeO₂ est présente. Cependant avec l'augmentation de la teneur en nickel, plusieurs raies viennent s'ajouter à celles correspondant à la première phase. Pour ces solides la phase NiO (JCPDS 44-1159) est observée. Nous avons remarqué également que lorsque la teneur en nickel augmente, l'intensité des raies CeO₂ diminue tandis que celle des raies NiO augmente. De plus, les raies NiO n'apparaissent que pour 15% en masse de Ni, ce qui pourrait signifier qu'en deçà de cette valeur, le nickel est bien dispersé sur le support ou est incorporé dans la structure cristallographique de la cérine formant ainsi une solution solide

et qu'au-delà de cette valeur, l'incorporation ne se fait plus et on peut distinguer deux phases cristallines. Cette hypothèse s'explique par la diminution rapide de l'aire spécifique lorsqu'on augmente la teneur en nickel (Tableau II.6).

La taille moyenne des cristallites NiO a été calculée à partir de l'élargissement de la raie de diffraction située à $43,4^\circ$ pour les catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃. Les résultats présentés dans le Tableau II.6 montrent que la taille moyenne des particules augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel. L'augmentation de la taille de particules observées pour les catalyseurs bimétalliques est probablement due à la seconde calcination, nécessaire pour l'imprégnation du ruthénium. En effet, le second traitement thermique pour l'addition du métal noble conduit à la cristallisation et à la croissance des cristaux, et par conséquent une augmentation de la taille des particules de NiO. L'ajout d'un métal noble en faible quantité sur les catalyseurs Ni/CeO₂-Al₂O₃ n'a aucune influence sur les profils DRX de ces solides. Cela pourrait donc être expliqué soit par l'incorporation de Ru dans les structures cristallographiques de NiO/CeO₂, soit le ruthénium est en quantité trop faible pour être détecté par DRX. Une étude menée par Luciene et coll. [Luciene et coll. (2009)] a montré que l'ajout d'une faible teneur en métal noble sur la surface de Ni/CeO₂-Al₂O₃ contribue à l'incorporation de ce métal dans le support.

| L'échantillon | BET (m ² /g) | Consommation expérimentale de H ₂ (mmol/g) | Taille moyenne des cristallites NiO (nm) |
|---|-------------------------|---|--|
| CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 206 | - | - |
| Ru-Ni5% /CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 161 | 1,27 | - |
| Ru-Ni15% /CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 123 | 2,59 | 47,4 |
| Ru-Ni25% /CeO ₂ -Al ₂ O ₃ | 90 | 3,50 | 54,5 |

Tableau II.6 : Caractérisations physico-chimiques de Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃

II.5.2.2 Analyses par Réduction en Température Programmée (RTP)

Afin d'étudier la réductibilité des systèmes catalytiques (Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃), nous avons effectué une analyse par la réduction en température programmée. La figure II.17 montre les profils de la consommation d'hydrogène en fonction de la température des solides Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ avant test.

Les deux premiers pics de réduction observés à 69°C et 140°C sont attribués à la réduction des espèces oxydes de ruthénium dans le système bimétallique, on constate que la réduction de ces dernières est facilitée par la présence de la cérine et le nickel. En effet, la consommation expérimentale d'hydrogène obtenue pour ces deux pics est de 0,078 mmol/g, cela correspond à la réduction de 0,5% en masse de RuO₂. Les données de la littérature attribuent le troisième pic (200–400°C) à la réduction des petites particules de NiO et des espèces cristallines NiO en forte interaction avec le support, le pic situé à 765°C peut être attribué à la réduction de l'une des espèces Ni²⁺ en contact avec CeO₂ où les espèces Ni²⁺ sont insérés dans la structure du support formant une solution solide [Ibrahim et coll. (2008)]. Alors que le pic situé vers 880°C est attribué à la réduction de la cérine en Ce₂O₃.

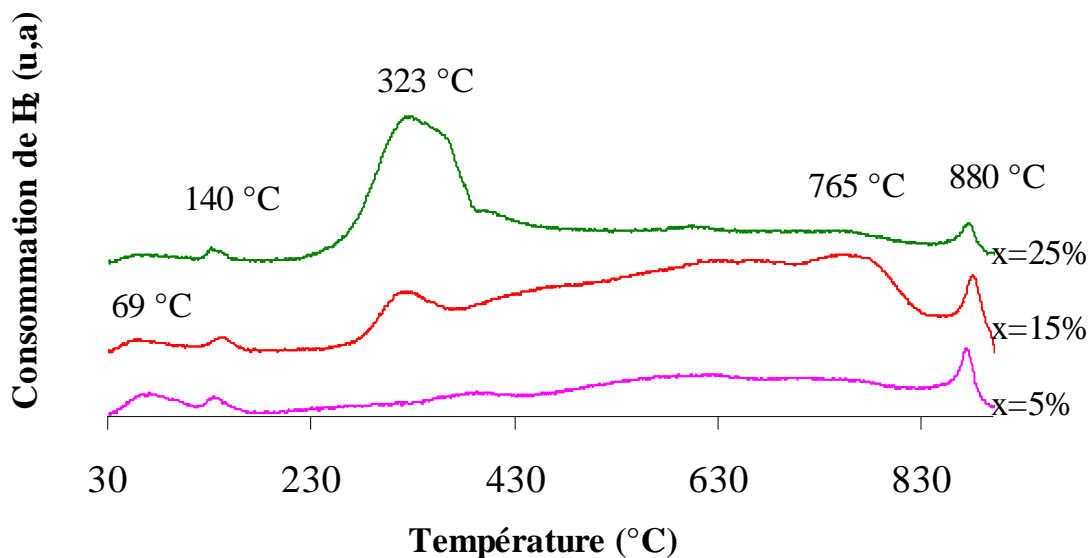


Figure II.17 : Profils RTP de différents catalyseurs Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃

Nous remarquons également que les consommations d'hydrogène augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ni (Tableau II.6). Ainsi, confirmant ce qui était proposé avant,

la consommation élevée d'hydrogène pour le système Ru(0,5%)-Ni(25%)/CeO₂-Al₂O₃ est attribuée à la réduction de NiO libre et ses agglomérats attribuées à la présence des différentes tailles cristallites de NiO.

Les résultats obtenus par RTP confirment aussi que l'interaction entre les espèces Ru et Ni est plus forte, ce qui peut jouer un rôle important au niveau activité catalytique de ces systèmes dans la réaction de reformage du méthane.

II.5.3 Conclusion sur la préparation des catalyseurs bimétalliques

Dans cette partie nous avons préparé un autre type de catalyseur, il s'agit d'un catalyseur bimétallique. L'objectif est d'avoir un catalyseur très actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène par une combinaison entre le nickel et un second métal (ruthénium). La méthode d'imprégnation successive que nous avons choisie a montré une dispersion de la phase bi-métallique sur le support mixte CeO₂-Al₂O₃ lorsque la teneur en Ni est inférieure à 15% en masse.

L'ajout d'un métal noble en faible quantité sur les catalyseurs Ni/CeO₂-Al₂O₃ n'a aucune influence sur les profils DRX de ces solides. Cela pourrait donc être expliqué soit par l'incorporation de Ru dans les structures cristallographiques de NiO/CeO₂, soit le ruthénium est en quantité trop faible pour être détectée.

La réductibilité des catalyseurs Ru-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ nous a permis de constater que l'interaction entre les espèces Ru et Ni est plus forte, ce qui pourrait être un paramètre important au niveau activité catalytique de ces systèmes dans la réaction de vaporeformage.

Les solides que nous avons préparés seront alors testés comme catalyseurs dans la réaction de vaporeformage et le reformage à sec du méthane afin de comparer leurs activités et sélectionner les plus performants. Les résultats expérimentaux et les discussions seront présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE

CATALYTIQUE DU METHANE

III.1 Vaporeformage du méthane

III.1.1 Introduction

Parmi les réactions de reformage du méthane, le vaporeformage est le procédé le plus utilisé sur le plan industriel et plus récemment en combinaison avec l'oxydation partielle. Il conduit à l'obtention d'un mélange gazeux riche en hydrogène, présentant un rapport H_2/CO égale à 3, qui sert à la synthèse de plusieurs produits chimiques et au fonctionnement de piles à combustible.

De par leur avantage économique, les catalyseurs supportés à base de nickel sont les plus utilisés dans l'industrie, bien que certains métaux nobles présentent de meilleurs résultats en vaporeformage du méthane.

Dans cette partie, la conversion du méthane en hydrogène par le procédé de vaporeformage est étudiée en présence des catalyseurs que nous avons préparés afin d'évaluer leur performance catalytique dans cette réaction. La première étude est menée sur des catalyseurs à base de ruthénium et de nickel à différentes teneurs en métal dans le but de définir les catalyseurs les plus performants. L'influence de différents paramètres tels que la température de réaction, la nature de support, la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG), le rapport H_2O/CH_4 et la mise en forme du catalyseur sont étudiés également. L'ajustement de ces paramètres permet en effet d'améliorer le procédé de vaporeformage du méthane. Des tests de vieillissement seront menés sur les catalyseurs présentant les meilleures performances. Les catalyseurs étudiés sont caractérisés après l'ensemble des tests afin d'étudier leur état final et d'expliquer les éventuelles évolutions de leur activité catalytique.

Enfin, Les résultats catalytiques obtenus par les catalyseurs du laboratoire sont comparés avec ceux obtenus par les catalyseurs industriels.

III.1.2 Données thermodynamiques

Plusieurs revues récentes ont fait le point sur la conversion du méthane en hydrogène [Abbas et Wan Daud (2010)] [Amin et coll. (2011)]. Lorsque le système catalytique est actif, l'ensemble des publications fait état d'une bonne conversion du méthane et d'une production largement majoritaire de H_2 . D'après les données thermodynamiques, la plupart des travaux indiquent que les résultats obtenus sont proches de l'équilibre thermodynamique de la réaction de vaporeformage du méthane [Avila-Neto et coll. (2009)] [Chen et coll. (2010)]. Les principales données thermodynamiques qui interviennent sont l'enthalpie ΔH et l'enthalpie

libre ΔG . Cette dernière se rapporte à la différence de stabilité thermodynamique entre les réactifs et les produits d'une réaction, alors que l'enthalpie ΔH correspond à la différence énergétique (généralement un échange de chaleur) entre les réactifs et les produits d'une réaction.

Dans le Tableau III.1 sont reportées les valeurs de ΔG_T et ΔH_T , calculées en fonction de la température, pour l'ensemble des réactions mises en jeu par les deux réactions binaires de conversion du méthane en hydrogène. Pour chaque réaction sont données les valeurs de ΔG_T à 700 K et à 1100 K, qui sont les deux bornes de température utilisées lors de nos tests catalytiques. Les valeurs de la température lorsque $\Delta G = 0$ sont aussi reportées dans le tableau afin de savoir à quelle température la réaction commence.

A partir des enthalpies libres ΔG_T , accessibles grâce au Tableau III.1, et des formules III.1 et III.2 donnant la valeur de la constante d'équilibre à une température donnée, nous avons calculé la composition du mélange gazeux à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de vaporeformage du méthane que nous désirons étudier.

$$\ln K_{(T)} = \frac{-\Delta G_{r(T)}^\circ}{R.T} \quad (\text{III. 1}) \quad \text{et} \quad K = \frac{\prod_{j=\text{produits}} (P_j)^{\beta_j}}{\prod_{i=\text{réactifs}} (P_i)^{\alpha_i}} \quad (\text{III. 2})$$

Avec P_i et P_j : pressions partielles respectives des réactifs et des produits,

α_i et β_j coefficients stœchiométriques des gaz i et j dans l'équilibre chimique considéré.

| Réactions | ΔG_T° (J/mol) avec T(K) | T(K) $\Delta G=0$ | $\Delta G_{(700K)}^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta G_{(1100)}^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H_{(1100K)}^\circ$ (kJ/mol) |
|---|---|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (2) | $\Delta G_T = -246,29T + 218881$ | 888,7 | + 48,1 | - 52,3 | + 226,6 |
| $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (3) | $\Delta G_T = +34,394T - 37844$ | 1100,3 | - 13,1 | - 0,10 | - 33,8 |
| $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ (4) | $\Delta G_T = -211,89T + 181037$ | 854,4 | + 35,0 | - 52,3 | + 192,8 |
| $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (5) | $\Delta G_T = -104,08T + 84296$ | 809,9 | + 12,7 | - 30,3 | + 90,7 |
| $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ (6) | $\Delta G_T = -176,60T + 172430$ | 976,4 | + 48,5 | - 21,9 | + 169,7 |
| $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (7) | $\Delta G_T = -142,20T + 134585$ | 946,4 | + 35,4 | - 21,9 | + 135,9 |
| $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (8) | $\Delta G_T = -280,68T + 256726$ | 914,7 | + 61,2 | - 52,2 | + 260,4 |

Tableau III.1 : Données thermodynamiques des principales réactions rencontrées
[Provendier (1999)]

Les compositions des mélanges gazeux (H_2 et CO), calculées à l'équilibre thermodynamique entre 400 et 800°C, sont données dans la figure III.1 pour la réaction de vaporeformage du méthane. Les valeurs indiquées correspondent à la composition molaire du mélange obtenu à partir d'une mole de CH_4 et d'une quantité d'oxydant (H_2O) respectant les proportions stœchiométriques. La conversion du méthane attendue dans cette gamme de température est également mentionnée.

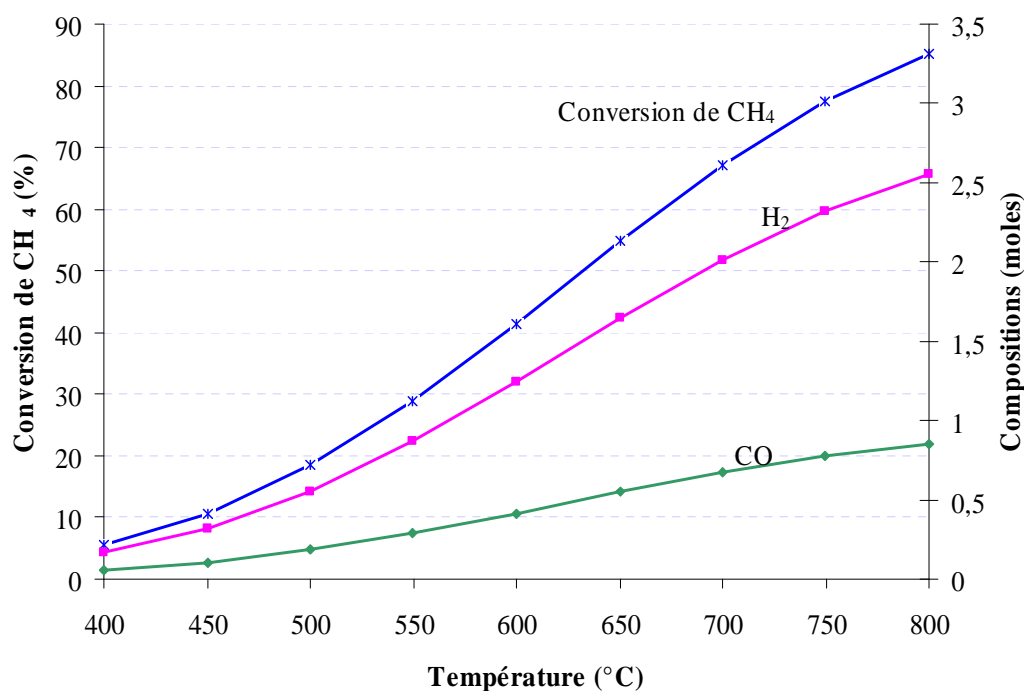


Figure III.1 : Conversion de CH_4 et compositions des mélanges gazeux à l'équilibre thermodynamique pour la réaction de vaporeformage du méthane

A l'équilibre thermodynamique, la réaction de vaporeformage du méthane montre un rapport $H_2/CO = 3$ et une conversion de CH_4 supérieure à 85% à une température de 800°C. La gamme de température 400-800°C semble donc la plus adéquate pour étudier les performances catalytiques de nos systèmes.

III.1.3 Dispositif expérimental et conditions opératoires

Les tests catalytiques ont été réalisés à pression atmosphérique, dans un réacteur à lit fixe. Le dispositif expérimental a été conçu pour permettre d'étudier les différentes réactions de reformage du méthane en hydrogène et oxydes de carbone, ainsi que l'influence de certains paramètres (température, rapport H_2O/CH_4 , etc.).

III.1.3.1 Schéma du banc catalytique

Le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure III.2 et comprend trois parties principales que nous détaillerons par la suite:

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs (1),
- Le réacteur catalytique avec un régulateur de la température (2),
- Un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés (3),



Figure III.2 : Montage expérimental pour la réaction de vaporeformage du méthane

III.1.3.1.1 Le système d'introduction et de régulation des réactifs (figure III.3)

Le système d'introduction et de régulation des réactifs, comprend un générateur de vapeur d'eau et un mélangeur de gaz, permettant de créer un flux gazeux de vapeur d'eau, de méthane et d'argon (gaz vecteur).

Les flux des gaz (CH_4 et Ar) et de la vapeur d'eau sont régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques et débitmètre liquide, respectivement, de type Bronkhorst, commandés par un régulateur électronique qui nous permet de gérer les débitmètres massiques et de maîtriser le rapport eau/méthane souhaité.

Le fonctionnement du générateur de vapeur est basé sur un principe très simple de mélange de gaz sec (le méthane), l'argon et la vapeur d'eau.

Le circuit gazeux (l'entrée de l'argon) se divise en deux parties :

- un circuit de gaz muni uniquement d'un contrôleur massique de débit RDM
- un circuit de gaz passe par le réservoir d'eau muni de plusieurs vannes (VM01, VM02, VM03), un filtre swagelok (F01) et d'un contrôleur de débit liquide L13.

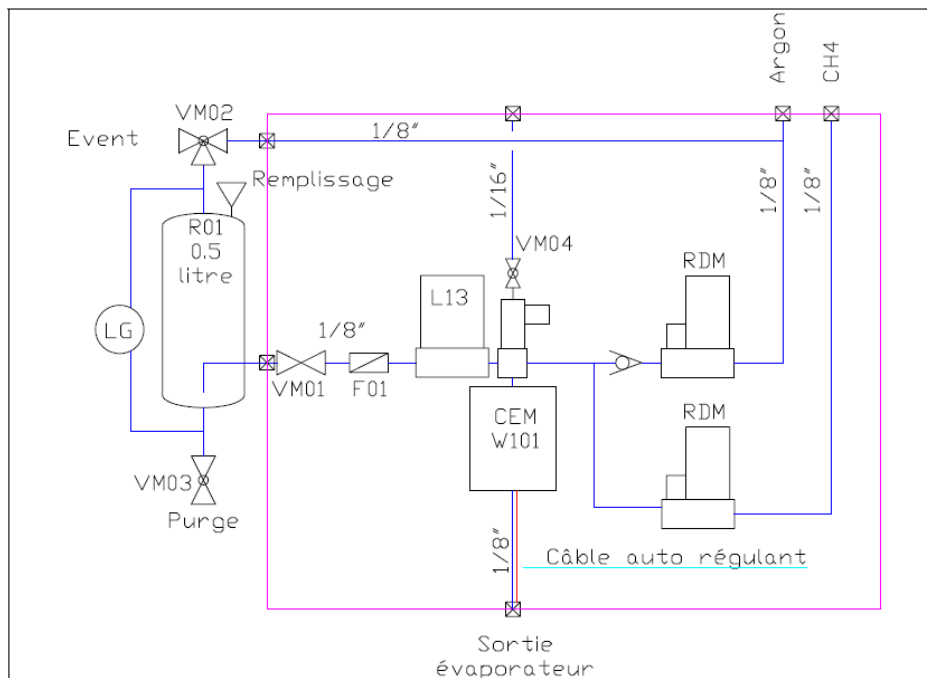


Figure III.3 : Schéma fonctionnel du générateur de vapeur

Un autre circuit gazeux concerne l'entrée du méthane muni également d'un contrôleur de débit RDM. Ces trois circuits aboutissent à une chambre de mélange thermostatée (W101), reliée à un capteur d'humidité (figure III.3).

III.1.3.1.2 Le réacteur catalytique (Figure III.4)

Une vanne à quatre voies relie le système d'introduction des gaz et le réacteur. Elle permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement vers les analyseurs, afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés avant la réaction (blanc).

Le réacteur catalytique est un tube en quartz sous forme de U, de 6,6 mm de diamètre interne. Le lit catalytique doit être placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur en U, à 2 cm du bas du réacteur. Le réacteur est introduit dans un four vertical, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four. Celui-ci, permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur de température relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit

catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les déperditions de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

La masse de catalyseur utilisée est variable de 25 à 200 mg. La hauteur du lit catalytique est comprise entre 2 et 5 mm. La température du four étant constante sur une hauteur minimale de 10 cm au centre du four, l'uniformité de la température du lit catalytique est importante. Les composés gazeux issus des réactions de conversion du méthane (H_2 , CO et CO_2) passent par un condenseur ($0^\circ C$) afin d'éliminer la vapeur d'eau (poison pour le système analytique).

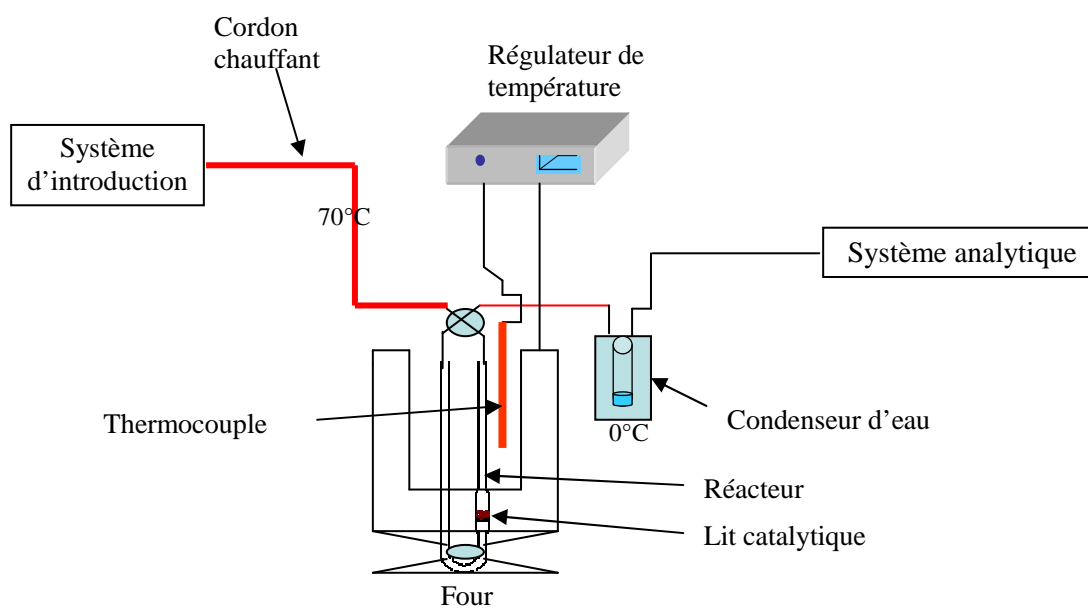


Figure III.4 : Schéma du montage catalytique

III.1.3.1.3 Le système analytique (figure III.5)

La séparation et la quantification de tous les composés gazeux issus des réactions de conversion du méthane (H_2 , CO et CO_2) ont été effectuées par analyse chromatographique en ligne.

Le système analytique utilisé est une micro-chromatographie en phase gazeuse de marque Varian CP-4900. Elle contient deux modules d'analyse, le premier est un tamis moléculaire permettant la séparation de CH_4 , H_2 et CO utilisant l'argon comme gaz vecteur, le deuxième module contient une colonne de type Poraplot Q (P.P.Q) permettant de séparer CO_2 , utilisant l'hélium comme gaz vecteur. La détection de ces produits est effectuée par un détecteur à conductivité thermique (TCD).

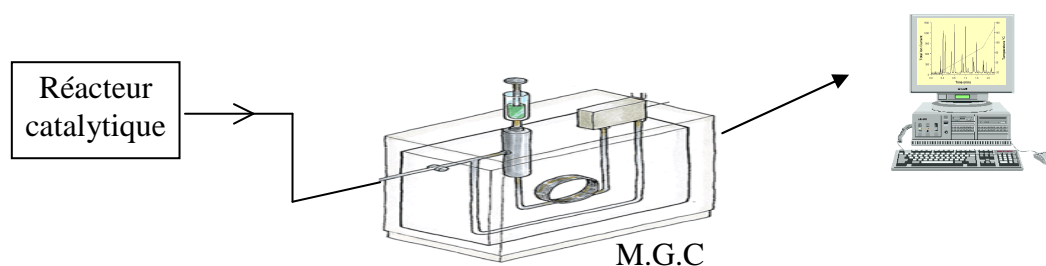


Figure III.5 : Schéma du système analytique

III.1.3.2 Conditions opératoires

L'étude de la réaction de vaporeformage du méthane a été réalisée en variant plusieurs paramètres du test :

- ✓ Le mélange gazeux contient : 25-40 mL/min d'Ar, 5-20 mL/min d'H₂O (g) et 5 mL/min du méthane (g). Le rapport molaire H₂O/CH₄ est égal à 1, 2, 3 et 4.
- ✓ Le débit volumique total de gaz introduit est gardé constant et a été fixé à 50 mL/min (soit 3 L/h) pour une masse du catalyseur comprise entre 25 mg et 200 mg.
- ✓ Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz. Le réacteur est chargé avec le catalyseur (tailles de particules comprises entre 20 et 40 μm) et est porté par un verre fritté de manière à être positionné dans la zone de température uniforme du four.
- ✓ La gamme de température des expériences (400-800°C) a été choisie pour tous les catalyseurs testés.

La pureté des gaz utilisés est la suivante :

Méthane (utilisé comme réactif): Pureté 3,5 soit > 99,95 %

H₂O < 5 ppm ; C₂H₆ < 200 ppm

O₂ < 10 ppm ; CO₂ < 10 ppm

H₂ < 20 ppm ; N₂ < 200 ppm

Autres hydrocarbures < 50 ppm

Argon (utilisé comme gaz inerte diluant et gaz vecteur) :

Pureté 5,0 soit > 99,9990 %

H₂O < 3 ppm ; CO + CO₂ < 0,1 ppm

N₂ < 2 ppm ; hydrocarbures < 0,1 ppm

O₂ < 2 ppm

Eau ultra pure (utilisée comme réactif): de résistance ohmique ≈ 18 MΩ

III.1.3.3 Formules calculatoires

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes et des calibrations effectuées pour chaque gaz (CO, CO₂, H₂ et CH₄) permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions et sélectivités sont données ci-dessous.

La conversion du méthane, notée X_{CH_4} , est la fraction des molécules CH₄ converties en produits gazeux (CO, CO₂, H₂).

$$X_{CH_4} = \frac{n(CH_4)^e - m(CH_4)^s}{n(CH_4)^e}$$

$m(CH_4)^s$, $n(CH_4)^e$: les nombre de moles du méthane sortant (s) et entrant (e) respectivement.

La sélectivité en un produit i correspond à la fraction de méthane converti qui a été transformé en ce produit i.

Par exemple dans le cas de la sélectivité en monoxyde de carbone, on obtient :

$$S_{CO} = \frac{n'(CO)^s}{X_{CH_4} \cdot n(CH_4)^e}$$

De la même façon, la sélectivité en dioxyde de carbone est exprimée selon :

$$S_{CO_2} = \frac{n''(CO_2)^s}{X_{CH_4} \cdot n(CH_4)^e}$$

$n'(CO)^s$, $n''(CO_2)^s$: les nombre de moles de CO et CO₂ sortants respectivement.

III.1.4 Influence de la teneur en phase active sur l'activité catalytique

III.1.4.1 Ru(x%)/Al₂O₃

L'objectif de cette étude est d'optimiser la teneur de la phase active nécessaire pour mener la réaction de vaporeformage du méthane tout en obtenant une conversion convenable. Pour cette étude, trois teneurs en ruthénium déposé sur le support alumine (Al₂O₃) ont été choisis : 1, 3 et 5% en masse du catalyseur. La réaction de vaporeformage du méthane est réalisée dans une gamme de température comprise entre 400 et 800°C, avec un rapport H₂O/CH₄ fixé à 1 et une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h.

La figure III.6 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température de réaction en présence des échantillons contenant 1, 3 et 5% en masse de ruthénium déposé sur Al₂O₃.

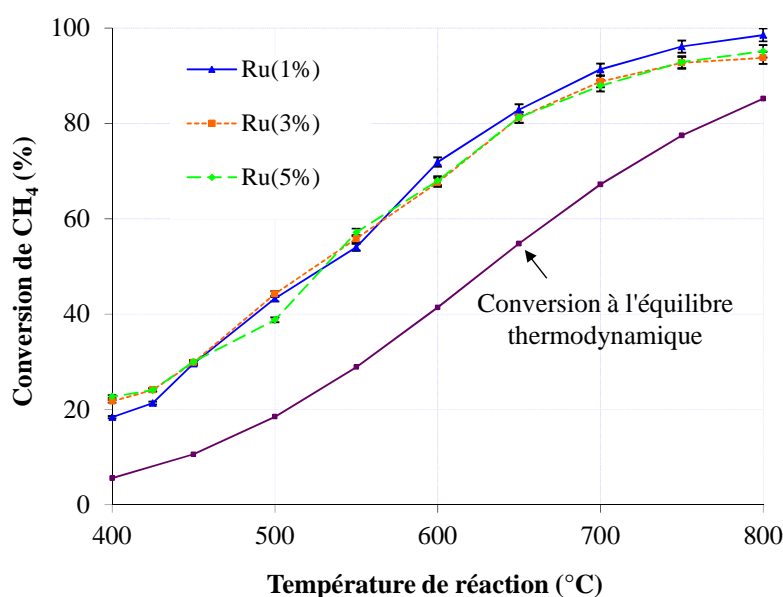


Figure III.6 : Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour Ru(x%)/Al₂O₃ avec x = 1, 3 ou 5% en masse

Conformément aux prédictions de la thermodynamique, la conversion du méthane augmente sensiblement lorsque la température de réaction est augmentée pour les trois solides Ru(1%)/Al₂O₃, Ru(3%)/Al₂O₃ et Ru(5%)/Al₂O₃. Ainsi, pour une température de 450°C, la conversion de CH₄ est de 28% puis atteindre une valeur de 82% en augmentant la température à 650°C. Cependant, les valeurs de conversion obtenues par les tests catalytiques restent supérieures aux valeurs de la thermodynamique. Cela peut être dû à la présence d'autres

réactions. La comparaison des courbes de conversion pour les différents catalyseurs (figure III.6) montre que l'échantillon contenant une faible teneur en Ru ($\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$) a une activité catalytique comparable, dans la marge d'erreur calculée ($\pm 2\%$), à celle des deux autres solides ($\text{Ru}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ru}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$). Par exemple, la conversion du méthane sur les catalyseurs $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ru}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 800°C atteint 98%, 94% et 95% respectivement. Il suggère que $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ est approprié dans la réaction de vaporeformage du méthane en raison de son excellente activité catalytique et de faible teneur en métal noble (Ru 1% en masse).

La figure III.7 représente l'évolution du rapport H_2/CO et la sélectivité en CO et CO_2 en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs préparés. $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(3\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ru}(5\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont montré une sélectivité en CO comparable dans la gamme de température $600\text{-}800^\circ\text{C}$. Nous remarquons également que la sélectivité en CO augmente graduellement avec la température de réaction, ce qui est en accord avec les valeurs thermodynamiques (figure III.1).

