

MA-540-55-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE U S D B



Faculté Des Sciences

Département De chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MASTER

EN CHIMIE

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE

Par : M^{elle} BOUDAHDIR Khadidja

THEME

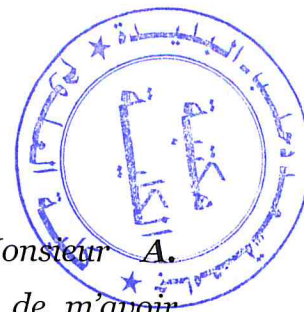
Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de nickel modifié par l'argent actifs en réaction de vaporeformage du méthane

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

Mr. R. AIAD	Chargé de cours	USDB	Président
Mr. R. BELAL	Professeur	USDB	Examineur
Mr. A. BOULAHOUACHE	Chargé de cours	USDB	Directeur de mémoire
Mme N. SALHI	Professeur	USDB	Co-Directrice

Blida-2013

MA-540-55-1



Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **A. BOULAHOUACHE**, chargé de cours à l'université de Blida, de m'avoir encadrée dans mes travaux de recherche. Je le remercie également pour sa grande disponibilité. 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, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier particulièrement Madame N. SALHI, Professeur à l'université de Blida, toujours ouverte à la discussion, pour sa disponibilité, sa collaboration scientifique efficace qu'elle m'a témoignée tout au long de la réalisation de ce mémoire ainsi que son regard critique sur le sujet. Je la remercie aussi pour ses qualités humaines.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur **R. Belal**, Professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida de m'avoir accueillie dans son laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire. Je le remercie pour ses précieux conseils et d'avoir ainsi accepté de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **R. AIAD**, chargé de cours à l'Université de Blida pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur **S. ABBAS**, et Monsieur **M. KARS** pour leur aide efficace, leurs précieux conseil et leurs fructueuses interprétations respectivement dans le domaine de l'analyse par spectroscopie IR et DRX.

Je tiens également à remercier Mademoiselle **K. El Achach**, responsable du laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire pour ses conseils et ses encouragements.

Que mes ami(es) de la promotion trouvent mes remerciements les plus sincères pour leur aide et leur soutien.

Dédicaces

*Un grand hommage à mon père, que dieu
l'accueille dans son vaste paradis.*

*La lumière de ma vie et l'espoir de mon
existence, source d'affection de courage et
d'inspiration qui a autant sacrifié pour me voir
atteindre ce jour...ma chère mère **AICHA***

A mes chers frères et sœurs.

A toutes mes amies.

*Je dédie ce modeste travail fruit de tant
d'années d'études et de sacrifice.*

Résumé

Dans le but de valoriser le gaz naturel en général, et le méthane en particulier, une grande importance est accordée aux reformages catalytiques.

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressé à des catalyseurs utilisés dans la réaction de vaporeformage du méthane, pour obtenir le gaz de synthèse (mélange CO + H₂). Des catalyseurs promus par l'argent (0.1-0.5%) et déposés sur alumine alpha, sont préparés par la méthode d'imprégnation classique. Ensuite un agent complexant (Ammoniac) a été ajouté à une série similaire de catalyseurs. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique : thermogravimétrie (avant calcination), spectroscopie Infra rouge et Diffraction des Rayons X (après calcination). Le but principal de ce travail est de connaître l'effet de l'ajout d'argent sur la réactivité CH₄/O₂ et CH₄/H₂O.

Mots Clés : vaporeformage du méthane, Nickel, Alumine, Argent, dépôt de carbone.

Abstract

In order to enhance the overall natural gas and methane in particular, great importance attaches to the catalytic reformages.

In this work, we are particularly interested in the steam reforming reaction of methane for syngas (CO + H₂ mixture) in the presence of nickel catalysts (9.5-9.9% nickel), promoted by the silver (0.1-0.3% Silver) on alpha alumina, is carried out at atmospheric pressure between 500 and 700 ° C, which were prepared by the conventional impregnation method. Then a complexing agent (ammonia) was added to a similar series. These catalysts were characterized by different techniques of physicochemical analysis: thermogravimetry (before calcination), Infrared spectroscopy and X-ray diffraction (after calcination). The main purpose of this work is to know the effect of adding silver to the control of coke formation et reactivity

Keywords: Steam reforming of methane, Nickel catalysts, Alumina, Metal promotor, Coke de position.

Introduction générale	1
<u>CHAPITRE I : Introduction</u>	
I.1. Introduction	5
II. Source et application d'hydrogène	5
II.1. Introduction	5
II.2. Production thermochimique d'hydrogène	6
II.2.1. Vaporéformage du méthane (VRM)	6
II. 2.2. L'oxydation partielle du méthane (OPM)	7
II.2.3. Reformage sec du méthane (RMC)	7
II.3. Les applications de l'hydrogène	8
III. Catalyse et catalyseurs supportés	9
III.1 Introduction	9
III.2 Propriétés fondamentales des catalyseurs	9
III.3 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane	10
III.3.1 Catalyseurs à base de métaux nobles	11
III.3.2 Catalyseurs à base de métaux de transition	11
III.3.3. Les divers supports utilisés en vaporeformage du méthane	12
III.3.4. Promotion des catalyseurs	13
III.4 Désactivation des catalyseurs	14
III.4.1 Désactivation par dépôt de coke	14
III.3.2 Désactivation par frittage	15
IV. Objectif	15
Références Bibliographiques	16

CHAPITRE II : Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de Ni

I. Introduction	19
II. Méthode de préparation des catalyseurs	19
II.1. Préparation par méthode d'imprégnation en voie liquide	19
II.1.1. L'imprégnation (IMP)	20
II.1.2 Le séchage	20
II.1.3 La calcination	20
III. Préparations des catalyseurs	20
III.1. Choix des précurseurs et des solutions	21
III.2. Généralités sur les complexes métalliques et les complexant	21
III.3. Choix du support	23
III.4. Description des étapes de préparation	24
III.4.1. Catalyseurs par voie aqueuse	24
III.4.2. Catalyseurs par voie complexe	24
IV. Caractérisations des catalyseurs	28
IV.1. Composition élémentaire des systèmes catalytiques	28
IV.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	29
IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)	32
IV.4. Analyses thermogravimétriques (ATG)	36
Références bibliographiques	38
Conclusion générale	39

Introduction générale

L'énergie est une source importante dans notre vie quotidienne. Elle joue un rôle très important au développement socio-économique. Il existe différentes façons dont l'abondance de l'énergie autour de nous peut être stockée, transformée et amplifiée pour notre usage. La demande énergétique mondiale est en croissance dramatique [1], alors que les ressources sont très limitées. Les sources d'énergie peuvent être classées en: énergies dites "fossiles" non renouvelables, dont on trouve le pétrole, le charbon et le gaz naturel, énergies renouvelables et énergies nucléaires.

Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables. En effet, il a un rôle à jouer dans la transition vers une société émettant peu de gaz à effet de serre.

Le gaz naturel constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité, répartition géopolitique des gisements et souci environnemental.

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 gaz de synthèse est utilisé dans nombreuses applications, telles que la production de certains produits chimiques essentiellement le méthanol, la synthèse d'ammoniac, de fibres textiles, de l'acide acétique et du carburant liquide (synthèse Fischer-Tropsch) [2-3]...etc. Notamment, il est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles (PC), de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants.

En effet, l'hydrogène est devenu dans ces dernières années l'une des questions les plus débattues dans les milieux spécialisés de l'énergie. C'est un carburant efficace et il est perçu comme une énergie renouvelable et propre. On se réjouit de la vapeur d'eau inoffensive qui sort du pot d'échappement. L'hydrogène est l'élément le plus abondant sur terre, mais il n'est pas à l'état naturel, il doit donc être d'abord produit. De nombreuses recherches sont menées pour produire de l'hydrogène à partir du reformage du méthane (Figure1) [4,5].

Parmi les différentes pistes permettant la valorisation du gaz naturel on distingue la voie indirecte selon les différents procédés :

Introduction générale

- ✿ Steam reforming du méthane (MSR).
- ✿ Oxydation partielle du méthane (PMO).
- ✿ Reformage sec du méthane (DMR).

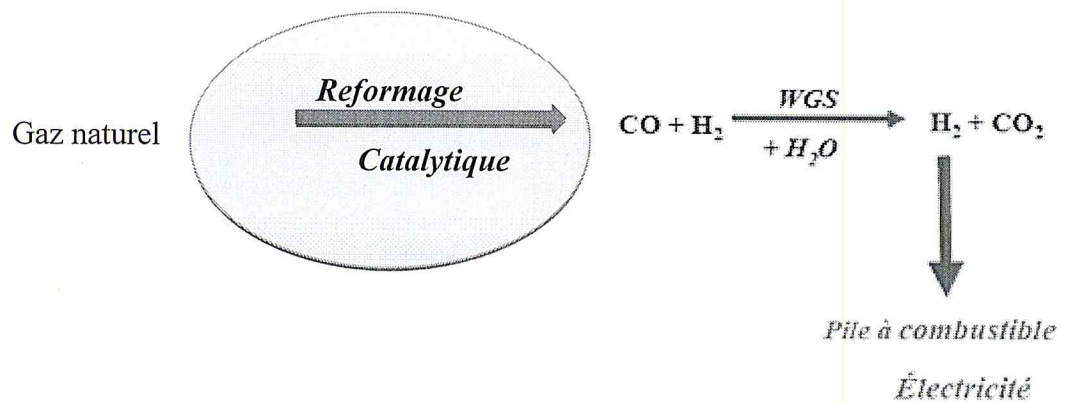


Figure 1 : Schéma général du procédé de production d'un gaz riche en hydrogène utilisable dans les piles à combustible.

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères: stabilité à long tenue, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et faible coût. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau.

Toutefois, le reformage du méthane est une réaction qui nécessite la présence des catalyseurs. Les solides catalytiques à base de nickel sont les plus actifs après ceux de Rh et Pt. mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre de la nature et de la composition du support [6-7].

Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle. En revanche, certains inconvénients comme le vieillissement du catalyseur utilisé et la formation du coke rendent cette technologie assez limitée. Dans ces circonstances, les recherches académiques ont été orientées pour améliorer

Introduction générale

Par ailleurs, la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Ces dernières années, un grand intérêt est accordé à l'application de la technique d'imprégnation pour la préparation des catalyseurs car ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle. Cependant, le problème majeur rencontré avec ces catalyseurs est leur désactivation rapide par formation de dépôt de carbone.

L'objectif de notre travail est de développer des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine gamma promu par l'argent afin d'obtenir une bonne dispersion de la phase active (Ni^0) sur le support Al_2O_3 et de la préserver le plus longtemps possible au cours de la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion se traduit par de fortes interactions métal-support. Ces dernières ont pour objectif de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de deux chapitres :

- ✿ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, où il sera question de rappels sur la production et l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie dans un premier lieu, et dans un second lieu, il sera question de vue d'ensemble sur les catalyseurs supportés du reformage à la vapeur d'eau du méthane
- ✿ Le deuxième chapitre est dédié à la description du volet expérimental des systèmes catalyseurs par la voie d'imprégnation. Ces derniers seront caractérisés par diverses techniques afin de vérifier leur structure et leur composition chimique.
- ✿ Nous terminons ce travail par une conclusion.

