

LA REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Saad Dahlab De Blida

Faculté Des sciences

Département De Chimie



MEMOIRE



Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : *Chimie Moléculaire*

Option : *Chimie Organique*

Par : *Sarah Abed*

Thème

Préparation de catalyseurs NiO-CoO/ α -Al₂O₃ à partir de précurseurs nitrates et complexes ammoniacaux.

Soutenu le 06/10/2013, devant le jury composé de :

M. R. Aied	Chargé de cours	Examineur
M. R. Belal	Professeur	Président
M. A. Boulahouache	Chargé de cours	Directeur de mémoire

Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire

Remerciement



Je remercie Allah tout puissant de m'avoir donné courage et volonté pour mener à terme ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire LCPMM, faculté des sciences, département de chimie de l'université Saad Dahlab de Blida.

Je suis très heureux d'exprimer mes sincères remerciements, ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur A. Boulahouache, chargé de cours qui a dirigé ce travail avec une attention constante. Les conseils scientifiques qu'il m'a prodigués, le temps qu'il m'a consacré ainsi que ces qualités humaines m'ont permis de mener à bien mon travail. Il n'a pas ménagé ses efforts pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues et il a eu surtout la patience de me permettre d'aller jusqu'au bout de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme N. Salhi Maître de conférences, pour sa grande disponibilité, son soutien permanent et son regard critique sur le sujet.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur R. Belal Professeur et directeur du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida pour m'avoir acceptée dans son laboratoire et pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie vivement Monsieur R. Aïad chargé de cours pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur S. Abbas, et Mademoiselle K.El Acheache pour leurs aides précieuses et leurs qualités humaines.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma famille, tous mes collègues du laboratoire et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Résumé

Le Vaporeformage du méthane peut être catalysé par différents métaux de transition. Les catalyseurs les plus utilisés sont des matériaux à base de Nickel, supportés par la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils sont fréquemment modifiés par l'addition de promoteurs tels que : Co, Mg, Ca, K, Ce, La...etc, afin d'améliorer leur stabilité et leur sélectivité.

Des catalyseurs de types NiO/CoO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été préparés à partir de nitrates de Nickel et de cobalt en solution aqueuse ou après complexation par l'ammoniac. Il sera examiné l'effet du promoteur Cobalt sur les propriétés physicochimiques ainsi que l'effet de la forme des sels précurseurs de départ.

Abstract

The steam reforming of methane can be catalyzed by different transition metal catalysts. The most commonly used catalysts are materials based on nickel, supported on α - Al_2O_3 and they are frequently modified by the addition of promoters such as: Co, Mg, Ca, K, Ce, La ...etc, to improve their stability and selectivity.

$\text{NiO}/\text{CoO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared from nickel and cobalt nitrate in aqueous solution or after complexation with ammonia. The materials were examined by FTIR, DRX analysis.

Liste des abréviations utilisées

CA : Catalyseurs préparés à partir des Complexes Aqueux.

CC : Catalyseurs préparés à partir des Complexes ammoniacaux.

C9-1A : Catalyseurs avec 9% de NiO et 1% de CoO préparés à partir des Complexes Aqueux.

C8-2A : Catalyseurs avec 8% de NiO et 2% de CoO préparés à partir des Complexes Aqueux.

C7-3A : Catalyseurs avec 7% de NiO et 3% de CoO préparés à partir des Complexes Aqueux.

C9-1C : Catalyseurs avec 9% de NiO et 1% de CoO préparés à partir des Complexes ammoniacaux.

C8-2C : Catalyseurs avec 8% de NiO et 2% de CoO préparés à partir des Complexes ammoniacaux.

C7-3C : Catalyseurs avec 7% de NiO et 3% de CoO préparés à partir des Complexes ammoniacaux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Introduction	3
I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique	3
I.2.1. Les usages actuels de l'hydrogène.....	3
I.2.2. La production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures.....	4
I.2.2.a. Le Vaporeformage	4
I.2.2.b. L'Oxydation partielle.....	5
I.2.2.c. Le Reformage sec du méthane.....	5
I.2.2.d. Le Reformage autothermique.....	5
I.3. Le gaz naturel.....	5
I.3.1. Description et Origine.....	5
I.3.2. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel.....	6
I.4. Catalyseurs de reformage du méthane.....	7
I.4.1. Critères de choix.....	7
I.4.1.a. L'activité.....	7
I.4.1.b. La stabilité.....	7
I.4.1.c. La sélectivité.....	7
I.4.2. Nature des catalyseurs usuels.....	8
I.4.3. Nature du métal.....	8
I.4.4. Paramètres influençant l'activité des catalyseurs.....	9
I.4.4.a. Effet du support	9
I.4.4.b. Effet de la méthode de préparation.....	10
I.4.4.c. Effet des promoteurs.....	10
I.4.4.d. Effet du précurseur.....	11
I.4.5. Désactivation des catalyseurs.....	11
I.4.5.a. Empoisonnement.....	11
I.4.5.b. Dépôt de coke.....	12
I.4.5.c. Agglomération (sintering).....	12
I.4.6. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs.....	13
I.4.6.a. Méthode de co-précipitation.....	13
I.4.6.b. Méthode d'imprégnation.....	13

I.4.6.c. Méthode d'échange ionique.....	13
I.4.6.d. Méthode sol-gel.....	14
Références bibliographiques.....	15
CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS	
II.1. Introduction.....	18
II.2. Procédé d'imprégnation par voie liquide.....	18
II.2.1. Imprégnation.....	18
II.2.2. Séchage.....	19
II.2.3. Calcination.....	19
II.3. Préparation des catalyseurs.....	19
II.3.1. Choix des précurseurs et des solutions.....	19
II.3.2. Généralités sur les complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	20
II.3.3. Description des étapes de préparation.....	20
II.3.3.a. Préparation des catalyseurs de la série CA.....	20
II.3.3.b. Préparation des catalyseurs de la série CC.....	20
II.4. Caractérisation des catalyseurs	23
II.4.1. Composition élémentaire des systèmes catalytiques.....	23
II.4.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.4.2.a. Analyse des solides catalytiques de la série CA.....	26
II.4.2.b. Analyse des solides catalytiques de la série CC.....	27
II.4.3. Diffraction des rayons X.....	28
Références bibliographiques.....	31
CONCLUSION GENERALE.....	32

Introduction générale

Introduction générale

La diminution de la pollution est devenue une préoccupation majeure et son contrôle un challenge à l'échelle planétaire. Plusieurs facteurs concourent à faire de la protection de l'environnement un objectif fondamental pour une meilleure vie de l'être humain et pour la préservation de la nature.

Doté d'importantes réserves et de précieux atouts écologiques, le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. Il apparaît donc par rapport au charbon et au pétrole comme une énergie propre et écologique qui peut répondre le plus facilement aux nouvelles exigences de la protection de l'environnement.

L'une des voies de la valorisation chimique du gaz naturel est sa transformation en gaz de synthèse (mélange $H_2 + CO$). En effet, ce dernier est la base de fabrication du méthanol (CH_3OH) mais il peut conduire aussi à la production d'hydrocarbures de synthèse et à des composés chimiques habituellement dérivés de la pétrochimie. Par ailleurs, l'un des constituants du gaz de synthèse, l'hydrogène, est d'une très grande importance industrielle par lui-même. En effet, il permet la fabrication de l'ammoniac, base d'une puissante industrie des engrais azotés. Il est aussi un agent chimique des réactions d'hydrogénation (oléfines, composés carbonylés, acides etc...). De plus, il alimente actuellement, les piles à combustible pour les véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

La promotion de la gazochimie, via le gaz de synthèse, nous ferait accéder à la technologie de demain grâce aux progrès spectaculaires de la catalyse. Il en résulte ainsi qu'une bonne connaissance de la fabrication du gaz de synthèse à partir du gaz naturel est une étape indispensable pour accéder à cette technologie.

Actuellement, les procédés industriels utilisés pour l'obtention du gaz de synthèse sont basés, soit sur le vaporeformage du méthane (Eq 1), soit sur le reformage à sec appelé également reformage par le dioxyde de carbone (Eq 2) et soit sur l'oxydation partielle du méthane (Eq 3).





Le vaporeformage du méthane est le procédé le plus utilisé dans l'industrie et celui qui a retenu particulièrement notre attention et que nous tenterons de développer tout au long de cette mémoire.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la préparation de catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine promus ou non par le cobalt et actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane.

- Le chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique et aux applications industrielles du gaz naturel.
- Dans le chapitre II, nous exposerons les méthodes de préparation retenues pour la synthèse des catalyseurs. Les systèmes catalytiques seront caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques.

Chapitre I
Etude Bibliographique

I.1. Introduction

L'énergie est un besoin de base qui permet au monde de tourner. Sans énergie, tout s'arrête. Sauf que le contexte énergétique actuel est confronté à d'immenses défis : L'appauvrissement des réserves en énergies fossiles, l'augmentation de la demande énergétique, la flambée des prix de l'énergie, la distribution inégale des sources d'énergies et le réchauffement de la planète en partie dû à l'émission de gaz à effet de serre.