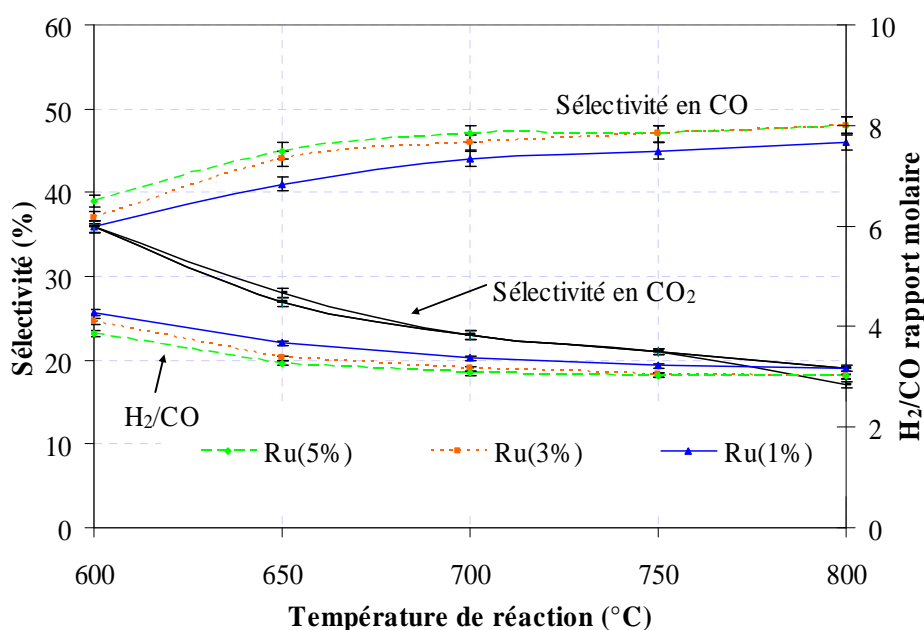


Figure III.7 : Evolution du rapport H_2/CO et la sélectivité de CO en fonction de la température de réaction pour $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $x = 1, 3$ ou 5% en masse

En ce qui concerne le rapport H_2/CO , la figure III.7 montre que l'évolution des courbes du rapport H_2/CO en fonction de la température présente un profil similaire indépendamment de la teneur en ruthénium. Nous remarquons que les résultats sont assez proches mais légèrement supérieurs à ceux de la thermodynamique. Ainsi, pour une température de 800°C ,

la valeur moyenne du rapport est de 3,2 au lieu de 3 comme prédit par la thermodynamique tandis que pour une température de 650°C, un rapport expérimental égal à 3,5 est obtenu. Cette différence est d'autant plus marquée à 650°C qu'à 800°C, cela confirme que CO et H₂ sont produits tous les deux majoritairement par la réaction de vaporeformage à haute température (800°C). Par contre, à des températures inférieures à 800°C, l'hydrogène est excédentaire par rapport à la quantité stœchiométrique de la réaction considérée. Cela peut être lié à une formation d'hydrogène supplémentaire par la réaction de décomposition du méthane ou bien à une consommation de CO (éventuellement par la réaction de gaz à l'eau (réaction (3)), accompagnée éventuellement de vaporeformage de CH₄ (réaction (2)).



La sélectivité en CO₂ est comparable pour les trois catalyseurs, elle diminue avec l'augmentation de la température. Ainsi, pour une température de 600°C, la sélectivité en CO₂ est de 36% puis diminue jusqu'à la valeur de 18% à 800°C. La formation donc de dioxyde de carbone indique la présence de la réaction de gaz à l'eau dans la réaction, ce qui explique le rapport molaire élevé de H₂/CO lorsque la température de réaction est égale à 600°C.

L'étude menée sur les catalyseurs Ru(x%)/Al₂O₃ (x = 1, 3 et 5% en masse) montre que le catalyseur le moins chargé en métal (1% en masse) est aussi performant que les autres dans les conditions expérimentales que nous avons établi ci-dessus. De ce fait, le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ sera retenu pour la suite de l'étude.

III.1.4.2 Ni(x%)/CeO₂

Afin d'optimiser la teneur en nickel nécessaire pour obtenir des résultats de conversion convenables dans la réaction de vaporeformage du méthane, des catalyseurs contenant 1, 5, 15 et 25% en masse de Ni déposés sur un support cérique CeO₂ ont été évalués. La réaction de vaporeformage est étudiée dans une gamme de température comprise entre 400 et 800°C, avec un rapport H₂O/CH₄ fixé à 1 et une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h. La figure III.8 représente l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température de réaction.

Les résultats montrent clairement que la conversion du méthane augmente avec la teneur en nickel lorsque 1% ≤ x ≤ 15%. Au-delà de 15% en masse, la courbe de conversion n'évolue plus de manière croissante et est semblable à celle obtenue pour le catalyseur contenant 5% en masse de Ni. Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation d'agrégats de Ni sur le support pour des teneurs supérieures à 15% en masse et sont en bon accord avec les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs que nous avons vu dans le chapitre II. Il apparaît

clairement, pour ce type de catalyseur, que la dispersion de la phase active sur le support joue un rôle important dans la réactivité catalytique, comme cela a été montré dans la littérature pour les catalyseurs à base de nickel [Kim et coll. (2011)] [Li et coll. (2011)].

Nous remarquons également que la conversion à l'équilibre thermodynamique du méthane est inférieure aux valeurs obtenues par les solides Ni(5%)/CeO₂, Ni(15%)/CeO₂ et Ni(25%)/CeO₂ sur toute la gamme de température de test. Cela peut être dû, comme nous avons constaté pour le catalyseur Ru(x%)/Al₂O₃, à la présence d'autres réactions très difficile à identifier.

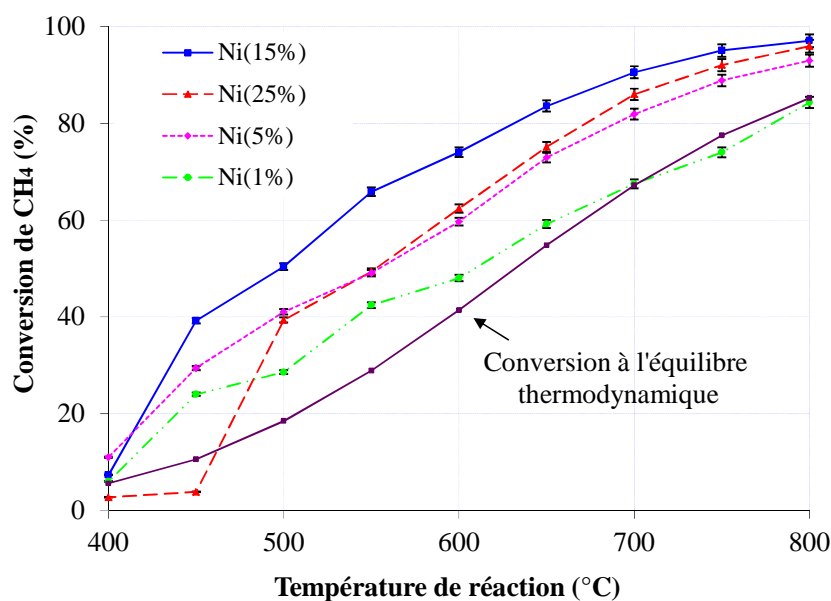


Figure III.8 : Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour Ni(x%)/CeO₂ avec x = 1, 5, 15 et 25 % en masse

La figure III.9 représente l'évolution du rapport H₂/CO et la sélectivité de CO en fonction de la température de réaction pour les quatre catalyseurs préparés. Les courbes du rapport H₂/CO en fonction de la température présentent un profil quasi similaire indépendamment de la teneur en nickel. L'étude du rapport H₂/CO nous permet de constater que tous les systèmes présentent un rapport très proche de la valeur 3 à 800°C, ce qui correspond exactement à la stœchiométrie de la réaction de vaporeformage du méthane. Ce qui confirme que, à cette température, l'hydrogène et le monoxyde de carbone proviennent essentiellement de la réaction de vaporeformage. Alors qu'à basse température, H₂ est en quantité supplémentaire par rapport à la stœchiométrie de la réaction à cause de présence d'autres réactions.

Pour le système Ni(15%)/CeO₂, ce rapport H₂/CO atteint la valeur maximale de 5,2 à 600°C. Dans ce cas, la réaction de vaporeformage du méthane est en concurrence avec la réaction de gaz à l'eau qui consomme de CO. Pour les autres systèmes catalytiques (x = 1, 5 et 25% en masse), ce rapport est proche de 4,5 à 600°C et la conversion est moins importante, ce qui indique que l'activité catalytique de ces systèmes est moins importante par rapport à celle du Ni(15%)/CeO₂. Le résultat trouvé avec Ni(15%)/CeO₂ nous apparaît comme un meilleur compromis entre la conversion du méthane et le rendement de l'hydrogène produit.

Les courbes de sélectivité en CO présentent une allure très proche pour tous les catalyseurs, elles augmentent avec la température. Parallèlement, la sélectivité en CO₂ diminue lorsque la température augmente. A 600°C, nous observons le début de formation de CO qui se substitue progressivement à celle de CO₂ lorsque la température de réaction augmente. Cela peut être dû à la présence de la réaction de gaz à l'eau à basse température ($\leq 600^\circ\text{C}$) comme nous avons constaté précédemment.

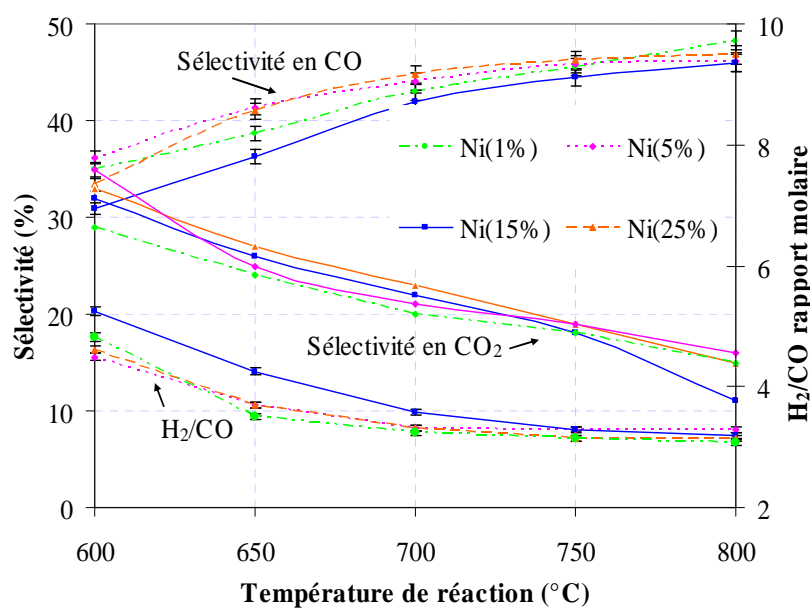


Figure III.9 : Evolution du rapport H₂/CO et la sélectivité de CO en fonction de la température de réaction pour Ni(x%)/CeO₂ avec x = 1, 5, 15 et 25% en masse

III.1.4.3 Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃

La réactivité catalytique des systèmes bimétalliques Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ (figure III.10) en vaporeformage du méthane présente un profil très similaire à celle des catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ dans les mêmes conditions opératoires : température de réaction entre 400 et 800°C, rapport H₂O/CH₄ fixé à 1 et une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h. Par

exemple, le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ a montré une bonne conversion du méthane (81%) et un bon rapport H₂/CO (5,1) à 600°C. L'augmentation de la teneur en nickel (Ni 25% en masse) conduit à la diminution de la conversion du méthane à 68% et le rapport H₂/CO à 4,3 pour la même température (600°C). Cela indique que la teneur en nickel de 15% en masse est la plus adéquate pour les deux systèmes catalytiques (Ni(x%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃).

La différence entre la conversion thermodynamique du méthane et la conversion obtenue par le catalyseur Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ est toujours remarquable. Cela montre que les trois systèmes catalytiques (Ru(1%)/Al₂O₃, Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃) ont le même profil catalytique dans la réaction de vaporeformage du méthane.

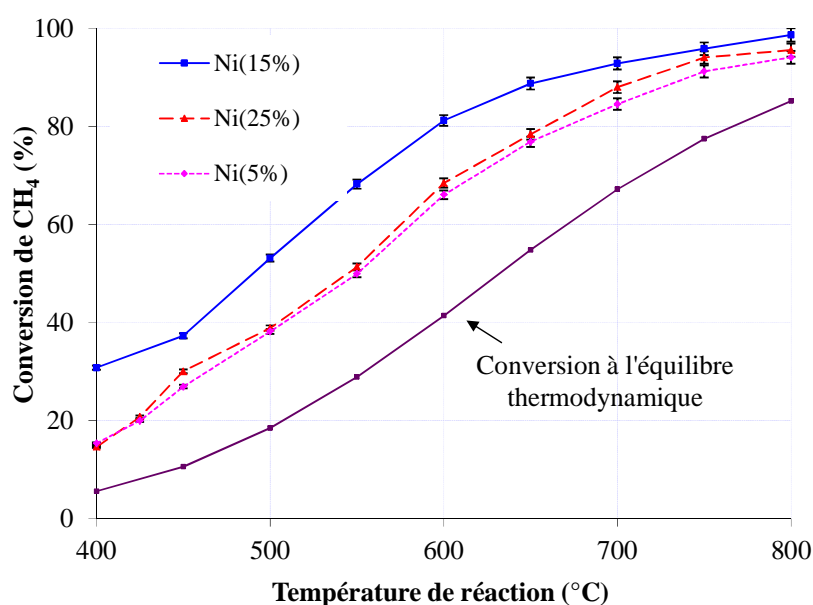


Figure III.10 : Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour Ru(0,5%)-Ni(x%)/CeO₂-Al₂O₃ avec x = 5, 15 et 25 % en masse

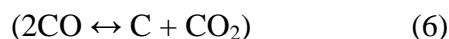
III.1.5 Influence de la température de réaction

Outre la teneur de la phase active, la température de réaction est l'un des paramètres réactionnels les plus importants dans la réaction de vaporeformage du méthane. Il est à rappeler que la réaction de vaporeformage est endothermique et reste favorisée à une température de réaction relativement élevée. A l'échelle industrielle, la température de cette réaction variée entre 800 et 1000°C [Hacarlioglu et coll. (2006)].

Les tests catalytiques en vaporeformage du méthane que nous avons effectué sur les catalyseurs à base de ruthénium et à base de nickel montrent que la conversion du méthane augmente avec la température. Ainsi, pour une température de réaction de 800°C, la conversion atteint des valeurs maximales (supérieur à 90%) et demeure stable sur toute la durée du test. La diminution de la température entraîne une chute de la conversion. En effet, celle-ci diminue de plus de 90% à moins de 20% en diminuant la température de 800 à 400°C. Cette diminution est en parfait accord avec les prédictions de la thermodynamique. Cependant, il est à remarquer, comme c'était le cas lors des tests réalisés en variant la teneur en phase active, que l'écart entre les valeurs de la conversion du méthane en fonction de la teneur en métal se creuse avec la diminution de la température.

Nous notons que le rapport H₂/CO diminue progressivement lorsque la température de la réaction augmente pour l'ensemble des catalyseurs étudiés. La production d'hydrogène démarrant à plus basse température que celle de CO, il est logique que le rapport H₂/CO soit élevé ou non défini pour les températures les plus basses (400-600°C). Alors que ce rapport atteint à 800°C la valeur de 3, ce qui correspond exactement à la stoechiométrie de la réaction de vaporeformage du méthane. Ceci peut être relié à l'influence de la température sur la réaction de gaz à l'eau qui est thermodynamiquement favorisée à basse température.

Les valeurs élevées du rapport H₂/CO à basse température peuvent aussi être associées à une formation de carbone sur la surface du catalyseur, conduisant à la consommation de CO par la réaction de Boudouard (réaction 6).



Il apparaît, qu'à haute température, on favorise la réaction de vaporeformage du méthane. Alors qu'à basse température, la réaction de gaz à l'eau est favorisée aussi. Ainsi, une température avoisinant de 650°C semble constituer le meilleur compromis entre les deux réactions car à cette température, les sélectivités en monoxyde de carbone sont moins importantes et le rapport H₂/CO obtenu est optimal.

III.1.6 Caractérisations des catalyseurs après tests catalytiques

Les catalyseurs à base de ruthénium et de nickel ont été caractérisés après l'ensemble des tests de vaporeformage du méthane afin d'étudier leur états final et d'expliquer les

éventuelles évolutions de leur activité catalytique. Pour cela, les mêmes techniques que pour les caractérisations avant test ont été utilisées.

A l'issue des caractérisations des systèmes après les tests catalytiques, nous nous attacherons à la compréhension de l'évolution des différents catalyseurs en fonction de la température de réaction et de la teneur en métal pour la réaction de vaporeformage du méthane.

III.1.6.1 Mesure de la surface spécifique

D'après le Tableau III.2, les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET après la réaction de vaporeformage du méthane ont diminué de 50% (en moyenne) pour les catalyseurs à base de ruthénium, et de 90% pour les catalyseurs à base de nickel par rapport aux valeurs mesurées avant test (Chapitre II). Il apparaît que cette diminution peut être due au phénomène d'agglomération par frittage (sintering) qui est d'autant plus important que la température de réaction est élevée. Nous analyserons ces valeurs plus précisément au cours de l'étude par DRX.

| Avant test | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|------------------------------------|------|------|------|------|
| Ru(x%)/Al ₂ O ₃ | 1% | 3% | 5% | Ni(x%)/CeO ₂ | 1% | 5% | 15% | 25% |
| S _p (m ² /g) | 720 | 540 | 500 | S _p (m ² /g) | 87 | 81 | 74 | 67 |
| Après test | | | | | | | | |
| Ru(x%)/Al ₂ O ₃ | 1% | 3% | 5% | Ni(x%)/CeO ₂ | 1% | 5% | 15% | 25% |
| S _p (m ² /g) | 326 | 252 | 199 | S _p (m ² /g) | 13,4 | 9,60 | 5,84 | 3,89 |

Tableau III.2 : Evolution de l'aire spécifique des catalyseurs Ru(x%)/Al₂O₃ et Ni(x%)/CeO₂ en fonction de la teneur en métal (Ru ou Ni)

III.1.6.2 Etude des phases cristallines par DRX

La caractérisation des catalyseurs à base de ruthénium et de nickel a été effectuée par diffraction des rayons X après la réaction de vaporeformage. Les phases cristallines observées par DRX sont représentées pour les trois systèmes Ru(x%)/Al₂O₃ sur la figure III.11.

D'après l'ensemble des diffractogrammes, nous remarquons que le ruthénium métallique (Ru⁰) était présent dans les trois catalyseurs, indiquant que la plupart des espèces RuO₂ ont été réduites en espèces Ru⁰ durant la réaction puisque les raies caractéristiques de

RuO_2 sont absentes. Cela indique une contribution active du ruthénium métallique dans la réaction. Li et coll. (1998) a également rapporté que les espèces du ruthénium dans le catalyseur $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après traitement sous hydrogène étaient surtout composés du ruthénium métallique et a suggéré que le métal Ru est actif pour la réaction de vaporeformage du méthane. Ce résultat confirme que le méthane et l'hydrogène produit à partir de la conversion du méthane peuvent contribuer à la réduction des espèces d'oxyde de ruthénium au cours de la réaction.

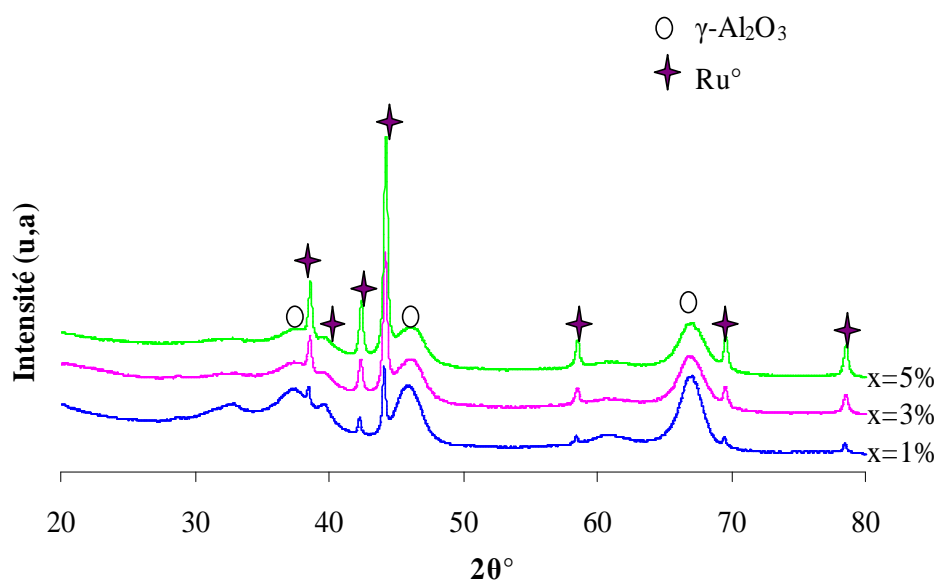


Figure III.11 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ après test de vaporeformage du méthane

En ce qui concerne le catalyseur à base de nickel (figure III.12), nous remarquons la détection du nickel métallique et l'absence de l'oxyde de nickel. Ainsi, le catalyseur a été réduit pendant la réaction en accord avec les résultats rapportés par Choudhary et coll. (2005) qui ont observé que pour des températures supérieures à 600°C , l'oxyde de nickel peut être réduit par la phase gazeuse produite, en particulier l'hydrogène. La taille des particules de nickel pour le catalyseur $\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2$ (55 nm) est beaucoup plus petite que celle de $\text{Ni}(25\%)/\text{CeO}_2$ (78 nm), indiquant que la formation des agglomérats sur le catalyseur le moins chargé en métal ($\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2$) est moins important. Ceci peut être dû à la forte interaction entre le nickel et le cérium et aussi au degré de dispersion du nickel sur la surface du support cérique. Cependant, la taille des particules de CeO_2 est aussi devenue plus grande (68,9 nm) que celle de l'échantillon avant test (43,3 nm), ce qui suggère que la croissance du cristal a eu lieu au cours du processus de vaporeformage du méthane. En conséquence, la chute des aires

spécifiques que nous avons obtenue par les analyses BET est due à la formation des agglomérats par frittage durant le test catalytique.

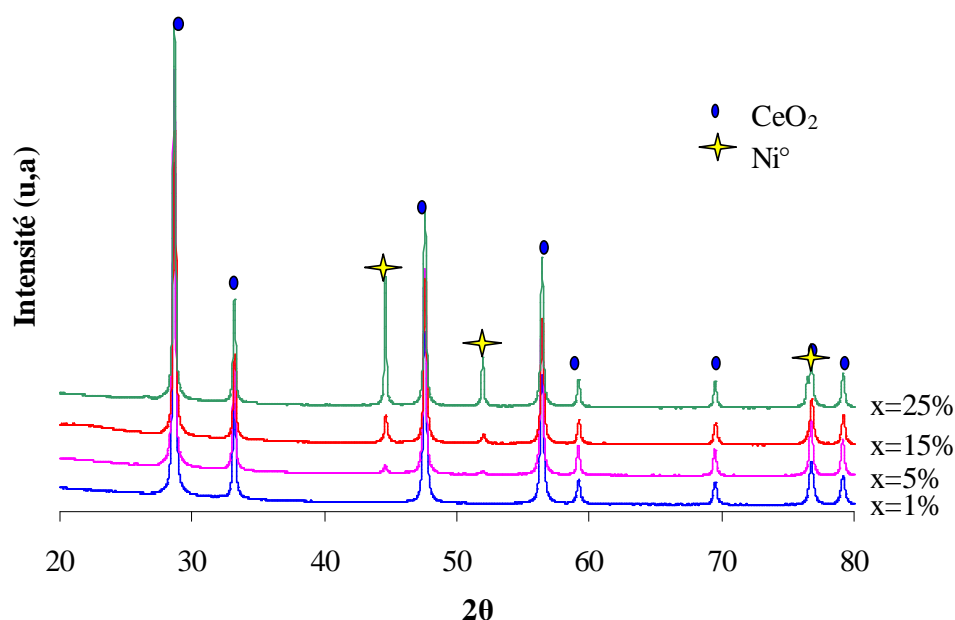


Figure III.12 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ après test de vaporeformage du méthane

III.1.6.3 Analyses par oxydation en température programmée (OTP)

Cette étude a été effectuée sur les différents catalyseurs après tests catalytiques, en suivant l'évolution de la consommation d'oxygène en fonction de la température. Toutes les analyses par OTP ont été réalisées sous un flux de gaz de 10% d'O₂ dans l'hélium avec une montée en température de 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 900°C. La figure III.13 montre les courbes obtenues en OTP sur le catalyseur Ni(x%)/CeO₂ après test à différentes teneurs en nickel.

Les courbes OTP montrent qu'il y a une consommation d'oxygène entre 225°C et 425°C. Cette consommation correspond à l'oxydation des particules de nickel (en faible et en forte interaction avec la cérine) réduit durant le test par l'hydrogène formé. Il est à remarquer que pour le catalyseur chargé en nickel (Ni(25%)/CeO₂), la courbe OTP présente deux pics de consommation d'oxygène, une majeure oxydation vers 312°C et un épaulement aux alentours de 375°C. Le premier pic peut être attribué à la consommation d'oxygène par le nickel aggloméré sur la surface de la cérine, alors que le deuxième pic situé à 375°C est dû à

l'oxydation du nickel métallique dispersé sur la surface du support. La largeur et l'intensité des pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en nickel. D'autre part, aucune oxydation entre 450 et 700°C (oxydation du coke) n'a été détectée après la réaction de vaporeformage, ceci permet aux sites actifs d'être accessibles durant le test catalytique en n'entraînant aucune désactivation. Les résultats obtenus viennent de confirmer ceux que nous avons trouvés par les analyses DRX et BET.

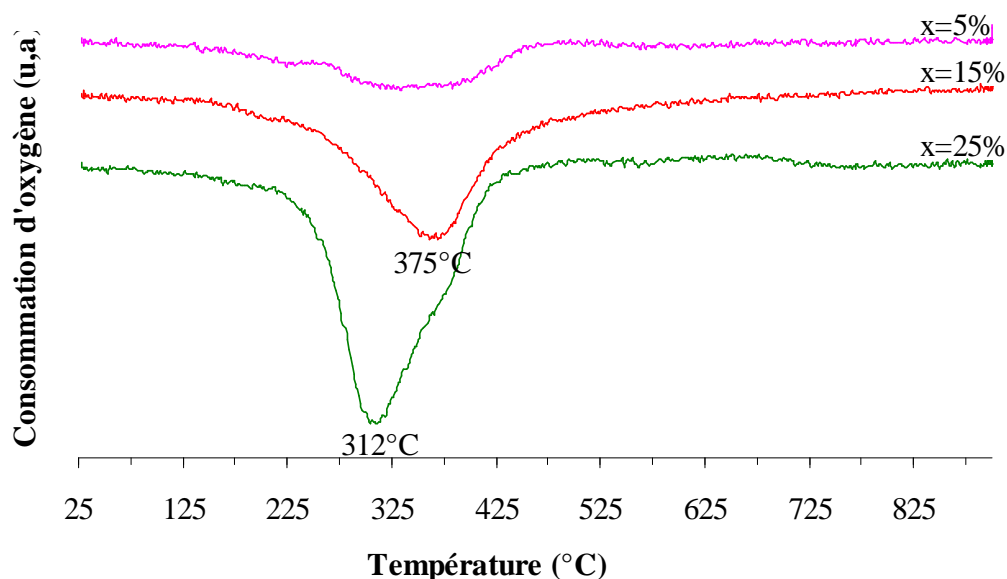


Figure III.13 : Profils OTP des catalyseurs Ni(x%)/CeO₂ après test de vaporeformage du méthane

En ce qui concerne les analyses OTP pour les catalyseurs à base de ruthénium (Ru(x%)/Al₂O₃), aucune consommation d'oxygène n'a été détectée pour les trois systèmes catalytiques ce qui indique que l'état oxydé de RuO₂ est probablement formé lors du prétraitement avant OTP, et que le ruthénium s'oxyde facilement à l'air libre.

D'après ces caractérisations physico-chimiques que nous avons effectuées après test, on constate que la faible activité obtenue par les catalyseurs est due, soit à l'incorporation de la phase active dans la structure cristallographique du support, soit à la formation des agglomérats. Pour éviter donc ces deux phénomènes, une optimisation de la teneur en phase active est nécessaire. De ce fait, les teneurs optimales que nous avons ajustées pour les catalyseurs à base de ruthénium et de nickel sont 1% et 15% en masse respectivement.

III.1.7 Influence de la nature du support

Le rôle de la nature du support sur la performance des catalyseurs pour la réaction de vaporeformage a été étudié par plusieurs auteurs [Wang et Lu (1998)] [Choudhary et coll. (2002)] [Li et coll. (2010)]. La forte interaction entre le métal et le support et la grande surface spécifique de ce dernier permettent une bonne dispersion des particules métalliques sur sa surface présentant ainsi une surface active plus importante avec les réactifs et par conséquent une conversion élevée du méthane.

Dans le but d'évaluer l'influence de la nature du support sur l'activité catalytique dans la réaction de vaporeformage du méthane, une étude comparative des résultats catalytiques obtenus en présence de catalyseurs à base de nickel (1, 5, 15 et 25% en masse), supportés sur de l'alumine et sur de la cérine a été réalisée. Les tests catalytiques sont réalisés dans une gamme de température comprise entre 600 et 800°C, avec un rapport H₂O/CH₄ fixé à 1 et une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h (figure III.14).

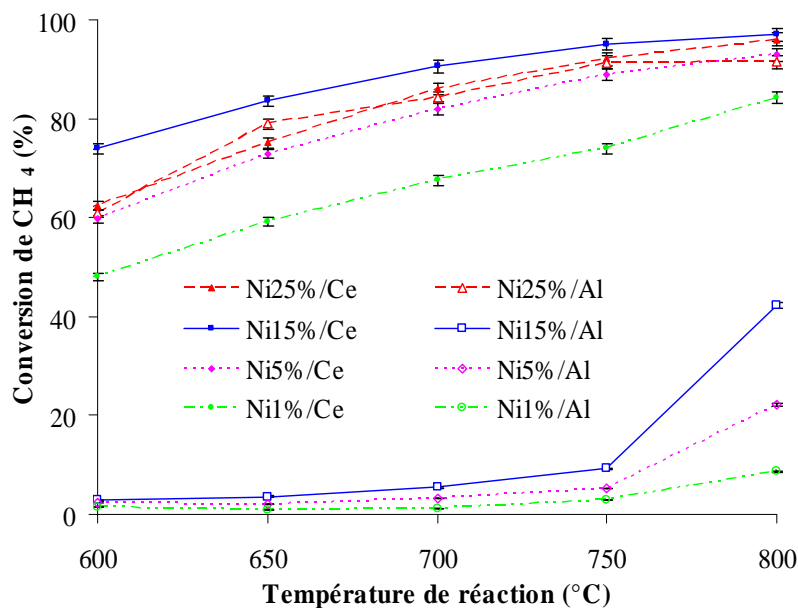


Figure III.14 : Conversion de CH₄ en fonction de la température à différentes teneurs en Ni pour Ni(x%)/CeO₂ et Ni(x%)/Al₂O₃

Pour les catalyseurs à base de nickel supporté sur l'alumine, la conversion du méthane est extrêmement faible à basse température et également lorsque la teneur en Ni est inférieure à 15% en masse. Ainsi, à cette quantité en métal, l'activité catalytique des solides n'apparaît qu'à haute température ($T > 750^{\circ}\text{C}$). Alors, pour avoir une activité modérée à basse température, une teneur en nickel supérieure à 25% en masse s'avère nécessaire.