Reference bibliographique

- [1] J. Klapp, J. L. Cervantes-Cota, L. C. Longoria-Gandara, R. Gabbasov, Published in towards a cleaner planet. Energy for the future, Springer-Verlag. (2007).
- [2] H. Dong, Z. Shao, G. Xiong, J. Tong, S. Sheng, W. Yang, Catal. Today, **67** 3-13 (2001).
- [3] L. Chibane. Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène. Application pour la réaction du vaporéformage et de l'oxydation du méthane, Thèse de doctorat, UFAS, Setif (2012).
- [4] G. V. Nirmal, B. V. Reddy, M. A. Rosen, Int. J. Hydrogen Energy, **35** 4788-4807 (2010).
- [5] M. N. Eisler, History and Technology, 25 (2009) 49-68.
- [6] K. Kouachi, S. Menad, A. Guenero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos et O. Cherifi J.Soc Alg.Chim. Vol 19, N°2 (2009).
- [7] Maryain Safariamin Lucette H. Tidahy, Edmond Abi-Aad, C. R. Chimie vol 12, N°6 (2009) 1-6.

Chapitre 1

Introduction

I. Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique portant sur l'élaboration de catalyseurs supportés à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane. Il est divisé en deux parties.

✿ La première consiste à mettre en évidence les différentes sources et procédés de production d'hydrogène en s'appuyant sur les techniques thermochimiques utilisant le méthane (gaz naturel) comme matière première. Les diverses applications de l'hydrogène dans les différents domaines industriels sont aussi présentées en montrant également les techniques et les possibilités de stockage d'hydrogène afin de l'utiliser comme un vecteur énergétique.

✿ La deuxième concerne les catalyseurs supportés.

II. Source et application d'hydrogène

II.1. Introduction

L'hydrogène est la source de vie, c'est le gaz le plus léger et le plus simple de tous les éléments gazeux; il est aussi le troisième élément le plus abondant sur notre planète. L'hydrogène n'est jamais retrouvé sous forme de simple particule libre dans l'air comme l'oxygène, il est toujours lié à un autre élément. Donc, l'hydrogène se retrouve essentiellement sur notre planète dans l'eau et dans les hydrocarbures qui sont les sources de l'hydrogène industrielles. Il est à noter que l'hydrogène est un vecteur potentiel d'énergie ; d'où la nécessité de posséder des technologies capables de le produire [1]. Le choix des méthodes de production dépend de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène, il existe un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante, telle que l'électrolyse de l'eau [2] , les méthodes biologiques [3] et thermochimiques [4]. Dans ce travail, on se limite de décrire uniquement les méthodes thermochimiques.

La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue près de 96 %, et le gaz naturel est, de loin, la matière première la plus utilisée 48%, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries) et 18% du charbon [5] (Fig. II.1).

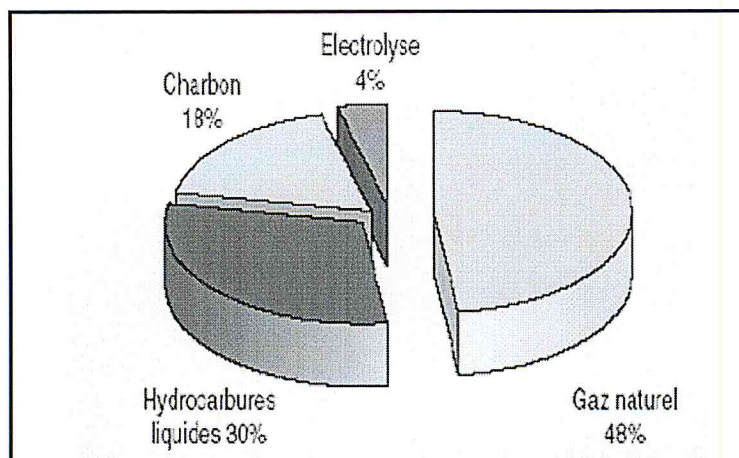


Figure II.1 : Principales origines de production mondiale de l'hydrogène.

Source : Institut Français du Pétrole (IFP).

II.2. Production thermochimique d'hydrogène

La production d'hydrogène à partir des carburants fossiles est actuellement la plus répandue, mais elle ne pourrait pas constituer une solution à long terme à cause de la durée de vie limitée de ces carburants. Les procédés thermo-catalytiques de production d'hydrogène sont le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle et le reformage sec du méthane (au dioxyde de carbone). Un aperçu général de ces procédés sera présenté par la suite.

II.2.1. Vaporeformage du méthane (VRM)

Le gaz naturel est composé (NG) de 85% de méthane mais aussi en plus faibles proportions d'hydrocarbures C₂-C₄ et d'hydrogène sulfuré. Il doit généralement être désulfuré avant d'être dirigé vers l'unité de vaporeformage.

La production du gaz de synthèse (mélange H₂ + CO) par le procédé du vaporeformage constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel.

La réaction du gaz naturel avec l'eau, favorisée au plan thermodynamique permet d'obtenir le gaz de synthèse selon les deux réactions :



Cette réaction est suivie de la réaction de conversion du monoxyde de carbone ou water gas shift (RWGS) :



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est supérieur à 3 (stoechiométrie de la réaction de vaporeformage) [6].

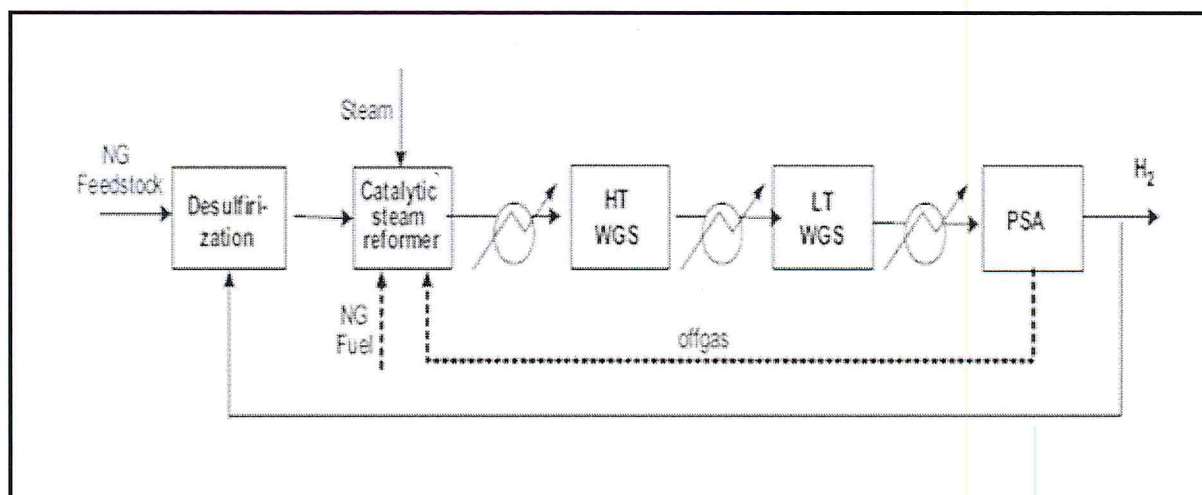


Figure II.2 : Principe de la réaction de vaporeformage du méthane [7].

II. 2.2. L'oxydation partielle du méthane (OPM)

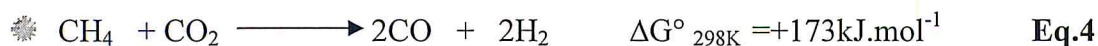
La réaction d'oxydation partielle du méthane exprimée par l'équation (Eq.3) est exothermique.



Cette réaction est caractérisée par une faible exothermicité et ne nécessite pas de catalyseurs elle se fait généralement à hautes températures et pression ($900^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$ et $20 < P < 60$ bars). Son rapport molaire H_2/CO est proche de 2 [8]. Toutefois, il est difficile d'éviter le dépôt de coke [9].

II.2.3. Reformage sec du méthane (RMC)

La réaction de reformage du méthane par CO_2 exprimée par l'équation (Eq.4), est endothermique.



Ce procédé présente l'avantage de consommer à la fois CO₂ et CH₄, deux gaz à effet de serre. La composition du gaz de synthèse produit par cette réaction correspond à un rapport H₂/CO =1 mais la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) (Eq.5) se fait simultanément, le rendant inférieur à 1 [10].



Actuellement, l'hydrogène est produit presque exclusivement par le reformage du méthane à la vapeur d'eau [8]. Cette réaction apparaît comme une alternative pour la production d'hydrogène du fait du faible coût de la matière clé et du bilan énergétique très favorable de la réaction considérée. De plus cette dernière présente certaines performances économiques et chimiques par rapport aux autres réactions.

II.3. Les applications de l'hydrogène

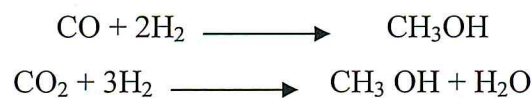
Les domaines d'utilisation de l'hydrogène à vocation énergétique sont principalement :

\ast Industrie chimique :

Dans l'industrie chimique, l'hydrogène est principalement consommé par les procédés suivants:

1. **Synthèse de l'ammoniac:** la réaction catalytique de l'azote et de l'hydrogène $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ consomme environ 55% de l'hydrogène produit.
2. **Synthèse du méthanol:** elle utilise un mélange gazeux dont les proportions (en % vol.) se situent dans les fourchettes suivantes : CO: 2-25% ; CO₂ : 5-9 % ; H₂: 68-70 %.

Ce procédé mis en œuvre les deux réactions suivantes :



3. **Synthèse OXO:** elle ne consomme que 3% environ l'hydrogène et produit des alcools divers par action catalytique du mélange CO et H₂ sur oléfine.
- \ast L'industrie aérospatiale :** la plus importante utilisation énergétique de l'hydrogène concerne la propulsion d'engins spatiaux.
 - \ast Les piles à combustible :** l'hydrogène peut réagir avec l'oxygène pour libérer de l'énergie électrique et de la chaleur selon le procédé inverse de l'électrolyse de l'eau.

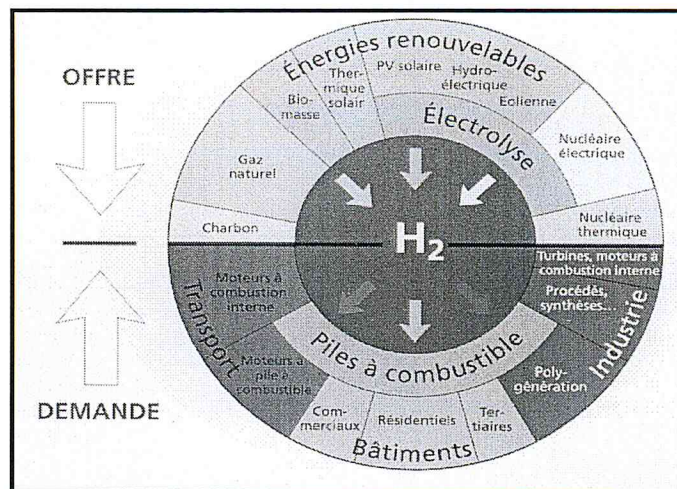


Figure 3. Les différentes sources et applications de l'hydrogène [11]

III. Catalyse et catalyseurs supportés

III.1 Introduction

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi [12]. En effet, de par leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement. Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques de un à quelques nanomètres supportées sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

Sans catalyseur, la production de gaz de synthèse par vaporeformage nécessite des températures élevées, avoisinant 1000°C. Pour abaisser cette température de réaction, de nombreux catalyseurs ont été envisagés. Ces catalyseurs peuvent être supportés, ou non, ils sont de formes diverses. L'une des contraintes à satisfaire étant la faible perte de charge induite par les catalyseurs. Ils doivent permettre également de travailler à faible temps de contact afin d'éviter éventuellement la formation de produits non désirés.

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de

granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de réaction. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs [13].

III.2 Propriétés fondamentales des catalyseurs

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

✿ **Activité**

La présence d'un catalyseur a pour but d'accélérer la vitesse de la réaction, donc une productivité élevée pendant.

L'activité d'un catalyseur dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement.