Tous ces facteurs font qu'il est urgent de transformer notre secteur énergétique qui dépend principalement des combustibles fossiles, en un secteur tourné vers les énergies renouvelables et des technologies efficaces.

I.2. L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène fait aujourd'hui l'objet d'un grand nombre de programmes de recherche, en raison de son aptitude éventuelle à servir de vecteur énergétique dans l'avenir, concurrençant ou remplaçant les carburants pétroliers.

I.2.1. Les usages actuels de l'hydrogène

L'hydrogène est utilisé, principalement pour ses propriétés d'agent réducteur, dans l'industrie pétrolière pour la désulfuration de l'essence et du gazole (37% de la production totale) ; dans l'industrie chimique pour la fabrication d'ammoniaque (50%) et de méthanol (8%), de polymères comme les polyuréthanes.

Ces dernières années un grand intérêt est donné au développement des piles à combustibles [1]. Elles apparaissent comme l'un des moyens de production et de stockage d'énergie pour le futur, vu que hydrogène et électricité font bon ménage puisque le passage de l'un à l'autre peut, à priori, reposer sur le couple réversible de la pile à combustible et de l'électrolyse de l'eau.

I.2.2. La production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue (figure 1), près de 96%, et le gaz naturel est, de loin, la matière la plus utilisée 48%, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon. [2]

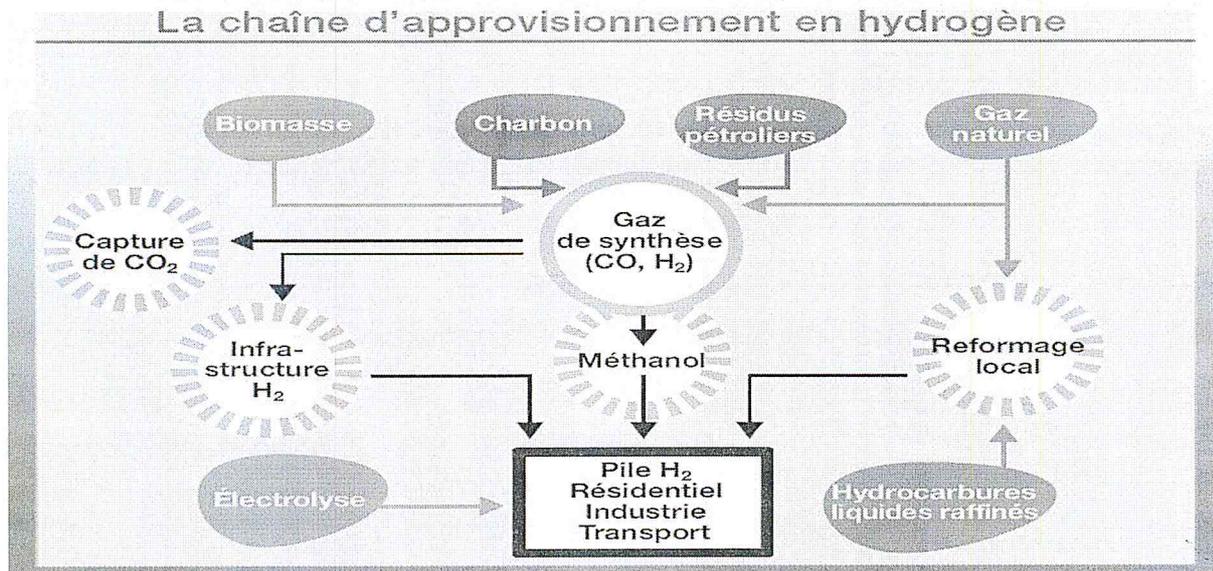


Figure 1 : différents moyens de production d'hydrogène

Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau constitue le procédé le plus économique. On distingue quatre procédés :

I.2.2.a. Le Vaporeformage

Après désulfuration, on fait réagir le gaz naturel sur la vapeur d'eau à une température de l'ordre de 900°C et à une pression de 20 à 30 bar, en présence d'un catalyseur au Nickel. Selon la réaction endothermique suivante :



Le processus continue par la conversion du CO en CO₂ et H₂ additionnel, selon la réaction de water Gas shift :



Ce procédé conduit à un mélange de gaz de synthèse riche en hydrogène dans lequel le rapport H₂/CO est égal à 3. [3]

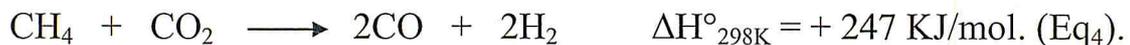
I.2.2.b. L'Oxydation partielle

L'oxydation partielle d'hydrocarbures est une autre méthode utilisée pour produire de l'hydrogène, via la production de gaz de synthèse, mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, cette méthode met en œuvre des températures élevées (1200 à 1500 C°), des pressions importantes (de 20 à 90 bar ou plus), de l'oxygène et de la vapeur d'eau, la réaction est la suivante :



I.2.2.c. Le Reformage sec du méthane

La réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone a suscité un intérêt croissant car elle permet de produire le gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO proche de 1. [4]



I.2.2.d. Le Reformage autothermique

Le reformage autothermique est une combinaison de l'oxydation partielle et du vaporeformage, le méthane étant mélangé avec de l'air et de l'eau (Eq5 et 6).



La composition du mélange H₂/CO varie selon O₂/CH₄ et H₂O/ CH₄. [3]

I.3. Le gaz naturel

I.3.1. Description et Origine

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane (au moins 80%), de l'éthane, du propane, du butane et du pentane. D'autres composés tels que le CO₂, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver.

Il est issu de la décomposition d'organismes vivants microscopiques (plancton, algues). Au cours des millénaires, ces matières organiques se sont déposées au fond des mers peu

profondes. Avec l'abaissement progressif des fonds sous-marins et le dépôt croissant de sédiments plus récents, la pression et la température ont augmenté, transformant ces matières organiques en hydrocarbures [5].

Le gaz naturel est considéré comme un combustible plus propre et plus respectueux de l'environnement que la plupart des autres combustibles fossiles (figure 1).

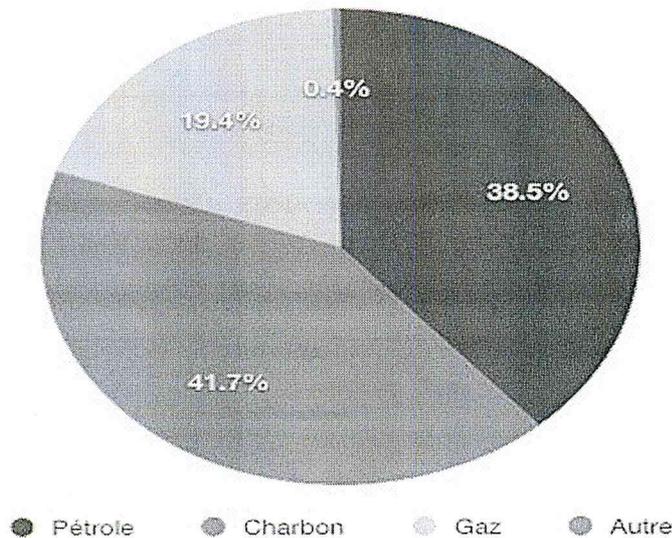


Figure2 : émission de CO₂ des différents combustibles fossiles.

I.3.2. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel

Le développement des procédés de transformation directe du gaz naturel en matière première de l'industrie pétrochimiques a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années, sauf que les résultats obtenus sont encore insuffisants pour le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, le meilleur rendement obtenu ne dépasse pas 30% [6 ,7] et pour la transformation directe du méthane en méthanol [8,9] et formaldéhyde [10] les résultats sont encore très insuffisants.

Aujourd'hui la seule voie intéressante et économique pour la valorisation du méthane est la production du gaz de synthèse (H₂+CO) selon les différents procédés décrits dans le tableau

Tableau1 : Procédés de la production des gaz de synthèse à partir du méthane.

procédé	réaction	ΔH_{25C° (KJ/mol)
CO₂-reforming	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
vaporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206
Oxydation partielle	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36
Reformage autherme	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	206

I.4. Catalyseurs de reformage du méthane

I.4.1. Critères de choix

Le choix d'un catalyseur pour une transformation catalytique donnée s'appuie en priorité sur la connaissance de trois propriétés fondamentales :

I.4.1.a. L'activité

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

I.4.1.b. La stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

I.4.1.c. La sélectivité

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit

cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés.

Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites

I.4.2. Nature des catalyseurs usuels

Les catalyseurs les plus utilisés pour la réaction de reformage du méthane sont des catalyseurs supportés, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique, déposé sur un support réfractaire stable. Sous les conditions opératoires ils sont souvent résistants à des températures de réaction élevées (600-1000C°).

Dans la réaction de reformage du méthane, la phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [12-13]. Tous les métaux ne présentent pas la même activité catalytique vis-à-vis de la réaction de reformage. De même pour le support, l'activité du métal peut varier selon le support utilisé.

