

## Production d'Hydrogène via le Procédé Catalytique CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>

Khaldoun Bachari <sup>1</sup>, Rabah Bouarab <sup>1,2</sup> et Ouiza Chérifi <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire CGN, Institut de Chimie, USTHB BP 32, El Alia, 16 111 Bab Ezzouar ALGER

<sup>2</sup>Dpt des Sciences Fondamentales, ENP, BP 180, 10, Ave H. Badi El Harrach ALGER

**Résumé** – La réaction de reformage du méthane par le CO<sub>2</sub> en gaz de synthèse (H<sub>2</sub>, CO) a été étudiée sur catalyseurs à base de nickel, cobalt et de terres rares supportés. Les solides catalytiques ont été préparés par imprégnation sèche et caractérisés par absorption atomique et par la diffraction des rayons-X. La production d'hydrogène est remarquablement influencée par la nature de la phase métallique et des supports utilisés. L'ordre décroissant des conversions de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> ainsi que la production d'hydrogène des catalyseurs supportés sur silice est : Ru, Ni, Rh, Pt, Co. En revanche, l'activité des catalyseurs supportés sur l'alumine suit la séquence suivante : Rh, Ru, Pt.

**Abstract** – The dry reforming of methane to syngas (H<sub>2</sub>, CO) has been studied on nickel, cobalt and rare earth supported catalysts at 600°C. The materials have been prepared by incipient wetness impregnation and characterised by atomic absorption and XRD. Hydrogen production is remarkably influenced by the nature of the metallic phase and carriers. The decreasing order of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversions and H<sub>2</sub> production of catalysts supported over silica is : Ru, Ni Rh, Pt, Co. However, the activity of catalysts supported on alumina carrier follows a different sequence : Rh, Ru, Pt.

**Mots Clés** : CH<sub>4</sub> - Reformage par CO<sub>2</sub> - Catalyseurs supportés - Production de H<sub>2</sub>.

### 1. INTRODUCTION

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son fort pouvoir calorifique. Le gaz algérien contient plus de 80 % de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds. L'industrie chimique du gaz consiste essentiellement en sa transformation en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse. En effet, le gaz de synthèse (H<sub>2</sub>, CO) est produit en exploitant le méthane, suivant les procédés catalytiques :

- Le steam reforming du méthane :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$  (1)
- L'oxydation partielle du méthane :  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  (2)
- Le reformage sec du méthane :  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  (3)

Les données les plus récentes de la littérature indiquent que les composés du gaz de synthèse pourraient devenir à longue échéance des matières premières de grande importance. L'intérêt pour ces composés est d'autant plus grand qu'ils peuvent être obtenus à partir de n'importe quelle source de carbone et d'hydrogène. L'hydrogène est un agent chimique stratégique utilisé dans l'industrie des engrais azotés et en pétrochimie dans les réactions d'hydrogénation et de craquage.

D'autre part, ces dernières années, une grande attention est accordée à la réaction (3), car elle entraîne la diminution de la concentration de ces deux gaz, à effet de serre, dans

l'atmosphère. Elle est utilisée ainsi avec la méthanation du monoxyde de carbone dans le stockage et le transport de l'énergie solaire [1].

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 1.1 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs à base de nickel, de cobalt et de terres rares (Rh, Ru, Pt) à 1 % en poids sont préparés par la méthode d'imprégnation directe sèche. Le support (silice ou alumine) est imprégné respectivement par des solutions aqueuses appropriées de nitrates de métal. Après 2h d'agitation manuelle, la solution obtenue est dans chaque cas :

- séchée à l'étuve, à 80°C pendant 12h
- puis le solide est calciné sous courant d'air à 500°C pendant 4h avec une vitesse de chauffage de 4°C.mn-1

### 1.2 Test catalytique

Le test catalytique fonctionne en régime dynamique différentiel. La réaction est effectuée dans un réacteur en quartz, muni d'un lit fritté sur lequel est déposée une masse catalytique de 100mg.