✿ **Sélectivité**

On définit la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans le sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

✿ **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 sa mise en œuvre et de sa régénération.

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

III.3 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane

Les catalyseurs de vaporeformage peuvent être préparés par imprégnation des métaux nobles et/ou de métaux de transition sur des divers supports afin de renforcer les interactions métal-support.

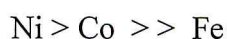
III.3.1 Catalyseurs à base de métaux nobles

Il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs à base de métaux nobles tiennent une place particulièrement importante. Citons notamment les catalyseurs à base de platine [14], Ru [15], Pd et Ir [16], ainsi que ceux à base de rhodium Rh [17].

Ces catalyseurs sont particulièrement actifs en vaporeformage du méthane. Parmi les catalyseurs à base des métaux précieux supportés, Rh et Ru, produisent une bonne activité dans les réactions de vaporeformage du méthane en limitant le phénomène de désactivation par dépôt de coke [18,19]. En réalité, l'inconvénient majeur des métaux nobles est leur coût prohibitif.

III.3.2 Catalyseurs à base de métaux de transition

Il est bien connu que les catalyseurs à base de Ni, Co et Fe supportés sont actifs dans les réactions de vaporeformage d'hydrocarbures. O.Tokunaga et Col. [20] ont classé les catalyseurs à base de ces métaux déposés sur l'alumine selon l'ordre décroissant de leur activité :



Les catalyseurs à base de nickel sont très intéressants dans les réactions de vaporeformage du méthane pour la production de gaz de synthèse du fait de leurs vitesses de réactions élevées et de leur faible coût [21]. C'est ainsi que de nombreuses études s'intéressent au nickel qui présente une bonne activité catalytique et qui peut être jusqu'à 200 fois moins cher que les métaux nobles [22].

Actuellement, la teneur moyenne en nickel dans les catalyseurs est de l'ordre de 15% massique même si la fourchette est large et comprise entre 7% et 80% [23]. En général la dispersion du nickel et la surface spécifique du catalyseur dépendent de la quantité de nickel déposé sur le support. Ainsi, la surface spécifique augmente avec la teneur en nickel au détriment de la dispersion des cristallites. Notons également que

L'agrégation des particules de nickel peut survenir pendant la réaction de SMR, ce qui diminue la dispersion des éléments métalliques.

Cependant, le problème majeur rencontré avec ces catalyseurs est leur désactivation rapide par formation de dépôt de carbone ou par frittage [24].

III.3.3. Les divers supports utilisés en vaporeformage du méthane

Le rôle principal du support est de stabiliser et de disperser les nanoparticules de métal et de ce fait offre une grande surface catalytique [25]. Ils peuvent avoir une influence sur l'activité catalytique, du fait de l'interaction métal-support ou parce qu'il a un rôle dans la réaction catalytique du fait de ses propriétés (acido-basiques, redox).

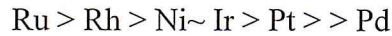
Les supports les plus fréquemment utilisés pour les catalyseurs à base de Ni sont les oxydes simples ou les oxydes mixtes des métaux de la première ligne de la série des métaux de transition et quelques oxydes de métaux plus lourds, comme l'oxyde de zirconium, d'étain, de lanthane ou de cérium. Les supports appropriés doivent être résistants aux températures élevées et maintenir la dispersion du métal sur leurs surfaces, durant la réaction $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ [26].

Vance et al. [27] ont étudié des catalyseurs à base de nickel sur différents supports (Al_2O_3 , SiO_2 et TiO_2) dans la réaction de vaporeformage du méthane. Ils ont montré que le catalyseur Ni/ TiO_2 présente les meilleures performances catalytiques à savoir: activité catalytique élevée, grande stabilité et meilleure résistance au frittage et par conséquent au dépôt de coke, par contre le catalyseur Ni/ SiO_2 présente une faible activité catalytique. Les différences d'activité catalytique ont été reliées aux interactions électroniques entre le nickel et l'oxyde, influençant les liaisons des espèces chimisorbées avec le support et donc leur réactivité. Ainsi, plus cette interaction est forte, plus l'activité spécifique du matériau serait importante.

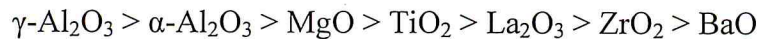
D'autre part, l'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Ferreira- Aparicio et al. [28] qui ont constaté deux séquences réactionnelles différentes avec des supports différents dans la réaction de vaporeformage du méthane :



Rostrap-Nielsen et Col. [29] 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 :



Divers supports imprégnés au nickel ont été testés en SMR et l'ordre d'activité catalytique suivant a été obtenu [30].



Il a été constaté que la structure du support a une importante influence sur l'activité catalytique du Ni dans la réaction de vaporeformage du méthane [31].

III.3.4 Promotion des catalyseurs

Les promoteurs sont des substances qui parfois ne possèdent aucune activité propre, mais leur ajout à des catalyseurs en petite proportion provoque l'augmentation de leurs sélectivités, leurs dispersions ou leurs activités.

Cet effet est dû aux interactions électroniques existant entre le dopant et les sites actifs. Ils peuvent être texturaux. Dans le premier cas, il y a stabilisation d'une texture particulière de la masse active qu'ils divisent en changeant la composition chimique locale et en stabilisant la phase active sous une forme microcristalline instable. Dans le deuxième cas ils agissent directement sur l'activité intrinsèque. Ils modifient la composition ou l'organisation d'une phase active et créent ainsi des centres actifs nouveaux.

Il est largement reconnu que les catalyseurs bimétalliques peuvent présenter une activité et une sélectivité supérieures ainsi qu'une résistance à la désactivation que les catalyseurs monométalliques correspondants. Nous citons à titre d'exemple, la réaction de vaporeformage du méthane qui a été réalisée avec des catalyseurs bimétalliques Ni-Pt ou Pd-Pt supportés sur alumine ou cérine pour lesquels l'amélioration de l'activité et la stabilité des catalyseurs a été attribuée aux fortes interactions métal-métal et métal-support [32]. De même, l'ajout d'argent comme promoteur au nickel supporté sur alumine testé dans la réaction VRM a montré une meilleure résistance au frittage de la phase active métallique et une plus grande résistance à la formation de dépôts carbonés [33].

Hee et al. [34], ont montré que l'addition de 0,1% de Cu au catalyseur Ni/Al₂O₃ augmente sensiblement la stabilité et l'activité du catalyseur Ni/Al₂O₃.

III.4 Désactivation des catalyseurs

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

Parmi les phénomènes susceptibles de provoquer la dégradation des performances d'un catalyseur on peut citer :

III.4.1 Désactivation par dépôt de coke

Lors de la réaction VRM, il est possible que du carbone se forme et se dépose à la surface du catalyseur. Ce dépôt a pour effet de bloquer les sites actifs ce qui engendre une désactivation du catalyseur, il peut être produit par de nombreuses réactions.

Habituellement, le carbone est considéré comme provenant de la dismutation de CO en C et CO₂ (réaction de Boudouard) (Eq.5), tandis que le coke est considéré comme provenant de la décomposition ou de condensation des hydrocarbures (Eq5), ou par formation d'eau à partir de gaz de synthèse. [35, 36]. C'est réaction sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Principales réactions de formation du carbone solide.

Réaction	ΔH°_{298K} (K J/mol)
1- $2CO = C + CO_2$	-41,1
2- $CH_4 = C + 2H_2$	17,9
3- $CO + H_2 = C + H_2O$	-31,3

Le dépôt de coke a pour conséquence principale de modifier la structure des cristaux de nickel qui peuvent se briser, s'émietter et se détacher du support. De plus, si les sites catalytiques sont recouverts par le carbone, l'activité catalytique globale diminue. Par exemple dans Ni/MgO, la distance entre les particules de nickel et le carbone est très proche, car tous les deux sont à la surface du support, tandis que dans Ni/SiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃ et Ni/ α -Al₂O₃ les particules métalliques occupent les pores internes

du support alors que C occupe des sites de surface, la distance entre eux est très grande [12]. Dans le cas de vaporeformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport H_2O/CH_4 supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [6], selon la réaction suivante :



III.4.2 Désactivation par frittage

Ce mode de désactivation entraîne la diminution de la surface active qui résulte du phénomène de frittage des particules métalliques, ce qui favorise la formation de carbone inactif [37]. Ce frittage entraîne une diminution de la dispersion de l'espèce active par migration et agglomération des particules métalliques. Le frittage de la phase active se traduit par un changement de la morphologie du catalyseur sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps, la température et la nature de la phase active.

IV. Objectif

Il est évident que le nickel reste le métal le plus adéquat pour les réactions de reformage du méthane grâce à ses performances catalytiques élevées en dépit des conditions drastiques de travail à l'échelle industrielle ($T > 800^\circ\text{C}$, $P = 20\text{bars}$). Toutefois, l'inconvénient majeur rencontré avec ce métal est la vitesse de formation de carbone très élevée empoisonnant rapidement le catalyseur notamment quand Ni est déposé sur un support tel que l'alumine. Cet empoisonnement nécessiterait des arrêts fréquents des installations par leur bouchage. Au regard de la problématique de la réaction de reformage, il est nécessaire de développer des systèmes catalytiques judicieux afin de pallier les inconvénients liés aux hautes températures de réaction et au dépôt de carbone.

L'objectif de notre travail est de développer des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine gamma promu par l'argent afin d'obtenir une bonne dispersion de la phase active (Ni°) sur le support Al_2O_3 et de la préserver le plus longtemps possible au cours de la réaction de reformage du méthane. Cette dispersion se traduit par de fortes interactions métal-support. Ces dernières ont pour objectif de contrôler la taille des particules métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique.

Reference bibliographique

- [1] F. Orecchini, *Int. J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 1951-1954.
- [2] G. F. Naterer, M. Fowler, J. Cotton, K. Gabriel, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6849-6857.
- [3] D. B. Levin, L. Pitt, M. Love, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 173-85.
- [4] D. B. Levin, R. Chahine, *Int. J. Hydrogen energy* 35 (2010) 4962-4969.
- [5] M. Halouane, Thèse de Magister « Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés », UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [6] N. Salhi, Thèse de Doctorat d'Etat « 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 $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ », USTHB, Alger (2006).
- [7] L. Chibane, Thèse de doctorat « Approche théorique pour l'étude d'un réacteur membranaire pour la production d'hydrogène. Application pour la réaction du vaporéformage et de l'oxydation du méthane », UFAS, Setif (2012).
- [8] P. Bernardo, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. Sci* 65 (2010) 1159-1166.
- [9] H. Lu, J. Tong, Y. Cong, W. Yang, *Catal. Today* 104 (2005) 154-159.
- [10] G. Valderrama, M. R. Goldwasser, C. U. de Navarro, J. M. Tatibouët, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, F. Martínez, *Catal. Today* 107-108 (2005) 785-791.
- [11] T. Alleau, « La lutte contre le changement climatique: la contribution de l'hydrogène », document de l'AFH₂ » (2009).
- [12] N. Ouafek, Thèse de Magister, « adsorption du nickel sur les oxydes métalliques », Université Mentouri-Constantine (2007).
- [13] S. Desportes, Thèse de Doctorat, « Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés », Institut National Polytechnique De Toulouse (2005).
- [14] J. Wei, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 409.