I.4.3. Nature du métal

Les catalyseurs utilisés en vaporeformage du méthane sont à base de métaux nobles : Pt, Pd, Rh, Ru, Ir [14-15] ou de métaux de transition : Ni, Fe, Co [16, 17-18]. ces métaux sont actifs et sélectifs pour l'activation et la transformation du méthane. Par exemple, sur le catalyseur Ru/Al₂O₃ travaillant à la température de 777C° et à la pression atmosphérique, la réaction CH₄ + O₂ (CH₄/O₂ =2) conduit à une conversion du méthane de 94% et à des sélectivités en hydrogène et en monoxyde de carbone respectivement de 99 et 97%. De même, les catalyseurs à base de Rh sont de loin ceux qui présentent des performances catalytiques intéressantes et montrent une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke [19,20].

Rostrup-Nielsen et Col. [21] ont étudié la réaction sur des métaux du groupe VIII déposés sur MgO. Ils ont constaté que le rhodium et le ruthénium sont plus actifs, sélectifs et résistants à la formation de coke. Ils ont établi le classement suivant :



D'autre part, O. Tokunaga et Col. [22] ont classé les catalyseurs à base de Ni ; Co ; Fe déposé sur l'alumine selon l'ordre décroissant de l'activité :



Une grande diversité de catalyseurs à base de l'élément nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique du reformage du méthane [23]. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs. Son faible coût face aux métaux nobles le rend encore plus attrayant [4].

I.4.4. Paramètres influençant l'activité des catalyseurs

I.4.4.a. Effet du support

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur ainsi que sa résistance au dépôt de carbone. Les supports γ -Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂, et La₂O₃ sont très souvent cités dans la littérature.

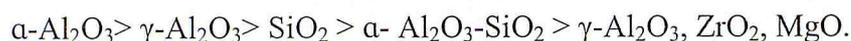
L'importance du choix du support a été mise en relief par les travaux de Ferreira-Aparicio et al. [24] qui ont constaté selon l'ordre décroissant de l'activité deux séquences différentes pour des supports différents



Les travaux d'Uchijima et al. [25], de Nakamura et al. [26] vont dans le même sens et ont montré qu'à 893 K, Rh déposé sur Al₂O₃ était 18 fois plus actif que quand il est déposé sur SiO₂. Ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes :



Une autre étude menée sur le reformage sec du méthane par S. Menad et al. [27], qui ont également étudié l'effet du support sur des catalyseurs à base de Nickel, ils ont classé les solides étudiés selon l'ordre décroissant de l'activité :



I.4.4.b. Effet de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytique, de nombreuses études ont été faites dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs) [28, 29]. Dans la littérature, on trouve que la coprécipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés.

La différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par imprégnation présentent la plus grande résistance mécanique en réacteur industriel, selon S. Bouglimina et al [30] cela est dû au fait que la faible résistance des catalyseurs coprécipités vient de faibles liaisons hydrogène qui sont facilement détruites par l'eau et le dioxyde de carbone.

I.4.4.c. Effet des promoteurs

L'adjonction de composés non actifs en très faible proportion à des composés actifs conduit dans certains cas à l'augmentation soit de l'activité et la sélectivité des catalyseurs soit de la stabilité de l'agent catalytique en faisant diminuer le phénomène d'empoisonnement et en prolongeant ainsi sa durée de vie. Ces composés sont appelés promoteurs de catalyseurs.

Guerrero-Ruiz et coll. [31] ont étudié l'effet de l'ajout de MgO aux catalyseurs Co/SiO₂ et ils ont constaté que MgO permet de ralentir la désactivation des catalyseurs à base de cobalt, cette désactivation diminue au fur et à mesure que la teneur en MgO augmente.

À l'issue de leurs études, Z.L. Zhang et X.E. Verykios [32] ont montré que l'ajout de 10% de CaO au catalyseur Ni/γ-Al₂O₃ entre 500°C et 800°C a pour résultat d'augmenter la vitesse de la réaction CH₄/CO₂ et d'améliorer la stabilité de ce catalyseur.

Wang et coll. [33] ont constaté que l'effet des oxydes métalliques La₂O₃, CaO, CeO₂ et MgO sur la suppression de la désactivation des catalyseurs à base de Ni à 1023°K est dans l'ordre suivant :



L'addition de métaux alcalino-terreux et les oxydes de terre rare aux catalyseurs à base de Ni est efficace pour augmenter leur résistance au coke [34,35] ce qui suggère la possibilité d'améliorer leurs performances catalytiques.

K. Ikkour et coll. [36] ont constaté que l'ajout du cérium et de magnésium aux catalyseurs Ni / γ -Al₂O₃ présente un effet promoteur sur la phase active, ces deux promoteurs permettent l'augmentation de la sélectivité en CO ainsi que la résistance au dépôt de carbone.

I.4.4.d. Effet du précurseur

Les précurseurs utilisés dans la préparation des catalyseurs jouent un rôle important dans leur comportement catalytique [37].

Généralement, les précurseurs employés pour la préparation des catalyseurs à base de Nickel sont à base de nitrates et de chlorures.

Boittiaux et coll. [38] ont constaté que les catalyseurs à base de Pd préparés à partir de ces précurseurs présentent une bonne dispersion de la phase active et une bonne activité.

Rostrup et coll. [34] dans leurs études sur l'effet de trois différents précurseurs sur l'activité catalytique de Ni/Al₂O₃ préparé à partir de Ni(NO₃)₂, NiCl₂ et Ni- acetylacétone (Ni-AA) ont abouti à l'ordre d'activité suivant :



I.4.5. Désactivation des catalyseurs

L'un des principaux problèmes liés à l'opération de la catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur avec le temps, c'est-à-dire sa désactivation. Ce processus résulte de différents mécanismes, et peut se produire simultanément avec la réaction principale. Les causes de désactivation sont généralement divisées en trois classes, à savoir :

L'empoisonnement, le coking ou encrassement et l'agglomération [39].

I.4.5.a. Empoisonnement

L'empoisonnement est la perte d'activité due à une forte chimisorption des impuretés présentes dans les réactifs sur les sites actifs du catalyseur. Un exemple d'empoisonnement est la chimisorption d'un composé basique sur un catalyseur acide (catalyseur d'isomérisation) [40].

Le poison peut aussi agir simplement par effet géométrique en bloquant des sites actifs. Il peut également modifier la nature chimique des sites actifs ou résulter de la formation de nouveaux composés.

I.4.5.b. Dépôt de coke

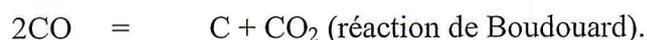
Pour des réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures (ou même des oxydes de carbone), des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation des résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone. Les dépôts de coke peuvent désactiver totalement le catalyseur par recouvrement des sites actifs, ou par blocage des pores.

Les deux principales réactions responsables de l'accumulation de carbone à la surface du catalyseur dans les réactions de reformage du méthane sont :

- Le craquage du méthane (décomposition) [39,41].



- La dismutation du monoxyde de carbone [42,43].



La quantité de carbone formé ainsi que sa nature dépendent de plusieurs paramètres tels que : le métal, le support, les interactions métal-support, la dispersion de la phase active métallique et la température.

I.4.5.c. Agglomération (sintering)

L'agglomération est un processus physique fréquent, thermiquement actif, qui entraîne une perte de la surface active et une modification structurale du catalyseur. Elle se produit dans les catalyseurs métalliques supportés ou non. Elle provoque le remplacement de petites cristallites métalliques par de plus grandes avec un rapport surface/volume plus petit.

En fait, la présence des interactions fortes support-métal (Strong Metal Support Interaction) affecte la diffusion, le mouillage et la redispersion des métaux supportés. En conséquence, en raison de l'interaction forte de NiO avec des supports oxydes, NiO/SiO₂ est thermiquement plus stable à l'air que Ni/SiO₂ dans H₂ [44]. Le palladium stabilise Pt dans une atmosphère

contenant O_2 , Probablement en raison des interactions fortes de PdO avec les supports oxydes [45].

I.4.6. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [46,47]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir une meilleure dispersion de la phase métallique. Les méthodes les plus couramment utilisées sont : la co-précipitation [48,49], l'imprégnation [50, 51], l'échange ionique [52,53], sol-gel [54,55].

I.4.6.a. Méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportion stœchiométrique, généralement dans l'eau, puis à faire précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tel que : l'acide oxalique, ou l'ammoniaque [56,57]. Le précipité obtenu est lavé, filtré, séché et calciné pour obtenir les oxydes mixtes.

I.4.6.b. Méthode d'imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur. La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer. Deux approches sont possibles :

- L'imprégnation à sec, pour laquelle le volume de la solution du sel métallique correspond au volume poreux du support.
- L'imprégnation avec excès, ou le volume de la solution du sel est supérieur au volume poreux du support. Elle peut être réalisée de deux façons différentes : avec ou sans interaction entre le métal et le support. Dans le second cas, la solution de sel mise au contact avec le support, agité puis la solution est simplement évaporée, laissant ainsi le métal se déposer dans la porosité du support.