La réaction  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  est réalisée à la pression atmosphérique et à 600°C, après activation du précurseur catalytique sous hydrogène pur pendant 12h la même température. L'analyse des réactifs et des produits est assurée par un catharomètre Intersmat IGC 121 ML équipé de deux colonnes Carbosieve B.

Les mesures sont effectuées à intervalle de temps régulier. Elles sont exprimées par les conversions de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  ainsi que la productivité d'hydrogène :

$$\text{Conversion de } \text{CO}_2 (\%) = \frac{\text{débit}^e \cdot X_{\text{CO}_2}^e - \text{débit}^s \cdot X_{\text{CO}_2}^s}{\text{débit}^e \cdot X_{\text{CO}_2}^e}$$

$$\text{Conversion de } \text{CH}_4 (\%) = \frac{\text{débit}^e \cdot X_{\text{CH}_4}^e - \text{débit}^s \cdot X_{\text{CH}_4}^s}{\text{débit}^e \cdot X_{\text{CH}_4}^e}$$

$$\text{Productivité de } \text{H}_2 (\mu\text{mol/g.s}) = 0.13 \cdot X_{\text{H}_2}^s \cdot \text{Débit}^s$$

Le cokage est estimé d'après le bilan carbone :

$$X_C (\%) = 100 \cdot \frac{\text{débits} \cdot (X_{\text{CH}_4}^s + X_{\text{CO}_2}^s + X_{\text{CO}}^s)}{\text{débit}^e \cdot (X_{\text{CH}_4}^e + X_{\text{CO}_2}^e)}$$

Avec :

$\text{débit}^s$  : Débit total de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur

$\text{débit}^e$  : Débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur

$X_{\text{CH}_4}^s, X_{\text{CO}_2}^e, X_{\text{H}_2}^s$  : Composition volumique à la sortie du réacteur

$X_{\text{CH}_4}^e, X_{\text{CO}_2}^e$  : Composition volumique à l'entrée du réacteur

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de cette étude, regroupés dans les tableaux 1 et 2, montrent que l'activité catalytique varie remarquablement avec la phase métallique. Les évolutions de la productivité en hydrogène au cours du temps dans les deux cas sont montrées en figure 1 (catalyseurs déposés sur silice) et en figure 2 (catalyseurs déposés sur aluminium).

En effet, les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  augmentent respectivement de 1.6 et 4.1 % pour  $\text{Co/SiO}_2$  à 32.7 et 48.9% dans le cas du catalyseur  $\text{Ru/SiO}_2$ .

Par ailleurs, il apparaît que dans nos conditions opératoires les catalyseurs  $\text{Pt/SiO}_2$  démontrent de très faibles activités. Toutefois, il est à noter que ces deux catalyseurs ne présentent pas de dépôt de carbone ( $X_C = 100\%$  pour  $\text{Pt/SiO}_2$  et  $X_C = 99.1\%$  pour  $\text{Co/SiO}_2$ ), ce qui laisse penser que la désactivation de ces catalyseurs n'est pas due à la formation de carbone à la surface des catalyseurs lors de la réaction. En revanche, les catalyseurs à base de rhodium montrent une assez bonne activité après 2h de travail.

**Tableau 1:** Etude des catalyseurs déposés sur silice<sup>a</sup>

| Catalyseurs         | TTG <sup>b</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub><br>(%) | TTG <sup>b</sup> <sub>CO<sub>2</sub></sub><br>(%) | Composition H <sub>2</sub> /CO<br>de H <sub>2</sub> (%) |     | X <sub>c</sub> <sup>c</sup><br>(%) | nH <sub>2</sub> <sup>d</sup><br>(μmol/s.g) |
|---------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----|------------------------------------|--------------------------------------------|
| Ru/SiO <sub>2</sub> | 32.7                                              | 48.9                                              | 29.2                                                    | 0.9 | 100                                | 46.9                                       |
| Rh/SiO <sub>2</sub> | 28.0                                              | 30.7                                              | 17.2                                                    | 0.8 | 95.0                               | 27.5                                       |
| Pt/SiO <sub>2</sub> | 3.4                                               | 5.5                                               | 10.0                                                    | 1.8 | 100                                | 16.1                                       |
| Ni/SiO <sub>2</sub> | 10.4                                              | 33.4                                              | 20.5                                                    | 0.9 | 90.9                               | 33.0                                       |
| Co/SiO <sub>2</sub> | 1.6                                               | 4.1                                               | 6.3                                                     | 3.4 | 99.1                               | 5.0                                        |

<sup>a</sup>  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 = 1$ . T = 600°C et débit du mélange réactionnel = 1.31. h<sup>-1</sup>, après 2h de réaction.