Pour ce qui concerne les catalyseurs à base de nickel supporté par la cérine, on observe que la conversion du méthane augmente avec la température, et également avec la teneur en nickel, elle devient maximale à haute température (avoisinant de 800°C) si la teneur en Ni égale à 15% en masse. Ces catalyseurs sont donc actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane dès le début de la réaction même à faible teneur en Ni (1%) et à basse température (600°C), leurs activités catalytiques augmentent avec la température et lorsque la teneur en nickel augmente ($x \geq 1\%$).

Le rapport molaire H_2/CO présente un profil identique à celui de la conversion du méthane (figure III.15) ; il est élevé pour les catalyseurs supportés par la cérine quel que soit la teneur en Ni, et diminue avec l'augmentation de la température de réaction. Pour les catalyseurs à base de nickel supporté par l'alumine, ce rapport est trop faible (inférieur à la stoechiométrie de la réaction), et constant sur la gamme de température 600-750°C lorsque la teneur en Ni est inférieure à 15% en masse. Les catalyseurs à base de nickel supporté par la cérine sont donc très actifs et sélectifs pour la réaction de vaporeformage du méthane.

La cérine dans ce cas a démontré un comportement très différent de celui de l'alumine. Ce support provoque des interactions avec le métal et active les molécules d'eau, facilitant ainsi l'oxydation du monoxyde de carbone. Dans ce cas, le nickel constitue le site de l'activation du méthane tandis que le support cérine permet l'activation de la molécule d'eau. Un optimum d'activité a été déterminé pour une charge en nickel de 15% en masse : ce résultat est attribué à une bonne apparition des sites métalliques sur la surface de la cérine et un bon équilibre entre les deux types de sites actifs.

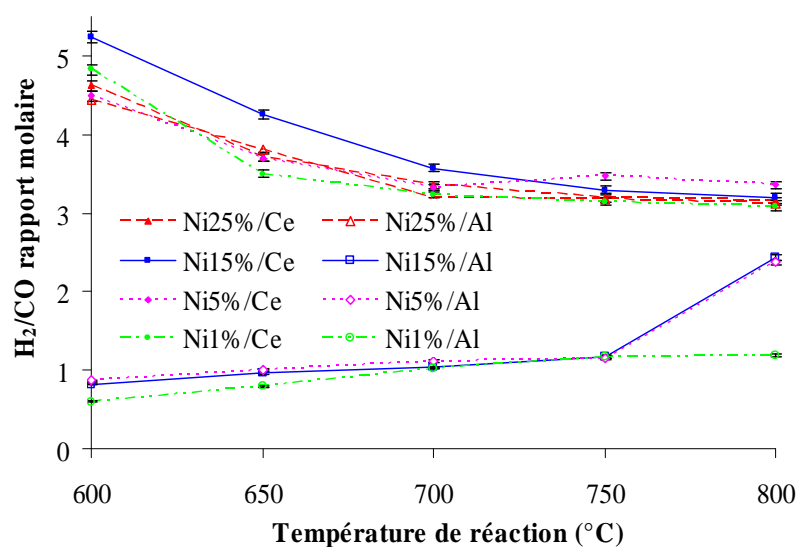


Figure III.15 : Evolution du rapport H_2/CO en fonction de la température de réaction à différentes teneurs en Ni pour $Ni(x\%)/CeO_2$ et $Ni(x\%)/Al_2O_3$

Une autre étude comparative des résultats catalytiques obtenus en présence de catalyseurs à base de ruthénium (1, 3, et 5% en masse), supporté sur de l'alumine et sur de la cérine a été réalisée (figure III.16 a et b).

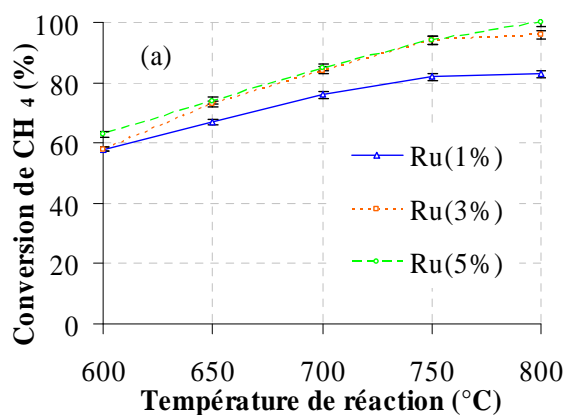


Figure III.16a : Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour Ru(x%)/CeO₂

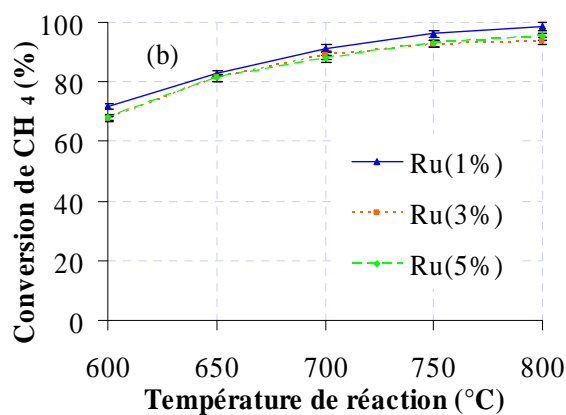


Figure III.16b : Conversion du méthane en fonction de la température de réaction pour Ru(x%)/Al₂O₃

Il apparaît que les catalyseurs supportés par l'alumine sont plus performants que ceux supportés par la cérine même à faible concentration en ruthénium (1%). En effet, les courbes représentant la conversion du méthane des deux échantillons Ru(1%)/CeO₂ (figure III.16a) et Ru(1%)/Al₂O₃ (figure III.16b) en fonction de la température montrent une valeur de 82% et de 98% respectivement à 800°C. A ce stade, une explication se basant sur l'aptitude du métal à incorporer dans la structure cristallographique de la cérine lors du test catalytique pourrait être envisagée. En effet, à faible teneur en ruthénium (1%), la disposition des particules de ruthénium (rayon ionique égale à 0,62 Å) est supposée bien dispersée sur la surface de l'oxyde de cérium (rayon ionique égale à 0,97 Å). Il en résulte que les particules ont moins tendance à rester sur la surface du support pour donner naissance à un alliage qui diminue le nombre de sites actifs et par conséquent une diminution de la conversion du méthane.

III.1.8 Caractérisations des catalyseurs après tests catalytiques

III.1.8.1 Etude des phases cristallines par DRX

Parallèlement, une étude par diffraction des rayons X a été menée, Ainsi, la figure III.17 présente les diffractogrammes obtenus pour les échantillons Ni(x%)/Al₂O₃ après le test.

Les diffractogrammes correspondant aux solides Ni(x%)/Al₂O₃ ne montrent aucune raie de diffraction due à la présence de nickel métallique (Ni⁰) lorsque la teneur en Ni est inférieure à 15% en masse. D'autre part, trois raies situées à 44,7°, 52° et 76,8° relatives au nickel métallique viennent s'ajouter dans les diffractogrammes des systèmes contenant 15% et 25% en masse de nickel. Sachant que la teneur en métal déposé sur l'alumine est égale à celle que nous avons déposée sur la cérine, la différence au niveau de l'activité catalytique est plus grande surtout lorsque la teneur en nickel est égale à 15% en masse. Cela peut être dû à la formation d'autres phases non détectables par DRX à cause de leur faible teneur.

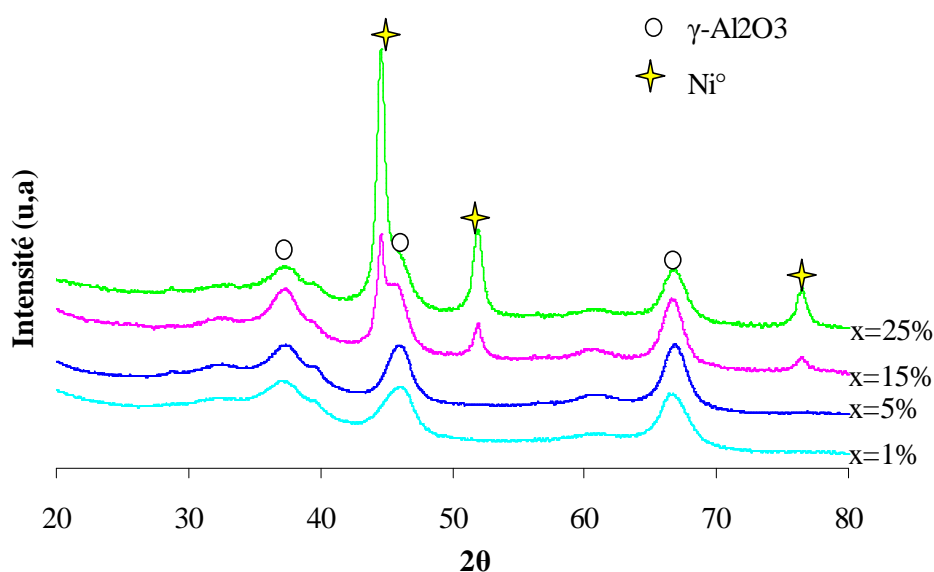


Figure III.17 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ni(x%)/Al₂O₃ après test de vaporeformage du méthane

Les diffractogrammes obtenus pour les catalyseurs Ru(x%)/CeO₂ après le test sont représentés sur la figure III.18.

Par comparaison des différents diffractogrammes des deux catalyseurs avant et après test catalytique, la diffraction des rayons X montre clairement qu'il y a une diminution des raies correspondant au ruthénium sur la surface de la cérine. Cela peut être dû à l'incorporation d'une partie du métal dans la structure cristallographique de la cérine. Ce phénomène est plus marqué dans le cas des catalyseurs Ru(x%)/CeO₂ (figure III.18) que sur Ru(x%)/Al₂O₃ (figure III.11). Cependant, le paramètre de maille « a » de la cérine seule (5,41 Å) est légèrement supérieur à celui trouvé pour les catalyseurs Ru(1%)/CeO₂ (5,39 Å), Ru(3%)/CeO₂ (5,386 Å) et Ru(5%)/CeO₂ (5,380 Å). De plus, l'intensité relative des raies de diffraction de la phase cérine diminue avec l'augmentation de la teneur en ruthénium, ce qui

renforce notre hypothèse de l'incorporation de Ru dans la structure de CeO_2 et par conséquent une légère diminution de l'activité catalytique de ce système.

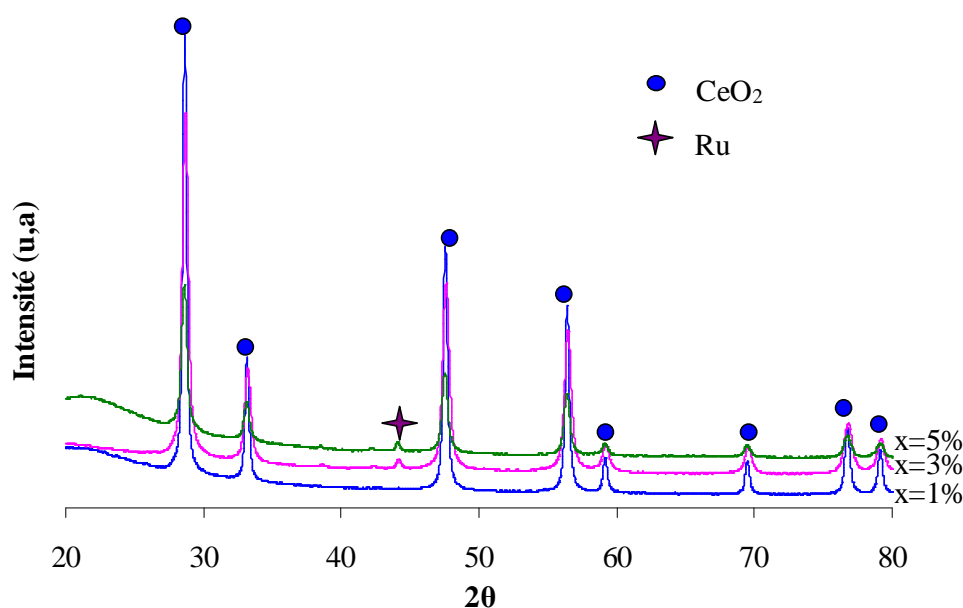


Figure III.18 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs $\text{Ru}(x\%)/\text{CeO}_2$ après test de vaporeformage du méthane

En conclusion, les résultats obtenus montrent que l'interaction entre la phase active et le support joue un rôle important sur la performance des catalyseurs. En effet, la forte interaction entre le cérium et le métal déposé permet d'avoir une bonne dispersion en évitant son frittage lors de la réaction. L'alumine possède une aire spécifique importante qui est favorable pour les catalyseurs à base de Ru et représente un handicap pour les catalyseurs à base de Ni à cause de l'insertion des ions Ni^{2+} dans la matrice de l'alumine et formation de spinelle.

III.1.9 Sélection de systèmes catalytiques

La figure III.19 présente une comparaison des résultats catalytiques obtenus dans la réaction de vaporeformage du méthane pour les catalyseurs les plus performants préparés au laboratoire. L'ensemble des résultats présentés fait apparaître trois systèmes catalytiques qui se démarquent par d'excellentes performances à basse température (600°C) en vaporeformage du méthane : $\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2$, $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ru}(0,5\%)\text{-Ni}(15\%)/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons présenter les résultats concernant l'influence de différents paramètres de réaction sur ces catalyseurs sélectionnés afin d'ajuster les conditions opératoires de la réaction.

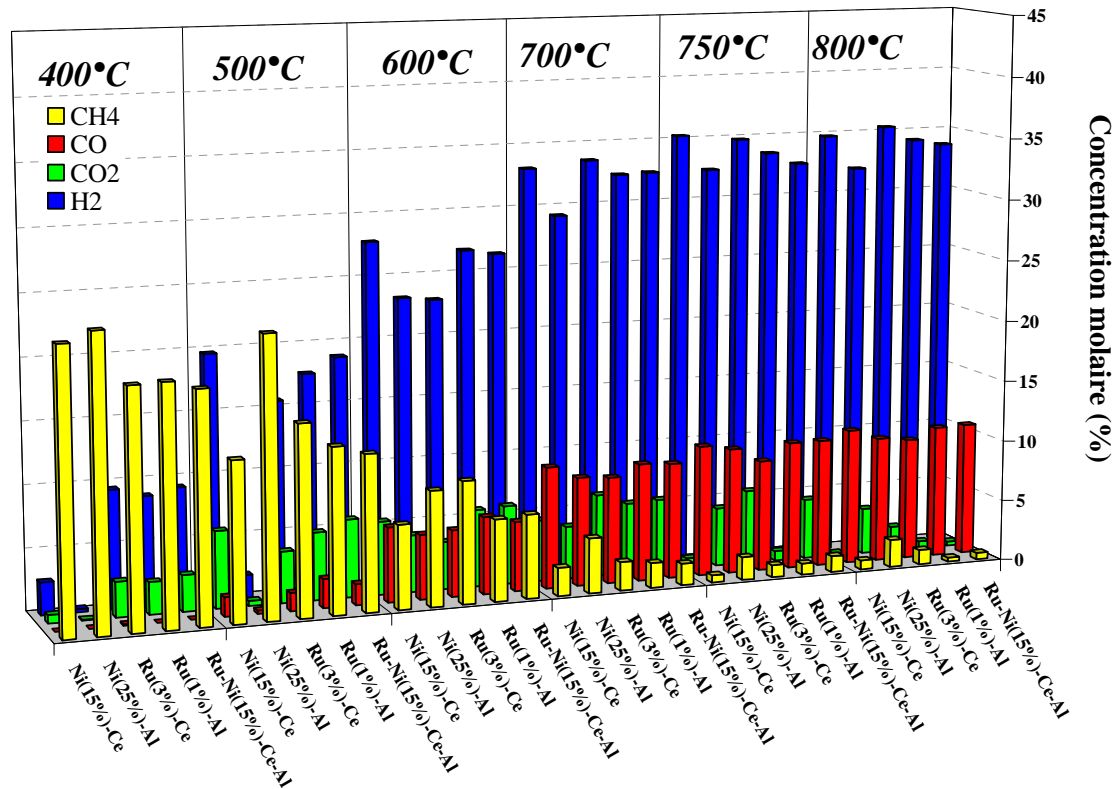


Figure III.19 : Performances des catalyseurs en fonction de la température

III.1.10 Influence du rapport H_2O/CH_4

La bibliographie montre que les catalyseurs à base de nickel se désactivent lorsque le rapport eau/hydrocarbure (S/C) est assez bas (proche de 1 dans le cas de l'utilisation du méthane comme hydrocarbure) [Armor (1999)] [Choudhary et coll. (2002)]. Cette désactivation a été attribuée à la formation de produits carbonés sur la surface du catalyseur bloquant l'accès des sites actifs. Le carbone se manifeste sur la surface du catalyseur essentiellement sous la forme de filaments entraînant une perte d'activité par le bouchage des pores pouvant conduire, étant donné la dureté de ces matériaux, à la destruction de la structure macroscopique [Leroi et coll. (2004)]. Pour prévenir la formation de carbone, le choix de conditions opératoires adaptées et d'un système catalytique approprié est indispensable. Une solution appliquée dans l'industrie est l'utilisation d'un rapport H_2O/CH_4 plus élevé que la stoechiométrie. Le mélange réactionnel est donc plus oxydant et la formation de dépôts carbonés est ainsi défavorisée au détriment de la sélectivité en CO. Dans ces conditions oxydantes, les vitesses d'oxydation de carbone par la vapeur d'eau devraient être supérieures à celles conduisant à sa formation (réactions 5 et 6) sur la surface du métal, limitant le dépôt du coke [Leroi et coll. (2004)]. Néanmoins, pour des raisons économiques, il est intéressant

de trouver des catalyseurs capables de travailler à des rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ les plus faibles possibles afin de pouvoir convertir plus de méthane par unité de temps.



Afin d'optimiser la valeur du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ pour obtenir des résultats de conversion convenables dans la réaction de vaporeformage du méthane, la variation de ce rapport a été étudiée en présence des catalyseurs $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2$ et $\text{Ru}(0,5\%)-\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Les tests sont réalisés avec un flux total des gaz introduit de 50 mL/min.

La figure III.20 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température à différentes valeurs du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (1, 2, 3 et 4) pour le catalyseur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les tests sont réalisés dans une gamme de températures comprise entre 400 et 800°C, avec une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h.

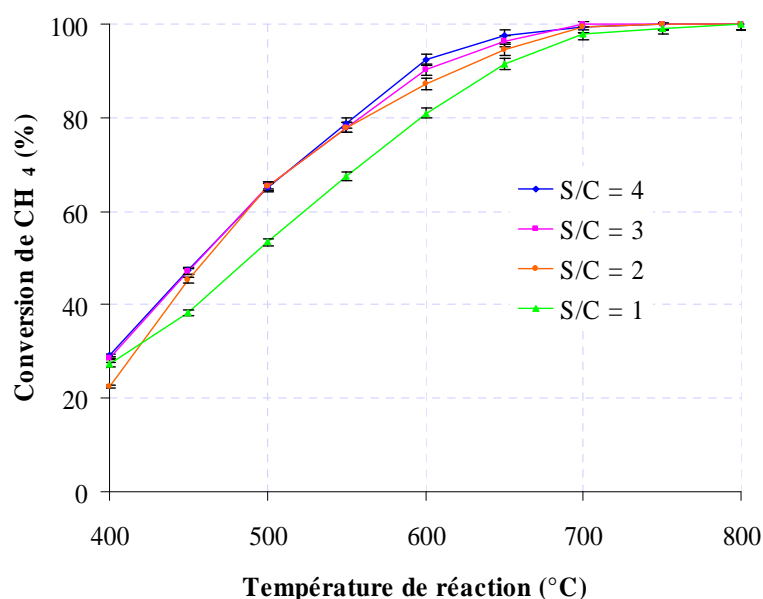


Figure III.20 : Comparaison des résultats obtenus sur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température à différentes valeurs du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (S/C)

Nous remarquons que les valeurs de conversions du méthane augmentent sensiblement avec le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Elles atteignent une valeur de 100% à 700°C pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 1$. La faible activité observée dans le cas du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ peut être expliquée par le fait que, dans les conditions opératoires moins oxydantes, la réaction de gaz à

l'eau est moins favorisée, ce qui limite la quantité d'hydrogène produite dans le mélange gazeux et par conséquent une formation plus difficile des sites métalliques actifs.

La forte activité observée à 600 et 650°C lorsqu'on utilise un rapport $H_2O/CH_4 = 2, 3$ ou 4 peut être expliquée par une formation plus facile des sites métalliques actifs engendrés par l'hydrogène produit par la réaction de vaporeformage du méthane et la réaction de gaz à l'eau. Donc l'ajout d'un excès d'eau au mélange réactionnel favorise la réaction de gaz à l'eau, ce qui justifie la forte activité du catalyseur lorsque le rapport H_2O/CH_4 est plus élevé.

En ce qui concerne la sélectivité en CO, nous remarquons que celle-ci diminue significativement avec l'augmentation du rapport H_2O/CH_4 (figure III.21). Ainsi, en augmentant la quantité d'eau dans le flux réactionnel de $H_2O/CH_4 = 1$ à $H_2O/CH_4 = 4$, la différence obtenue est de 26% au lieu de 41% à 600°C, et qu'en augmentant la température de la réaction, l'écart augmente. La sélectivité en CO a un profil très similaire à celui de la conversion du méthane et atteint des valeurs supérieures à 55% à 800°C lorsqu'on utilise un rapport $H_2O/CH_4 = 1$. Ces remarques confirment que la réaction de gaz à l'eau est défavorisée à haute température et lorsque le rapport H_2O/CH_4 égale à la stœchiométrie de la réaction de vaporeformage du méthane.

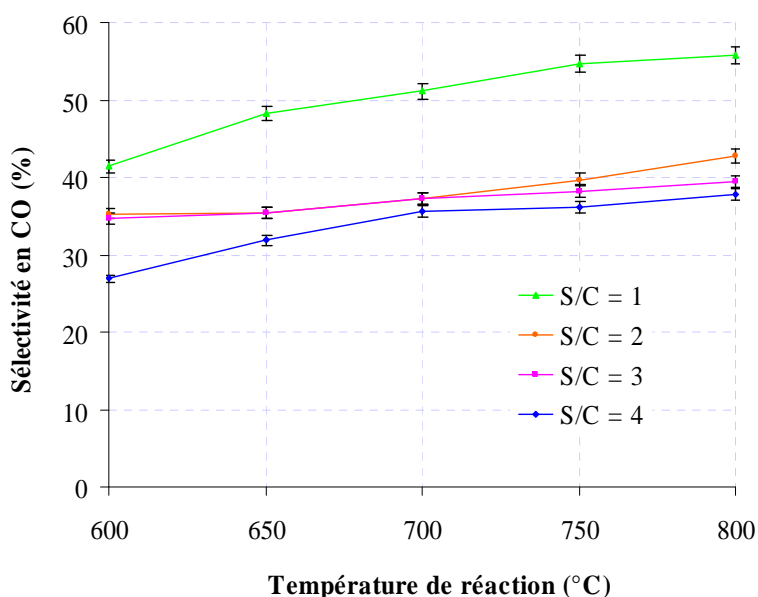


Figure III.21 : Sélectivité de CO en fonction de la température de réaction pour Ru(1%)/Al₂O₃ à différentes valeurs du rapport H_2O/CH_4 (S/C)

La formation de CO apparaissant à partir de 550°C, le rapport H_2/CO n'est défini que pour des températures supérieures à 600°C (figure III.22).

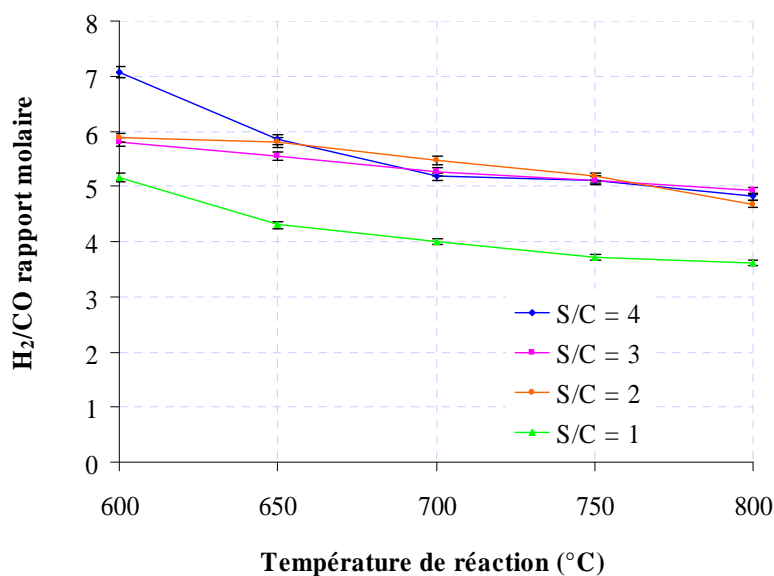


Figure III.22 : Rapport H₂/CO en fonction de la température de réaction pour Ru(1%)/Al₂O₃ à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (S/C)

Pour le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃, ce rapport diminue rapidement lorsque la température varie nettement de 600 à 700°C, puis doucement entre 700 et 800°C quel que soit la valeur du rapport H₂O/CH₄. Le rapport H₂/CO est égal à 3,4 à 800°C ce qui est légèrement supérieur au rapport stœchiométrique de la réaction de vaporeformage du méthane (égal à 3), tandis qu'en augmentant le rapport H₂O/CH₄ à 2, 3 ou 4, la valeur du rapport H₂/CO augmente également pour qu'elle se stabilise vers 5 après 700°C.

La figure III.23 montre l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (1, 2, 3 et 4) pour le système catalytique Ni(15%)/CeO₂.

Les résultats montrent que la conversion du méthane augmente sensiblement avec le rapport H₂O/CH₄. Ainsi, pour une température de 600°C, la conversion du méthane passe de 77% avec un rapport H₂O/CH₄ = 1 à 88% pour un rapport H₂O/CH₄ = 2-3 et à 94 % pour le rapport H₂O/CH₄ = 4.

Il apparaît alors que le pouvoir oxydant apporté par un excès d'eau améliore significativement les performances des catalyseurs et le rapport H₂O/CH₄ ≥ 2 s'avère nécessaire afin d'obtenir des valeurs de conversion convenables. Toutefois pour les raisons économiques, évoquées précédemment, une étude pour des rapports H₂O/CH₄ compris entre 1 et 2 sera menée dans ce chapitre.

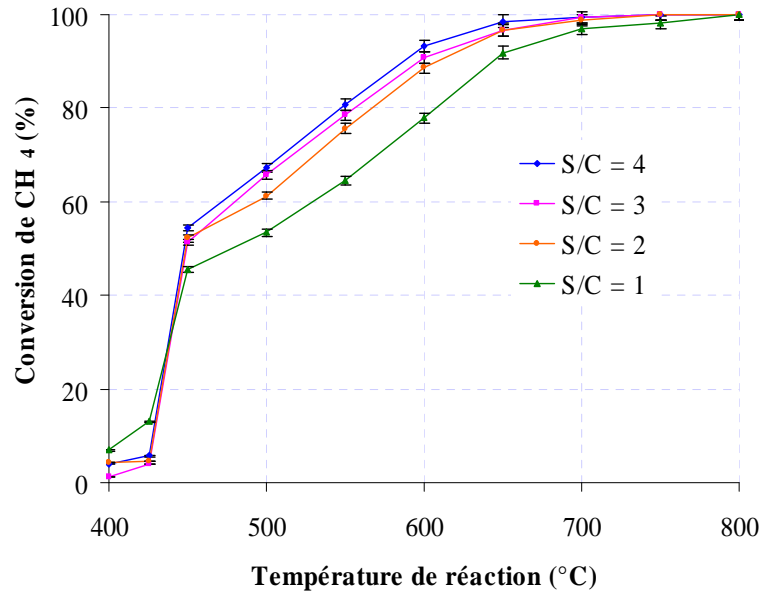


Figure III.23 : Comparaison des résultats obtenus sur Ni(15%)/ CeO_2 en fonction de la température à différentes valeurs du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (S/C)

Parallèlement, les valeurs du rapport H_2/CO augmentent (figure III.24) et la sélectivité en CO diminue (figure III.25) avec le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Ainsi, comme prévu pour un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ élevé, la réaction de gaz à l'eau entraîne des sélectivités en CO plus faibles et des rapports en H_2/CO plus élevés. De plus, il apparaît d'après ces résultats qu'à haute température $T \geq 650^{\circ}\text{C}$ on favorise la réaction (2) de vaporeformage du méthane, alors qu'à basse température, la réaction de gaz à l'eau (3) est plus favorisée.

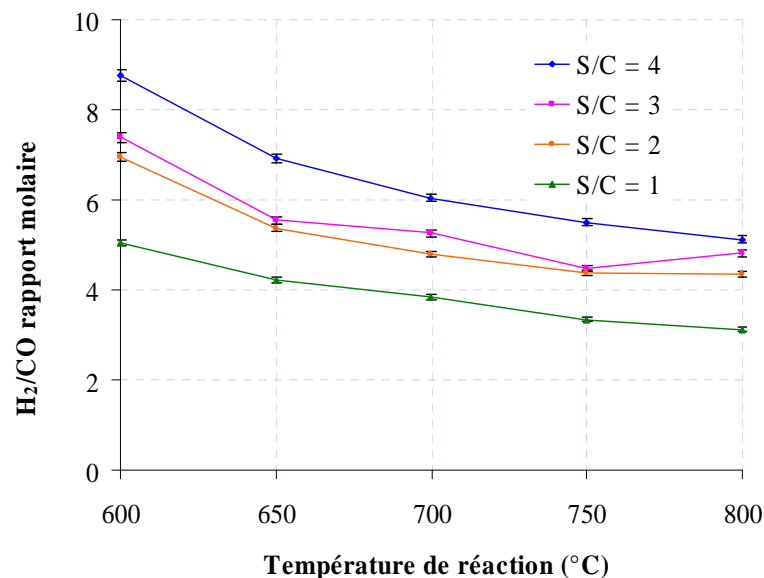


Figure III.24 : Rapport H_2/CO en fonction de la température de réaction pour Ni(15%)/ CeO_2 à différentes valeurs du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (S/C)

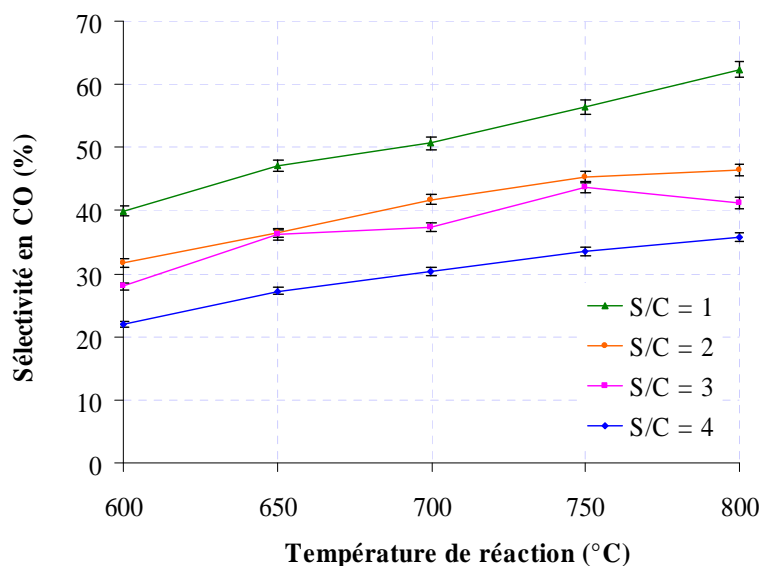


Figure III.25 : Sélectivité de CO en fonction de la température de réaction pour Ni(15%)/CeO₂ à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (S/C)

En comparant les performances des catalyseurs Ru(1%)/Al₂O₃ et Ni(15%)/CeO₂ vis-à-vis de la réaction de vaporeformage du méthane, quelques différences sont observées. En effet, le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ est inactif à 400°C, mais au-delà de 500°C le taux de conversion du méthane obtenu avec les rapports H₂O/CH₄ = 3 ou 4 est supérieur à celui de Ru(1%)/Al₂O₃. De plus, le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ est beaucoup plus sélectif que Ru(1%)/Al₂O₃ pour la formation d'hydrogène au-delà de 500°C. Dans ce même intervalle de température, les sélectivités en CO obtenues sont légèrement supérieures pour Ru(1%)/Al₂O₃ par rapport au Ni(15%)/CeO₂ lorsque le rapport H₂O/CH₄ est trop élevé. Cela peut être dû à la température de réduction de chaque phase par l'hydrogène produit. En effet, comme nous avons démontré précédemment, la réduction de NiO s'effectue à haute température que RuO₂ ce qui explique la différence de l'activité obtenue au début de la réaction.