- [15] A. Berman, R.K. Karn, M. Epstein, Appl. Catal. A: General 282 (2005) 73–83.
- [16] X. Wang, R.J. Gorte, Appl. Catal. A: General (2002) 209-218.
- [17] Y. Wanga, Y.H. Chin, R.T. Rozmiarek, B.R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, Catal Today 98 (2004) 575–581.
- [18] C.Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, Catal. Today 23 (1995) 3.
- [19] P D F. Vemon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam, A.T. Ashcroft, Catal. Today 13 (1992).
- [20] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P D F. Vemon, Nature 352 (1991).
- [21] Y. Zhang, G. Xiong, S. Sheng, W. Yang, Catal. Today 63 (2000) 517-522.
- [22] M. FLEYS, Thèse de doctorat, « Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle », I.N.P.L, Lorraine (2006).
- [23] Alzamora, L E, J R H Ross, E C Kruissink and L van Reijen, J Chem. Soc, Faraday Trans. I 77 (1981) 665-681.
- [24] S.Wang, G.Q.Lu, G.J. Millar, Energy & Fuels 10 (1996) 866.
- [25] S. Ivanova, Thèse de doctorat, « Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique », Université Louis Pasteur (2004).
- [26] Z. Henache, Thèse de magister, « Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de Nickel supportés par TiO₂, CeO₂ et par l'oxyde mixte CeO₂-TiO₂ », UMMTO, Tizi Ouzou (2011).
- [27] C.K Vance, C.H. Bartholomew, Appl. Catal 7 (1983) 169-177.
- [28] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, Appl. Catal. A : Gen 170 (1998).
- [29] J. R. Rostrop-Nielsen, J. H. Bak-Hansen, J. Catal 144 (1993).
- [30] K. Ikkour, Thèse de Magister, UMMTO, Tizi Ouzou (2004).

Chapitre I : Introduction

- [31] E. Ambroise, Thèse de doctorat, « Production embarquée d'hydrogene par reformage catalytique des hydrocarbures », Strasbourg (2010).
- [32] D. H. Kim, J.S. Kang, Y. J. Lee, N. K. Park, Y. C. Kim, S. I. Hong and DJ. Moon, Catal. Today 136 (2008) 228-234.
- [33] N.V. Parizotto , K.O. Rocha, S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Appl. Catal A: Gen 330 (2007) 12–22.
- [34] Jae-Hee Lee, Eun-Gu Lee, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, Appl. Catal A: General 269 (2004) 1–6.
- [35] J.A.C.Dias, J.M.Assaf, Catal. Today 85 (2003) 59.
- [36] D. Świerczyński, Thèse de Doctorat, « Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé », Université Louis Pasteur De Strasbourg, France (2004).
- [37] N. Ouafek, Thèse de magister, « Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques », Université Mentouri-Constantine (2007).
- [37] M. Khaldi, Thèse de master, USDB, Blida (2010).

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des catalyseurs

Dans ce second chapitre, nous proposons une description détaillée et illustrée des modes opératoires utilisés pour la préparation des systèmes catalytiques actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane (SMR) par imprégnation humide.

I. Introduction

Pour préparer un catalyseur performant, il est nécessaire de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés.

Le choix de la méthode de synthèse est d'un intérêt certain pour une application catalytique précise puisqu'il influence considérablement les propriétés physico-chimiques des matériaux formés, même si ces derniers possèdent une composition identique. En effet, des paramètres importants comme la cristallinité, l'homogénéité, la morphologie, l'interaction métal-support ou encore la dispersion peuvent être modifiés.

Nous avons choisi la méthode de préparation par imprégnation pour laquelle le nickel est déposé sur un support d'alumine. Pour rationaliser la méthode de préparation, nous avons étudié différents paramètres comme : la température de calcination, la nature des précurseurs de nickel, le pourcentage de nickel ajouté. Les solides seront ensuite caractérisés par diverses techniques et leur réactivité sera évaluée dans la réaction de steam reforming du méthane. Ces résultats seront confrontés aux caractéristiques et aux propriétés de ces catalyseurs (test catalytique).

II. Méthode de préparation des catalyseurs

II.1. Préparation par méthode d'imprégnation par voie liquide

Le procédé d'imprégnation en voie liquide ou « humide » est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés.

Ce procédé nécessite une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont :

- ✿ L'imprégnation,
- ✿ Le séchage,
- ✿ La calcination et l'activation.

Chacune de ces étapes est détaillée ci-après.

II.1.1. L'imprégnation

Cette étape consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active (nitrates, carbonates, sulfates...) avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci. Afin d'avoir une répartition homogène de la phase active, la solution des sels précurseurs a été ajoutée par petites quantités

Cette méthode est préférée lorsque la teneur en métal souhaitée est relativement faible, inférieure à 10%.

II.1.2 Le séchage

Cette opération qui suit l'imprégnation a pour but d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau contenue dans le solide humide à des températures considérées, des pores du support. Cependant, l'inconvénient majeur est l'enthalpie de vaporisation élevée de l'eau.

II.1.3 La calcination

Après une éventuelle étape de mise en forme du solide, l'opération qui suit dans la préparation d'un catalyseur supporté est la calcination. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde sous atmosphère oxydante, le plus souvent de l'air à des températures comprises entre 200 et 1200°C et éliminer les nitrates.

Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc l'activité de catalyseur [1]. De plus, lors de la synthèse de catalyseur bimétallique, un bon contrôle de la température de calcination permet d'amalgamer et de cristalliser des oxydes mixtes.

III. Préparations des catalyseurs

Deux séries de catalyseurs à base de nickel $\text{Ni O}_{(10\%-x)}\text{-Ag}_2\text{O}_{(x\%)} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5$) ont été préparés par la méthode d'imprégnation humide soit par voie aqueuse ou complexée par l'ammoniac en utilisant alumine-alpha comme support. Les séries de catalyseurs sont nommées respectivement NA et NAC.

Chaque série comporte cinq catalyseurs en faisant varier la teneur d'argent (0.1-0.5% massique).

III.1. Choix des précurseurs et des solutions utilisés

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

☼ Précurseurs métalliques :

Nitrate de nickel hexa hydraté $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98 %).

Nitrate d'argent AgNO_3 (pureté 99 %).

☼ Solution utilisées

Eau (H_2O) et/ou solution d'ammoniac NH_3 (pureté 30 %).

☼ Solution aqueuse : Les sels des nitrates de nickel et d'argent sont dissous séparément dans une solution aqueuse.

☼ Solution complexe : A la solution aqueuse initiale est ajouté de l'ammoniac (à 30%).

Le choix de l'ammoniac a pour but de complexer les ions Ni^{2+} et Ag^+ sous forme des complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Les ions complexés occuperaient un espace plus grand et pourraient être mieux dispersés sur le support grâce à leurs volumes importants comparés à ceux des ions Ni^{2+} et Ag^+ hydratés [3].

III.2 Généralités sur les complexes métalliques et les complexant

Un complexe métallique est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un ion central (acide de Lewis) sur lequel viennent se fixer par liaisons de coordinance des molécules neutres ou des ions, appelés ligands (base de Lewis). Plus précisément le ligand est le site de fixation de la molécule ou de l'ion métallique. Lorsqu'un ion s'entoure de ligands pour former un complexe, on parle de réaction de complexations.

☼ Complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ de couleur bleues verdâtre est un complexe octaédrique (figure 1). Il présente une grande stabilité. Sa constante de formation est de $K_f = 5,6 \cdot 10^8$ à 25°C . Il occuperait par conséquent un grand espace sur le support $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'opération d'imprégnation, qui conduirait probablement à une meilleure dispersion.

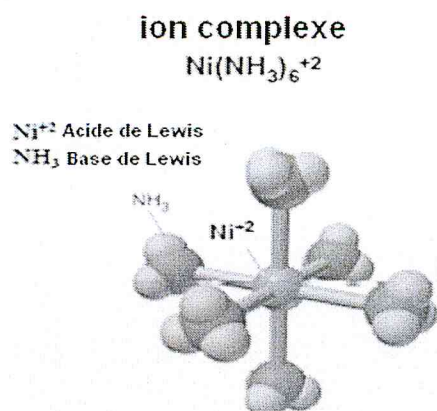


Figure 1: Géométrie octaédrique du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

✿ Le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est un complexe de géométrie linéaire (figure 2), stable avec une constante de formation est de $K_f = 7,9 \cdot 10^3$.

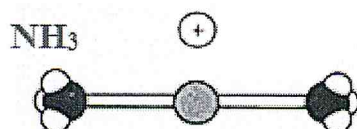


Figure 2: Géométrie linéaire du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

✿ L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac est un agent complexant (ligand) pyramidal à base trigonale (figure 3), largement utilisé pour la synthèse de nombreux complexes.

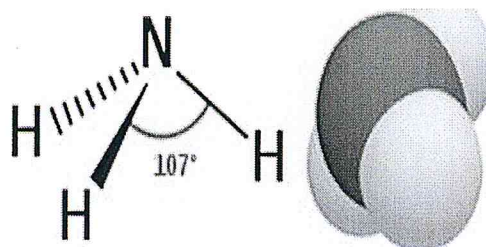


Figure 3 : Molécule d'ammoniac

III.3. Choix du support

Nous avons choisi l'alpha Al_2O_3 (Figure 4) comme support pour préparer nos catalyseurs. En raison de ses propriétés physico-chimiques très variées, l'alumine s'avère être le matériau le plus utilisé comme support de catalyseurs dans le raffinage du pétrole ou l'industrie pétrochimique. L'alumine présente des phases de transition qui existent dans un large domaine de température. L'alumine- α se forme à très haute température (1000-1200°C). Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable. L'alumine α est largement utilisée dans l'industrie des céramiques, des réfractaires, des abrasifs et dans la catalyse en tant que support et composé actif. C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en termes de dureté et de stabilité à haute température de travail (température de fusion légèrement supérieure à 2000°C). L'alumine est un oxyde amphotère, Les propriétés physiques de l'alumine sont reportées dans le Tableau 1.

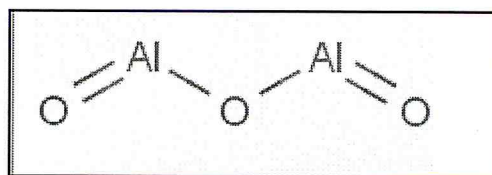


Figure 4 : Représentation de l'ammoniac selon Lewis

Tableau 1: Propriétés physiques de α - Al_2O_3

PIE	0
pH	8
Taille des grains	2 et 5 μm
Surface BET	3,7 m^2g^{-1}

III.4. Description des étapes de préparation

III.4.1. Catalyseurs préparés par voie aqueuse (NA)

La masse de sel de nickel (nitrate de nickel hexa hydraté) et une masse de nitrate d'argent sont dissoutes dans un volume d'eau correspondant au volume poreux du support sous agitation à froid.

A la masse du support préalablement mouillé avec de l'eau bidistillée, est ajoutée une solution aqueuse de sel métallique goutte à goutte, sous agitation et léger chauffage (plaque chauffante à 50°C/1h). La solution obtenue est ensuite chauffée pendant 2 heures à 100°C jusqu'à formation d'une pâte. Cette dernière est ensuite séchée au bain de sable jusqu'à évaporation à sec, tout en agitant afin de s'assurer de l'homogénéité du solide obtenu.

Nous avons ensuite placé la poudre résultante à l'étuve à 45-50°C pendant une nuit pour parfaire le séchage.

L'échantillon est ensuite calciné à une température $T=700$ °C sous air pendant 6 heures. La montée en température entre 25 °C et 700 °C s'effectue avec une vitesse de chauffage de $R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les catalyseurs préparés sont notés NA.

III.4.2. Catalyseurs préparés par voie complexe NAC

Le protocole opératoire est quasi identique à celui décrit précédemment pour la voie aqueuse. La différence tient essentiellement du fait que l'on ajoute l'ammoniac durant l'imprégnation du support.

Nous avons imprégné l'alumine alpha (10 g) préalablement mouillée avec de l'eau bidistillée 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 nitrate d'argent dans un excès d'une solution ammoniacale tout en agitant avec un léger chauffage (plaque chauffante à 50°C/1h) puis à 100°C pendant deux heures. On a également séché au bain de sable jusqu'à évaporation à sec tout en continuant d'agiter jusqu'à sec.