I.4.6.c. Méthode d'échange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolites [58], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux

de la phase active. Le principe de cette technique repose sur l'équilibre qui s'établit entre les espèces ioniques en solution et les sites d'adsorption du support [59].

Compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs obtenus par cette technique possèdent de faible teneur en métal. Les supports comme l'alumine ou la silice sont des supports qui présentent des groupements hydroxyles en surface. Ces supports peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise au contact avec une solution aqueuse.

I.4.6.d. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des catalyseurs. Le principe de cette méthode consiste à préparer un gel à partir de la polymérisation des précurseurs moléculaires en solution en ajoutant un agent chélatant, sous agitation et chauffage à 80C° jusqu'à la formation du gel. Ensuite le gel obtenu est séché lentement à l'étuve pendant une nuit à 110C°, puis calciné pour former la structure d'oxyde.

Références bibliographiques

- [1] S. Miachon, Thèse de doctorat, l'Université Joseph Fourier – Grenoble I, France (1995).
- [2] Stéphane His, L'hydrogène, vecteur énergétique du futur ?, IFP , 2003.
- [3] N. Salhi, Etude de catalyseurs à structure définie à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 , Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB, Alger (2006).
- [4] Z.Henache, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, Thèse de Magister, UMMTO, tizi ouzou(2011).
- [5] M. Halouane, Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés, Thèse de Magister, UMMTO, tizi ouzou(2011).
- [6] J .H.Lunsford, *Angew. Chem ,Int. Ed. Engl.*,34,970 (1995).
- [7] J. A. Labinger et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, 91 , 2682 (1987) .
- [8] H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, *Chem. Rev.*, 85,235 (1985).
- [9] V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow, J. E. Lyons, U. S. Patent No. 4,918,249, to Sun Refining and Marketing Company, (1990).
- [10] K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Uragami et A. Morikawa, *Proc. 9th Int. Conger. Catal*, eds. M. J. Philips and M. Ternan; Chemical Institute of Canada, Ottawa, (1988).
- [11] A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, *Topics in Catalysis*, 22(2003).
- [12] K. Huszàr, G. Ràcz, G. Székely, *Acta. Chim. Acad. Hungar*, 70 (1971) 287.
- [13] V. R. Choudhary, V. H. Rane, A. M. Rajput, *Catal. Lett.*, 22 (1993) 289.
- [14] J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*,61 (1990) 293.
- [15] S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O. Cherifi, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodri guez-Ramos, *Catal. Lett*, 89 (2003) 63.
- [16] J. R. Rostrup-Nielsen, J. R. Andersen, M. Boudart, *Catal. Sci Tech*, (Springer, Berlin, 5(1984)1.
- [17] H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21(1994) 571.
- [18] T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takechira, *Appl. Catal. A*, 183 (1999) 273.
- [19] C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [20] P. D. F. Vernon, M. L. H. Green, A. K. Cheetam, A. T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13(1992).
- [21] J. R. Rostrup-Neilson, J. H. Bak Hansen, *J. Catal*, 144, 38 (1993).
- [22] O. Tokunaga and. S. Ogasawara, *react. Kinet. Lett.* 39 (1998).

- [23] M. Belacel, Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation, Thèse de Magister, USTHB, Alger(2011).
- [24] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, Appl . Catal . A : Gen. 170 (1998).
- [25] T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, Elsevier Sci. , B. V. Natural Gaz Conversion, II (1994).
- [26] J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, T. Uchijima, Catal. Lett., Catal, Lett., 25 (1994)
- [27] R. Bouarab, S. Menad, D. Halliche, O. Cherifi and M. M. Bettahar, Natural gas and conversion V. Stud. Surf. Sci. Catal, 119 (1998).
- [28] L. B. Backman, A. Rantainen, A. O. I. Krausse, M. Lindblad, Catal. Today, 43, 11 (1998)
- [29] N. Salhi, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs; M. M. Bettahar, Catal. Today, 113,187 (2006).
- [30] S. Bouglimina, Z. Rassoul, thèse de magister, USTHB, (1994).
- [31] A. Guerrero-Ruiz, A. Sepulveda-Escribano, I. Rodriguez-Ramos, Catal . Today 21 (1994) 545-550.
- [32] Z. L. Zhang, X. E. Verykios, Catal. Today 21 (1994) 58-595.
- [33] Y. Wang, L. Yang, T. Wang, Z. Zhang, G. Ruan et S. Han, React. Kenit. Catal. Lett. Vol. 68, No. 2, 183-190(1990).
- [34] J. R. Rostrup-Neilsen, Stud.Surf. Sci. Catal.36 (1988) 73.
- [35] J. Lercher, J. H. Better, W Hally, W. Neissen, K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal. 101(1996) 463.
- [36] K. Ikkour, D. Sellam, S. Menad, H. Bourahla, S. Tezkratt, Preceeding of the 6th International Workshop on Catalytic Combustion. Ischia.Italy (2005).
- [37] S. Wang, G. Q. Lu, Appl. Catal . A : Gen. 169 (1998) 271-280 .
- [38] J. P. Boitiaux, J. Cosyna, E . Robert, Appl . Catal. 49 (1989) 235.
- [39] P. Forzati, L. Lietti, Catalysis Today, 52:2-3:165-181(1999).
- [40] S. Chettibi, Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagrégats radiolytiques à base du nickel, Thèse de Doctorat, UMC , Constantine(2006).
- [41] C. H. Bartholomew, Catal. Rev. Sci. Eng, 24, 67 (1982).
- [42] C. Jakschatch, I. Rabin and W.Schulze, Z. Phys. D, 22, 517 (1992).

- [43] J. R. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.*, 48, 155 (1977).
- [44] C. H. Bartholomew, *Sur. And Cat*, 88. Elsevier, Amsterdam, 1 1(1994) Chen, M. Schimdt, L.D. *J. Catal.*, 56,198 (1979).
- [45] J. W. Geus, G. C. Kuczynski, *Mat. Sci . Res*, Plenum Press, New York, 10. 29 (1975).
- [46] M. Haruta, J. Lemaitre, F. Delanny and B. Delmon, *J. Colloid Interface Sci.*, 101 (1984).
- [47] M. Andres, H. Charcosset, P. Chiche, L. Davignon, G. Djega-Mariadassou, J. P. Joly and S. Pregermain, *Fuel*, 62 (1983).
- [48] J. Mona, S. N. Kale, A. B. Gaikwad, A. Vadivel-Murugan, V, Ravi, *Mat. Lett.* ,60, 1425 (2006).
- [49] T. Shishido, M. Yamamoto, D. Li, Y. Tian, H. Moioka, M. Honda, T. San, K. Takehira, *Appl. Catal. A*, 303, 62 (2006).
- [50] V. Calvino-Casilda, R. Martin-aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, *Appl. Catal. A.*,303,121 (2006).
- [51] S. P. Jiang, *Mat. Eng.A.*, 418,199 (2006).
- [52] G. C.Bond, S. N. Namijo, J. S. Wakeman, *J. Catal.*,305, (1990).
- [53] M. Amara, M. M. Bettahar, L. Gingembre, D. Olivier, *Appl. Catal.*, 35, 153 (1987).
- [54] M. Chen, H. Zheng, C. Shi, R. Zhou, X. Zheng, Synthesis of nanoparticle Ce-Mg-O mixed oxide as efficient support for methane oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 237 (2005).
- [55] L. Bihan, C. Mauchausse, E. Payen, L. Duhamel, J. Grimblot, *J. SoleGel Sci. Technol.*2 (1994).
- [56] P.K. Gallaher, D.W.johnson, *Thermochim. Acta.*, 4, 283, (1972).
- [57] Y. Tanaka, T. Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A.*, 279, 59, (2005).
- [58] V. Ponec, G. C. Bond, in *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam 1996.
- [59] G. C. Bye, M. Mac Evoy, M. A. Matati, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 32, 888 (1982).

Chapitre II

*Préparation et caractérisation des
catalyseurs*

II.1. Introduction

Pour les catalyseurs métalliques supportés, une bonne dispersion de la phase active sur un support constitue notre principal objectif. Nous voulons de plus préserver cette dispersion ultérieurement dans les conditions de la réaction. Cette dispersion peut se traduire par une forte interaction métal-support qui permettrait de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de régénérer le catalyseur.

L'introduction des systèmes bimétalliques a permis dans de nombreux cas d'améliorer les propriétés catalytiques (activité, sélectivité, durée de vie, résistance à l'empoisonnement) initialement observées pour les systèmes monométalliques.

Pour cela, nous avons procédé à la préparation d'une série de catalyseurs à différents pourcentages d'oxyde de Nickel (NiO) et d'oxyde de cobalt (CoO) par la méthode d'imprégnation, nommés CA. Les catalyseurs de la série CA seront comparés à leurs homologues préparés tout en faisant varier la nature des sels précurseurs nommés CC.

II.2. Procédé d'imprégnation par voie liquide

Le procédé d'imprégnation par voie liquide est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés.