Après cette comparaison entre le Ru(1%)/Al₂O₃ et le Ni(15%)/CeO₂, il était important d'étudier un catalyseur contenant les deux métaux (Ru et Ni) à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (1, 2, 3 et 4) et comparer ses performances à celles des catalyseurs étudiés précédemment. La figure III.26 représente l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température à ces différents rapports pour le catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃. Les tests sont réalisés dans une gamme de température comprise entre 400 et 800°C, avec une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h.

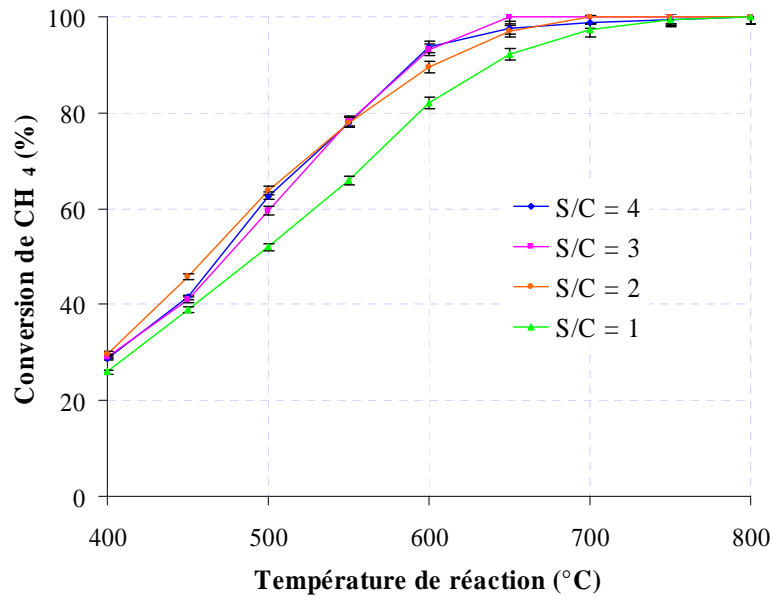


Figure III.26 : Evolution du taux de conversion de méthane en fonction de la température en présence du catalyseur Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (S/C)

De manière générale, les conversions en méthane augmentent notablement avec le rapport H₂O/CH₄ (figure III.26). C'est également le cas pour le rapport H₂/CO (figure III.27). Le catalyseur bi-métallique (Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃) est aussi plus performant dans la réaction de vaporeformage du méthane comme les catalyseurs monométalliques (Ru(1%)/Al₂O₃ et Ni(15%)/CeO₂) grâce à la présence simultanée du ruthénium avec du nickel, même à faible teneur (0,5% en masse).

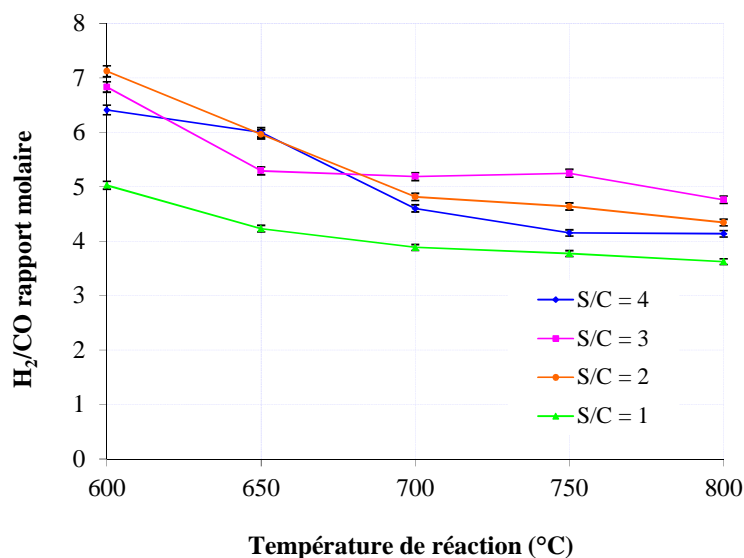


Figure III.27 : Rapport H₂/CO en fonction de la température de réaction pour Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ à différentes valeurs du rapport H₂O/CH₄ (S/C)

Suite à ces résultats, un rapport H_2O/CH_4 supérieur entre 2 et 3 serait un bon compromis car pour ces valeurs les sélectivités en monoxyde de carbone sont moins importantes et le rapport H_2/CO obtenu est optimal. De plus, la conversion du méthane est meilleure et l'oxydation du monoxyde de carbone est grande. Le choix de ce rapport a comme avantage de conduire à une sélectivité en CO plus faible, un rapport H_2/CO élevé qu'à H_2O/CH_4 faible et d'être ainsi plus près des conditions industrielles optimisées.

Afin d'évaluer nos systèmes catalytiques dans des conditions plus économiques, une étude pour des rapports H_2O/CH_4 compris entre 1 et 2 a été effectuée. Ainsi, le Tableau III.3 présente les résultats de vaporeformage du méthane à $600^\circ C$ pour $Ru(1\%)/Al_2O_3$, $Ni(15\%)/CeO_2$ et $Ru(0,5\%)-Ni(15\%)/CeO_2-Al_2O_3$ à différents rapports H_2O/CH_4 (1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 et 2).

| H_2O/CH_4 | $Ru(1\%)/Al_2O_3$ | | | $Ni(15\%)/CeO_2$ | | | $Ru(0,5\%)-Ni(15\%)/CeO_2-Al_2O_3$ | | |
|-------------|-------------------|----------|---------------|------------------|----------|---------------|------------------------------------|----------|---------------|
| | Conv. CH_4 (%) | H_2/CO | Sélect. CO(%) | Conv. CH_4 (%) | H_2/CO | Sélect. CO(%) | Conv. CH_4 (%) | H_2/CO | Sélect. CO(%) |
| 1 | 80,7 | 5,4 | 39,6 | 78,9 | 5,5 | 38,2 | 81,6 | 5,3 | 39,3 |
| 1,2 | 82,4 | 5,7 | 38 | 79 | 5,6 | 37,7 | 82,4 | 5,5 | 38 |
| 1,4 | 83,8 | 5,9 | 36,7 | 78,8 | 5,6 | 36,6 | 85 | 6 | 35,6 |
| 1,6 | 85,9 | 6,4 | 34,5 | 81,8 | 6 | 35,2 | 86,7 | 6,4 | 33,7 |
| 1,8 | 86,3 | 6,5 | 34 | 83,1 | 6,6 | 33,1 | 87,7 | 6,6 | 32,2 |
| 2 | 86,2 | 6,8 | 33,8 | 88,2 | 7,8 | 28,2 | 90,6 | 7,7 | 28 |

Tableau III.3 : Résultats de vaporeformage du méthane pour $Ru(1\%)/Al_2O_3$, $Ni(15\%)/CeO_2$ et $Ru(0,5\%)-Ni(15\%)/CeO_2-Al_2O_3$ à différents rapports H_2O/CH_4 (1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8 et 2)

Les meilleurs résultats sont obtenus, lors des tests à $600^\circ C$, avec des rapports H_2O/CH_4 de 1,8 et 2 pour tous les catalyseurs. En effet, les conversions du méthane et les rapports H_2/CO augmentent régulièrement avec le rapport H_2O/CH_4 , les valeurs de ces deux grandeurs sont meilleures lorsque le rapport H_2O/CH_4 compris entre 1,8 et 2. Les sélectivités en CO ont montré un profil inverse à celui de la conversion du méthane, ils diminuent avec l'augmentation du rapport H_2O/CH_4 , les faibles sélectivités en CO ont été obtenues avec H_2O/CH_4 égale à 2 pour les trois catalyseurs.

En général, l'étude de l'influence du rapport H_2O/CH_4 sur la performance catalytique de ces trois systèmes a permis de montrer une différence de résultats entre ces six valeurs du rapport H_2O/CH_4 . Ces résultats prouvent que les performances de ces trois catalyseurs s'améliorent avec l'augmentation du rapport H_2O/CH_4 .

Dans la suite de cette première partie de ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la température de calcination du catalyseur ainsi que d'autres paramètres de réaction. Les trois catalyseurs (Ru(1%)/Al₂O₃, Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃) ont montré un comportement catalytique similaire, c'est pourquoi nous n'avons pas jugé nécessaire de les faire figurer tous et nous avons choisi de présenter seulement les résultats obtenus par le catalyseur Ni(15%)/CeO₂.

III.1.11 Influence de la température de calcination du catalyseur

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur l'activité catalytique, nous avons choisi d'utiliser le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ en le calcinant à différentes températures comprises entre 600 et 750°C. Les calcinations ont été réalisées selon un programme de température comportant une montée de la température ambiante à la température désirée avec une vitesse de 1°C.min⁻¹ suivie d'un palier de 4 heures à la température donnée.

Les tests catalytiques sont réalisés dans une gamme de température comprise entre 400 et 800°C, avec un rapport H_2O/CH_4 fixé à 3 et une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h (figure III.28). Les catalyseurs ont subi un prétraitement sous hydrogène pendant une heure à 500°C avant chaque test.

D'après la figure on constate que la performance catalytique du solide Ni(15%)/CeO₂ calciné à 600°C est similaire à celle du catalyseur calciné à 750°C. Aucune différence significative au regard de la conversion du méthane n'a été observée durant le test catalytique de vaporeformage du méthane. Ceci est probablement dû à la teneur en nickel qui est relativement faible dont le phénomène d'agrégation des particules de nickel qui se produit lorsque la température de calcination augmente est inexistant. L'influence donc de la température de calcination sur un catalyseur moins chargé en métal (Ni(15%)/CeO₂) est négligeable.

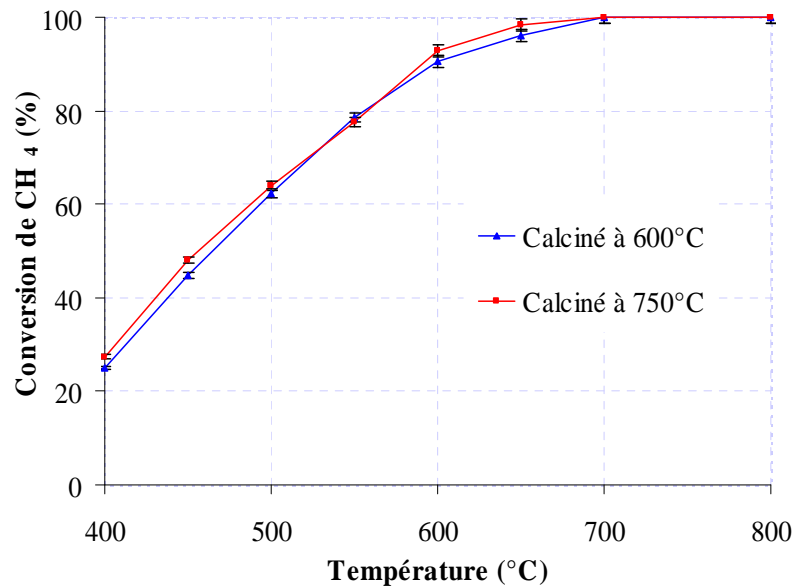


Figure III.28 : Comparaison des résultats obtenus sur Ni(15%)/CeO₂ en fonction de la température à différentes températures de calcination (600 et 750°C)

Nous avons étudié les agrégats et la dispersion de nickel sur la surface de la cériine par la diffraction des rayons X et par la réduction en température programmée. Sur la figure III.29 sont représentés les diffractogrammes obtenus après la calcination du système Ni(15%)/CeO₂ à différentes températures (600, 650, 700 et 750°C).

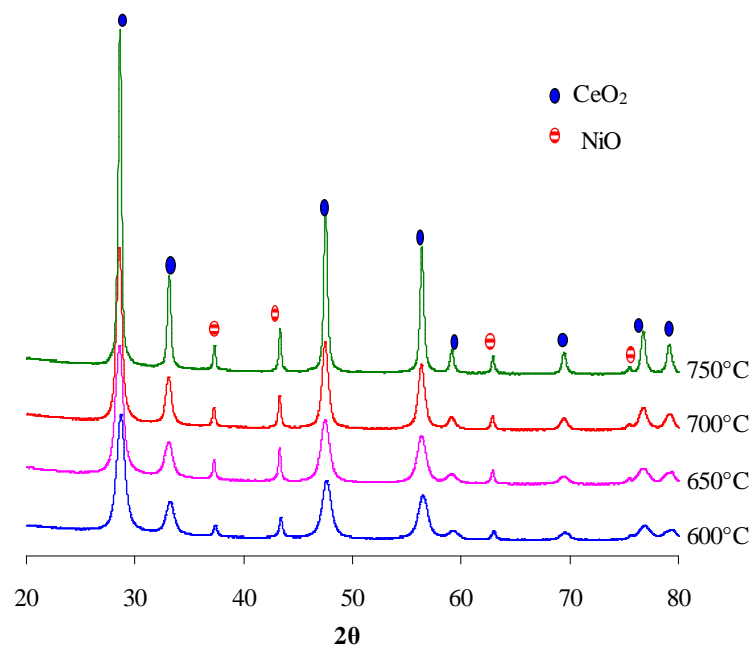


Figure III.29 : Diffractogrammes du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après calcination à différentes températures (600, 650, 700 et 750°C)

Nous notons d'après les diffractogrammes du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ que les diverses raies sont attribuées essentiellement à CeO₂ et NiO. L'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de l'intensité des raies de la phase CeO₂ qui indique une bonne cristallisation du support. De plus, les largeurs à mi-hauteur des raies de la phase NiO restent relativement identiques lorsque la température de calcination du catalyseur augmente, ce qui pourrait signifier que la taille des particules de NiO n'a pas été changée. Il est donc possible de calciner les catalyseurs à base de nickel dans la gamme de température 600-750°C tout en étant sûr de leur stabilité thermique.

Afin de confirmer les analyses DRX, une caractérisation par la réduction en température programmée a été menée. Les diagrammes obtenus pour Ni(15%)/CeO₂ calciné à différentes températures sont représentés sur la figure III.30.

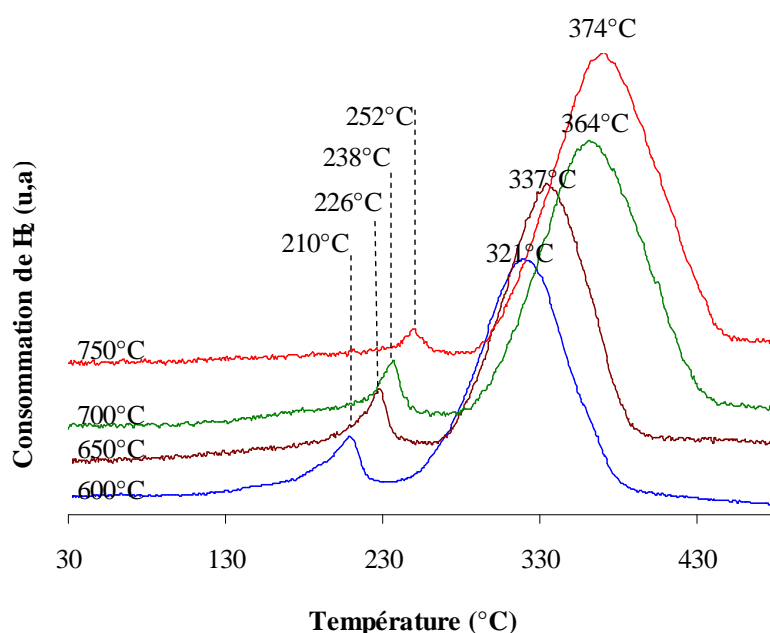


Figure III.30 : Profils RTP du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après calcination à différentes températures (600, 650, 700 et 750°C)

Contrairement à la courbe observée pour le catalyseur calciné à 600°C, qui montre une réduction des particules de NiO dispersées à la surface du catalyseur dont la température maximale de pic est 321°C, celle qui correspond à l'échantillon calciné à 750°C indique qu'il y a un faible déplacement de ce pic vers les hautes températures et la température maximale de pic dans ce cas est égale à 374°C. De plus, la largeur des pics augmente avec la température de calcination et que la consommation totale d'hydrogène reste constante. Cela peut être attribuée à la réduction des particules de nickel les plus stables qui se fait lentement

lorsque la température de calcination augmente. Ceci expliquerait pourquoi, dans les mêmes conditions réactionnelles, le comportement catalytique du système Ni(15%)/CeO₂ est similaire dans la réaction de vaporeformage du méthane lorsqu'on change la température de calcination du catalyseur.

III.1.12 Influence de la vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG)

Jusqu'à présent, la plupart des catalyseurs ont été évalués avec une vitesse spatiale horaire du gaz (VSHG) égale à 15000 mL/g.h. Dans ce paragraphe, nous allons utiliser des VSHG plus importantes de façon à se placer dans des conditions critiques pour le catalyseur où les phénomènes d'adsorption pourraient jouer un rôle important sur l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur.

Les résultats du test sont représentés sur la figure III.31 qui montre la conversion relative du méthane en fonction de la température en étudiant l'influence de VSHG pour des valeurs égales à 15000, 30000, 60000 et 120000 mL/g.h. Les tests sont réalisés sur le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ avec un flux total des gaz introduits de 50 mL/min et une masse de catalyseur variée entre 25mg et 200mg selon la valeur VSHG désirée.

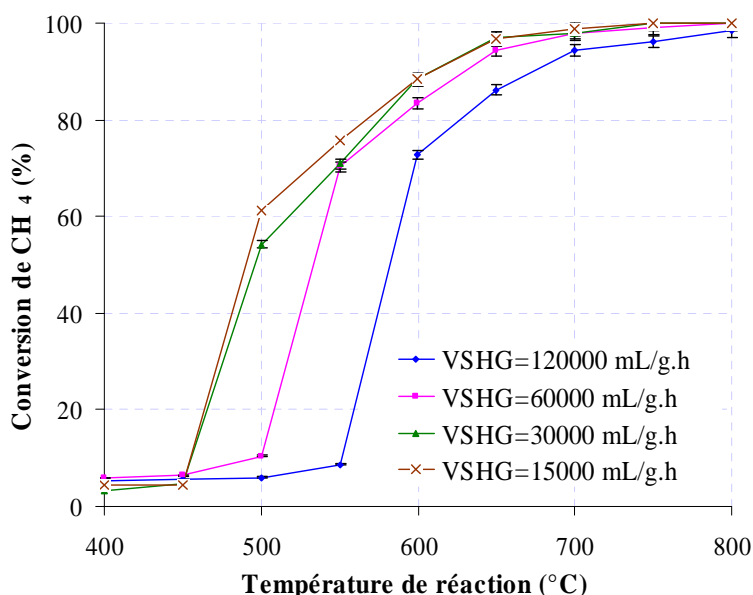


Figure III.31 : Conversion de CH₄ en fonction de la température de réaction à différentes valeurs de VSHG (15000, 30000, 60000 et 120000 mL/g.h)

Les valeurs de conversions du méthane obtenues sont supérieures à celles de l'équilibre thermodynamique à haute température (800°C). En effet, la conversion moyenne du méthane

est de 97% à 650°C, cette valeur est très élevée que celle de la thermodynamique. De plus, nous constatons que le comportement du catalyseur à faible valeur de VSHG (15000 mL/g.h) est comparable à des valeurs de VSHG plus élevées (60000 et 120000 mL/g.h) lorsque la température de réaction est supérieure à 700°C. D'autre part, comme nous pouvons voir sur la figure III.31, la différence est très remarquable dans le comportement du catalyseur à basse température (450–650°C). En effet, la conversion du méthane à 500°C est de 10% pour VSHG = 60000 mL/g.h et 6% pour VSHG = 120000 mL/g.h alors pour VSHG = 30000 mL/g.h et VSHG = 15000 mL/g.h, les conversions sont de 54% et 61% respectivement.

En conséquence, l'effet de VSHG dans cette étude était similaire au résultat mentionné dans la littérature qui indique que l'augmentation de VSHG diminue la conversion du méthane due à la diminution du temps de contact [Choudhary et Mondal (1996)] [Quek et coll. (2010)]. Toutefois, dans notre étude, la diminution de la conversion s'est produite à basse température et au début de la réaction. La différence peut être attribuée à la vitesse d'activation des sites métalliques du catalyseur utilisé comme indiqué précédemment, dans lequel la diminution de VSHG renforce le temps de contact entre le méthane et le solide et par conséquent une activation des sites dans un temps plus court. La conversion du méthane est plus sensible à l'effet de la température de réaction que l'effet de VSHG comme elle montre la figure, dans laquelle la conversion de CH₄ reste constante au cours d'une large gamme de VSHG (15000 – 60000 mL/g.h) lorsque la température est supérieure à 550°C.

Les rapports H₂/CO, ont montré un profil identique à la conversion de CH₄ (figure III.32). Il est à signaler que la sélectivité en CO augmente avec la diminution de VSHG. En effet, la sélectivité en CO à 650°C est de 26% lorsqu'on utilise une VSHG trop élevée (VSHG = 120000 mL/g.h). La diminution de cette vitesse conduit à une augmentation de la sélectivité en CO pour atteindre une valeur de 36% quand VSHG = 15000 mL/g.h. Etant donné que les valeurs de H₂/CO et la sélectivité en CO sont très proches lorsque la vitesse VSHG est inférieure à 120000 mL/g.h, nous pouvons supposer que cette dernière n'a aucune influence sur la production de H₂ et CO et particulièrement sur la réaction de gaz à l'eau.

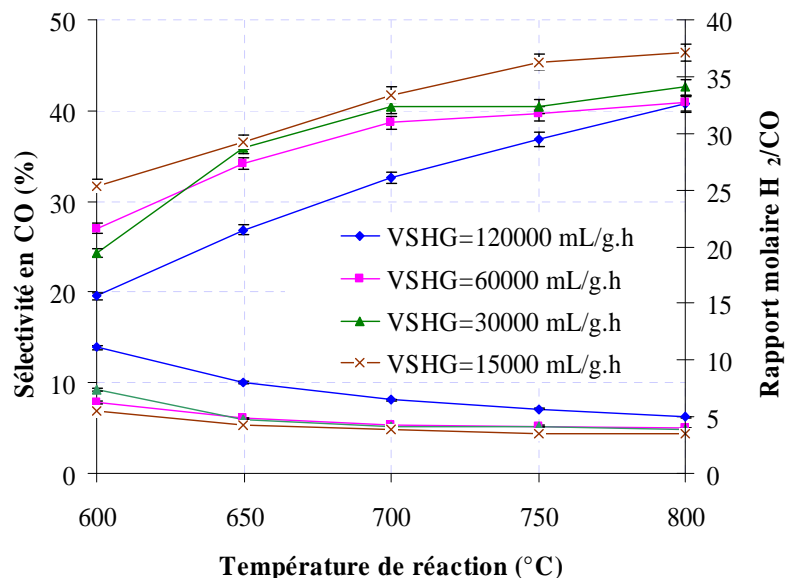


Figure III.32 : Rapport molaire H₂/CO et la sélectivité en CO en fonction de la température à différentes valeurs de VSHG (15000, 30000, 60000 et 120000 mL/g.h)

Le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ présente une bonne activité permettant de travailler en présence de fortes vitesses spatiales sans qu'aucune perte d'activité ou de sélectivité ne soit observée. La forte interaction entre le nickel et support cérine, comme nous avons vu dans le chapitre II, doit probablement contribuer à ce maintien de l'activité catalytique. La bonne conductivité thermique du support doit également permettre de minimiser les phénomènes de perte de température à travers le lit catalytique. En effet, pour une réaction fortement endothermique, le problème de maintien de la température dans le lit catalytique est d'autant plus délicat avec des vitesses de passage de réactifs élevées.

III.1.13 Influence de la mise en forme du catalyseur

Les études précédentes ont été réalisées sur des catalyseurs à base de ruthénium et/ou de nickel sous forme de poudre avec une granulométrie comprise entre 20 et 40 μm. A ce stade des tests où l'influence de certains paramètres réactionnels ont été évalués, il nous a semblé opportun de tester non plus le catalyseur sous forme de poudre comme auparavant mais sous forme de pastille qui est la forme la plus adéquate dans les installations pilotes. La figure III.33 représente la conversion du méthane en fonction de la température pour les deux différentes formes (poudre et pastille) du catalyseur. Les tests sont réalisés sur le catalyseur

Ni(15%)/CeO₂, le flux total des gaz introduit est 50 mL/min avec une vitesse VSHG de 15000 mL/g.h.

Il en ressort clairement que l'activité catalytique du catalyseur sous forme de pastille est similaire à celle du catalyseur sous forme de poudre. Aucun changement significatif au niveau de la performance du catalyseur n'a été observé durant le test catalytique de vaporeformage du méthane. Cela indique l'absence de l'influence de la mise en forme du catalyseur sur leurs activités dans les conditions de tests choisies.

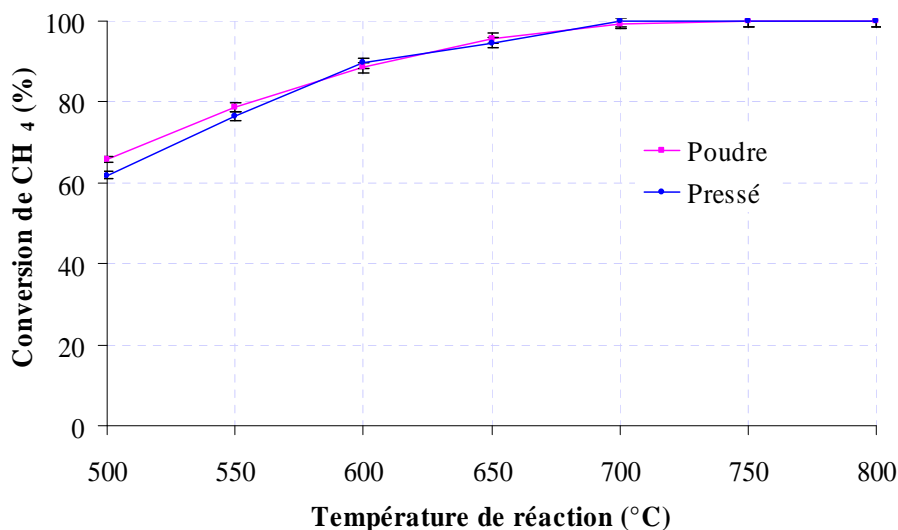


Figure III.33 : Conversion de CH₄ sur Ni(15%)/CeO₂ en fonction de la température à différentes formes

Les courbes de sélectivité en CO en fonction de la température présentent un profil similaire à celles de la conversion du méthane entre 600 et 800°C pour les deux formes du catalyseur, c'est pourquoi nous n'avons pas jugé nécessaire de les faire figurer ici. Cette observation indique que la conversion de CH₄ et la sélectivité en CO sont liées pour des températures comprises entre 600 et 800°C, et que la sélectivité en CO augmente avec la température. Simultanément, le rapport H₂/CO est aussi très proche entre les deux formes du solide ce qui confirme que la mise en forme du catalyseur n'a aucune influence.

III.1.14 Influence du prétraitement du catalyseur

Dans la réaction de vaporeformage du méthane l'espèce active est le Ni à l'état métallique. Une réduction préalable des solides s'avère nécessaire à l'activation des systèmes catalytiques dans les conditions de la réaction de vaporeformage. Afin d'étudier l'influence du

prétraitement par l'hydrogène sur l'activité de nos systèmes, une série de tests catalytiques a été réalisée sur le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ dans les mêmes conditions que précédemment.

La figure III.34 représente l'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température en présence ou non d'un prétraitement sous hydrogène de Ni(15%)/CeO₂ pour chacun des rapports H₂O/CH₄ = 1 et H₂O/CH₄ = 3.

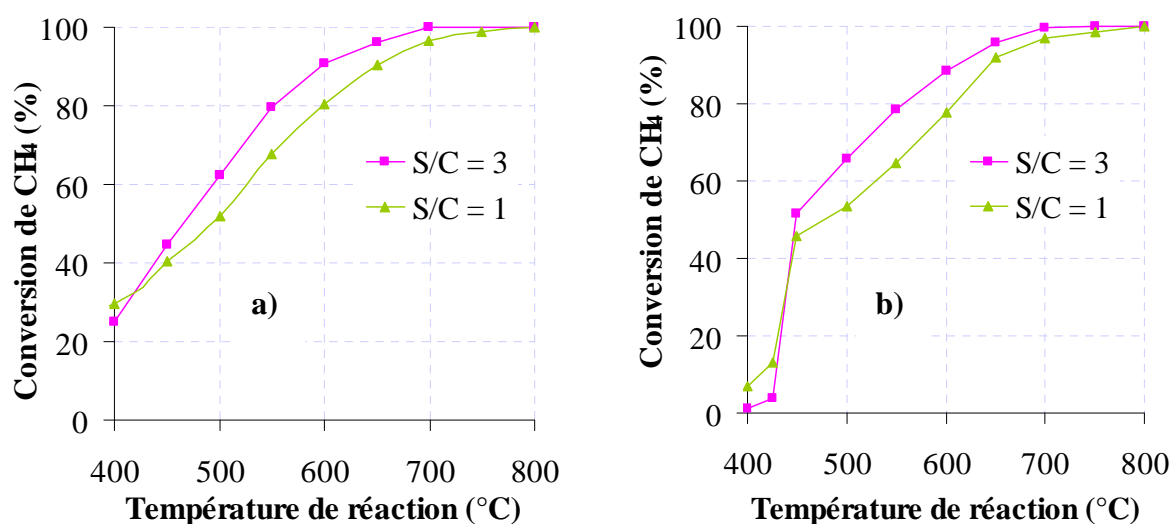


Figure III.34 : Conversion de CH₄ en fonction de la température pour Ni(15%)/CeO₂ : (a) Avec réduction, (b) Sans réduction

Pour le catalyseur réduit Ni(15%)/CeO₂, les résultats varient dans le même sens pour les deux rapports (H₂O/CH₄ = 1 et H₂O/CH₄ = 3) : la conversion de CH₄ augmente dès le début de la réaction (à 400°C) avec la température pour atteindre une valeur maximale de 99% à 700 et 800°C lorsque le rapport H₂O/CH₄ = 3 ou 1 respectivement.