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de Ni

Nous avons ensuite séché ce précurseur à l'étuve thermostatée 45-50 °C toute une nuit. Nous l'avons ensuite calciné selon le même programme de chauffage que celui adopté pour la préparation des catalyseurs NA de la première série.

Les catalyseurs préparés dans cette série sont notés **NAC**.

Au terme des opérations précitées, nous avons obtenu donc deux séries de cinq catalyseurs NA et NAC différents par le pourcentage en nickel et en argent.

Les figures 2 et 3 résument succinctement les différentes étapes de préparation des catalyseurs des séries NA et NAC.

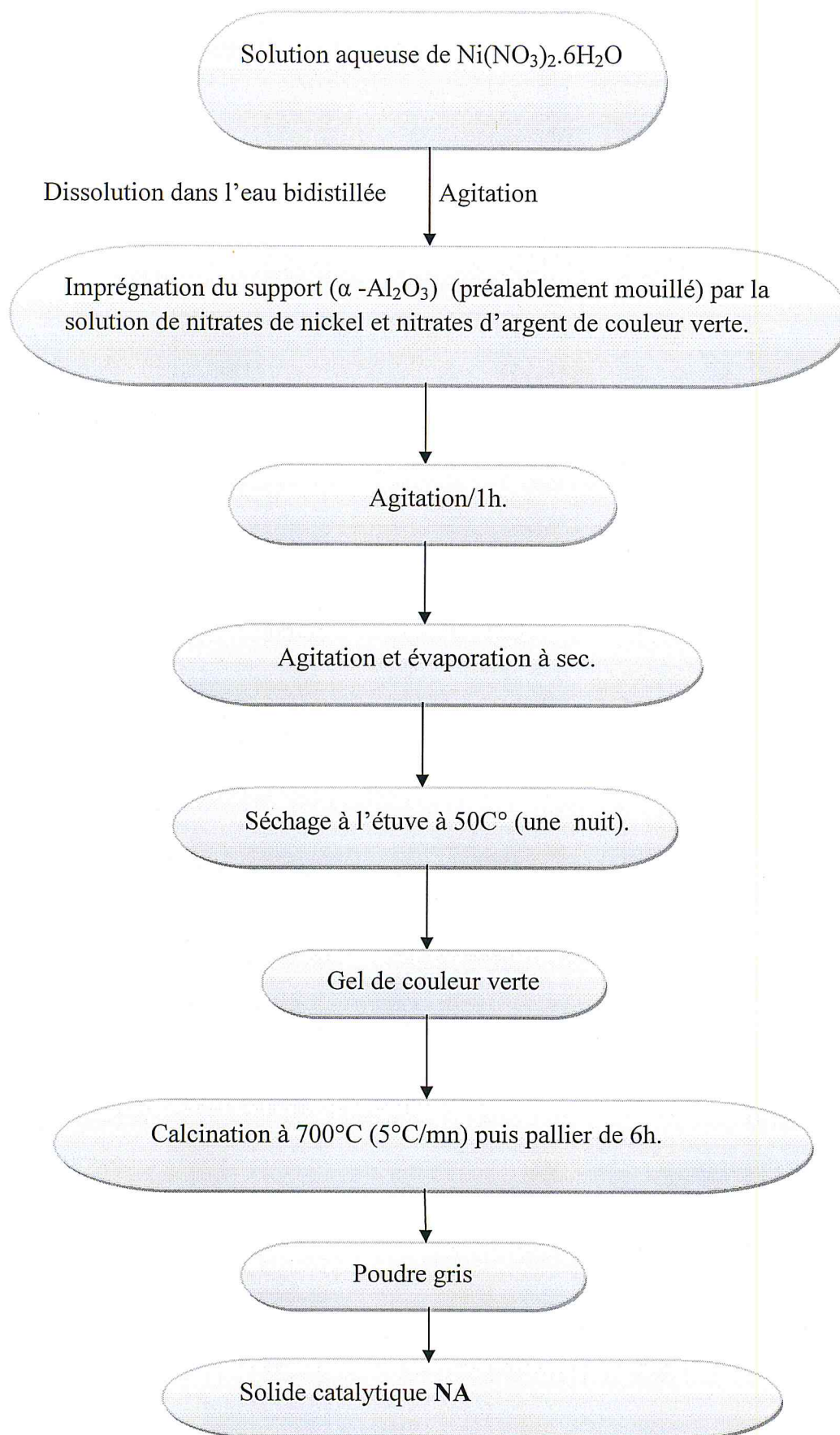


Figure 5 : Protocole d'élaboration des catalyseurs NA

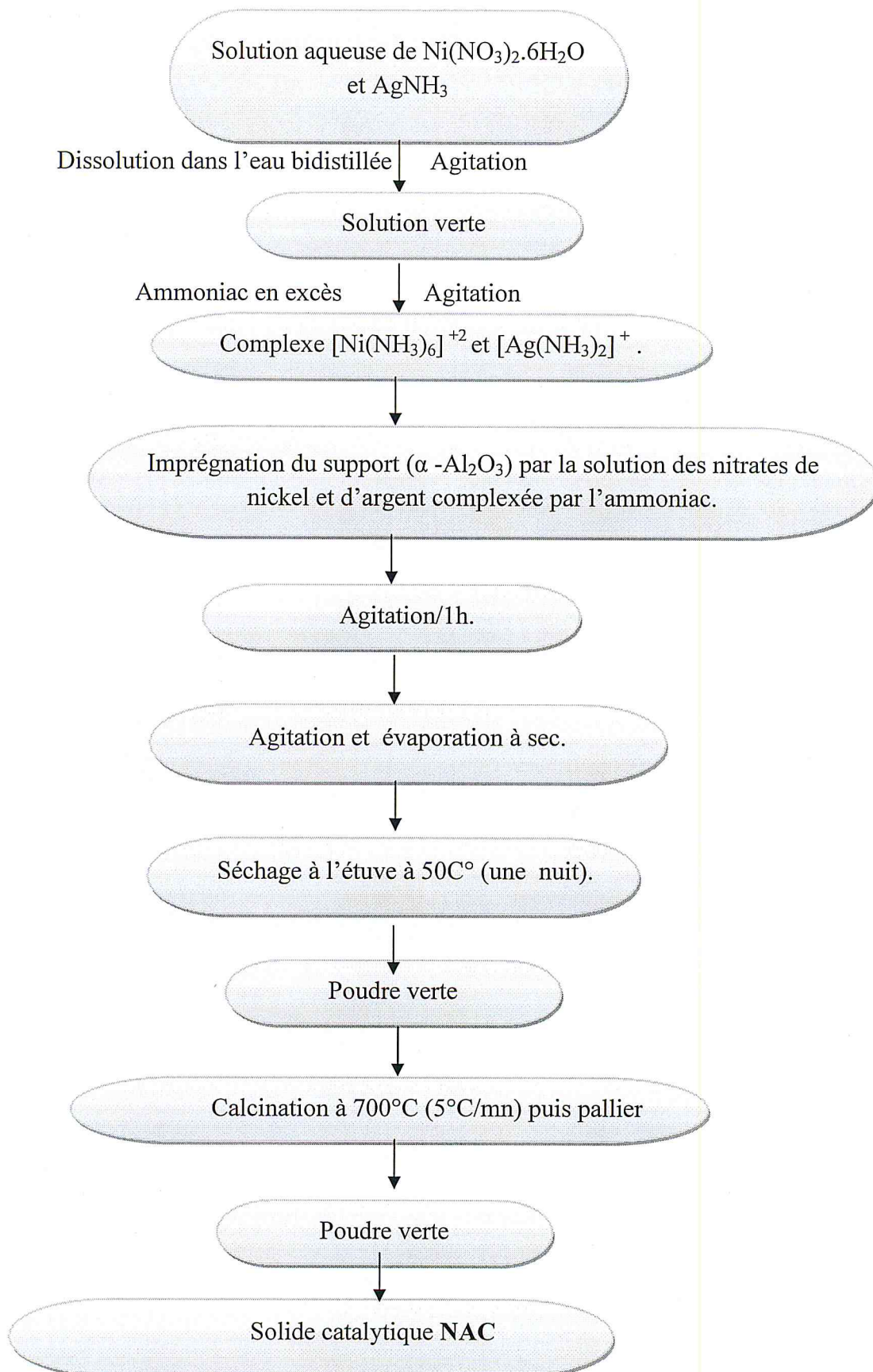


Figure 6 : Protocole d'élaboration des catalyseurs NAC.

IV. Caractérisations des catalyseurs

- ✿ Diverses techniques ont été employées pour caractériser nos solides catalytiques : analyse thermique (TG-TD), spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX).

IV.1. Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire en nickel et d'argent des catalyseurs des séries NA et NAC est représentée dans le tableau 2.

Tableau 2 : Composition élémentaire en Ni et Ag des catalyseurs de la série NA et NAC.

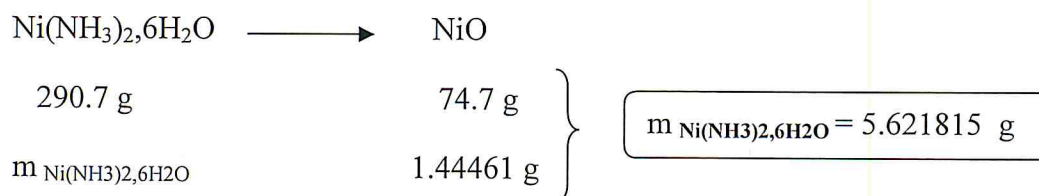
Catalyseurs	%Ni	%Ag
NA1 – NAC1	9.9	0.1
NA2 – NAC2	9.8	0.2
NA3 – NAC3	9.7	0.3
NA4 – NAC4	9.6	0.4
NA5 – NAC5	9.5	0.5

La quantité de chaque précurseur est calculée de façon à ce que les catalyseurs finaux aient une teneur massique de 10% pour NiO/Ag₂O/α-Al₂O₃.

A titre d'exemple, nous exposons les calculs des catalyseurs NA1 (9,9 % Ni et 0,1 % Ag) et NAC1 (9,9 % Ni et 0,1 % Ag)

$$\begin{array}{l}
 \text{Ni \%} \longrightarrow m_{\text{Ni}} \text{ g} \\
 10\% \qquad \qquad \qquad 1.146659 \text{ g} \\
 9.9\% \qquad \qquad \qquad m_{\text{Ni}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\}
 \boxed{m_{\text{Ni}} = 1.13519 \text{ g}}$$

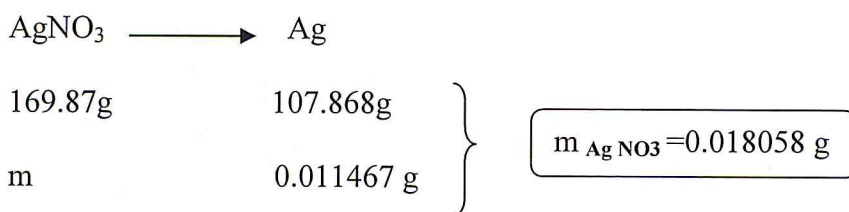
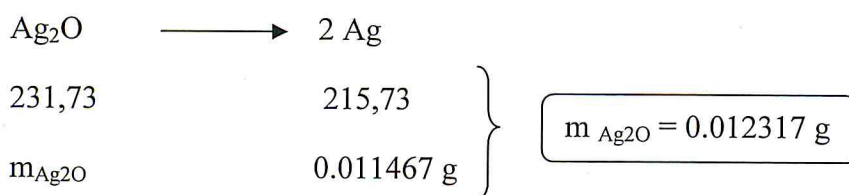
$$\begin{array}{l}
 \text{NiO} \longrightarrow \text{Ni} \\
 74.7 \text{ g} \qquad \qquad 58.7 \text{ g} \\
 m_{\text{NiO}} \qquad \qquad 1.13519
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \end{array}} \right\}
 \boxed{m_{\text{NiO}} = 1.44461 \text{ g}}$$



$$m_{\text{Ag}} = m_{\text{Ni}(10\%)} - m_{\text{Ni}(9.9\%)}$$

$$m_{\text{Ag}} = 1.146659 - 1.135192$$

$$m_{\text{Ag}} = 0.011467 \text{ g}$$



IV.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée. Les spectres de vibration dans l'infrarouge ont été effectués sur un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier FTIR dans la gamme spectrale $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ de type JASCO 4100-FTIR, équipé d'un logiciel Win FIRST. Les échantillons ont été pastillés avec KBr anhydre à raison de 0,010 g d'échantillon pour 0,25 g de KBr.