<sup>b</sup> Taux de transformation global (conversion).

<sup>c</sup> Bilan théorique des produits carbonés.

<sup>d</sup> Production d'hydrogène.

Cette activité résulte de la bonne dispersion de la phase active sur le support (2). Les catalyseurs supportés sur alumine possèdent une très bonne résistance au cokage.

**Tableau 2:** Etude des catalyseurs déposés sur alumine a

| Catalyseur                            | TTG <sup>b</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub><br>(%) | TTG <sup>b</sup> <sub>CO<sub>2</sub></sub><br>(%) | Composition H <sub>2</sub> /CO<br>de H <sub>2</sub> (%) |     | X <sub>c</sub> <sup>c</sup><br>(%) | nH <sub>2</sub> <sup>d</sup><br>(μmol/s.g) |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----|------------------------------------|--------------------------------------------|
| Pt / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.4                                              | 15.3                                              | 12.8                                                    | 1.1 | 98.7                               | 20.5                                       |
| Rh / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 51.0                                              | 70.0                                              | 24.7                                                    | 0.5 | 100                                | 39.7                                       |
| Ru / α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35.4                                              | 40.2                                              | 18.0                                                    | 0.5 | 100                                | 28.9                                       |

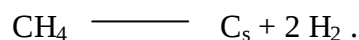
<sup>a</sup>  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4 = 1$ . T = 600°C et débit du mélange réactionnel = 1.31. h<sup>-1</sup>, après 2h de réaction.

<sup>b</sup> Taux de transformation global (conversion).

<sup>c</sup> Bilan théorique des produits carbonés.

<sup>d</sup> Production d'hydrogène.

Une étude entreprise par Ferreira-Aparcio et al. [3] sur les catalyseurs à base de terre rare déposés sur alumine a montré que les groupements hydroxydes  $-OH$  de surface, en se régénérant d'une façon continue à travers le mécanisme de l'activation de dioxyde de carbone, permettent l'élimination des espèces formées par décompositions du méthane :



Ces auteurs confirment que la désactivation des catalyseurs déposés sur alumine est due uniquement au frittage des particules de la phase métallique. Cependant, ces résultats sont en contradiction avec les déductions de Bitter et al. [4] qui trouvent que la désactivation du platine dépend de la formation de carbone.