Le catalyseur non réduit n'est actif qu'à partir de 450°C et après la température de 500°C, la conversion du méthane est la même dans les deux cas. Il apparaît donc que l'hydrogène produit par la conversion du méthane au début de la réaction (avoisinant 400°C) tend à générer les sites de nickel métallique par une réduction (in situ) du système catalytique similaire au processus de réduction sous hydrogène, par exemple par la réaction (15), en supposant que les sites de type oxyde soient sous la forme NiO.



La présence de nickel métallique, qui est l'espèce active des réactions de reformage du méthane, peut alors induire la réaction de vaporeformage du méthane.

La réductibilité de ce système catalytique (Ni(15%)/CeO₂) que nous avons étudié dans le paragraphe II.4.2.3 (Chapitre II) a montré que la forte interaction entre CeO₂ et le nickel ou l'incorporation de Ni dans CeO₂ ont rendu le support cérine plus réductible. Cette propriété intéressante de la cérine a permis d'avoir des résultats identiques de la réaction de vaporeformage du méthane après 450°C quel que soit l'état du système.

En conclusion, il apparaît que le prétraitement sous hydrogène des catalyseurs ne soit pas un élément déterminant pour leurs performances catalytiques. Néanmoins, pour être actif le catalyseur doit être dans un état réduit dont il est possible de le réaliser in situ grâce à l'hydrogène produit par la réaction de vaporeformage du méthane.

III.1.15 Tests de vieillissement

Un bon catalyseur est un catalyseur qui permet l'obtention d'une bonne activité vis-à-vis de la réaction catalysée. Cependant, il faut également que le catalyseur soit stable avec le temps. La durée de vie est définie comme le temps de fonctionnement au bout duquel, il est nécessaire de remplacer le catalyseur. Bien évidemment, la durée de vie dépend de nombreux paramètres tels que le catalyseur lui-même, la réaction catalysée ou bien encore les conditions de fonctionnement (température, rapport H₂O/CH₄...).

Dans ces circonstances, la stabilité de nos catalyseurs avec le temps a été effectuée à 650°C pendant au moins 100 heures avec un rapport H₂O/CH₄=3 et avec VSHG = 15000 mL/g.h. La conversion du méthane et les concentrations molaires de H₂ et CO sont données en fonction du temps pour Ru(1%)/Al₂O₃ sur la figure III.35, pour Ni(15%)/CeO₂ sur la figure III.36 et pour le solide Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ sur la figure III.37.

Les trois systèmes étudiés présentent une bonne stabilité avec le temps pour la réaction à 650°C et aucune désactivation significative n'est apparue après 100 heures de test. La conversion du méthane reste totale et le rapport H₂/CO reste constant et égale à 6 pendant toute la durée de l'expérience.

Cette étude illustre bien la performance catalytique de ces systèmes et surtout leurs stabilités dans la réaction de vaporeformage du méthane. Les formulations des catalyseurs que nous avons développés seront retenues pour les tests de vaporeformage combiné avec CO₂ du méthane.

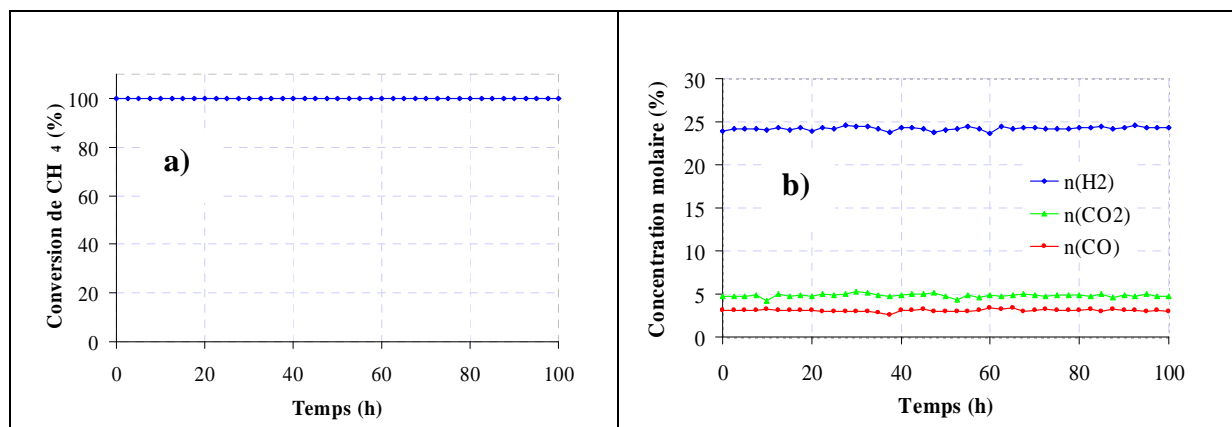


Figure III.35 : Vieillessement de Ru(1%)/Al₂O₃ en vaporeformage du méthane : (a) conversion de CH₄ en fonction du temps, (b) concentration molaire en fonction du temps

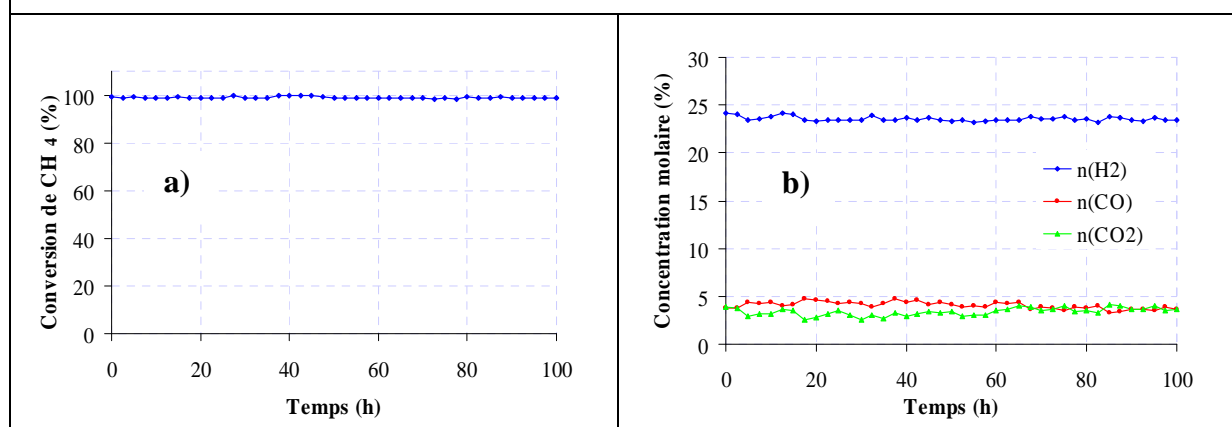


Figure III.36 : Vieillessement de Ni(15%)/CeO₂ en vaporeformage du méthane : (a) conversion de CH₄ en fonction du temps, (b) concentration molaire en fonction du temps

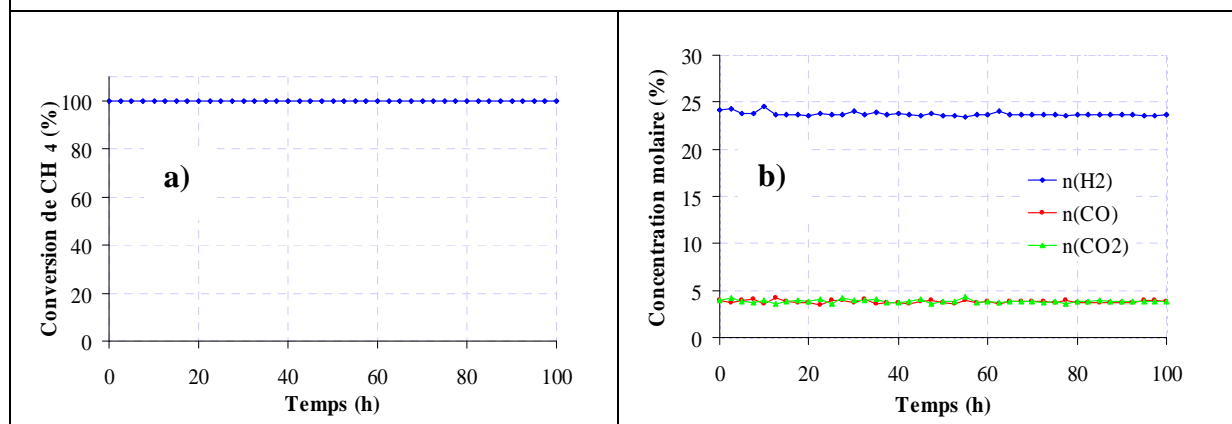
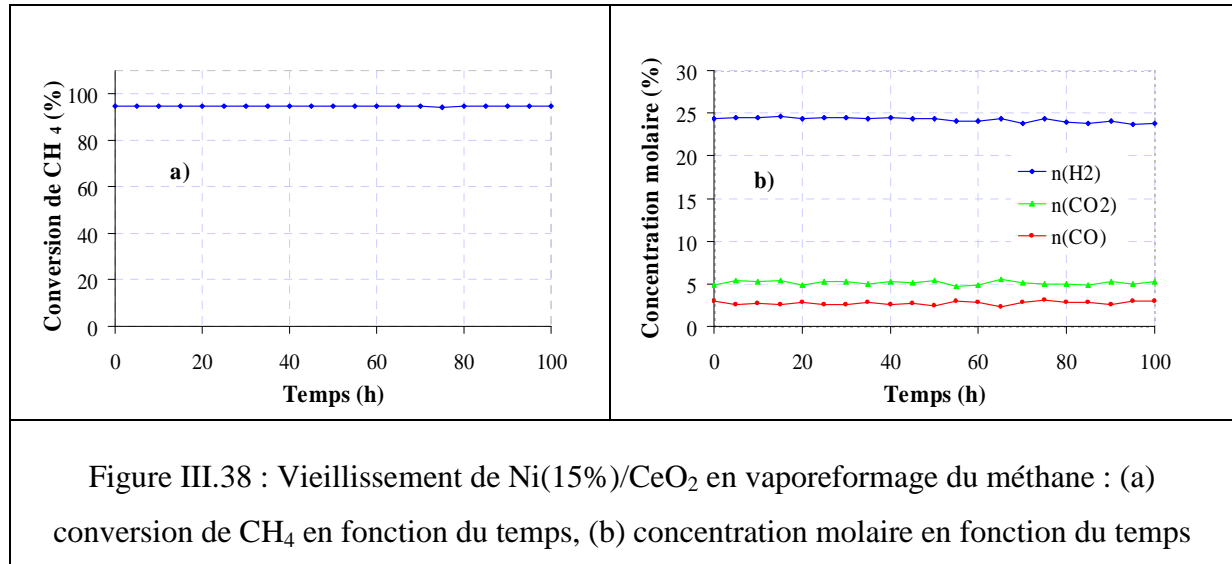


Figure III.37 : Vieillessement de Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ en vaporeformage du méthane : (a) conversion de CH₄ en fonction du temps, (b) concentration molaire en fonction du temps

Nous avons étudié également la stabilité du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ avec le temps à 650°C mais cette fois-ci avec une VSHG plus élevée (60000 mL/g.h) pendant au moins 100 heures. Le test catalytique est réalisé avec un rapport H₂O/CH₄ = 3 et sans prétraitement sous hydrogène (figure III.38).



Nous constatons d'après la figure que le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ présente une bonne stabilité avec le temps pour la réaction de vaporeformage du méthane à 650°C. Aucune désactivation n'est apparue après 100 heures de test malgré la vitesse horaire du gaz élevée (60000 mL/g.h). La conversion du méthane trouvée est de 94% et reste constante sur toute la durée du test avec un rapport H₂/CO proche de 7.

III.1.16 Caractérisations des catalyseurs après tests de vieillissement

III.1.16.1 Etude par résonance paramagnétique électronique (RPE)

La RPE est largement utilisée dans l'étude des environnements d'espèces ayant un ou plusieurs électrons non appariés. La nature des informations obtenues peut varier de la simple confirmation de la présence d'une entité paramagnétique à la description détaillée de la symétrie, de l'état d'oxydation des atomes voisins, du nombre de ligands, de la nature des liaisons, et elle peut également détecter la présence ou non du coke sur la surface du catalyseur avec des grandes précisions. Les spectres RPE sont obtenus à partir de l'équation de l'hamiltonien de spin :

$$\mathcal{H} = \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$$

où le premier terme correspond à l'effet Zeeman, le second à la structure hyperfine et le troisième à la structure fine.

Avec **H** : champ magnétique, **S** : spin électronique, **I** : spin nucléaire, **A** : constante du couplage hyperfin et **D** : constante d'interaction dipolaire.

Le facteur « g » et la constante de couplage hyperfin **A** sont les deux paramètres RPE importants, caractéristiques d'une espèce paramagnétique présente dans un environnement donné. Le facteur « g » est déterminé à une fréquence et à un champ magnétique donnés d'après la relation :

$$h.v = g.\beta.H$$

avec h constante de Planck, β magnéton de Bohr électronique, **H** le champ magnétique et v la fréquence.

L'expérience consiste à satisfaire la condition de résonance en faisant varier le champ magnétique à une fréquence donnée. L'énergie absorbée est alors enregistrée et la dérivée première de la courbe d'absorption énergétique est obtenue comme résultante du champ magnétique appliqué. Le spectre RPE présente donc la dérivée du signal d'absorption en fonction du champ magnétique.

La RPE est une technique qui se démarque des autres techniques spectroscopiques par sa grande sensibilité (10^{11} spins.cm³, ce qui correspond à 0,1ppb), ce qui permet l'étude de solides renfermant de très faibles teneurs d'entités paramagnétiques. Cet avantage peut devenir un inconvénient puisqu'en présence d'une trop grande quantité d'espèces paramagnétiques, l'élargissement voire la disparition des signaux empêche toute étude RPE approfondie.

L'appareil utilisé est un spectromètre EMX de marque BRUKER fonctionnant à une fréquence voisine de 9,5 GHz (bande X). Le champ magnétique est modulé à 100 kHz. Tous les spectres ont été enregistrés avec une puissance de 12,6 mW de façon à éviter la saturation du signal. La fréquence v et le champ H sont mesurés simultanément. Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante et à la température de l'azote liquide (-196°C). Les spectres obtenus ont été traités grâce au programme WINEPR développé par la société BRUKER.

Cette étude consiste en une caractérisation par RPE des catalyseurs à base de ruthénium et à base de nickel supportés sur alumine et/ou cérine. Le vide est réalisé dans le tube RPE afin d'éliminer les molécules d'eau et d'oxygène adsorbées à la surface du catalyseur (physisorbées) et qui pourraient gêner l'interprétation des spectres.

La figure III.39 représente les spectres RPE enregistrés à température d'azote liquide (-196°C) pour le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ après le test de vaporeformage du méthane à différentes températures de réaction.

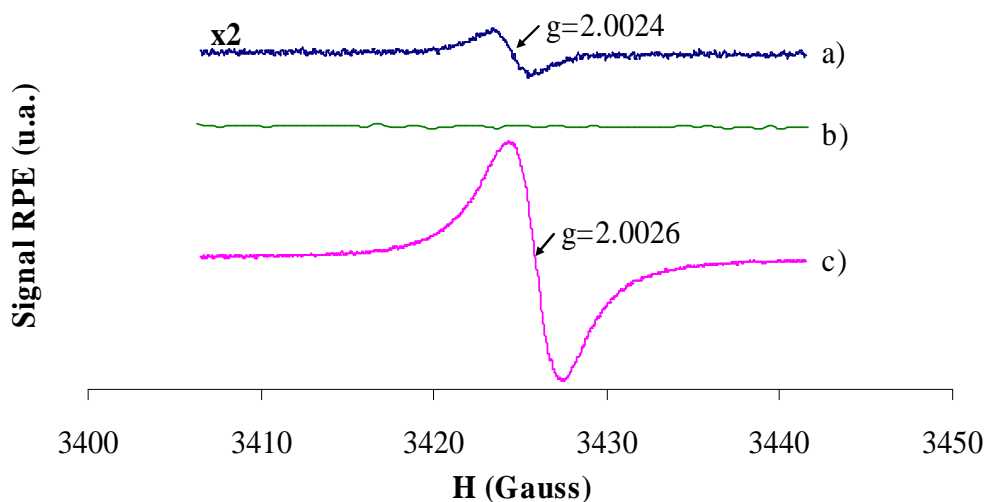
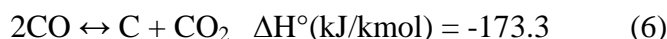
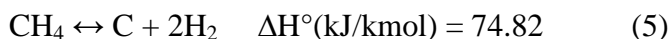


Figure III.39 : Evolution des spectres RPE enregistrés à température d'azote liquide (-196°C) pour le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ après le test de vaporeformage du méthane à différentes températures : (a) test à température variable de 400 à 800°C durant 3h, (b) test à température fixée à 650°C durant 100h, et (c) test à température fixée à 800°C durant 24h

D'après la figure III.39 (spectre (a)), un signal symétrique centré à $g = 2,0024$ avec une largeur (ΔH_{pp}) égale à 2,28 Gauss a été enregistré dans la gamme du champ magnétique 3400-3450 Gauss. Les paramètres RPE de ce signal sont caractéristiques à la présence du coke sur la surface du catalyseur [Saab et coll. (2007)] [Aouad et coll. (2009)]. Il est bien connu que la formation du coke durant le processus de reformage catalytique du méthane est attribuée à la réaction de Boudouard (réaction 6) à basse température ($\leq 650^\circ\text{C}$) et à la décomposition du méthane (réaction 5) à haute température ($\geq 800^\circ\text{C}$) [Olsbye et coll. (2002)]. Etant donné que la température de réaction varie entre 400 et 800°C, donc le dépôt de coke identifié par RPE peut être attribué soit à la réaction de Boudouard (réaction 6) soit à la décomposition du méthane (réaction 5).



Pour analyser le comportement du catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ après le test catalytique à une température de 650°C (figure III.39, spectre (b)) et à 800°C (figure III.39, spectre (c)) durant 100 et 24 heures de test respectivement, les spectres RPE ont été enregistrés à température d'azote liquide (-196°C). Nous remarquons d'après la figure que le signal qui caractérise le dépôt de coke a été enregistré dans la gamme du champ magnétique 3400-

3450 Gauss lorsque le test est réalisé à 800°C. En outre, l'effet positif de la basse température de réaction est très clair d'après le spectre (b). Aucun signal n'a été enregistré dans la gamme du champ magnétique 3400-3450 Gauss, ce qui signifie qu'aucun des dépôts carbonés n'a été formé sur le solide dans ces conditions (après 100h de test), en éliminant ainsi toute formation du coke sur la surface du catalyseur dans ces conditions. Cela indique également que le carbone déposé sur le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ est aussi beaucoup plus facile d'être oxydé à basse température que à haute température.

En conclusion, le dépôt du coke que nous avons observé après la réaction de vaporeformage du méthane en variant la température de 400 à 800°C est dû à la décomposition du méthane à haute température et ce n'est pas à la réaction de Boudouard à basse température.

La figure III.40 représente les spectres RPE enregistrés à -196°C pour les catalyseurs Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ après test de vaporeformage du méthane pour une durée de 100 heures. Les deux spectres RPE enregistrés présentent un signal large qui peut être attribué à la présence d'une grande quantité d'espèces paramagnétiques et de la présence de carbure de nickel (Ni₃C). Lefondeur et coll. (2001) ont attribué ce signal aux espèces Ni⁺(d⁹) formées par une réduction non complète de l'oxyde de nickel. Ces espèces n'ont pas été détectées par la diffraction des rayons X, ceci peut être dû à leur présence sous forme de petites particules ou bien sous forme des ions Ni⁺ bien dispersés sur la surface du support.

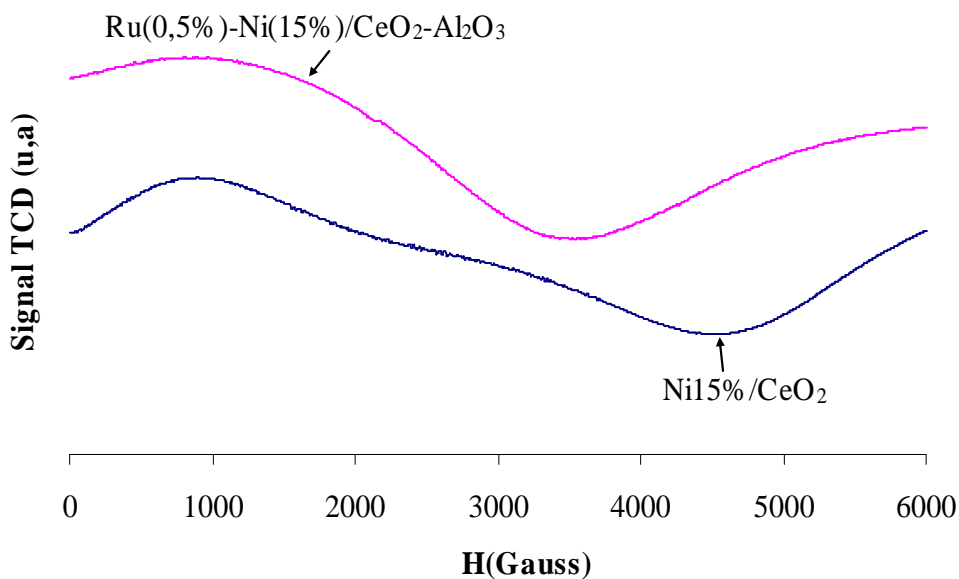


Figure III.40 : Spectres RPE des catalyseurs Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ après test de vaporeformage du méthane pour une durée de 100 heures

III.1.16.2 Etude par la diffraction des rayons X

La figure III.41 représente les diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs Ru(1%)/Al₂O₃, Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ après tests de vaporeformage du méthane pour une durée de 100 heures.

Nous remarquons que les raies majoritaires sont celles attribuées à la cérine pour les catalyseurs Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ alors que pour le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ ce sont les raies du ruthénium qui dominent. De plus, pour tous les catalyseurs, on note la réduction de la phase active (NiO en Ni⁰ et RuO₂ en Ru⁰) après la réaction de vaporeformage du méthane. Cela confirme que les conditions de cette réaction sont réductrices même en présence d'eau.

L'absence de la phase de ruthénium, pour le catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃, révèle une grande dispersion de ce métal sur la surface du support. De plus, la forte réductibilité du ruthénium (Cf. partie II.3.2.3) permet d'établir une réduction in situ des particules de nickel beaucoup plus facile et à basse température ce qui explique la bonne activité catalytique de ce système à basse température. En conclusion, L'utilisation de ces trois systèmes catalytiques peut alors s'avérer très intéressante d'un point de vue industriel, car elle permettrait de s'affranchir de l'étape de réduction préalable, coûteuse en énergie et en temps.

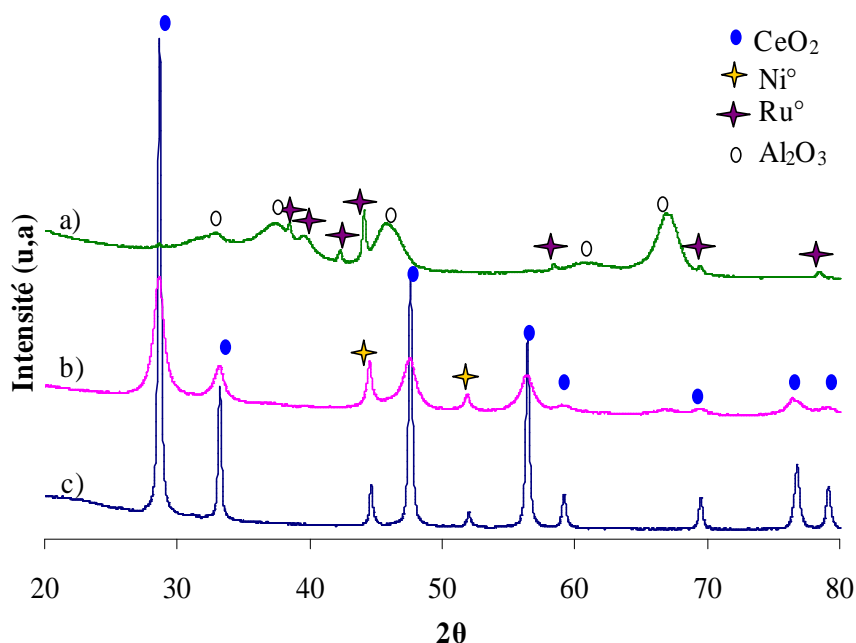


Figure III.41 : Diffractogrammes des rayons X pour les catalyseurs (a) Ru(1%)/Al₂O₃, (b) Ni(15%)/CeO₂ et (c) Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ après test de vaporeformage du méthane pour une durée de 100 heures

Les résultats que nous avons présentés dans les paragraphes précédents ont montré l'importance de l'influence de certains paramètres de réaction (température de réaction, teneur en métal, la nature du support, rapport H_2O/CH_4 , la mise en forme du catalyseur, le prétraitement...) dans la réactivité catalytique des solides testés. L'ajustement de ces paramètres permet en effet d'améliorer le procédé de vaporeformage du méthane. Le Tableau III.4 reprend les différents paramètres de la réaction de vaporeformage du méthane que nous avons ajustés pour les trois types de catalyseurs sélectionnés.

Le choix des paramètres de réaction a été effectué selon le critère du meilleur rapport H_2/CO , une bonne conversion de CH_4 et une grande stabilité avec le temps pour les solides. Les résultats trouvés nous ont amenés à choisir une température de réaction comprise entre 600 et 650°C pour les tests catalytiques de vaporeformage du méthane utilisant un rapport H_2O/CH_4 égal à 2 selon la nature du support utilisé. La teneur en phase active est fixée à 15% (en masse) pour les catalyseurs à base de nickel et supportés sur la cérine et 1% (en masse) pour les catalyseurs à base de ruthénium et supportés sur l'alumine. Aucun prétraitement sous hydrogène n'a été choisi ce qui réduit le temps et le coût du procédé. La masse du catalyseur choisi est proportionnelle avec le flux réactionnel introduit dans le réacteur afin d'avoir un temps de contact satisfaisant ($VSHG = 60000 \text{ mL/g.h}$). La mise en forme est aussi un paramètre très important dans les conditions industrielles. Pour cela, nous avons choisi la forme la plus adéquate dans les installations pilotes (forme pastille).

| Paramètres | Catalyseurs à base de Ru | Catalyseurs à base de Ni | Catalyseurs à base de Ru - Ni |
|--|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| Température de réaction (°C) | 600-650 | 600-650 | 600-650 |
| Teneur en M (% en masse) | 1 | 15 | (0,5) – (15) |
| Nature du support | Al_2O_3 | CeO_2 | $CeO_2-Al_2O_3$ |
| H_2O/CH_4 | ≥ 2 | ≥ 2 | ≥ 2 |
| Mise en forme | Pastille | Pastille | Pastille |
| Prétraitement (H_2) | Aucun | Aucun | Aucun |
| Vitesse spatiale horaire du gaz ($mL/g.h$) | 60000 | 60000 | 60000 |
| La masse (mg) | 50 | 50 | 50 |

Tableau III.4 : les paramètres ajustés de la réaction de vaporeformage du méthane

III.1.17 Comparaison entre les catalyseurs du laboratoire et les catalyseurs industriels

A l'issue des tests de réactivité réalisés au laboratoire, nous avons retenu trois catalyseurs particulièrement actifs pour la réaction de vaporeformage du méthane et nous les avons comparés avec deux catalyseurs industriels. Les figures III.42 et III.43 représentent l'évolution du taux de conversion du méthane pour les catalyseurs préparés au laboratoire (Ru(1%)/Al₂O₃, Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃) et les catalyseurs industriels (Ru(5%)/Al₂O₃ et Ni(50%)/Al₂O₃). Les tests sont réalisés dans les mêmes conditions précédentes, le flux total des gaz introduits est 50 mL/min et un rapport H₂O/CH₄ = 3.

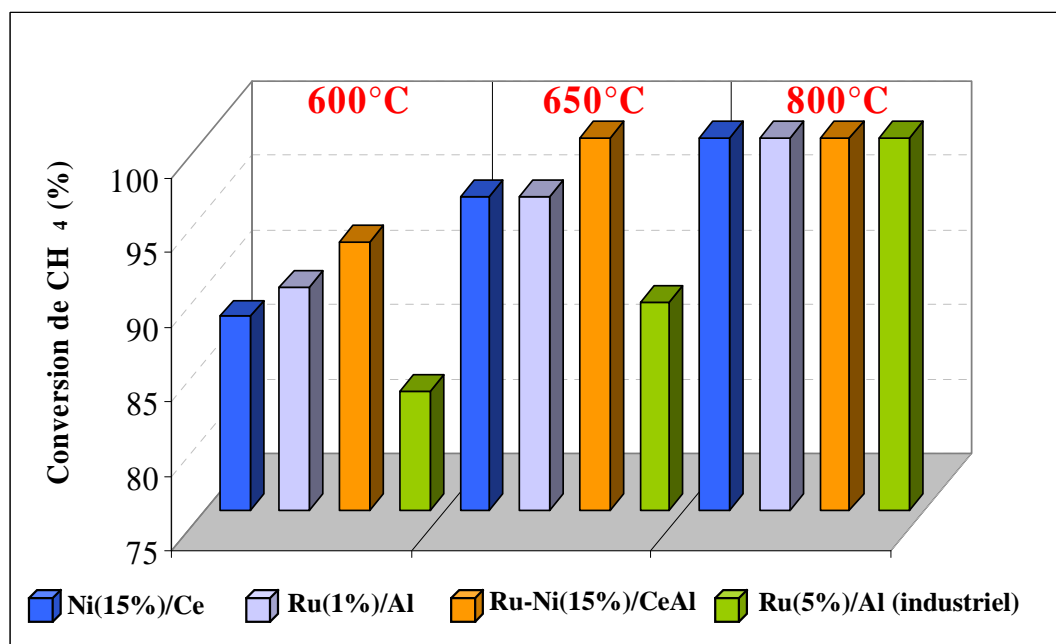


Figure III.42 : Conversion de CH₄ en fonction de la nature de catalyseur

Les résultats catalytiques obtenus par les catalyseurs du laboratoire sont comparés avec ceux obtenus par les catalyseurs industriels. Une nette différence est observée entre les deux types de solides : la conversion du méthane sur les catalyseurs du laboratoire est largement supérieure à celle des catalyseurs industriels à 600 et 650°C, il a été démontré précédemment (caractérisation physico-chimique des catalyseurs avant test) que lorsqu'on augmente la teneur en Ru on favorise la formation des agglomérats de RuO₂ et par conséquent on diminue les sites actifs du catalyseur. C'est la raison pour laquelle nous remarquons une différence entre Ru(1%)/Al₂O₃ et Ru(5%)/Al₂O₃ (figure III.42). Par contre, à 800°C nous constatons que les profils des valeurs de conversion de CH₄ ont la même allure en générale. En effet, à haute

température dans la réaction de vaporeformage du méthane, l'effet thermique est plus dominant sur l'effet catalytique d'où les résultats très proches obtenus entre les solides étudiés.