Les figures ci-après présentent les spectres d'absorption dans l'infrarouge des différents échantillons.

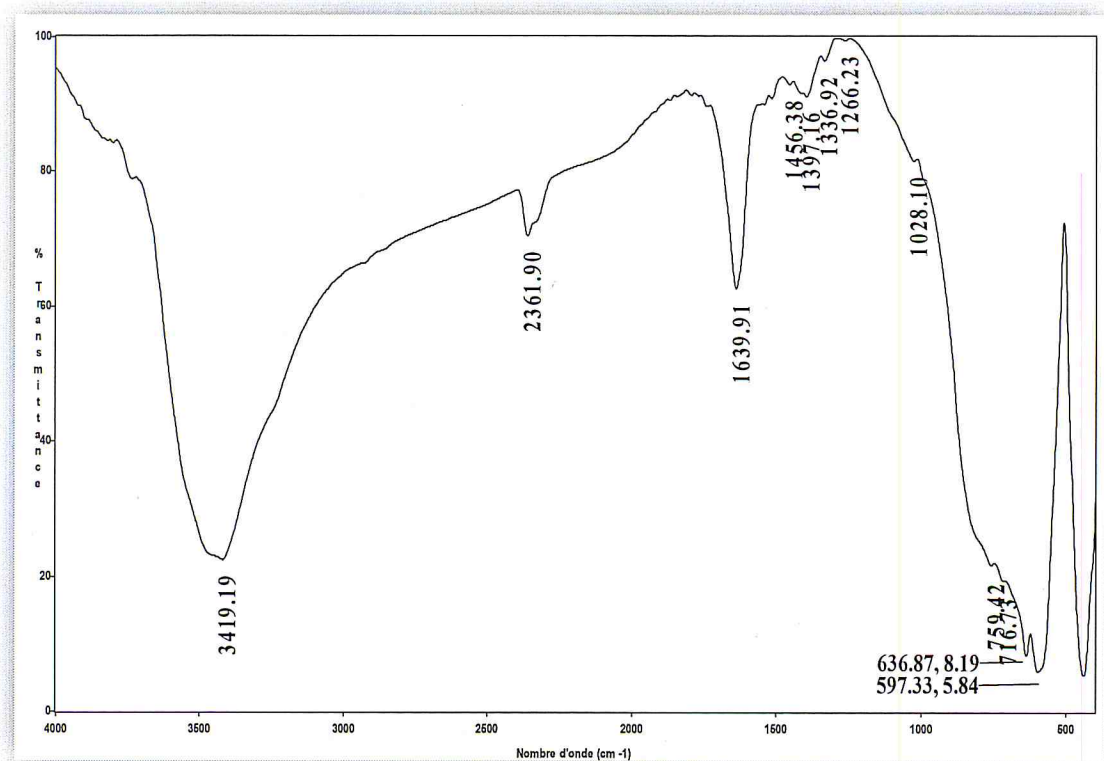


Figure 7 : Spectre FTIR du solide catalytique NA5.

La figure 8 et 9 regroupe les différents spectres obtenus pour NA1, NA2, NA3, NA4 et NA5 ainsi que pour les catalyseurs de la série NAC : NAC1, NAC2, NAC3, NAC4 et NAC5

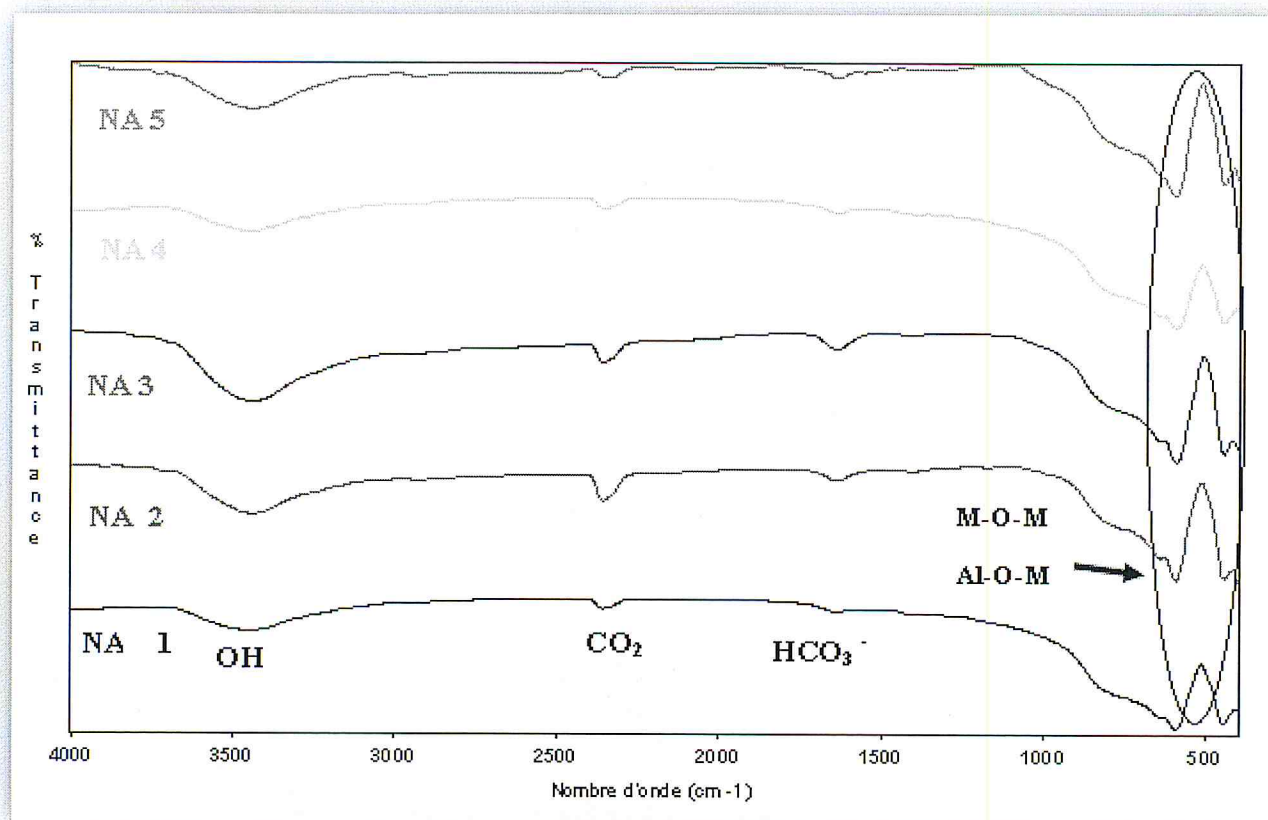


Figure 8 : Spectre FTIR des solides catalytiques séries NA.

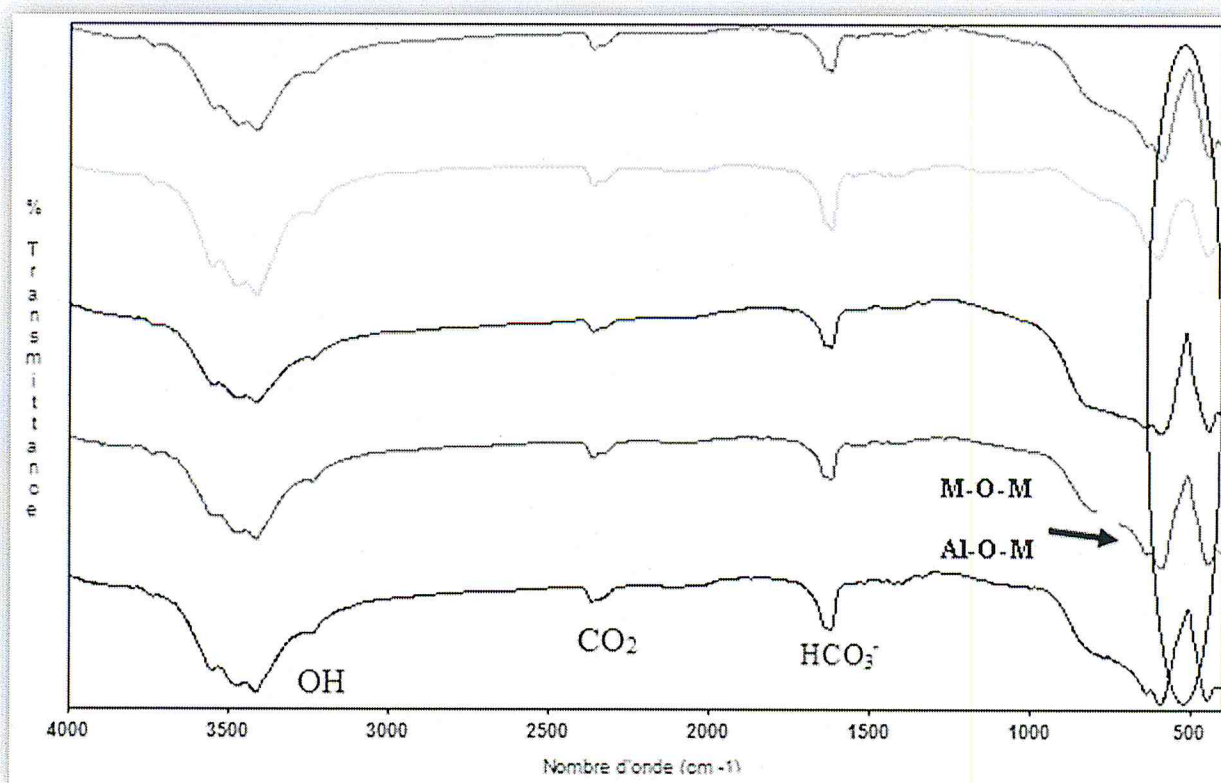


Figure 9 : Spectre FTIR des solides catalytiques séries NAC.

Les spectres IR des catalyseurs préparés sont similaires, d'une façon générale on observe sur l'ensemble des spectres les bandes d'absorption suivantes :

- ☼ Des bandes larges situées entre ($3400-3600\text{ cm}^{-1}$) caractéristiques des groupements hydroxyles OH (ou l'eau pendant la déhydroxylation des échantillons calciné devrait complètement déhydroxylé à partir de la Température de calcination égale à 700°C) [2, 3, 4].
- ☼ Des bandes situées à $2354-2361\text{ cm}^{-1}$ attribuable au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air)
- ☼ Des bandes situées au environ de 1640 cm^{-1} caractéristiques des groupements hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- ☼ Des bandes situées dans le domaine de fréquences entre (450 et 1000 cm^{-1}) qui sont associées selon la littérature au mode de vibration d'élongation de la liaison M-O-M et Al-O-M (Ni-O, Ni=O et Ni-O-Ni, Ag-O-Ag.....) [5].