Cette technique de synthèse peut elle aussi se décomposer en plusieurs opérations unitaires qui sont :

- L'imprégnation.
- Le séchage.
- La calcination.

Chacune de ces étapes est détaillée ci-après.

II.2.1. Imprégnation

La préparation d'un catalyseur par imprégnation est l'opération de mouillage du support par la solution des sels précurseurs métalliques. En effet, l'agent actif n'est jamais introduit dans un support poreux sous sa forme définitive mais par l'intermédiaire d'un précurseur dont le choix a une grande importance sur la qualité du dépôt final.

II.2.2. Séchage

Cette opération, réalisée à des températures allant de 80 à 200°C, élimine l'eau ou le solvant contenu dans les pores du solide, sans provoquer de modifications de structure.

II.2.3. Calcination

La calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent sous air à des températures variant entre 200 et 1200°C. Une température trop élevée pourrait entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique et probablement celle de l'activité catalytique du matériau. Il est à noter que la température et la nature de l'atmosphère ambiante [1] peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. Par ailleurs, la calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction pour préparer la réaction chimique d'oxydation.

II.3. Préparation des catalyseurs

II.3.1. Choix des précurseurs et des solutions

Pour la synthèse de nos matériaux, nous avons utilisé les sels suivants :

Précurseur de Nickel : nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Précurseur de cobalt : nitrate de cobalt hexa hydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Solutions utilisées : Eau et /ou solution d'ammoniac NH_3 commercial (pureté 30%).

Le choix de l'ammoniac a pour but de complexer les ions Ni^{2+} et Co^{2+} sous forme de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Ces complexes occuperont un espace relativement plus grand et pourraient être mieux dispersés sur le support grâce à leur volume important comparé à celui des ions Ni^{2+} et Co^{2+} hydratés [1].

II.3.2. Généralités sur les complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$

Un ion complexe est une espèce chargée composé d'un ion d'un métal de transition (acide de lewis) entouré de ligands (bases de lewis).

Les complexes avec une géométrie octaédrique, présentent une grande stabilité. ils occuperaient par conséquent un grand espace sur le support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'opération d'imprégnation, d'où une meilleure dispersion.

II.3.3. Description des étapes de préparation

II.3.3.a. Préparation des catalyseurs de la série CA

Nous avons imprégné l'alumine-alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (10g) en la mettant en suspension dans un excès d'une solution aqueuse des sels métalliques $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en faisant varier à chaque fois la masse de ces derniers comme suit :

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5,10762g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,56961g).
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,54011g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,13579g).
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3,9726g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,70199g).

Le support imprégné est séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation et chauffage à 100°C (sur une plaque chauffante). Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à 50°C pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné les précurseurs catalytiques à une température $T=700^\circ\text{C}$ pendant 5 heures, cette température est atteinte après un chauffage graduel de $5^\circ/\text{mn}$.

II.3.3.b. Préparation des catalyseurs de la série CC

Nous avons imprégné l'alumine-alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (10g) en la mettant en suspension dans un excès d'une solution ammoniacale les sels métalliques $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en faisant varier à chaque fois la masse de ces derniers de la même manière de ces homologues de la série CA. Le support imprégné est séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation et chauffage à 100°C (sur une plaque chauffante). Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à 50°C pendant une nuit. Nous avons ensuite calciné les précurseurs catalytiques dans les mêmes conditions précédentes.

Les figures 3 et 4 résument succinctement les différentes étapes de préparation.

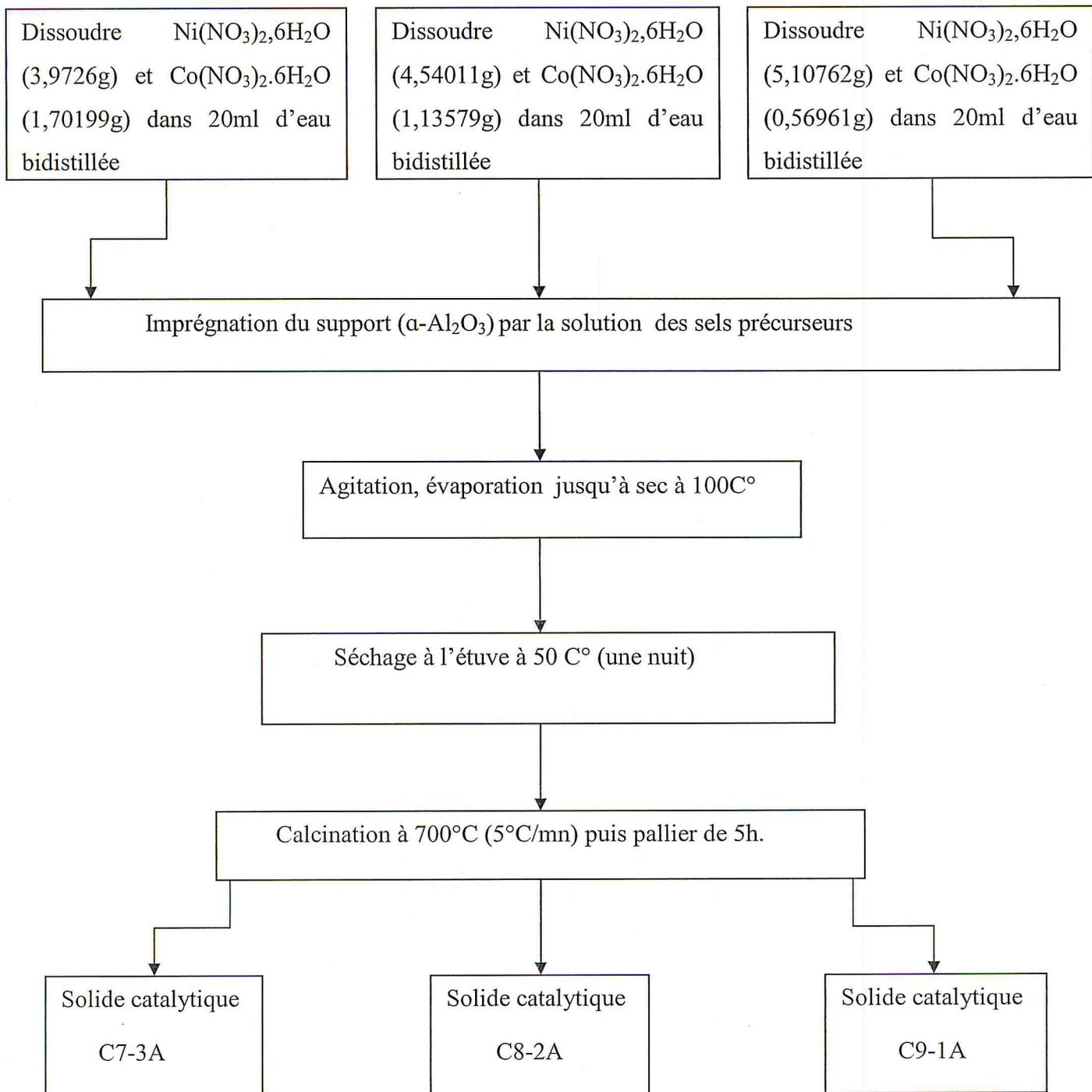


Figure 3: Méthode de préparation des catalyseurs de la série CA.