Pour le catalyseur industriel Ni(50%)/Al₂O₃ (figure III.43), malgré le fait que ce système est trop chargé en métal (nickel) son activité catalytique est beaucoup plus faible par rapport à celle obtenue par nos catalyseurs dans la gamme de la température 600-650°C. Cela veut dire que l'ajustement des paramètres de la préparation des systèmes catalytiques joue un rôle important dans leurs performances.

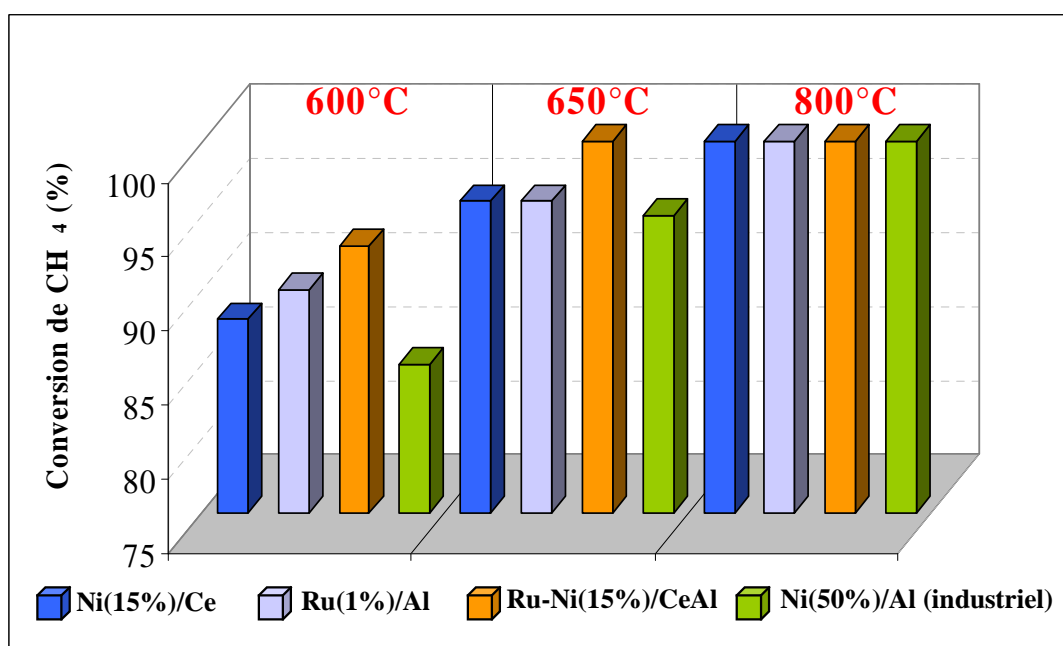


Figure III.43 : Conversion de CH₄ en fonction de la nature de catalyseur

En ce qui concerne la sélectivité en CO, nous remarquons d'après la figure III.44 que la sélectivité augmente avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes. Elle est légèrement moins importante pour les catalyseurs industriels que les catalyseurs du laboratoire à 600 et 650°C. Alors qu'à 800°C, elle est supérieure à celle des catalyseurs du laboratoire. Cela peut être dû à la consommation de CO par la réaction de boudouard en formant ainsi le carbone sur la surface du catalyseur.

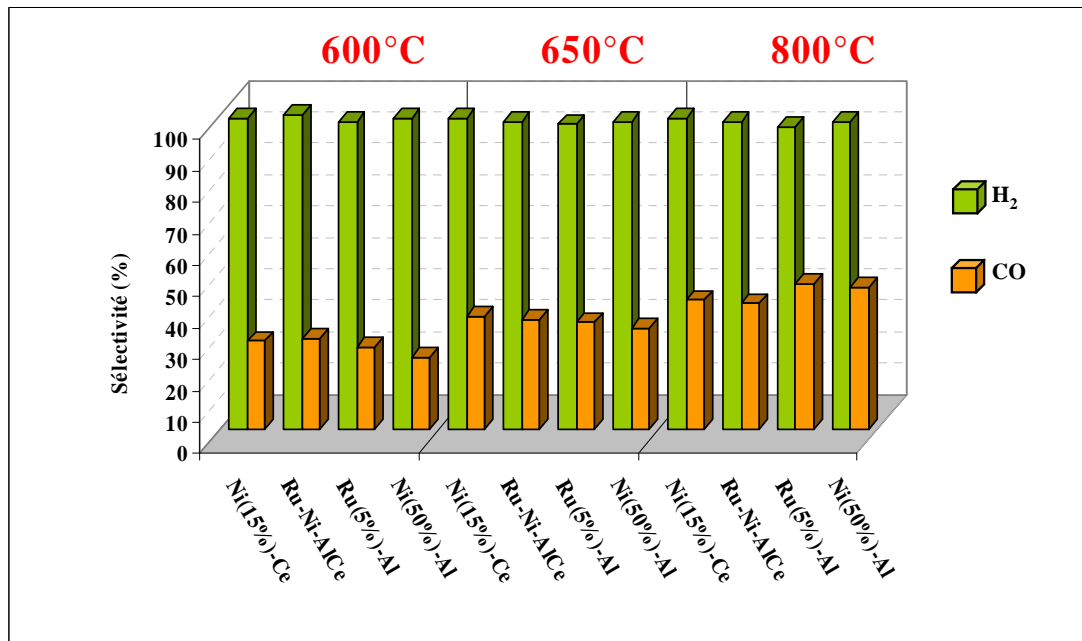


Figure III.44 : Sélectivité en CO en fonction de la nature de catalyseur

Afin d'étudier la formation du carbone sur la surface du catalyseur, nous avons effectué une analyse DSC/TG pour le catalyseur commercial Ni(50%)/Al₂O₃ après le test de vaporeformage du méthane. Ainsi, la figure III.45 représente les courbes DSC/TG obtenus pour Ni(50%)/Al₂O₃ après le test catalytique.

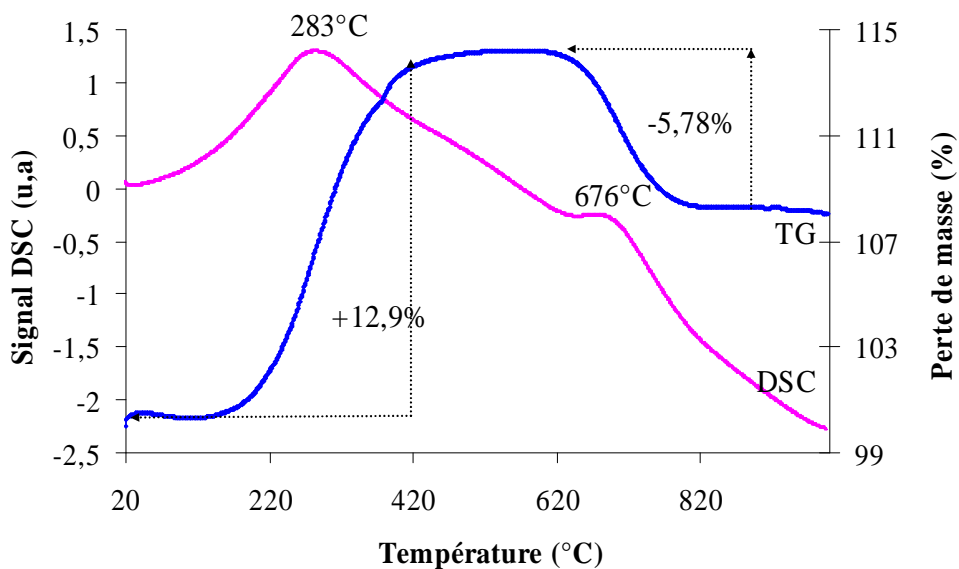


Figure III.45 : Courbes DSC/TG du catalyseur industriel Ni(50%)/Al₂O₃ après le test de vaporeformage du méthane

Nous remarquons un gain de masse significatif de 12,9% entre 200 et 420°C qui correspond à l'oxydation du nickel métallique réduit durant le test de vaporeformage du méthane. Il est également observé sur la courbe TG qu'une perte de masse de 5,78% apparaît, à haute température, entre 600 et 800°C. En outre, il est visible sur la courbe DSC qu'une réaction exothermique se produit en même temps que la perte de masse avec une température de 676°C pour laquelle la vitesse de la réaction est maximale. Cette réaction peut être due à l'oxydation des filaments de carbone qui s'oxydent à haute température comme nous allons démontrer dans la suite.

Les analyses en température programmée pour le catalyseur commercial Ru(5%)/Al₂O₃ (figure III.46) ont montré une consommation d'oxygène vers 595°C. Cette consommation peut être due à l'oxydation du carbone formé sur la surface de ce catalyseur. D'autre part, aucune consommation d'O₂ n'a été observée pour le catalyseur que nous avons préparé (Ru(1%)/Al₂O₃) ce qui confirme que la faible sélectivité en CO observée à 600 et 650°C pour le catalyseur Ru(5%)/Al₂O₃ est due à la formation du carbone par la réaction de boudouard.

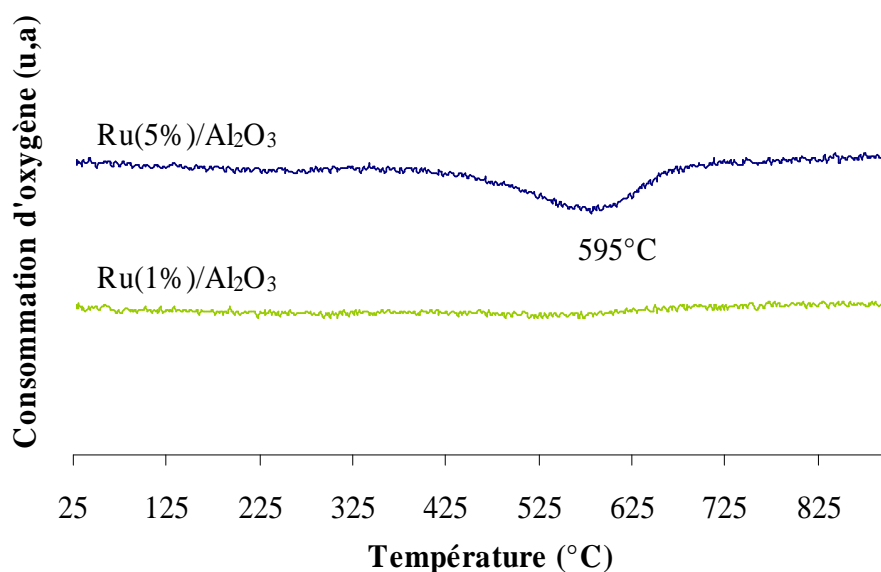


Figure III.46 : Profils OTP des catalyseurs Ru(5%)/Al₂O₃ (industriel) et Ru(1%)/Al₂O₃ (laboratoire) après test catalytique

La diffraction des rayons X pour le catalyseur industriel Ni(50%)/Al₂O₃ après la réaction de vaporeformage du méthane (figure III.47) a montré l'apparition de deux raies à environ $2\theta = 44,5^\circ$ et $2\theta = 52,1^\circ$, qui correspondent au nickel métallique résultant de la réduction de NiO durant le test catalytique. Ces pics sont plus larges que ceux obtenus pour le

catalyseur Ni(15%)/CeO₂ (Cf. III.1.6.2), ce qui indique la présence des agglomérats de grandes tailles sur la surface d'alumine. Les raies situées à $2\theta = 37,6^\circ$, $46,1^\circ$ et $66,5^\circ$ peuvent être attribuées à la formation des particules de NiAl₂O₄ comme nous avons constaté précédemment. Nous remarquons également l'apparition de deux raies situées à $2\theta = 26,7^\circ$ et $2\theta = 54,8^\circ$ qui correspondent au carbone graphite déposé sur la surface du catalyseur [Hao et coll. (2009)]. La raie située à $2\theta = 26,7^\circ$ indique que la quantité du carbone déposé est assez importante. On pourrait déduire donc que la différence observée dans les conversions du méthane et les sélectivités en CO à 600 et 650°C est due au faible nombre de sites actifs et formation du coke sur la surface du catalyseur industriel Ni(50%)/Al₂O₃.

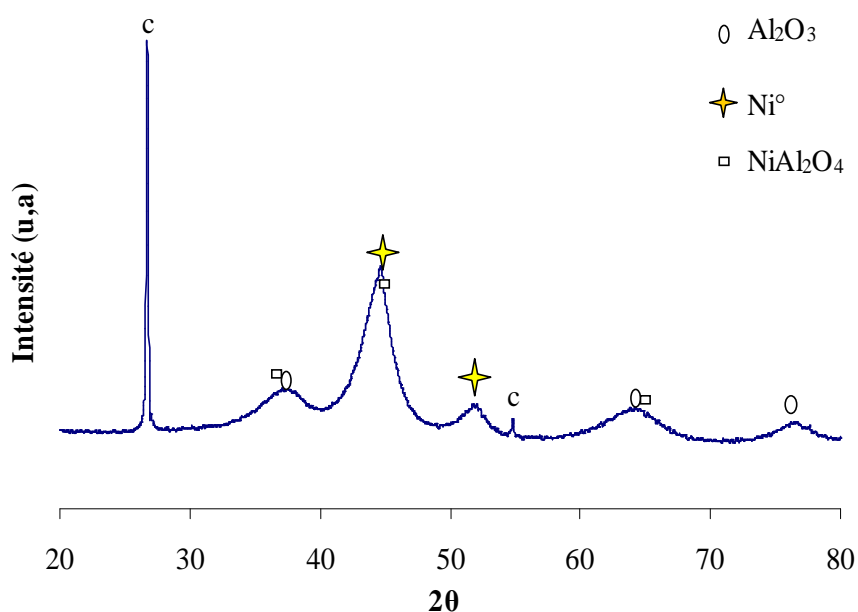


Figure III.47 : Diffractogrammes des rayons X pour le catalyseur Ni(50%)/Al₂O₃ après la réaction de vaporeformage du méthane

III.1.18 Conclusion

La production d'hydrogène par vaporeformage du méthane a été étudiée en présence des catalyseurs à base de ruthénium et/ou à base de nickel supporté sur l'alumine, la cérine ou sur un support mixte cérine-alumine. L'influence de différents paramètres de réaction (température de réaction, vitesse VSHG, rapport H₂O/CH₄...) ainsi que des paramètres spécifiques aux catalyseurs (concentrations en métal, température de calcination, nature du support...) a été mise en évidence.

Il a été observé que la conversion relative du méthane augmente avec l'augmentation de la température et du rapport eau/méthane. En conséquence, les paramètres expérimentaux ont

pu être optimisés. La concentration optimale du nickel sur le catalyseur a été déterminée à 15% en masse. Lorsque la concentration est plus élevée (25%) une partie des sites métalliques ne participe pas à la réaction. De plus, la charge élevée en métal risque d'induire des problèmes de formation des agglomérats. Quelle que soit la nature du support utilisé, les valeurs des conversions obtenues sont convenables. Néanmoins, il semble que des rapports H_2O/CH_4 supérieurs à la stoechiométrie soient nécessaires pour éviter la formation de carbone lors du test. Enfin, une température supérieure à $600^\circ C$ s'avère nécessaire afin d'obtenir des valeurs de conversion appropriée.

Une bonne stabilité des catalyseurs lors d'un test de plusieurs dizaines d'heures a été mise en évidence pour les catalyseurs à base de Ru et/ou Ni sous forme de poudre ou de pastille, plus proche des conditions industrielles.

Une grande réactivité a été observée pour les systèmes catalytiques que nous avons développés au laboratoire par rapport aux catalyseurs industriels, testés dans les mêmes conditions opératoires.

III.2 Etude exploratoire du reformage combiné du méthane par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone

III.2.1 Introduction

La réaction de reformage à sec du méthane est, comme le vaporeformage, un procédé endothermique nécessitant un apport important d'énergie et des températures de réaction élevées. Ces températures favorisent le frittage du métal et la formation du coke qui induit une perte progressive de l'activité catalytique et nécessite des régénérations fréquentes des catalyseurs [Wang et coll. (2009)] [Kang et coll. (2011)]. Le reformage à sec est d'ailleurs plus enclin à la formation de carbone que le vaporeformage à cause d'un rapport H/C plus faible dans la composition du mélange réactionnel. Le carbone formé est généralement sous forme de filaments qui ont une résistance mécanique élevée. C'est d'ailleurs encore le principal obstacle au développement du procédé [Kang et coll. (2011)].

Une des solutions envisagées pour diminuer la formation de carbone lors du reformage par le dioxyde de carbone est d'ajouter à la charge, composée de CH_4 et de CO_2 , soit de l'oxygène soit de la vapeur d'eau [Abashar (2004)] [Choudhary et Mondal (2006)] [Nematollahi et coll. (2011)]. De plus, la combinaison de la réaction de reformage au CO_2 et de la réaction de vaporeformage du méthane pourrait consommer deux principaux gaz responsables de l'effet de serre (CH_4 et CO_2). Ainsi les résultats obtenus sur un catalyseur bimétallique à base de Pt-Ni/ Al_2O_3 [Ozkara-Aydinoglu et Aksoylu (2011)] ont montré une augmentation de la conversion de CH_4 de 70% à 80% après l'ajout de la vapeur d'eau dans la réaction de reformage au CO_2 à 650°C. L'addition de la vapeur d'eau a montré également une élimination de dépôt du coke formé durant la réaction de reformage à sec du méthane.

Une autre étude menée par (Song et Pan (2004) sur des catalyseurs à base de nickel a montré que la formation du coke était un sérieux problème sur ce type de catalyseur en reformage à sec, peu ou pas de carbone était formé lors du reformage du méthane par le CO_2 , H_2O et O_2 . L'ajout de H_2O et O_2 améliore l'activité des catalyseurs et augmente le pouvoir oxydant dans la réaction.

En conclusion de l'analyse des différents résultats présentés dans la littérature, il semble que la réaction de reformage combiné en présence de CO_2 et de la vapeur d'eau soit une réaction intéressante tant au point de vue industriel, i.e. diminution des problèmes de coûts liés à la prolongation de durée de vie des catalyseurs en diminuant la quantité du coke déposé, qu'au point de vue théorique, i.e. modification de la nature de carbone formé et élimination de la réaction inverse de gaz à l'eau comme réaction parasite dans le reformage au CO_2 . Nous

allons présenter dans cette partie les premiers résultats exploratoires pour la réaction de reformage combiné du méthane en présence de CO_2 et de la vapeur d'eau sur les trois catalyseurs que nous avons sélectionnés dans la partie vaporeformage du méthane. Les résultats obtenus seront comparés avec ceux de la réaction de reformage à sec seul et combiné avec la vapeur d'eau. L'influence de l'ajout de ce dernier sur l'activité catalytique sera discutée d'une manière plus détaillée.

III.2.2 Expression des résultats catalytiques

Les expressions des résultats catalytiques sont calculées de la même manière que dans le cas de vaporeformage du méthane (partie III.1.3.3). Il est à signaler que dans cette partie, en plus des résultats de la conversion de CH_4 , les valeurs de conversion de CO_2 seront également reportées.

III.2.3 Tests préliminaires en reformage à sec

Dans cette partie du travail, la conversion du méthane et de CO_2 en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) par le reformage à sec en présence des catalyseurs à base de ruthénium et de nickel ($\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2$ et $\text{Ru}(0,5\%)-\text{Ni}(15\%)/\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$) a été abordée. La réaction est réalisée à pression atmosphérique dans une gamme de température comprise entre 400 et 800°C avec une vitesse $\text{VSHG} = 15000 \text{ mL/g.h}$ et un rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ et sans prétraitement sous hydrogène.

III.2.3.1 Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ru

Comme nous avons rapporté dans la bibliographie, la réaction de reformage à sec est une réaction endothermique et reste favorisée à une température élevée. De plus, les données thermodynamiques indiquent que les conversions de CH_4 et de CO_2 évoluent de la même façon en fonction de la température lors de reformage à sec du méthane. Il est à noter que pour ce type de réaction la tendance du catalyseur à minimiser le dépôt du coke est primordiale.

La figure III.48 représente les courbes de conversions de CH_4 et CO_2 en fonction de la température de réaction pour le catalyseur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ en reformage à sec du méthane. Les résultats obtenus pour ce type de catalyseur montrent que les conversions de CH_4 et de CO_2 ont les mêmes allures d'évolution en fonction de la température quand $T \leq 600^\circ\text{C}$. Au-delà de cette température, une légère différence entre les deux conversions a été observée. Cependant,

les conversions de méthane et de dioxyde de carbone obtenues par le test catalytique sont supérieures à celles de la thermodynamique. Cela peut être dû à la présence d'autres réactions en même temps que le reformage et elles sont favorisées sur toute la gamme de température de test.

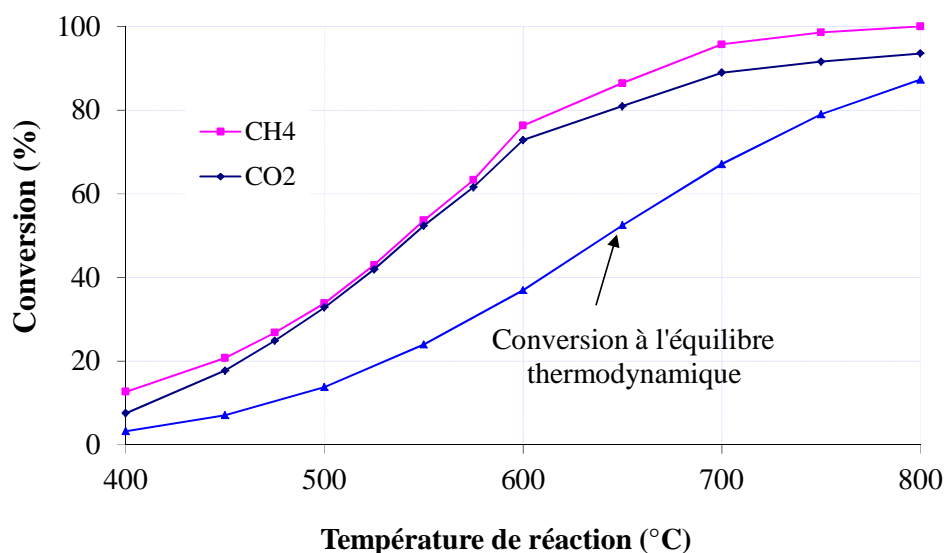


Figure III.48 : Conversions de CH₄ et de CO₂ en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃

Les valeurs du rapport H₂/CO (figure III.49) restent presque stables pendant toute la durée de l'expérience que ce soit à 600 ou à 800°C. L'augmentation de la température de réaction n'a aucune influence significative, elle permet de rester très proche de la valeur d'équilibre thermodynamique (1,01 à 600°C et 1.03 à 800°C).

L'analyse thermique DSC/TG du catalyseur après test est reportée sur la figure III.50. Aucune perte de masse significative n'est observée entre 450 et 650°C. Seule une perte de masse de 5,36% à basse température (T < 230°C) qui correspond au départ de l'eau physisorbée à la surface du catalyseur. Ces résultats confirment strictement que le dépôt de coke sur la surface du catalyseur est trop faible ou inexistant et que le catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ est très actif dans le reformage à sec, ce qui explique les bonnes conversions et le rapport convenable de H₂/CO qui reste très proche à l'équilibre thermodynamique de la réaction.

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature [Safariamin et coll. (2009)], le catalyseur à base de ruthénium présente une bonne activité dans le reformage à sec du méthane et améliore la réactivité catalytique vis-à-vis de

l'oxydation du monoxyde de carbone, réduisant ainsi la formation du coke sur la surface du catalyseur.

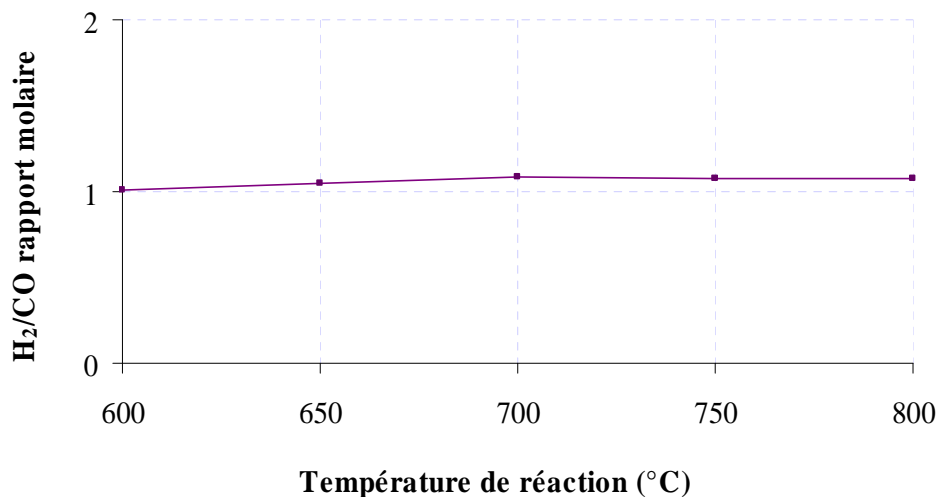


Figure III.49 : Variation du rapport molaire H_2/CO en fonction de la température de réaction pour le catalyseur $Ru(1\%)/Al_2O_3$

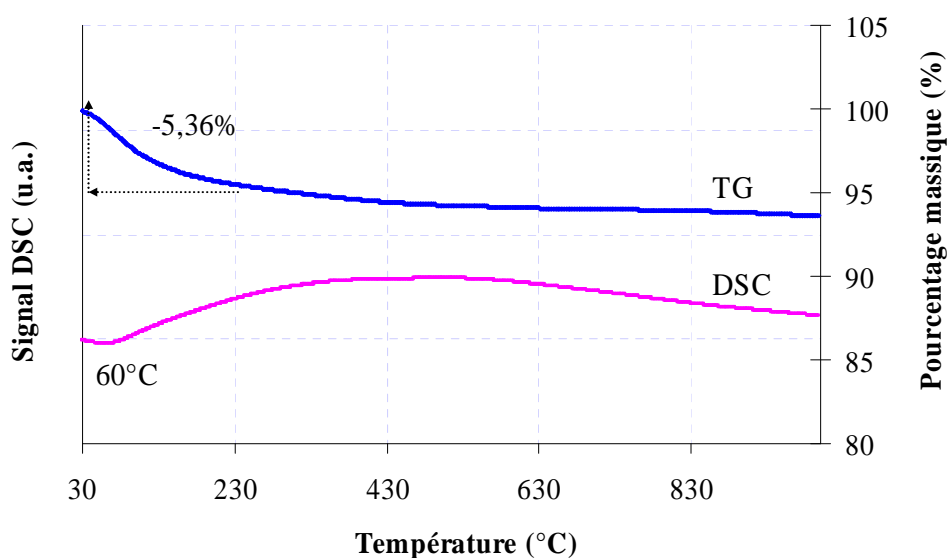


Figure III.50 : Courbes DSC/TG du catalyseur $Ru(1\%)/Al_2O_3$ après le test de reformage à sec du méthane

III.2.3.2 Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ni

La figure III.51 montre l'évolution des conversions du méthane et dioxyde de carbone obtenues à différentes températures de réaction pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂. Nous remarquons que les deux conversions augmentent progressivement avec l'augmentation de la température. En comparant les résultats de conversions, on constate que plus la température de réaction augmente plus la conversion du méthane est supérieure à celle du dioxyde de carbone, ce qui signifie que l'on produit à la fois de CO₂ par la réaction de boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$) à basse température ($T < 650^\circ\text{C}$). D'autre part, la consommation de CH₄ par la réaction de décomposition du méthane ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) à haute température ($T > 500^\circ\text{C}$) peut être une autre raison de l'augmentation de la conversion de CH₄ par rapport à CO₂ et par rapport à la conversion thermodynamique.

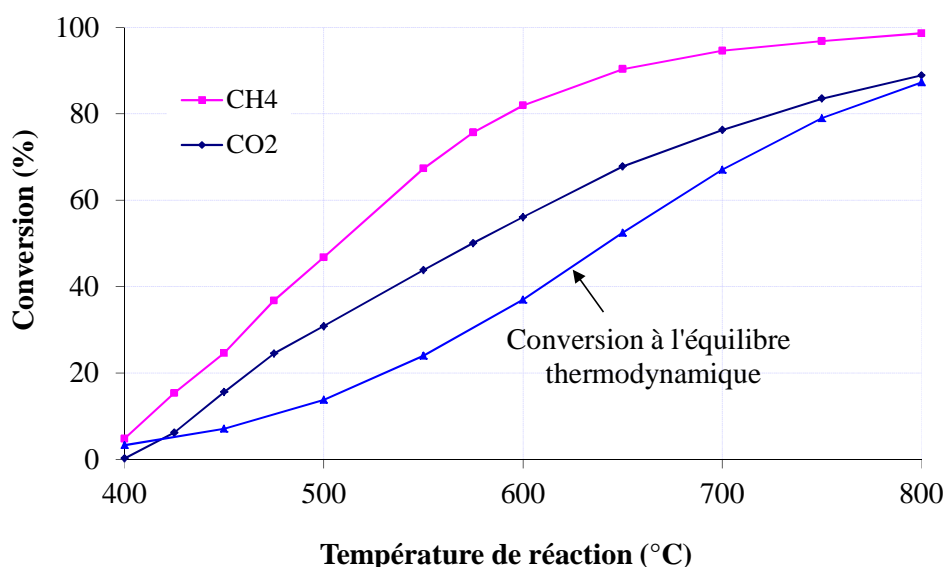


Figure III.51 : Conversions de CH₄ et de CO₂ en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂

En ce qui concerne le rapport molaire H₂/CO (figure III.52), on remarque que les valeurs obtenues sont supérieures à ceux de l'équilibre thermodynamique. Ainsi, à 600°C le rapport H₂/CO est égale à 1,6 alors en augmentant la température à 800°C ce rapport diminue pour atteindre une valeur de 1,18. Ceci indique que d'autres réactions parasites ont contribué dans la consommation des réactifs sans être strictement prise en compte dans le calcul d'équilibre, comme le montre les études de Haag et coll. (2007) et Avila-Neto et coll. (2009). Ces auteurs ont montré que les valeurs expérimentales de la réaction de reformage à sec du méthane sont

au-dessus des valeurs de l'équilibre thermodynamique, suggérant ainsi la formation du coke sur la surface des catalyseurs.