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'ensemble des échantillons préparés dans le cadre de ce travail a été examiné par la technique de diffraction des rayons X après calcination. Cette technique a pour but principal d'identifier les phases cristallines de nos systèmes catalytiques. Pour cela, nous avons effectué des analyses dans un appareil de type BRUKER, PHASER D2.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique des différents échantillons calcinés à 700°C sont consignés dans les figures suivantes.

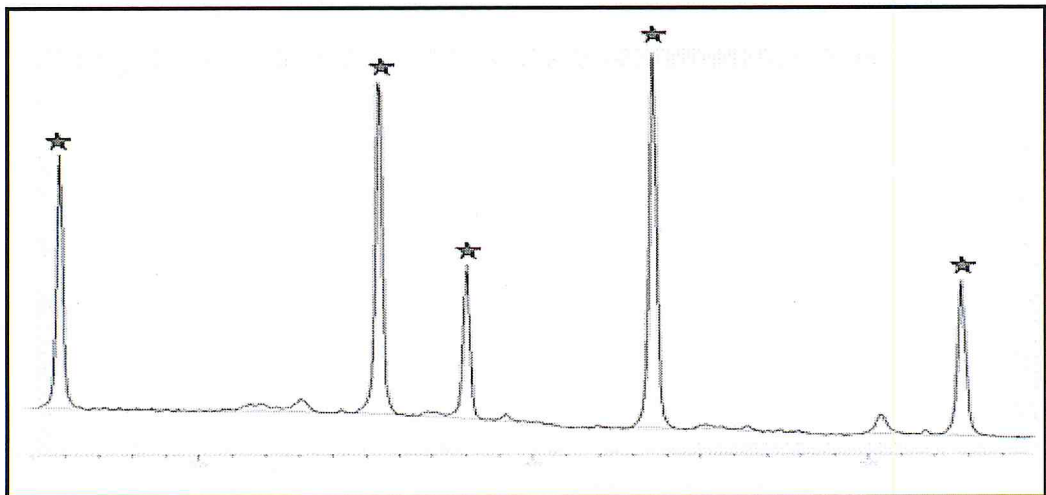


Figure 10: Spectre DRX de α -Alumine. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

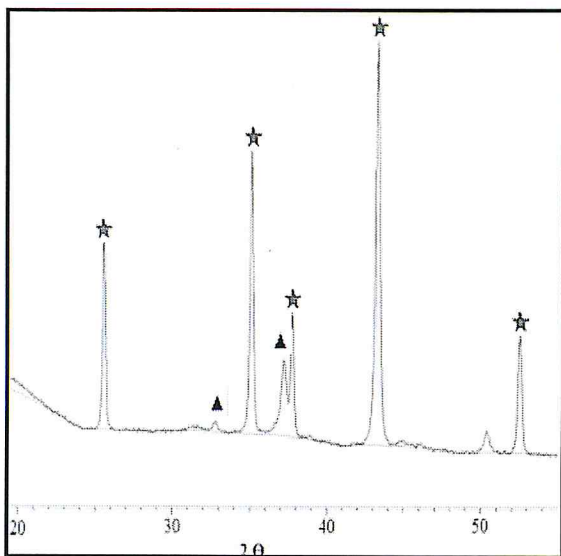


Figure 11: Spectre DRX de NA1.

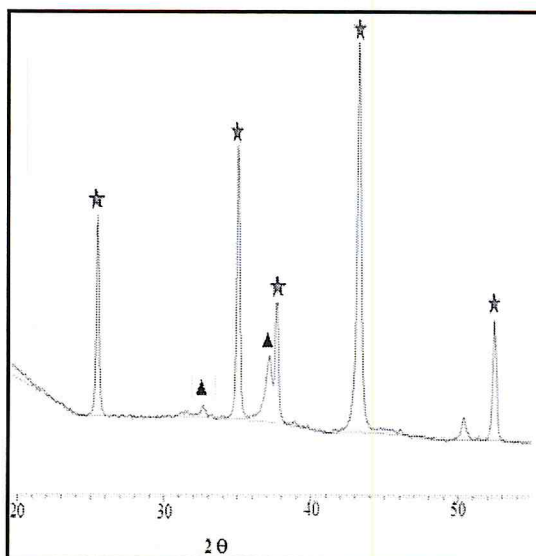


Figure 12: Spectre DRX de NAC1.

★ α - Al_2O_3 ▲ NiO

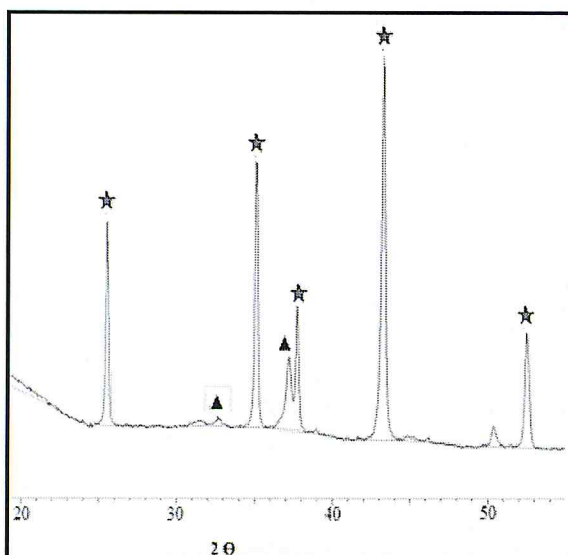


Figure 13: Spectre DRX de NA2.

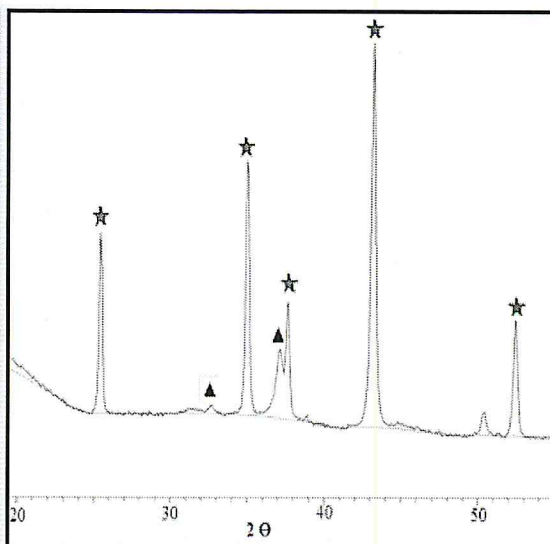


Figure 14: Spectre DRX de NAC2.

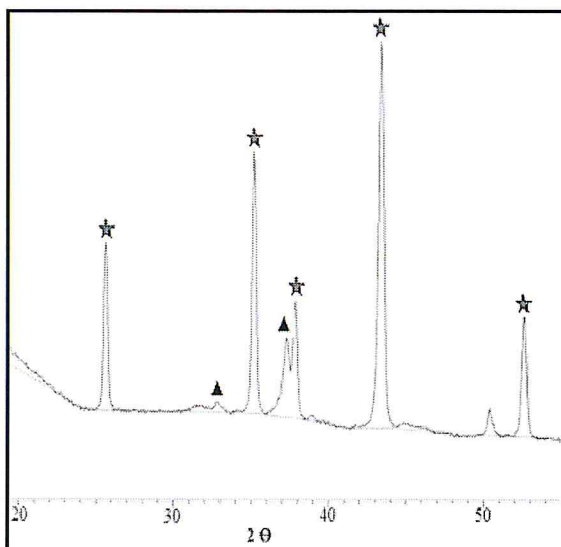


Figure 15: Spectre DRX de NA3.

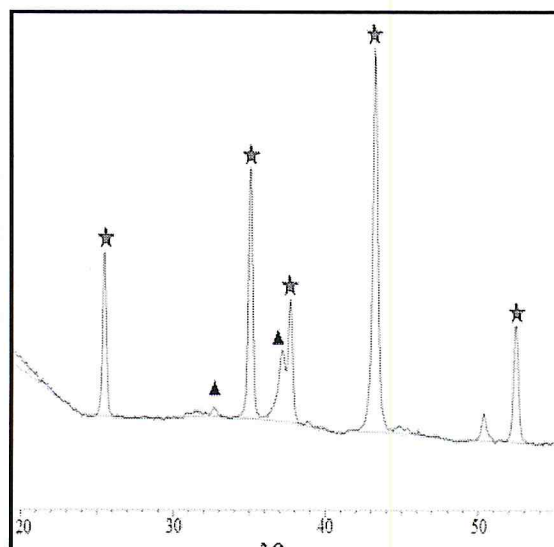


Figure 16: Spectre DRX de NAC3.

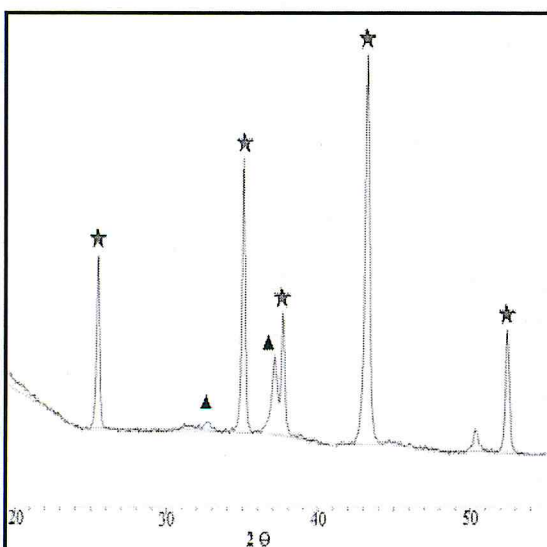


Figure 17: Spectre DRX de NA4.

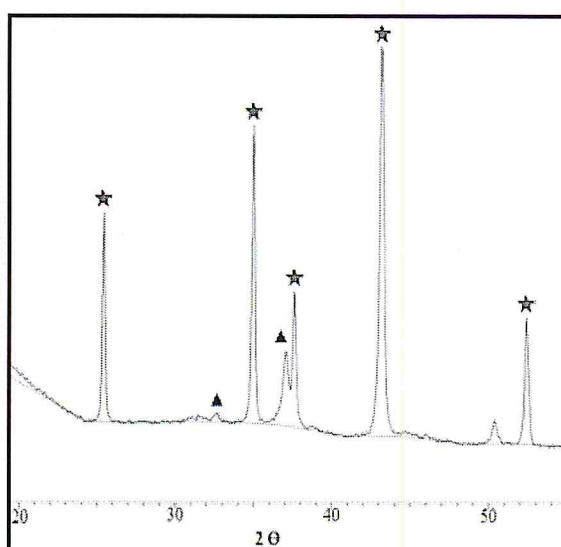


Figure 18: Spectre DRX de NAC4.

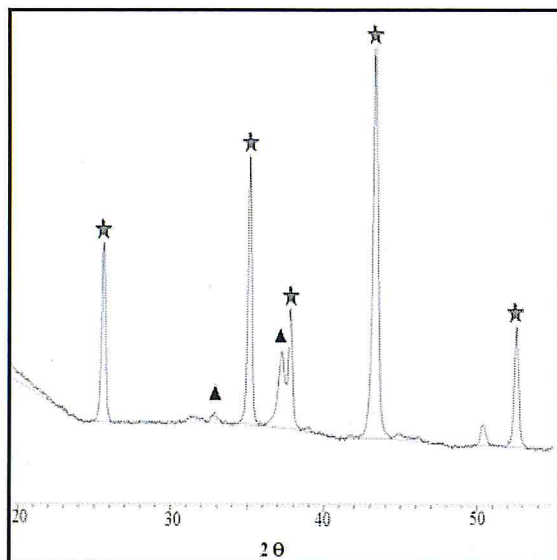


Figure 19: Spectre DRX de NA5.