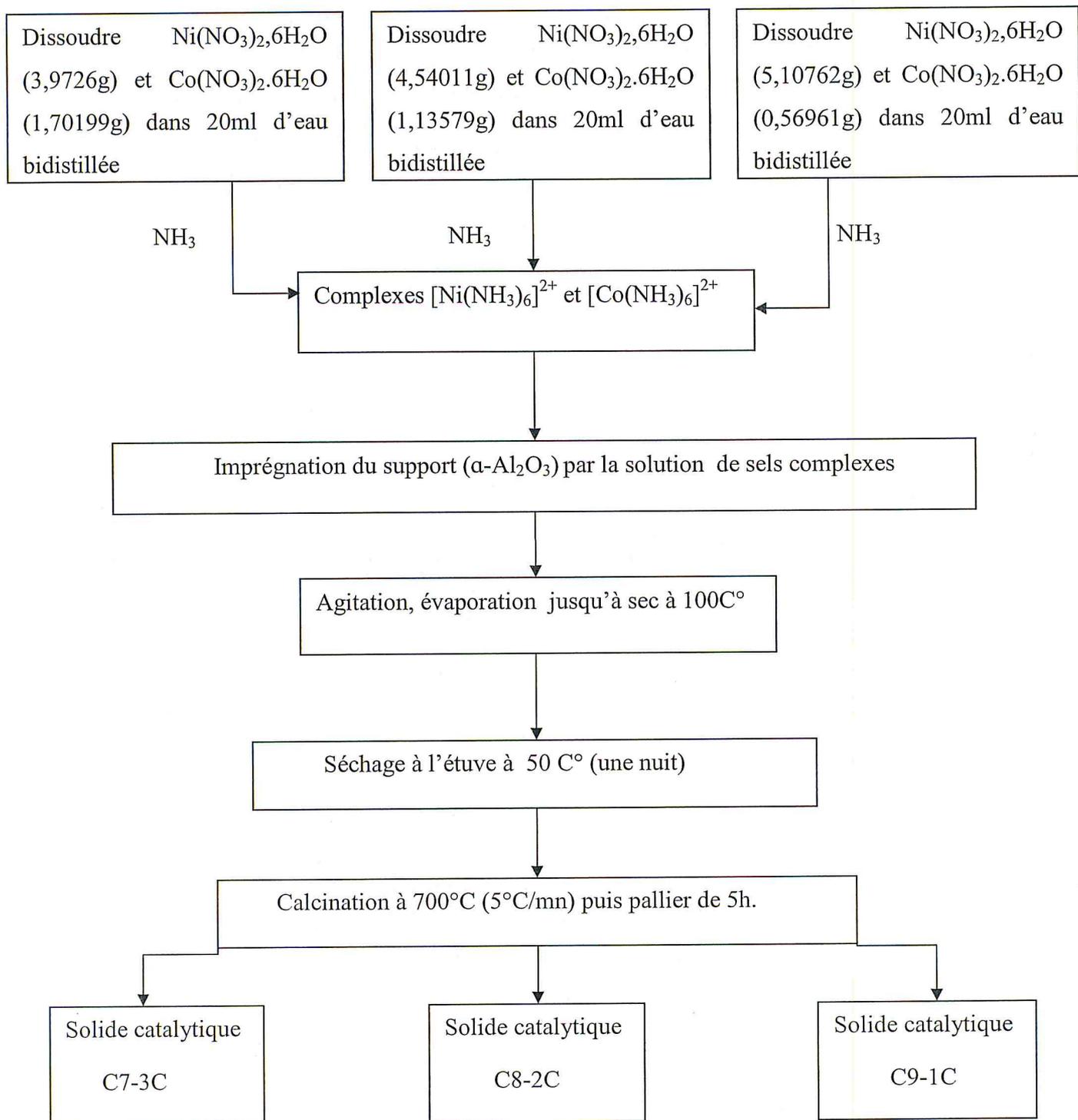


Figure 4 : Méthode de préparation des catalyseurs de la série CC.

II.4. Caractérisation des catalyseurs

Dans cette partie nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons obtenus par : spectroscopie infrarouge (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX).

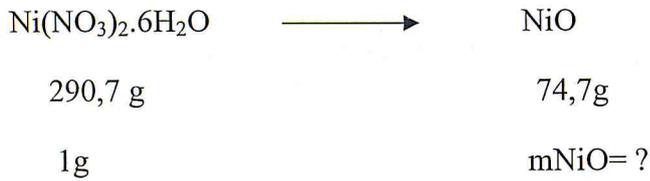
II.4.1. Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire des phases oxyde des séries CA et CC est représentée dans le tableau2.

Tableau 2 : Composition élémentaire des solides catalytiques des séries CA et CC.

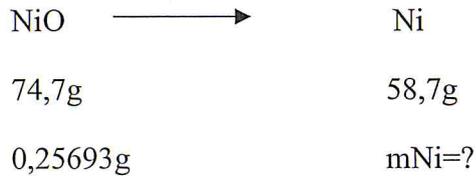
catalyseurs	Ni calculés (%)	Co calculés (%)
C9-1A	9	1
C9-1C	9	1
C8-2A	8	2
C8-2C	8	2
C7-3C	7	3
C7-3C	7	3

Exemple de calcul de la masse du précurseur en Ni



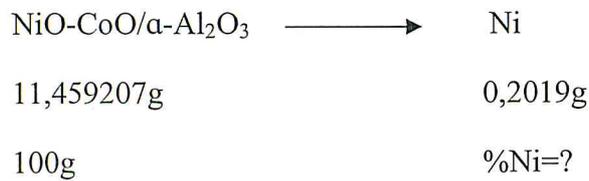
$$m\text{NiO} = \frac{74,7 \cdot 1}{290,7} = 0,25693\text{g}$$

$$m\text{NiO} = 0,25693\text{g}$$



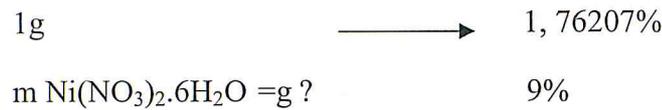
$$m\text{Ni} = \frac{58,7 \cdot 0,25693}{74,7} = 0,2019\text{g}$$

$$m\text{Ni} = 0,2019\text{g}$$



$$\% \text{Ni} = \frac{100 \cdot 0,2019}{11,459207} = 1,76102\%$$

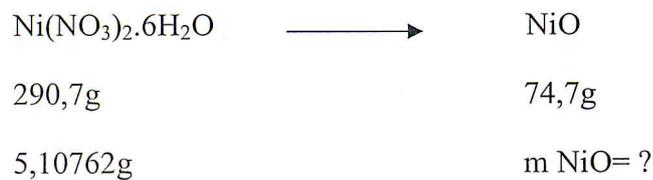
$$\% \text{Ni} = 1,76102\%$$



$$m \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{9 \cdot 1}{1,76207} = 5,10762\text{g}$$

$$m \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 5,10762\text{g}$$

Calcul de Ni en%:



$$m\text{NiO} = \frac{5,10762 \cdot 74,7}{290,7} = 1,31248\text{g}$$

$$m\text{NiO} = 1,3124 \text{ g}$$



74,7 g

58,7g

1,31248 g

mNi=?

$$m\text{Ni} = \frac{1,31248 \cdot 58,7}{74,7} = 1,03135 \text{ g}$$

$$m\text{Ni} = 1,03135 \text{ g}$$



11,459207 g

1,03135g

100g

%Ni=?

$$\% \text{Ni} = \frac{1,03135 \cdot 100}{11,459207} = 9,00013\%$$

$$\% \text{Ni} = 9,0013\%$$

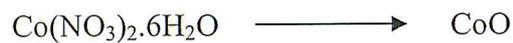
Exemple de calcul de la masse du précurseur en Co (pour Ni = 5,10762g) :

$$m\text{CoO} = m \text{NiO-CoO}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - (m \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + m \text{NiO})$$

$$= 11,459207 - (10 + 1,31248)$$

$$m \text{CoO} = 0,14672 \text{ g}$$

$$m \text{CoO} = 0,14672 \text{ g}$$



290,94g

74,94g

m Co(NO₃)₂·6H₂O=?

0,14672 g

$$m \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{0,14672 \cdot 290,94}{74,94} = 0,56961 \text{ g}$$

$$m \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0,56961 \text{ g}$$

Calcul de Co en% (pour Ni=9%)



74,94g

58,94 g

0,14672 g

mCo=?

$$m\text{Co} = \frac{0,14672 \cdot 58,94}{74,94} = 0,11539 \text{ g}$$

$$m \text{Co} = 0,11539 \text{ g}$$



11,459207g

0,11539g

100g

%Co=?

$$\%Co = \frac{0,11539 \times 100}{11,459207} = 1,0069\%$$

% Co=1,0069 %

II.4.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est parmi les techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène pour caractériser et identifier la pureté des solides par l'absence de bandes caractéristiques des composés étrangers et apporte également un complément d'informations concernant les espèces adsorbées sur les catalyseurs [2]. L'appareil utilisé est un JASCO FT/IR-4100.