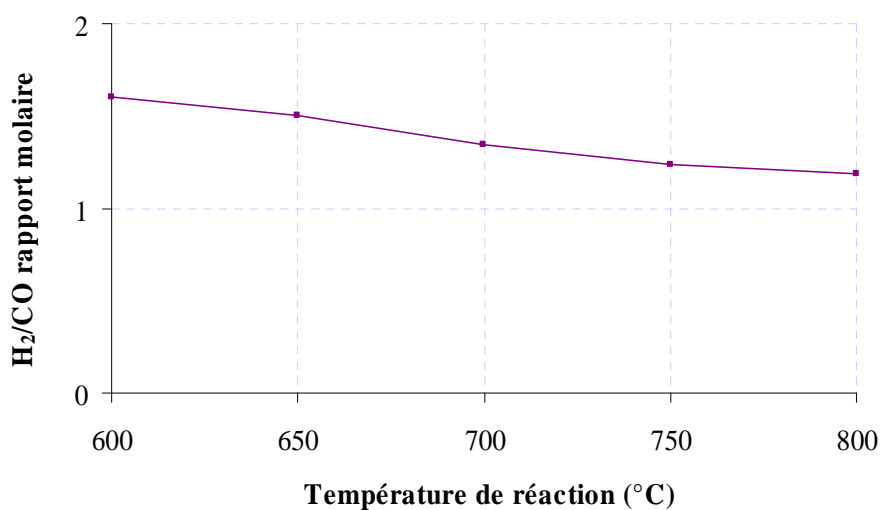


Figure III.52 : Variation du rapport molaire H₂/CO en fonction de la température de réaction pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂

Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons effectué une analyse DSC/TG pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après le test de reformage à sec du méthane. La figure III.53 représente les courbes DSC/TG obtenus après test. Il est remarqué que la perte de masse du catalyseur débute vers les 450°C et s'étend sur environ 200°C (T_f-T_i). En outre, il est visible sur ces courbes qu'une réaction exothermique qui se fait, en une seule étape, en même temps que la perte de masse avec une température de 550°C pour laquelle la vitesse de la réaction est maximale. Cette réaction est due à l'oxydation du coke déposé sur la surface du catalyseur. Il est également observé sur la courbe TG que la perte de masse totale est de 17,95% vers 650°C et que cette dernière n'évolue plus jusqu'à 1000°C, indiquant ainsi l'oxydation de la totalité du carbone déposé sur la surface du catalyseur. De plus, il est clair qu'il y a un seul type de carbone (graphite) puisque aucun pic n'apparaît sur la courbe DSC après 650°C. La différence observée au niveau des conversions de CH₄ et CO₂ et l'augmentation du rapport molaire H₂/CO par rapport à l'équilibre thermodynamique sont dues aux réactions parallèles conduisant à la formation du coke comme nous avons démontré par les analyses DSC/TG.

En comparant ces résultats avec ceux du catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃, nous constatons que le catalyseur à base de ruthénium permet néanmoins de diminuer l'écart entre la conversion du méthane et la conversion du dioxyde de carbone. Il semblerait que les réactions parasites

(Boudourd et décomposition du méthane) sont défavorisées en présence du ruthénium, comme catalyseur, dans la réaction de reformage à sec du méthane.

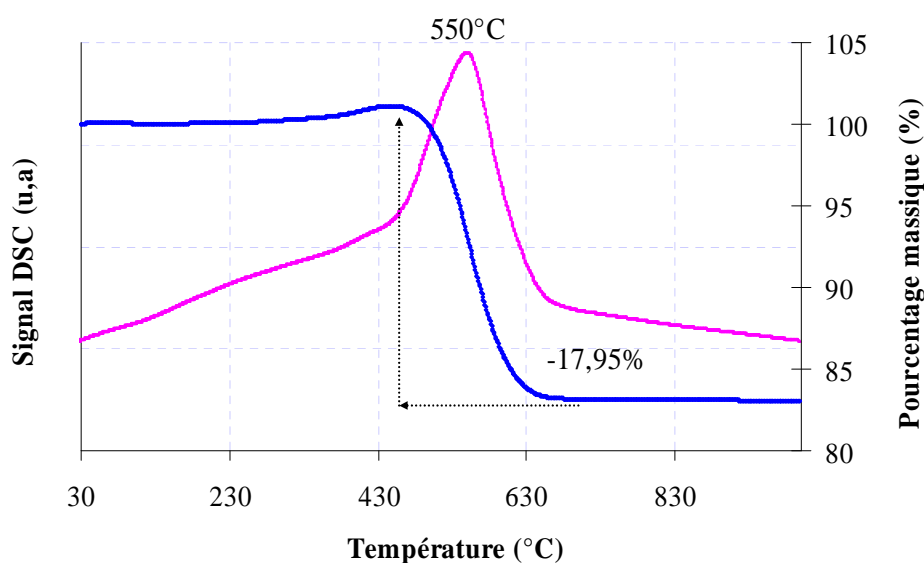


Figure III.53 : Courbes DSC/TG du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après le test de reformage à sec du méthane

La réactivité catalytique du catalyseur bimétallique Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃ (non mentionnée dans cette partie) en reformage à sec du méthane présente un profil très similaire à celle du catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃, ce qui nous permet de classer ces deux systèmes comme des catalyseurs plus performants pour la réaction de reformage à sec du méthane.

III.2.4 Reformage catalytique combiné du méthane

III.2.4.1 Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ru

Cette partie est consacrée aux premiers résultats obtenus pour la réaction de reformage du méthane par l'action combinée de la vapeur d'eau et de dioxyde de carbone. Les résultats ainsi obtenus vont permettre de donner des explications à l'action bénéfique de la présence de la vapeur d'eau sur l'activité des catalyseurs et élimination du coke.

L'étude exploratoire a été réalisée sur des catalyseurs à base de ruthénium et/ou de nickel (Ru(1%)/Al₂O₃, Ni(15%)/CeO₂ et Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃) avec un rapport H₂O/CO₂/CH₄ de 0,5/0,5/1, une pression atmosphérique et une température de réaction comprise entre 400 et 800°C. Nous sommes intéressés aux conséquences sur les performances

des catalyseurs de l'introduction de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. Les premiers résultats sont consacrés à l'étude des performances de Ru(1%)/Al₂O₃ en fonction de la variation du rapport CO₂/H₂O (figure III.54).

La première observation concernant les conversions du méthane à basse température (400-600°C) montre que plus le rapport CO₂/H₂O augmente plus la conversion du méthane diminue. L'augmentation de la température de réaction de 600 à 800°C se traduit par des conversions élevées et assez proches quel que soit la valeur du rapport CO₂/H₂O. Ces résultats laissent penser que l'écart entre les valeurs de conversions à basse température peut être attribué à la vitesse d'activation des sites catalytiques par l'hydrogène produit. La réaction de gaz à l'eau en présence de H₂O peut être aussi un paramètre qui peut faire la différence entre les conversions du méthane obtenues.

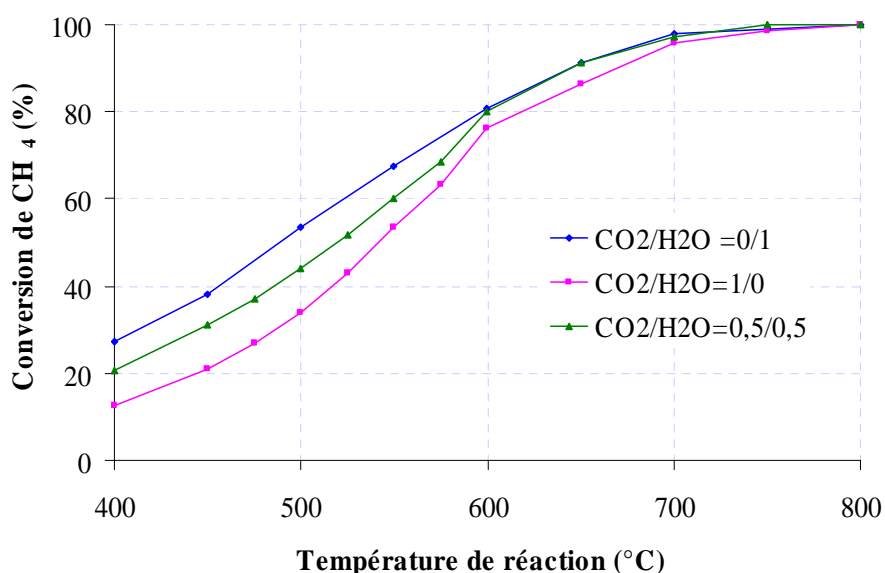


Figure III.54 : Valeurs de la conversion de CH₄ en fonction de la variation du rapport CO₂/H₂O en reformage combiné sur Ru(1%)/Al₂O₃

Des résultats similaires ont été observés par Huang et Jhao (2006) durant la réaction de reformage à sec combiné avec le vaporeformage du méthane sur le catalyseur Ni-Cu. Les auteurs ont observé que la valeur de conversion du méthane diminue avec l'augmentation de CO₂ (CO₂/H₂O) dans le mélange réactionnel et ont conclu que la présence de CO₂ inhibe l'activité de la réaction de gaz à l'eau et diminue ainsi la conversion du méthane.

En ce qui concerne le rapport H₂/CO (figure III.55), nous remarquons que la diminution du rapport CO₂/H₂O augmente celui de H₂/CO sur toute la gamme de la température (600-800°C). Ce rapport est passé de 1,02 à 2,1 lorsque CO₂/H₂O varie de 1/0 à 0,5/0,5

respectivement. Cela indique une production supplémentaire d'hydrogène et/ou une consommation de CO par rapport à la réaction de reformage à sec du méthane ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}=1/0$). Ainsi, lorsqu'on diminue le dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel du reformage à sec combiné avec le vaporeformage on favorise la réaction de gaz à l'eau, ce qui justifie la valeur élevée du rapport H_2/CO par rapport à l'équilibre thermodynamique de la réaction de reformage à sec du méthane.

En outre, même en absence d'eau dans la réaction (reformage à sec), aucune désactivation liée à la formation du coke sur la surface du catalyseur, n'a été observée durant le test. Ceci pourrait être dû à la forte activité du ruthénium dans l'oxydation de carbone même dans un environnement moins oxydant. Il apparaît que la grande surface de contact entre les réactifs et le catalyseur facilite les réactions d'oxydation et permet ainsi de réduire les réactions parasites qui forment le carbone sur la surface du catalyseur.

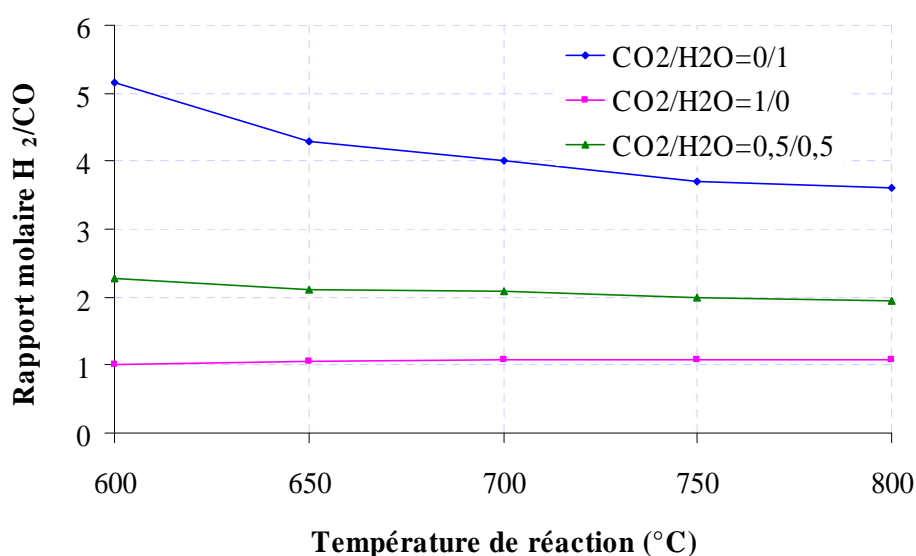


Figure III.55 : Valeurs du rapport molaire H_2/CO en fonction de la variation du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en reformage combiné sur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Afin d'obtenir des informations supplémentaires, une analyse thermogravimétrique a été effectuée sur le catalyseur après les tests catalytiques. La figure III.56 représente les courbes TG du catalyseur $\text{Ru}(1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ après les tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane).

Par comparaison de ces trois courbes, il apparaît clairement que le dépôt de carbone sur le catalyseur après les tests catalytiques est extrêmement faible ou inexistant, ce qui confirme

notre hypothèse. Le ruthénium alors a une propriété intéressante dans l'oxydation des produits carbonés même en présence d'un oxydant faible (CO_2).

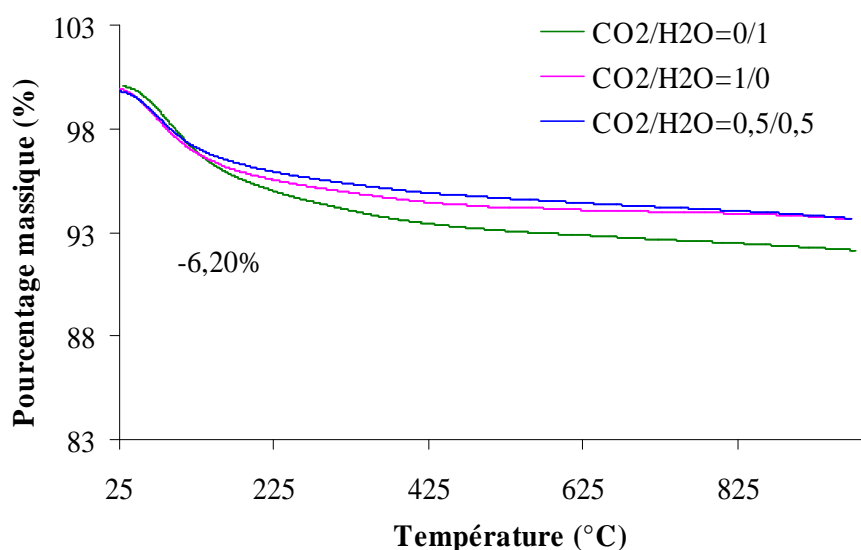


Figure III.56 : Courbes TG du catalyseur Ru(1%)/Al₂O₃ après les tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane)

III.2.4.2 Réactivité catalytique des catalyseurs à base de Ni

La figure III.57 représente la conversion du méthane en fonction de la température de réaction en étudiant l'influence du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec des valeurs égales à 0/1, 1/0 et 0,5/0,5. Les tests sont réalisés sur le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ dans la gamme de température 400-800°C avec un rapport (CO_2 et/ou H_2O)/CH₄ = 1.

La comparaison des conversions de CH₄ dans les trois réactions de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné de H₂O et CO₂) montre que la combinaison de H₂O et CO₂ conduit à une légère augmentation de la conversion du méthane à $T < 650^\circ\text{C}$ (passant de 58% à 66% lorsque $T = 550^\circ\text{C}$ et de 78% à 83% quand $T = 600^\circ\text{C}$) par rapport à la réaction de reformage à sec ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/0$). L'augmentation de la température ($T \geq 650^\circ\text{C}$) conduit à des conversions similaires quel que soit la réaction utilisée.

En ce qui concerne le rapport molaire H₂/CO (figure III.58), il a été observé que l'addition de la vapeur d'eau a provoqué une augmentation du rapport H₂/CO sur toute la gamme de la température (600-800°C). Ainsi, le rapport H₂/CO obtenu par le reformage combiné est de 2,5 à 600°C et 2,1 à 800°C alors que pour le reformage à sec ce rapport ne dépasse pas 1,6 (1,6 à 600°C et 1,18 à 800°C). En peut donc conclure qu'il est possible de modifier la composition du produit (rapport H₂/CO) en faisant varier le rapport CO₂/H₂O dans

le mélange réactionnel. L'augmentation du rapport H_2/CO n'est pas surprenant puisque la réaction de vaporeformage a augmenté la production d'hydrogène et, en plus, la présence de la vapeur d'eau a éliminé la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS, $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$), qui consomme une partie de l'hydrogène produit à haute température comme dans le cas du reformage à sec du méthane. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [Ozkara-Aydinoglu (2010)].

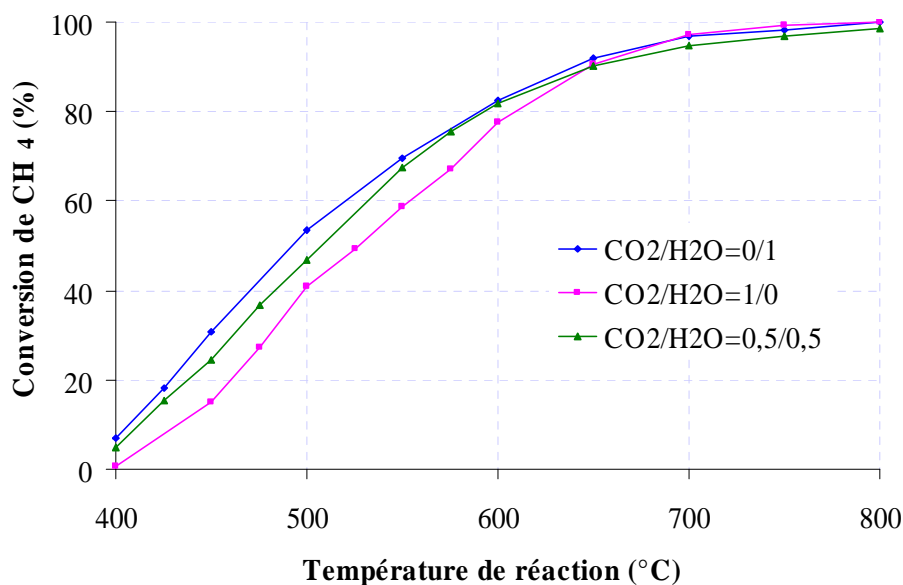


Figure III.57 : Valeurs de la conversion de CH_4 en fonction de la variation du rapport CO_2/H_2O en reformage combiné sur Ni(15%)/ CeO_2

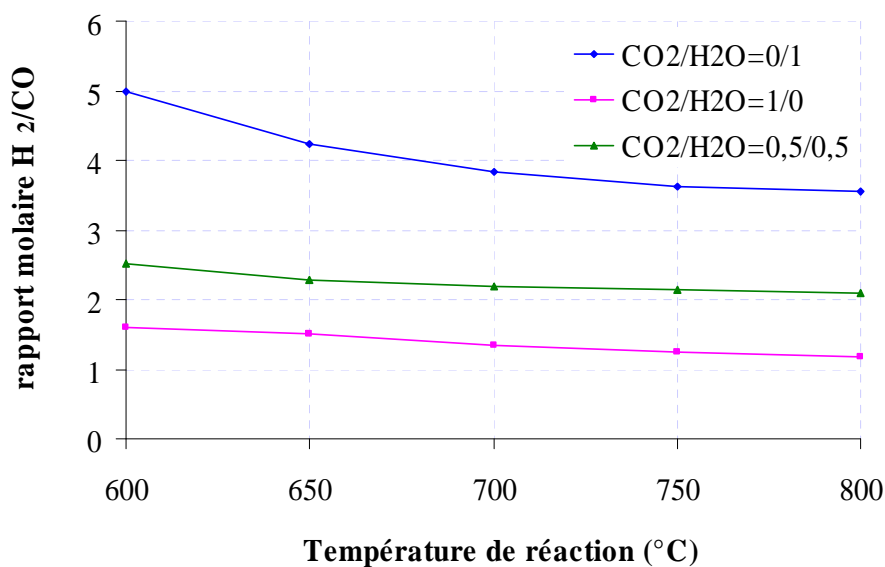


Figure III.58 : Valeurs du rapport molaire H_2/CO en fonction de la variation du rapport CO_2/H_2O en reformage combiné sur Ni(15%)/ CeO_2

Le dépôt de carbone sur le catalyseur choisi Ni(15%)/CeO₂, qui a été utilisé pour les trois réactions de reformage (vaporeformage, reformage à sec et le reformage combiné du méthane) dans la gamme de température 400-800°C, était étudié par les analyses thermogravimétriques (figure III.59).

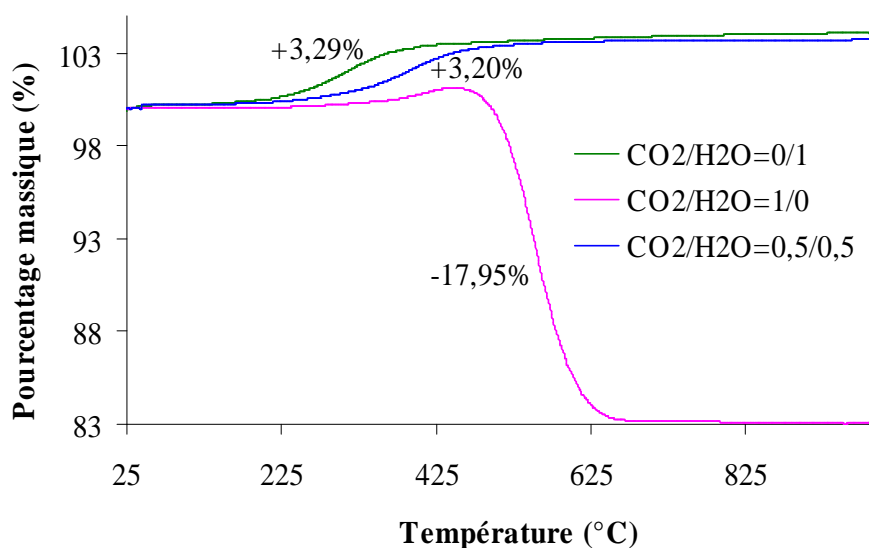


Figure III.59 : Courbes TG du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après les tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane)

D'après les courbes TG du catalyseur Ni(15%)/CeO₂, après les tests de reformage, il apparaît clairement que l'addition de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel a un effet bénéfique sur la diminution du coke déposé sur la surface du catalyseur. Contrairement à la courbe observée pour Ni(15%)/CeO₂ après le test de reformage à sec qui montre une perte de masse significative (17,95%) entre 450 et 650°C due à l'oxydation du coke déposé sur la surface du catalyseur, celles qui correspondent aux tests de reformage combiné et de vaporeformage du méthane indiquent un gain de masse de 3,2% en masse. Sachant que le gain de masse théorique pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂, réduit sous hydrogène, est de 4,8% en masse (3,3% pour l'oxydation de Ni⁰ en NiO et 1,5% pour l'oxydation de 31% de Ce₂O₃ en CeO₂), la différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale peut être due à l'oxydation simultanée du catalyseur et d'une faible quantité de carbone déposé après le test de reformage combiné du méthane. L'absence d'un gain de masse sur la courbe de reformage à sec peut être due à l'oxydation aussi du coke en même temps que celle du nickel métallique. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs de conversion de CH₄ et les rapports H₂/CO que nous avons obtenus pour ce système après les tests de reformage. Toutefois, il ressort

clairement de la comparaison des trois courbes une différence significative entre la présence ou l'absence de la vapeur d'eau dans le mélange réactionnel.

Les résultats d'analyse par thermogravimétrie coïncident avec ceux obtenus par les tests de reformage, mais n'apportent évidemment pas de complément sur la quantité du carbone déposé dans le cas de reformage à sec du méthane. Nous avons alors recours à l'oxydation en température programmée. Ainsi, la figure III.60 montre les diagrammes OTP caractérisant le catalyseur Ni(15%)/CeO₂, après tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane).

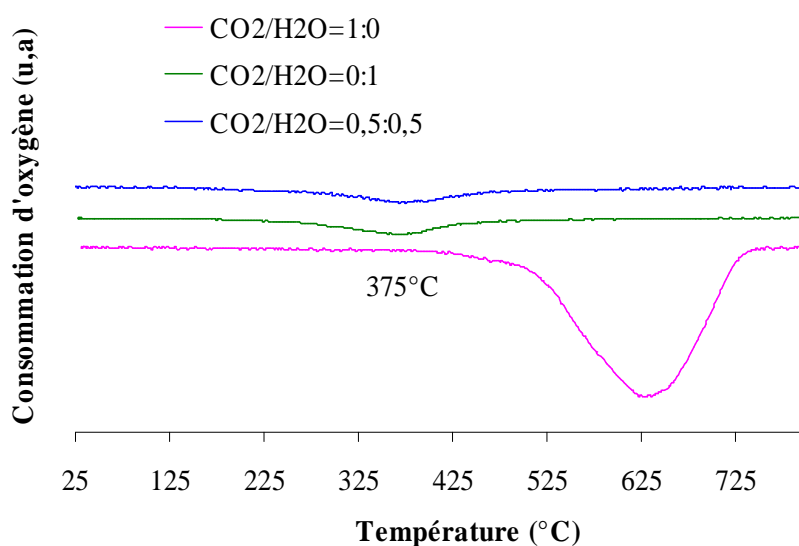


Figure III.60 : Profils OTP du catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après les tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane)

Comme on peut le voir sur la figure III.60, une consommation massive d'oxygène entre 400 et 700°C a été obtenue pour le catalyseur après le reformage à sec du méthane (CO₂/H₂O = 1/0). Cette consommation peut être attribuée à l'oxydation des filaments de carbone, qui sont généralement stables et oxydés à plus haute température [Natesakhawat et coll. (2005)]. D'autre part, les courbes OTP du catalyseur après les réactions de vaporeformage et reformage combiné du méthane ont montré une faible consommation d'oxygène vers 375°C. Cette consommation correspond à l'oxydation des particules du nickel réduit durant le test par l'hydrogène formé. Conformément aux résultats thermogravimétriques, aucune oxydation de carbone significative n'a été détectée après les réactions de vaporeformage et de reformage combiné du méthane.

Afin de déterminer la quantité de carbone déposé sur le catalyseur, nous avons calculé la consommation théorique et expérimentale d'oxygène pour Ni(15%)/CeO₂ après test pour les trois réactions (Tableau III.5).

| | Ni(15%)/CeO ₂ | | |
|---|--|--|--|
| | CO ₂ /H ₂ O (1 / 0) | CO ₂ /H ₂ O (0 / 1) | CO ₂ /H ₂ O (0,5 / 0,5) |
| Consommation théorique d'O₂ pour Ni/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 1 | 1 | 1 |
| Consommation expérimentale d'O₂ pour Ni/CeO₂ (mmol.g⁻¹) | 41,2 | 2,7 | 3,1 |
| Excès de consommation d'O₂ (mmol.g⁻¹) | 40,2 | 1,7 | 2,1 |
| Pourcentage d'oxydation de Ni⁰ en NiO (%) | 100 | 100 | 100 |
| Quantité du carbone déposée (mg) | 24,5 | 0,98 | 1,2 |

Tableau III.5: Valeurs de consommations théoriques et expérimentales d'O₂ pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ après les tests de reformage (vaporeformage, reformage à sec et reformage combiné du méthane)

Cette étude quantitative montre que la consommation expérimentale d'oxygène pour le catalyseur Ni(15%)/CeO₂ est supérieure à la consommation théorique pour les trois réactions, indiquant l'oxydation de la totalité de nickel métallique (% d'oxydation est 100%). La surconsommation d'oxygène obtenu confirme l'hypothèse que l'oxydation du nickel se fait en même temps que celle de carbone déposé sur la surface du catalyseur.

La quantité de carbone calculée après la réaction de reformage à sec est supérieure à celle trouvée après les réactions de vaporeformage et reformage combiné du méthane, ce qui indique que la présence de la vapeur d'eau dans le reformage combiné, même en faible quantité, a joué un rôle sérieux dans la destruction du coke déposé sur la surface du catalyseur. En effet, l'étude quantitative montre que la quantité de carbone déposé durant le test, correspond à 24,5 mg en absence d'eau (reformage à sec) alors qu'en présence de la

vapeur d'eau (vaporeformage et reformage combiné) cette quantité diminue pour atteindre 0,98 mg et 1,2 mg pour le vaporeformage et le reformage combiné, respectivement. Cet effet pourrait expliquer la conversion élevée de CH_4 (par décomposition du méthane) et diminution observée du rapport H_2/CO lorsque le rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ augmente.

III.2.4.3 Réactivité catalytique du catalyseur Ru-Ni(15%)/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La réactivité catalytique du système bimétallique Ru(0,5%)-Ni(15%)/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été étudiée également pour la réaction de reformage combiné du méthane par la vapeur d'eau et dioxyde de carbone. La figure III.61 représente les valeurs de conversion de CH_4 en fonction de la température de réaction à différents rapports $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$.

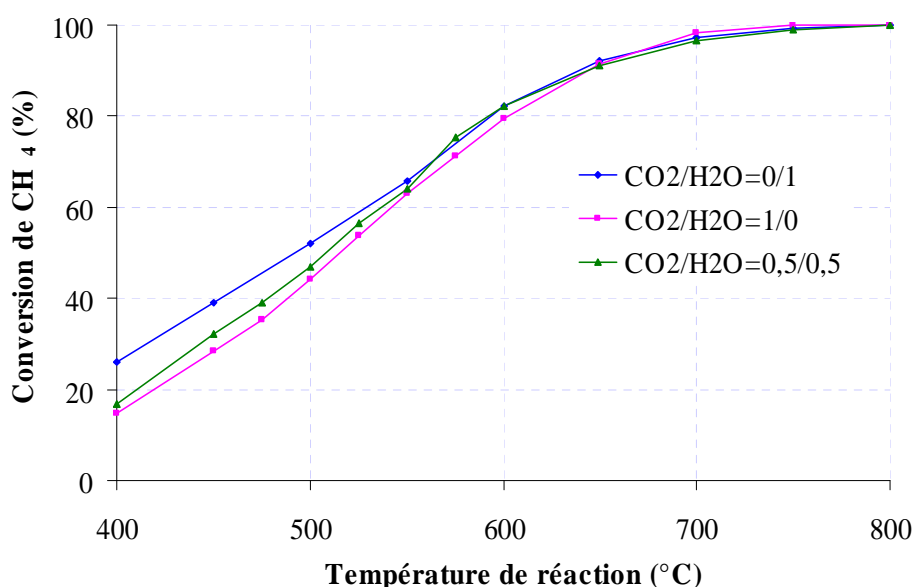


Figure III.61 : Valeurs de la conversion de CH_4 en fonction de la variation du rapport $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en reformage combiné sur Ru(0,5%)-Ni(15%)/ $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Comme nous avons constaté précédemment, l'activité catalytique du système à base de nickel a été améliorée par l'addition du ruthénium à la phase active (même en faible teneur). Ce catalyseur a montré des résultats très similaires à celui de ruthénium (Ru(1%)/ Al_2O_3) que ce soit pour les valeurs de conversion de CH_4 ou les valeurs du rapport H_2/CO (figure III.62) dans la réaction de reformage combiné du méthane. Ceci veut dire, qu'en plus de l'effet bénéfique de la vapeur d'eau dans la réaction, le ruthénium joue un rôle important pour maintenir le nickel sous sa forme active empêchant ainsi la formation du coke sur sa surface.

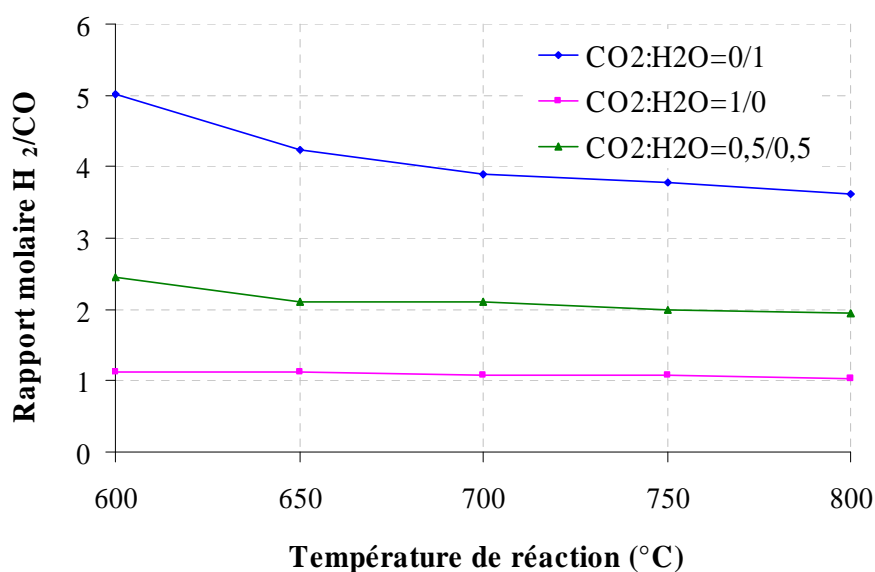


Figure III.62 : Valeurs du rapport molaire H₂/CO en fonction de la variation du rapport CO₂/H₂O en reformage combiné sur Ru(0,5%)-Ni(15%)/CeO₂-Al₂O₃

Cette étude exploratoire du reformage combiné du méthane par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone semble être prometteuse pour améliorer la réaction de reformage à sec pour qu'il trouve sa place parmi les procédés industriels.