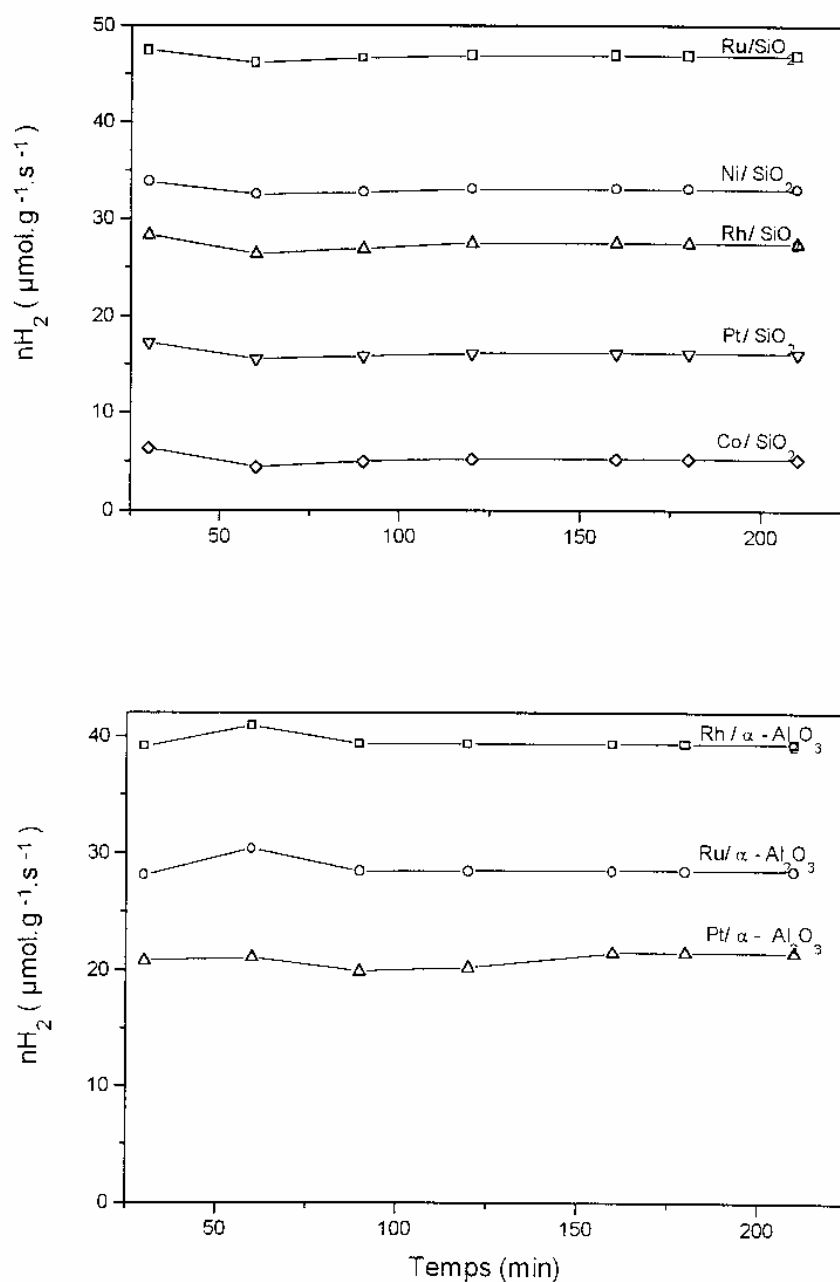
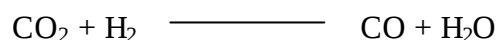


Fig.1: Evolution de la productivité en hydrogène au cours du temps pour les deux séries

En revanche, le catalyseur Rh / Rh /  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre une très bonne activité (TTG<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 60.0%, TTG<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 70.1% et nH<sub>2</sub> = 39.7  $\mu$ mol/s.g) avec excellente résistance au cokage (X<sub>C</sub> = 100%).

Cette résistance au cokage a été expliquée par la rapidité de la réaction des fragments CH<sub>x</sub>, formés au cours de la réaction, avec le réactif CO<sub>2</sub> [5]. Il apparaît aussi, dans le cas des catalyseurs déposés sur alumine, que le taux de conversion de CO<sub>2</sub> est supérieure au taux de conversion de CH<sub>4</sub>. Ce résultat, indique que la réaction :



a lieu en même temps que la réaction principale. D'autre part, la production d'hydrogène est très affectée par la phase métallique. L'activité décroissante pour les catalyseurs déposés sur silice vient dans l'ordre suivant : Ru > Ni > Rh > Pt > Co. Cependant, l'activité des catalyseurs supportés sur l'alumine suit la séquence suivante : Rh > Ru > Pt. Ce résultat est partiellement en accord avec obtenus par Ferreira-Aparicio et al. [3].

## REFERENCES

- [1] J. H. Edward, *Catal. Today* 23 (1995) 59
- [2] P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A : General*, 148 (1997) 343
- [3] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz and I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A : General*, 170 (1998) 177
- [4] J. H. Bitter, W. Halley, K. Seshan, J. G. Van Ommen and J. A. Lercher, *Catal. Today* 29 (1996) 349
- [5] J. Rasko and F. Solymosi, *Catal. Lett.* 46 (1997) 153