II.4.2.a. Analyse des solides catalytiques de la série CA

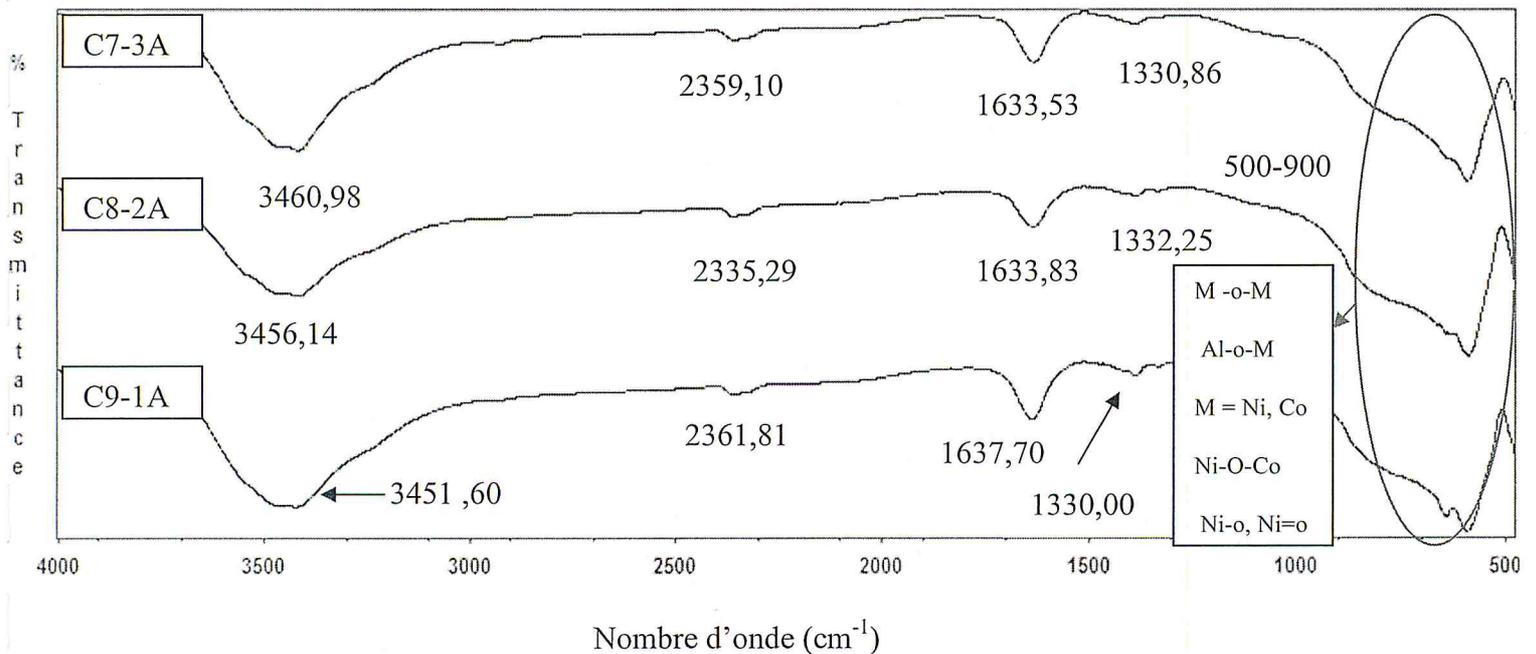


Figure 5 : Spectres FTIR des solides catalytiques CA.

II.4.2.b. Analyse des solides catalytiques de la série CC

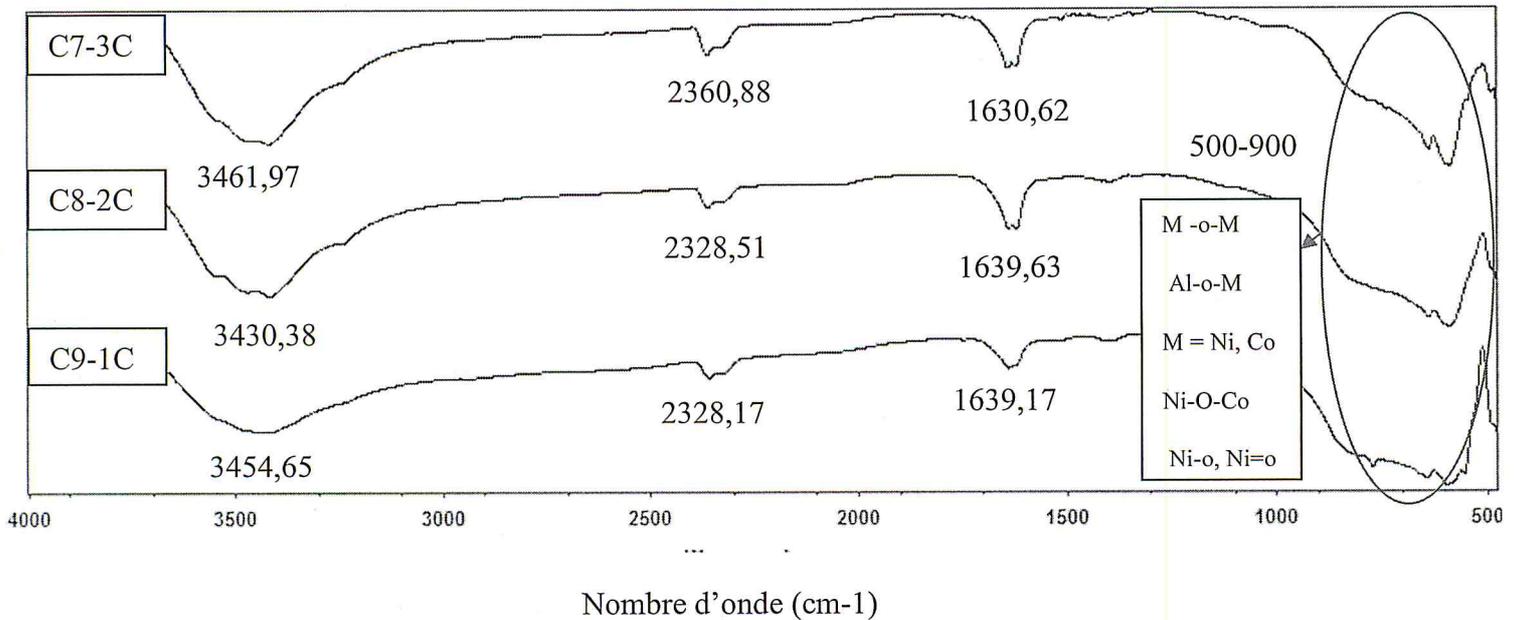


Figure 6 : Spectres FTIR des solides catalytiques CC.

Il ressort des résultats obtenus que tous les spectres IR révèlent l'existence de 4 bandes essentielles

- Une bande large de vibrations apparaissant entre 3460 et 3430 cm^{-1} caractéristiques de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH⁻) [3].
- Une bande peu intense située entre 2330 et 2360 cm^{-1} due à la présence de dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- Une bande entre 1630 -1640 cm^{-1} attribuable aux hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- Des bandes entre 500 et 800 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des liaisons. M-O-M et Al-O-M (M = Ni, Co), Ni-O-Co, Ni-O, Ni=O [4].

On remarque également sur les catalyseurs aqueux calcinés à 700°C, l'apparition d'une petite bande vers 1330 cm^{-1} qu'on pourrait attribuer aux nitrates qui n'ont pas été décomposés au cours de la calcination [5].

II.4.3. Diffraction des rayons X :

Afin d'identifier les phases cristallines de nos systèmes catalytiques après calcination, nous avons effectué une analyse par DRX, l'appareil utilisé est un BRUKER D2 PHASER.

Les diffractogrammes RX obtenus sont représentés sur les figures 7 et 8 et 9.

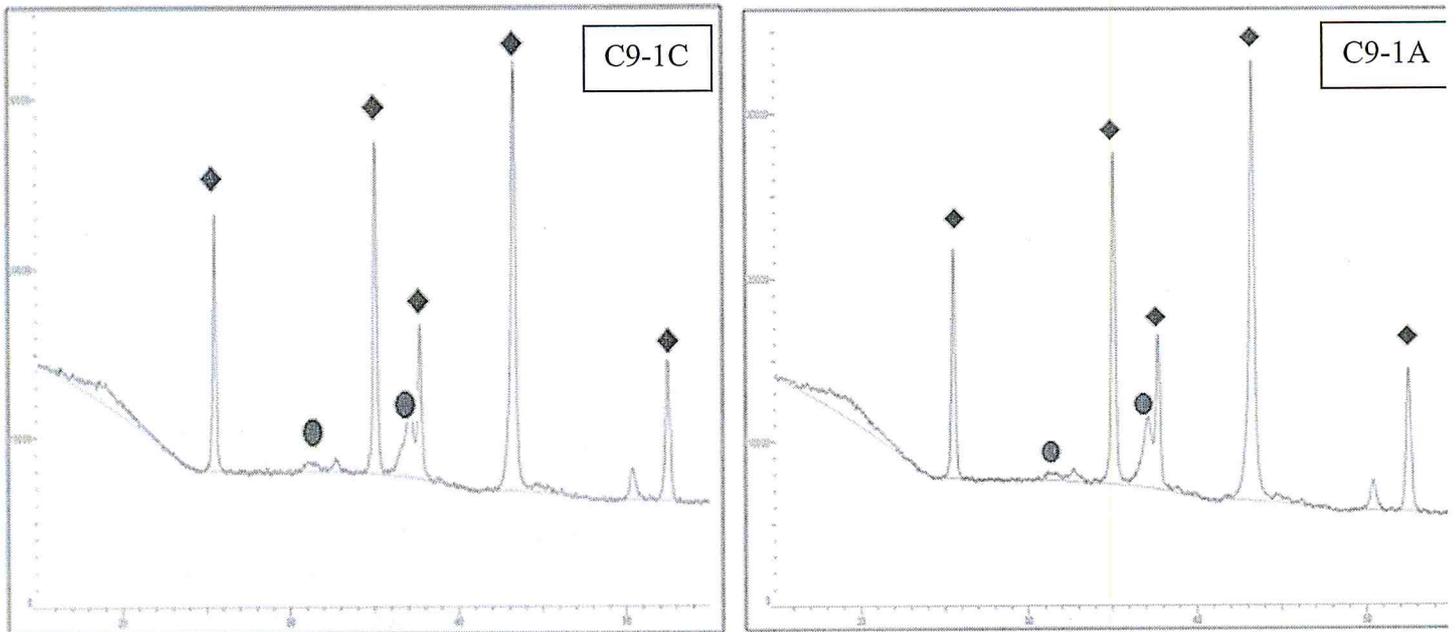
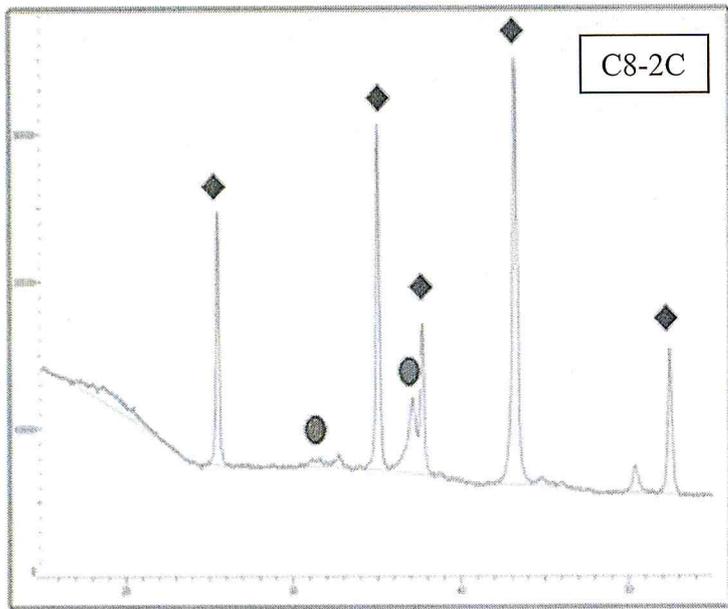
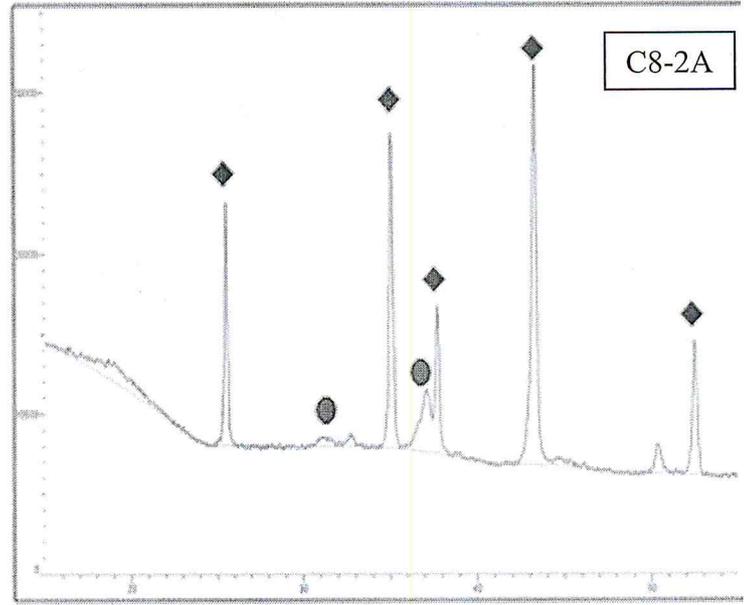