III.2.5 Conclusion

Les résultats présentés dans cette partie ont montré l'importance de l'influence du support et la nature de la phase active sur les performances du catalyseur pour la réaction de reformage à sec. La comparaison d'un catalyseur à base de nickel supporté par la cérine (Ni(15%)/CeO₂) et celui à base de ruthénium supporté par l'alumine (Ru(1%)/Al₂O₃) a montré des résultats en conversion et en rapport molaire H₂/CO supérieurs à la thermodynamique pour le premier alors que le deuxième a présenté une activité convenable dans la réaction de reformage à sec. Les caractérisations par DSC/TG et OTP après le test de reformage à sec ont montré un dépôt de carbone trop important sur le catalyseur à base de nickel, alors celles du catalyseur à base de ruthénium ont montré une très faible quantité de carbone qui a été déposé durant le test dans les mêmes conditions opératoires.

Une nette amélioration des performances du catalyseur à base de nickel en reformage à sec a été observée lorsqu'un test en reformage combiné du méthane en présence de dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau avait été réalisé. Ceci a été attribué à la favorisation de la

réaction de gaz à l'eau à basse température et l'empêchement de la réaction de décomposition du méthane à haute température.

Les premiers résultats obtenus en reformage combiné du méthane avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont prometteurs. L'ajout d'eau permet en effet d'obtenir des conversions convenables, il permet aussi de minimiser la quantité de carbone déposé sur la surface du catalyseur d'une manière fabuleuse augmentant ainsi la stabilité du catalyseur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A.

Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G., *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 3 (2011) 423-459.

Abashar M.E.E., *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 799–808.

Abbas H.F., Wan Daud W.M.A., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1160–1190.

Abbasia Z., Haghghia M., Fatehifara E., Saedya S., *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1445–1454.

Abi-Aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukaïs A., *Chemistry of Materials* 5(6) (1993) 793-797.

Abi-Aad E., Cousin R., Pruvost C., Courcot D., Rigaudeau R., Aboukaïs A., *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 263-268.

Abi-Aad E., Rives A., Hubaut R., Aboukaïs A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 118 (1997) 255-260.

Aboukaïs A., Bennani A., Aïssi C.F., Wrogl G., Guelton M., *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* 88 (1992) 1321-1325.

Amin A.M., Croiset E., William E., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2904-2935.

Alipour A., Jazayeri H., Nemati A., Mohammadpour Amini M., *Materials Letters* 48 (2001) 15-21.

Aouad S., Saab E., Abi-aad E., Aboukaïs A., *Catalysis Today* 119 (2007) 273–277.

Aouad S., Abi-Aad E., Aboukaïs A., *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 249-256.

Armor J. N., *Applied Catalysis A: General* 176 (1999) 159-176.

Assmann J., Narkhede V., Khodeir L., Löffler E., Hinrichsen O., Birkner A., Over H., Muhler M., *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 14634-14642.

Aupretre F., Descorme C., Duprez D., *Annales de chimie - Science des matériaux* 26 (2001) 98-99.

Avila-Neto C.N., Dantas S.C., Silva F.A., Franco T.V., Romanielo L.L., Hori C.E., Assis A.J., *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 1 (2009) 205–215.

B.

Bangala D. N., Abatzoglou N., Chornet E., *Journal ISSN 0001-1541* 44 (1998) 927-936.

Bartholomew C.H., *Applied Catalysis A General* 212 (2001) 17-60.

Barbero J., Peña M.A., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G., Arias P.L., *Catalysis Letters* 87 (2003) 211-218.

Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 6052–6056.

Basile F., Fornasari G., Trifiro F., Vaccari A., *Catalysis Today* 64 (2001) 21-30.

Benson S.W., Conversion of Methane, *U.S. Patent 4*, 199 (1980) 533.

Bermúdez J.M., Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. A., *Fuel* 89 (2010) 2897–2902.

Biswas P., Kunzru D., *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 41–49.

Bo Y., Wenqiang Z., Jingming X., Jing C., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 2829–2835.

Borgarello E., Serpone N., Graetzel M., Pelizzetti E., *Inorganica Chimica Acta*, 112 (1986) 197-201.

C.

Cai X., Dong X., W. Lin, *Journal of Natural Gas Chemistry* 17 (2008) 98-102.

Caillot T., Gélín P., Dailly J., Gauthier G., Cayron C., Laurencin J., *Catalysis Today* 128 (2007) 264–268.

Chang L.H., Sasirekha N., Rajesh B., Chen Y.W., *Separation and Purification Technology* 58 (2007) 211–218.

Changwei H., Yaoqiang C., Ping L., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 110 (1996) 163-169.

Chen H., Yang H., Briker Y., Fairbridge C., Omotoso O., Ding L., Zheng Y., Ring Z., *Catalysis Today* 125 (2007) 256–262.

Chen W-H., Lin M-R., Lu J-J., Chao Y., Leu T-S., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11787-11797.

Chen Y., Hu C., Gong M., Zhu X., Chen Y., Tian A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152 (2000) 237–244.

Chen Y-G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K., *Journal of Catalysis* 184 (1999) 479–490.

Chena L., Honga Q., Lin J., Dautzenber F.M., *Journal of Power Sources* 164 (2007) 803-808.

Chistos A., Athena T., Anne J., *European Ceramic Society* 22 (2002) 15–25.

Choudhary V.R., Rajput A.M., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 3934-3939.

Choudhary V.R., Rajput A.M., Prabhakar B., Mamman A.S., *Fuel* 77 (1998) 1803-1807.

Choudhary V.R., Banerjee S., Rajput A.M., *Applied Catalysis A: General* 234 (2002) 259–270.

Choudhary V.R., Mondal K.C., Mamman A.S., *Journal of Catalysis* 233 (2005) 36-40.

Choudhary V.R., Mondal K.C., *Applied Energy* 83 (2006) 1024–1032.

Claridge J.B., Green M.L.H., Tsang S.C., York A.P.E., Ashcroft A.T., Battle P.D., *Catalysis Letters* 21 (1993) 123-131.

Côme G.M., *Brevet Français n°2624115*, (1987).

Courtois X., Perrichon V., Primet M., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 429-436.

Craciun R., Daniell W., Knözinger H., *Applied Catalysis A: General* 230 (2002) 153-168.

D.

Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M.V.M., Fierro J.L.G., *Applied Catalysis A: General* 337 (2008) 86-96.

Damien A., *Techniques de L'Ingénieur* (1992).

Davydov A.A., Shepotko M. L., Budneva A. A., *Catalysis Today* 24 (1995) 225-230.

Demoulin O., Navez M., Mugabo J-L., Ruiz P., *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007) 284–293.

Dias J.A.C., Assaf J.M., *Power Sources* 139 (2005) 176-181.

Dias J.A.C., Assaf J.M., *Applied Catalysis A* 334 (2008) 243-250.

Djaidja A., Libs S., Keinnemann A., Barama A., *Catalysis Today* 113 (2006) 194–200.

Duprez D., *Studies in Surface Science and Catalysis* 112 (1997) 13-28.

Dong W-S., Roh H-S., Jun K-W., Park S-E., Oh Y.-S., *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 63–72.

E.

Escobar J., De Los Reyes J-A., Viveros T., *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 151–163.

F.

Frost R.L., Klopogge J., Russell S.C., Szetsu J.L., *Themochimica Acta* 329 (1999) 47-56.

G.

Gautam R., Baral S., Herat S., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 248–252.

Gayán P., Dueso C., Abad A., Adanez J., Diego L.F., García-Labiano F, *Fuel* 88 (2009) 1016–1023.

Granovskii M., Dincer I., Rosen M.A., *Journal of Power Sources* 157 (2006) 411–421.

Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X., *Applied Catalysis A* 273 (2004) 75–82.

H.

Haag S., Burgard M., Ernst B., *Journal of Catalysis* 252 (2007) 190–204.

Hacarlioglu P., Gu Y., Oyama S.T., *Journal of Natural Gas Chemistry* 15 (2006) 73–81.

Hackspill L., Besson J., Herold A., *Chimie Minérale II, Presse Universitaire de France* (1968) 1334.

Han Y-F., Kahlich M.J., Kinne M., Behm R.J., *Applied Catalysis B: Environmental* 50 (2004) 209–218.

Hao Z., Zhu Q., Jiang Z., Hou B., Li M., *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 113–121.

Hardiman K.M., Ying T.T, Adesina A.A., Kennedy E.M., Dlugogorski B.Z., *Chemical Engineering Journal* 102 (2004) 119–130.

Hashemnejad S.M., Parvari M., *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 273–279.

Helveg S., López-Cartes C., Sehested J.S., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., *Nature* 303 (2004) 511.

Herle J.V., Membrez Y., Bucheli O., *Journal of Power Sources* 127 (2004) 300–312.

His S., *Institut Français du Pétrole* (2003).

Homsí D., Aouad S., El Nakat J., El Khoury B., Obeid P., Abi-Aad E., Aboukais A., *Catalysis Communications* 12 (2011) 776–780.

Hotzaa D., Diniz da Costab J.C., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 4915–4935.

Hosokawa S., Kanai H., Utani K., Taniguchi Y., Saito Y., Imamura S., *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 181–187.

Huang T-J., Jhao S-Y., *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 325–332.

I.

Iulianelli A., Manzolini G., De Falco M., Campanari S., Longo T., Liguori S., A. Basile, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11514-11524.

Ibrahim H.H., Idem R.O., *Energy and Fuels* 22 (2008) 878–891.

J.

Janvier C., Pijolat M., Valdivieso F., Soustelle M., *Solid State Ionics* 127 (2000) 207–222.

Jones G., Jakobsen J.G., Shim S.S., Andersson M.P., Rossmeisl J., *Journal of Catalysis* 259 (2008) 147–160.

K.

Kang K-M., Kim H-W., Shim I-W., Kwak H-Y., *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1236–1243.

Katuwal H., Bohara A.K., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 2668–2674.

Khoshtinat Nikoo M., Amin N.A.S., *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 678–691.

Kim H-W., Kang K-M., Kwak H-Y., Kim J.H., *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 775–783.

Kothari R., Buddhi D., Sawhney R.L., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 553–563.

Kuś S., Otremba M., Taniewski M., *Fuel* 82 (2003) 1331-1338.

Kusakabe K., Sotowa K.I., Eda T., Iwamoto Y., *Fuel Processing Technology*, 86(3) (2004) 319-326.

Kusar H., Hocevar S., Levec J., *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 194–200.

L.

Laosiripojana N., Sutthisripok W., Assabumrungrat S., *Chemical Engineering Journal* 112 (2005) 13–22.

Laosiripojana N., Sangtongkitcharoen W., Assabumrungrat S., *Fuel* 85 (2006) 323–332

Labhsetwar N.K., *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry* 80 (2005) 671-678.

Lefondeur S., Monteverdi S., Molina S., Bettahar M.M., Aboukaïs A., *Journal of Materials Science* 36 (2001) 2633-2638.

Leroi P., Madani B., Pham-Huu C., Ledoux M-J., Savin-Poncet S., Bousquet J.L., *Catalysis Today* 91 (2004) 53-58.

Leventa M., Gunnb D.J., Ali El-Bousiffi M., *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 945-959.

Li D., Ichikuni N., Shimazu S., Uematsu T., *Applied Catalysis A: General* 172 (1998) 351-358.

Li D., Nishida K., Zhan Y., Shishido T., Oumi Y., Sano T., Takehira K., *Applied Clay Science* 43 (2009) 49–56.

Li H., Xu H., Wang J., *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011)1-8.

Li Y., Wang Y., Zhang X., Mi Z., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2507-2514.

Li Y., Wanga X., Xie C., Song C., *Applied Catalysis A: General* 357 (2009) 213–222.

Lu Y., Li S., Guo L., Zhang X., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7161–7168.

Li Z., Devianto H., Kwonb H-H., Yoon S. P., Lim T-H., Lee H-I., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 485–489.

Luciene P.R., Edson A., Elisabete M., *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5049-5060.

M.

Maluf S.S., Assaf E.M., *Fuel* 88 (2009) 1547–1553.

Manzoli M., Boccuzzi F., Chiorino A., Vindigni F., Deng W., Flytzani, *Journal of Catalysis* 245 (2007) 308–315.

Matsumura Y., Nakamori T., *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 107–114.

Men Y., Gnaser H., Zapf R., Hessel V., Ziegler C., Kolb G., *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 83–90.

Montoya J.A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzon A., *Catalysis Today* 63 (2000) 71–85.

Mosqueda B., Toyir J., Kaddouri A., Gélin P., *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 361–367.

Mukainakano Y., Yoshidaa K., Kadoa S., Okumurab K., Kunimoria K., Tomishigea K., *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 4891–4901.

N.

- Nagaoka K.**, Okamura M., Aika K., *Catalysis Communications* 2 (2001) 255–260.
- Nateskhawat S.** Watson R-B., Wang X., Ozkan U.S., *Journal of Catalysis* 234 (2005) 496-508.
- Nematollahi B.**, Rezaei M., Khajenoori M., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2969-2978.
- Nolan M.**, Fearon J.E., Watson G.W., *Solid State Ionics* 177 (2006) 3069–3074.
- Nurunnabi M.**, Mukainakano Y., Kado S., Li B., Kunimori K., Suzuki K., Fujimoto K-I, Tomishige K., *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 145–156.
- Nurunnabi M.**, Mukainakano Y., Kado S., Miyao T., Naito S., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K., *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 154–162.

O.

- Ohi T.**, Miyata T., Shishido D. Li, T., Kawabata T., Sano T., Takehira K., *Applied Catalysis. A* 308 (2006) 194–203.
- Okal J.**, Zawadzki M., Krajczyk L., *Catalysis Today* (2011).
- Olsbye U.**, Moen O., Slagtern A., Dahl I.M., *Applied Catalysis A* 228 (2002) 289-303.
- Over H.**, Muhler M., *Progress in Surface Science* 72 (2003) 3-17.
- Ozkara-Aydinoglu S.**, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12821-12828.
- Ozkara-Aydinoglu S.**, Aksoylu A.E., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2950-2959.

P.

- Panagiotopoulou P.**, Kondarides D.I., Verykios X.E, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 470–478.
- Parizotto N.V.**, Rocha K.O., Damyanova S., Passos F.B., Zanchet D., Marques C.M.P., *Applied Catalysis A:General* 330 (2007) 12–20.
- Parizotto N.V.**, Zanchet D., Rocha K.O., Marques C.M.P., Bueno J.M.C., *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 122–129.
- Pena M.A.**, Gomez J.P., Fierro J.L.G., *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 7-57.
- Pengpanich S.**, Meeyoo V., Rirksoomboon T., *Catalysis Today* 93–95 (2004) 95–105.
- Poncelet G.**, Centeno M.A., Molina R., *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 232-242.

Poulleau J., Caractérisation des biogaz, Bibliographie, Mesures sur sites, *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*, INERIS, (2002).

Prakash A.S., Shivakumara C., Hegde M.S., *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 139 (2007) 55–61.

Pregger T., Graf D., Krewitt W., Sattler C., Roeb M., Moller S., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4256–4267.

Profeti L.P.R., Ticianelli E.A., Assaf E.M., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5049–5060

Provendier H., thèse N°3176, *Université Louis Pasteur* (1999).

Provendier H., Petit C., Kiennemann A., *Comptes Rendus de L'académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 4 (2001) 57-66.

Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D., Abi-Aad E., Aboukaïs A., *Studies in Surface Science and Catalysis* 130 (2000) 2159-2164.

Q.

Qiu Y., Chen J., Zhang J., *Journal of Natural Gas Chemistry* 16 (2007) 148–154.

Qingchun Y., Shichao Z., Xindong W., Jie H., Zhenming L., *Journal of Rare Earths* 25 (2007) 184-188.

Quek X-Y., Liu D., Cheo W.N.E., Wang H., Chen Y., Yang Y., *Applied Catalysis B* 95 (2010) 374-382.

R.

Raimbault C., *l'actualité chimique* (1997) 17-23.

Rakib A., Gennequin C., Dhainaut T., Ringot S., Aboukaïs A., Abi-Aad E., *Advanced Materials Research* 324 (2011) 153-156.

Rao G. R., *Proceedings of the Indian National Science Academy (Chemical Science)* 113 (2001) 651–658.

Rasi S., Veijanen A., Rintala J., *Energy* 32 (2007) 1375-1380.

Raven R.P.J.M., Gregersen K.H., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 116–132.

Rei M-H., Yeha G-T., Tsaib Y-H., Koa Y-L., Shiao L-D., *Journal of Membrane Science* 369 (2011) 299–307.

Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdelfar S., Yan Z-F., *Journal of Natural Gas Chemistry* 15

(2006) 327-334.

Ribeiro N.F.P., Neto R.C.R., Moya S.F., Souza M.V.M., Schmal M., *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 11725-11732.

Rivera-Tinoco R., Mansilla C., Bouallou C., Werkoff F., *International Journal of Green Energy* 5(5) (2008) 388-404.

Roh H.S., Jun K.W., Dong W.S., Park S.E., Baek Y.S., *Catalysis Letters* 74 (2001) 31-36.

Rostrup-Nielsen J. R., *Catysis Today* 63 (2-4) (2000) 159-164.

Rossignol S., Kappenstein C., *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 51-58.

Ryu C.K., Ryoo M.W., Ryu I.S., Kang S.K., *Catalysis Today* 47 (1999) 141-147.

S.

Saab E., Aouad S., Abi-Aad E., Zhilinskaya E., Aboukaïs A., *Catalysis Today* 119 (2007) 286–290.

Safarimain M., Abi-aad E., Aboukaïs A., Siffert S., *Comptes Rendus Chimie* 16 (2009) 748-753.

Salhi N., Boulahouache A., Petit C., Kiennemann A., Rabia C., *International Journal of hydrogen Energy* 36 (2011) 11433-11439.

Schadel B.T., Duisberg M., Deutschmann O., *Catalysis Today* 142 (2009) 42–51.

Schmieg S.J., Belton D.N., *Applied Catalysis B: Environmental* 6 (1995) 127-144.

Shan W., Fleys M., Lopicque F., Swierczynski D., Kiennemann A., Simon Y., Marquaire P-M., *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 24–33.

Song C., Pan W., *Catalysis Today* 98 (2004) 463–484.

Srisiriwat N., Therdthianwong S., Therdthianwong A., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2224–2234.

Srinivas D., Satyanarayana C.V.V., Potdar H.S., Ratnasamy P., *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 323–334.

Stevens P., Novel Cattin F., Hammou A., Lamy C., Cassir M., *Techniques de L'ingénieur* 5 (2000) 3340.

Stuchinskaya T.L., Musawir M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V., *Journal of Catalysis* 231 (2005) 41-47.

Swann H. M., Kroll V.C.H., Martin G.A., Mirodatos C., *Catalysis Today* 21 (1994) 571-578.

Swierczynski D., Courson C., Kiennemann A., *Chemical Engineering and Processing* 47 (2008) 508–513.

T.

Tianli Z., Maria F-S., *applied catalysis A: General* 208 (2001) 403-417.

Trimm D.L., Onsan Z.I., *Catalysis Review* 43 (2001) 31-84.

Trimm D.L., Elsevier, New York, chapter 9, (1980).

Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., Leitenburg C., Dolcetti G., *Journal of Alloys and Compounds* 323–324 (2001) 584–591.

Tsipouriari V.A., Efstathiou A.M., Zhang Z.L., Verykios X.E., *Catalysis Today* 21 (1994) 579–587.

V.

Vedrenne I., Saint-Just J., Ben Hadid A., Côme G.M., *Catalysis Today* 6(4) (1990) 381-390.

W.

Wang H.Y., Ruckenstein E., *Applied Catalysis A* 204 (2000) 143–152.

Wang L., Zhang S., Liu Y., *Journal of Rare Earth* 26 (2008) 66–70.

Wang M., Weng W., Zheng H., Yi X., Huang C., Wan H., *Journal of Natural Gas Chemistry* 18 (2009) 300-305.

Wang Q., Cheng Y., Jin Y., *Catalysis Today* 148 (2009) 275–282.

Wang S., Lu G.Q., *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 267-277.

Wang Y. Li, Y., Zhang X., Mi Z., *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2507-2514.

Wang Y., Zhu A., Zhang Y., Au C. T., Yang X., Shi C., *Applied Catalysis B :Environmental* 81 (2008) 141-149.

Wellinger A., Biogas production and utilisation, IEA Bioenergy, *Nova energy GmbH*, (2005).

X.

Xuan J., Leung M., Leung D., Ni M., *Renewable and sustainable energy reviews* 13 (2009) 1301-1313.

Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J., Ma J., *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 13013-13020.

Xu S., Yan X., Wang X., *Fuel* 85 (2006) 2243–2247.

Y.

- Yamazaki O.**, Tomishige K., Fujimoto K., *Applied Catalysis A* 136 (1996) 49-56.
- Yoldas B.E.**, *Journal of Materials Science* 10 (1975) 1856-1860.
- York A.P.E.**, Xiao T., Green M.L.H., *Topics in Catalysis* 22 (2003) 345-358.
- Younes M. K.**, Ghorbel A., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 677-680.
- Yuan Q.**, Duan H-H., Li L-L., Sun L-D., Zhang Y-W., Yan C-H., *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2009) 151–167.

Z.

- Zaki M.I.**, Hussein G.A.M., Mansour S.A.A., Ismail H.M., Mekhemer G.A.H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 127 (1997) 47-56.
- Zen J.M.**, Kumar A.S., Chen J.C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 165 (2001) 177-188.
- Zhai X.**, Ding S., Liu Z., Jin Y., Cheng Y., *International Journal of Hydrogen Energy* (2010) 1-8.
- Zhai X.**, Ding S., Liu Z., Jin Y., Cheng Y., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 482-489.
- Zhai X.**, Cheng Y., Zhang Z., Jin Y., Cheng Y., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 7105-7113.
- Zhang D.**, Zhang Y., Wen Y., Hou K., Zhao J., *Chemical Engineering Research and Design* (2011).
- Zhang J.**, Zhang X., Chen Z., Li L., *Energy* 35 (2010) 3103-3108.
- Zhang J.**, Wang H., Dalai A. K., *Journal of Catalysis* 249 (2007) 300–310.
- Zhang Y.**, Wang Z., Zhou J., Liu. J, Cen K., *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 8792 – 8798.
- Zhao M.**, Shen M., Wang J., *Journal of Catalysis* 248 (2007) 258–267.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des performances de catalyseurs à base de ruthénium et/ou à base de nickel supportés par la cérine et/ou l'alumine pour les réactions de reformage du méthane en hydrogène et oxydes de carbone (vaporeformage, reformage au CO_2 et reformage combiné $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Vaporeformage du méthane

L'étude portant sur la préparation et la caractérisation des catalyseurs nous a permis de comprendre les paramètres intervenant dans la préparation de ces solides. La méthode de l'imprégnation à sec utilisant les nitrates a conduit à l'obtention d'une grande surface spécifique et à des bonnes dispersions de la phase active sur la surface du support.

Les analyses effectuées par BET ont montré que la teneur en métal a un effet sur l'aire spécifique du catalyseur calciné. Ainsi, quand la teneur en Ru ou Ni augmente, les aires spécifiques obtenues pour les catalyseurs diminuent. En outre, il est remarqué que les espèces oxydes de ruthénium ou de nickel présentent un comportement différent selon la nature du support utilisé (CeO_2 ou Al_2O_3).

Les analyses effectuées par RTP et DRX ont démontré qu'une interaction est établie entre les oxydes de Ru ou Ni et la cérine suite à la calcination. Ainsi, deux espèces oxydes sont présentes dans les catalyseurs à base de cérine après calcination à 600°C . Une première phase bien dispersée à la surface et en interaction avec la cérine est observée à partir de faible teneur, et une deuxième phase moins dispersée avec formation des agglomérats sur la surface du support lorsque la teneur en métal est élevée.

L'ajout d'un métal noble en faible quantité sur les catalyseurs $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'a aucune influence sur les profils DRX de ces solides. Cela pourrait donc être expliqué soit par l'incorporation de Ru dans les structures cristallographiques de NiO/CeO_2 , soit le ruthénium est en quantité trop faible pour être détectée.

La production d'hydrogène par vaporeformage du méthane en présence des catalyseurs que nous avons préparés a été étudiée. L'influence de différents paramètres de réaction (température de réaction, vitesse VSHG, rapport $\text{H}_2\text{O/CH}_4$...) ainsi que des paramètres spécifiques aux catalyseurs (concentrations en métal, température de calcination, nature du support...).

Les premiers tests exploratoires ont permis de fixer la teneur optimale de ruthénium et de nickel sur le support à 1% et 15% en masse respectivement. Lorsque la teneur en métal est plus élevée, une partie des sites métalliques ne participe pas à la réaction. De plus, la charge

élevée en métal risque d'induire des problèmes de formation d'agglomérats. Quelle que soit la nature du support utilisé, les valeurs des conversions obtenues sont convenables. Néanmoins, il semble que des rapports H_2O/CH_4 supérieurs à la stoechiométrie soient nécessaires pour éviter la formation de coke lors du test. Une température de réaction supérieure à $600^\circ C$ s'avère nécessaire afin d'obtenir des valeurs de conversion appropriées. Aucun prétraitement sous hydrogène n'a été choisi ce qui réduit le temps et le coût du procédé. La masse du catalyseur choisi est proportionnelle au flux réactionnel introduit dans le réacteur afin d'avoir un temps de contact satisfaisant (VSHG variée entre 15000 et 60000 mL/g.h). Une étude plus orientée vers les applications industrielles a été également réalisée en remplaçant le catalyseur sous forme poudre par un catalyseur sous forme pastille, plus adéquate dans les installations pilotes. Les résultats obtenus lors des tests de plusieurs dizaines d'heures ont confirmé les performances catalytiques des systèmes.

L'activité catalytique des solides $Ni(x\%)/Al_2O_3$ est nettement moins importante que celle des catalyseurs $Ni(x\%)/CeO_2$. Cette différence a été attribuée à la formation de spinelle $NiAl_2O_4$ par la transition de phase à haute température, en diminuant ainsi le nombre des particules de nickel libre, accessibles au méthane, sur la surface de l'alumine. La réductibilité de cette phase formée est très faible, ce qui diminue donc la performance du catalyseur.

Les travaux ont porté également sur un catalyseur bimétallique ($Ru-Ni/CeO_2-Al_2O_3$) actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène à partir du méthane a été mis au point. L'ajout d'un deuxième métal en faible teneur (0,5%) aide à maintenir le Ni sous sa forme actif empêchant la formation du coke sur la surface du catalyseur. Cette étude a montré l'importance de l'ajout d'un deuxième métal pour améliorer la performance catalytique des solides à base de nickel.

Une grande réactivité a été observée pour les systèmes catalytiques que nous avons développés au laboratoire par rapport aux catalyseurs industriels, évalués dans les mêmes conditions opératoires. Cela est dû aux différents paramètres de préparation des catalyseurs (la teneur en métal, la nature du support, la température de calcination...) que nous avons ajustés.

De nouveaux tests sur des catalyseurs à base de nickel et de ruthénium en présence d'eau (réaction endothermique) et d'oxygène (réaction exothermique) seraient intéressants à réaliser notamment pour l'amélioration de la conversion mais aussi en vue de la diminution de l'apport de chaleur supplémentaire à la réaction de vaporeformage.

Reformage au CO₂ et reformage combiné H₂O + CO₂

La réaction de reformage à sec du méthane a également été abordée en présence des catalyseurs à base de ruthénium et/ou nickel supporté par l'alumine, la cérine ou sur un support mixte cérine-alumine. Les caractérisations par DSC/TG et OTP après cette réaction ont montré un dépôt du coke important sur les catalyseurs à base de nickel. Celles des catalyseurs à base de ruthénium ont montré une très faible quantité de carbone qui a été déposé durant le test dans les mêmes conditions opératoires.

Une nette amélioration des performances des catalyseurs à base de nickel en reformage à sec a été observée lorsqu'un test en reformage combiné du méthane en présence de dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau avait été réalisé. Ceci a été attribué à la favorisation de la réaction de gaz à l'eau à basse température et l'empêchement de la réaction de décomposition du méthane à haute température.

Les premiers résultats obtenus en reformage combiné du méthane avec la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont prometteurs. L'ajout d'eau permet en effet d'obtenir des conversions convenables et surtout des rapports molaires H₂/CO élevés, il permet aussi de minimiser la quantité du coke déposé sur la surface du catalyseur, augmentant ainsi la stabilité du catalyseur.

Les premiers tests à effectuer concernent l'optimisation de la quantité d'eau dans le mélange CH₄ et CO₂ et la stabilité des catalyseurs en reformage combiné. Le remplacement de l'eau par l'oxygène fera également parti des perspectives.

La microstructure du carbone formé lors des tests de reformage à sec et son évolution méritent d'être étudiées afin de mieux comprendre les avantages et les faiblesses du système catalytique utilisé.

RESUME

Ce travail a porté sur la conversion du méthane en hydrogène par les procédés de vaporeformage et reformage à sec, utilisant de nouvelles formulations de catalyseurs afin d'augmenter la sélectivité en produit désiré (H_2), de réduire la production du monoxyde de carbone (CO) et défavoriser la formation de coke. Deux familles de catalyseurs, à base de nickel et de ruthénium supportés par la cérine et/ou l'alumine, ont été évaluées dans ces réactions. Il a été montré que les catalyseurs à base de ruthénium supportés par l'alumine présentent une bonne activité catalytique et une très bonne résistance au dépôt de coke dans les réactions de reformage du méthane. La cérine joue un rôle déterminant dans les catalyseurs à base de nickel en favorisant la dispersion de la phase active et évitant la formation des agglomérats. Parallèlement, une inhibition de la formation de coke est observée grâce aux propriétés redox du solide. L'activité catalytique des solides $Ni(x\%)/Al_2O_3$ est nettement moins importante que celle des catalyseurs $Ni(x\%)/CeO_2$. Cette différence a été attribuée à la formation de spinelle $NiAl_2O_4$ par la transition de phase à haute température, en diminuant ainsi le nombre des particules de nickel libre, accessibles au méthane, sur la surface de l'alumine. La réductibilité de cette phase formée est très faible, ce qui diminue donc la performance du catalyseur.

Les travaux ont porté également sur l'amélioration de la formulation des catalyseurs monométalliques, et un catalyseur bimétallique (Ru-Ni/CeO₂-Al₂O₃) actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène à partir du méthane a été mis au point. L'ajout d'un deuxième métal en faible teneur (0,5%) aide à maintenir le Ni sous sa forme active empêchant la formation de coke sur la surface du catalyseur.

Pour les deux réactions étudiées, les excellentes performances obtenues proviennent essentiellement de l'ajustement des paramètres de réaction et les paramètres de préparation des catalyseurs, ce qui ouvre de réelles perspectives d'application industrielle.

Enfin, une grande réactivité a été observée pour les systèmes catalytiques que nous avons développés au laboratoire par rapport aux catalyseurs industriels, évalués dans les mêmes conditions opératoires. Cela est dû aux différents paramètres de préparation des catalyseurs (la teneur en métal, la nature du support, la température de calcination...) que nous avons ajustés.

MOTS CLES :

Catalyseur bimétallique (Ru-Ni/CeO₂-Al₂O₃), Catalyseur monométallique, Hydrogène, Reformage à sec, Vaporeformage du méthane.