Figure 7 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons C9-1C et C9-1A.

● NiO , ◆ Al₂O₃



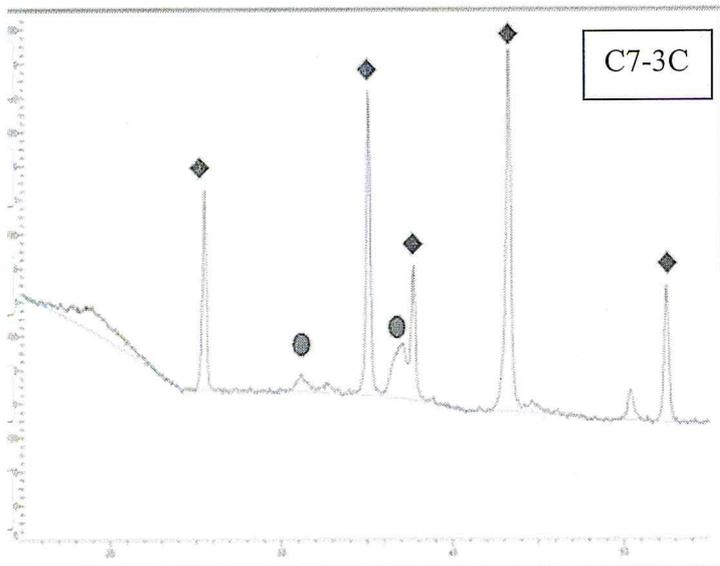
C8-2C



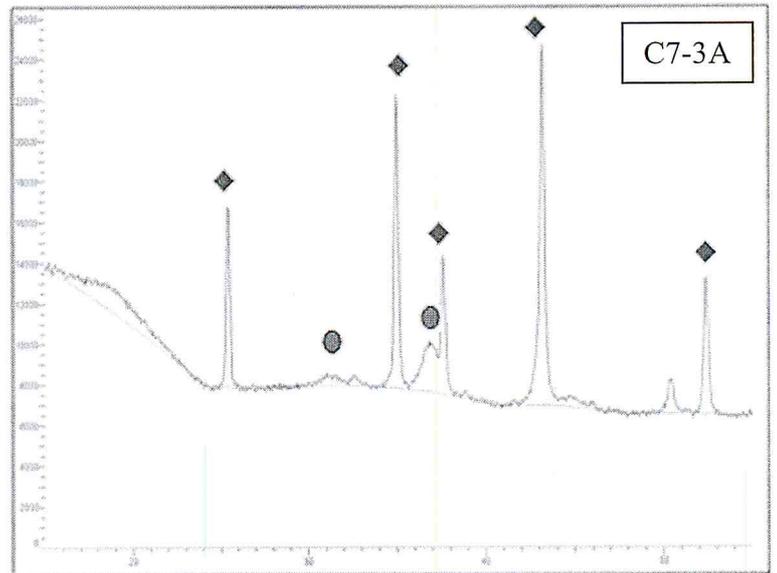
C8-2A

Figure 8 : Spectre de diffraction des rayons X des échantillons C8-2C et C8-2A.

● NiO , ◆ Al₂O₃



C7-3C



C7-3A

Figure 9: Spectre de diffraction des rayons X des échantillons C7-3C et C7-3A.

● NiO , ◆ Al₂O₃

Comme attendu, les spectres DRX des catalyseurs des séries CA et CC montrent l'existence uniquement des phases NiO ($2\theta=32, 36,8$) et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\theta=25.84, 35.37, 38.04, 43.49, 52.80$). Il est noté que l'oxyde de cobalt CoO n'a pas été détecté dans nos conditions opératoires quelque soit sa teneur. Ce résultat pourrait être attribué soit à sa faible teneur soit à une dispersion élevée ou aux interactions Ni-Co induites.

Il avait été très bénéfique d'effectuer des analyses MEB, BET, TPR et tests catalytiques pour compléter l'appréciation de ces matériaux de par leur dispersion de la phase active, la surface spécifique ($SC\ 10\ \text{m}^2/\text{g}$), le taux de sites actifs et enfin la réactivité et sélectivité en H_2 et CO.

Références bibliographiques

- [1] N. Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J.Belloni, J. L. Marignier, Rad. Phys. Chem., 74 (2005) 185.
- [2] N. Onmura, T. Tagawa, S. Goto, Appl. Catal A: Gen 166 (1998) 321.
- [3] P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures, M. Sayer, J. Solid State Chem., 56 (1985) 32.
- [4] Z. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, J. Solid State Chem., 178 (2005) 736.
- [5] P. Xu, H. C. Zeng. Chem. Mater. 13,(2001) 4564.

Conclusion générale



Conclusion générale

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à une nouvelle méthode de préparation de catalyseurs à base de nickel pouvant avoir des performances plus élevées, pour l'oxydation du gaz naturel. Les catalyseurs utilisés dans l'industrie sont à base de Nickel supportés sur l'alumine, ces systèmes catalytiques sont actifs mais se désactivent au cours du temps. De plus, il est difficile de contrôler le dépôt de carbone sur la phase métallique.

Cette étude consiste à préparer des systèmes catalytiques à base de Nickel promu par le Cobalt afin de promouvoir leur stabilité.

Nous avons dans un premier temps, préparé des catalyseurs NiO/CoO/ α -Al₂O₃ à différents pourcentages à partir des précurseurs nitrates, dans le but de préparer des catalyseurs bimétalliques performants.

Dans un deuxième temps nous avons préparé des catalyseurs similaires à partir de complexes ammoniacaux.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés par deux techniques (FTIR, DRX).

Les Résultats expérimentaux ont montré que :

- Les nitrates de Nickel et de Cobalt évoluent totalement vers la formation de deux complexes intermédiaires et stables $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$.
- Des phases pures de NiO et α -Al₂O₃ ont été mises en évidence quelque soit la méthode de préparation.
- L'oxyde CoO n'apparaît pas dans nos conditions opératoires, résultat probablement lié à sa forte dispersion (interactions fortes avec les particules métalliques de Ni) ou à sa faible teneur.

Cette méthode de préparation via la formation de complexes stables avec un ajout d'un promoteur tel que Co augmenterait la dispersion des particules de Nickel.