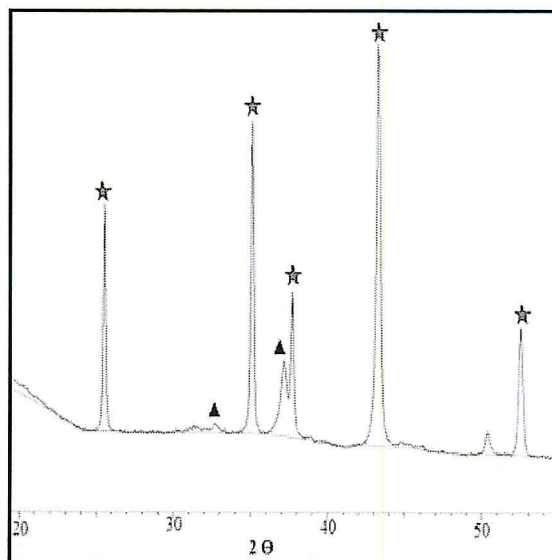


Figure 20: Spectre DRX de NAC5.

Les catalyseurs des séries NA et NAC montrent l'existence des deux phases NiO et α -Al₂O₃, résultats en bon accord avec les données de la littérature [6,7]. Comme attendu, la phase spinelle n'apparaît pas dans nos préparations car elle ne se forme qu'au-delà de 725°C [8, 9].

Notons par ailleurs qu'aucun pic relatif à l'oxyde d'argent n'est présent dans nos conditions opératoires. En effet, les différents oxydes de Ag qui pourraient éventuellement se former sont Ag₃O₄ (2 θ = 27.7), AgO (2 θ = 32.1) et Ag₂O (2 θ = 46.08) et ceci quelque soit le pourcentage massique de Ag. Ce résultat serait probablement lié soit à la faible teneur en Ag (0.1-0.5%) soit à sa forte dispersion [10].

Rappelons que les phases NiO et α -Al₂O₃ ont été identifiées à partir de fiches ASTM regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Phases identifiées par fiches ASTM

<u>Phases identifiées</u>	<u>Fiche ASTM</u>	<u>Catalyseurs NA et NAC</u>
α -Al ₂ O ₃	10-173	2 θ = 25- 35 - 38,04 - 43,49 - 52,07
NiO	47-1049	2 θ = 32,5 – 37

IV.4. Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (TG) effectuée sur les échantillons NA et a été réalisée sous flux d'azote avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn de 40 jusqu'à 500°C. Cette technique permet de suivre l'évolution de la perte de masse ainsi que les effets thermiques (réactions exothermiques ou endothermiques) des échantillons en fonction de la température sous flux d'azote avec une vitesse de montée en température.

Les thermogrammes obtenus sont illustrés par les courbes 21, 22, 23 et 24.

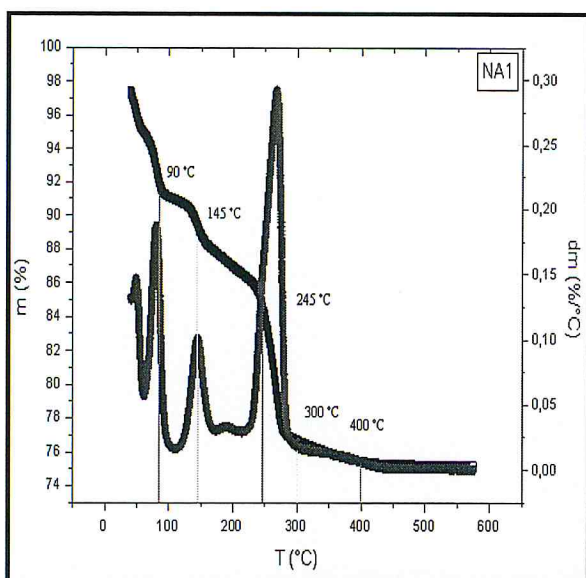


Figure 21 : courbe ATG du del NA1.

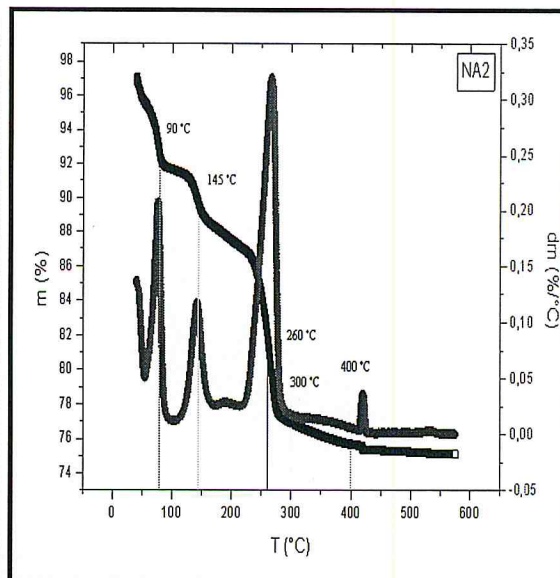


Figure 22: courbe ATG du del NA2.

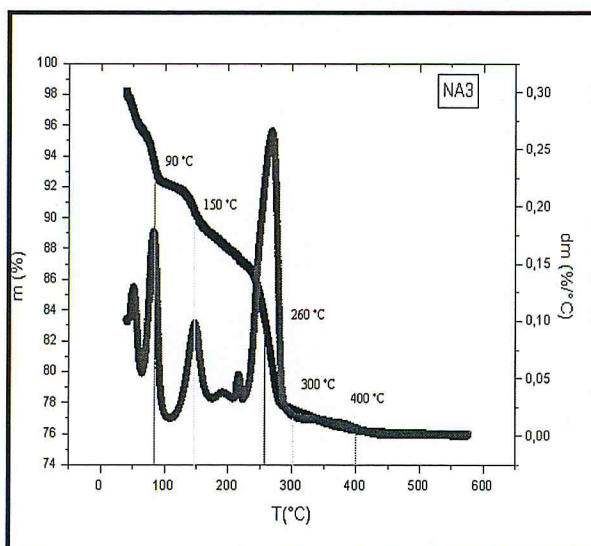


Figure 23: Courbe ATG Adu gel NA3.

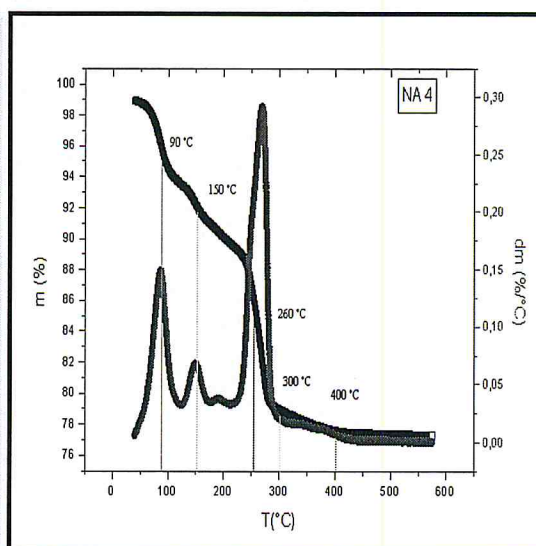


Figure 24 : courbe ATG du del NA4.

D'une manière générale, une fusion du produit à basse température est observée, accompagnée d'une élimination d'eau de constitution suivie d'une décomposition des nitrates donnant naissance aux oxydes métalliques.

Les courbes 20 à 23 de thermogravimétrie relatives aux gels NA1, NA2, NA3 et NA4 présentent des allures similaires avec quatre étapes de pertes de masse. L'analyse montre ainsi une première perte de masse progressive puis brutale entre 40 et 100°C de 75%, et qui correspond à l'élimination de l'eau libre. De 100 à 150°C, le départ de l'eau de constitution se fait d'une façon progressive avec une perte de masse de 82%. Dans l'intervalle de température 150-250°C, une perte de masse progressive de 99 à 100% est liée aux départs des ions nitrates de nickel. Une perte brutale est enregistrée entre 250 et 400°C liée au départ des nitrates d'argent. Au delà de 400°C, la perte de masse devient constante et le pallier observé correspond à la décomposition des gels sous forme d'oxyde de nickel NiO [4] et d'oxyde d'argent Ag₂O.

Pour compléter l'exploitation des résultats expérimentaux obtenus, il aurait été souhaitable et même nécessaire de procéder à des thermoréductions programmées sous atmosphère d'hydrogène, d'une part et d'examiner ces matériaux en microscopie électronique à balayage (MEB). Ces deux techniques nous renseigneraient certainement et sans ambiguïté sur la dispersion de la phase active Ni⁰ et le taux de sites actifs c'est-à-dire des sites réellement responsables de l'acte catalytique. De plus, l'étude de la réactivité CH₄/H₂O nous renseignerait sur les performances de ces catalyseurs du point de vue rendement de la réaction sélectivités en CO et H₂, stabilité et résistance à la désactivation.

Références bibliographiques

- [1] L. Barthe, Thèse de Doctorat, « Synthèse et dépôt de nanoparticules métalliques dans un support poreux par imprégnation en voie sèche dans un lit fluidisé : Elaboration de catalyseurs supportés », Université de Toulouse (2007).
- [2] N. Salhi, Thèse de Doctorat d'Etat , « Etude de catalyseurs à structure déifiée à base de nickel et d'aluminium actifs dans les réactions $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ et CH_4/CO_2 », USTHB, Alger (2006).
- [3] L. Hu, K.A. Boateng, J.M. Hill. *J. Mol.Catal.* 259 (2006) **51**.
- [4] M. Belacel, Thèse de Magister, « Préparation de catalyseurs à base de nickel actifs dans la réaction de reformage du méthane : nouvelles méthodes de préparation », USTHB, Alger (2011).
- [5] J. Theo kloproggr, Ray L. frost, *Appl Catal. A: General* **184** (1999) **61-71**.
- [6] Yasukazu Kobayashi, Junpei Horiguchi, Seishiro Kobayashi, Yuichiro Yamazaki, Kohji Omata, Daisuke Nagao, Mikio Konno, Muneyoshi Yamada, *App. Catal. A: General* 395 (2011) **129-137**.
- [7] N.V.Parizotto, al, *App. Catal. A: Gen.* 330 (2007) **12**.
- [8] S.S. Maluf, E.M. Assaf, *Fuel* 88 (2009) **1547-1553**.
- [9] Toru Numaguchi, Kazuo Shoji, Satohiro Yoshida, *Appl Catalysis A: General* 133 (1995) **241-262**.
- [10] N.V. Parizotto , K.O. Rocha, S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal A: Gen* 330 (2007) **12-22**.
- [11] S.Desporte, Thèse de doctorat, « Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé, application à la synthèse de catalyseurs supportés », Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
- [12] M. A. A. Elmasry. A. Gaber and E. M. H. Khater, *Journal of Thermal Analysis*, 52 (1998) **489-495**.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparé différents catalyseurs à base de nickel et d'argent $\text{NiO}_{(10-x\%)}\text{-Ag}_2\text{O}_{(x\%)}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x= 1, 2, 3, 4$ et 5) par la méthode d'imprégnation humide, soit par voie aqueuse ou complexée en utilisant l'ammoniac comme ligand. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique: analyse thermique (TG-TD), spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus ont montré :

- ✿ Les nitrates de nickel et d'argent évoluent totalement vers la formation de deux complexes intermédiaires et stables $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$.
- ✿ La spectroscopie infra-rouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et identiques pour les séries NA et NAC.
- ✿ La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases pures de NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les séries NA et NAC.
- ✿ L'absence de la raie caractéristique de Ag_2O probablement liée à la forte dispersion de Ag (interactions fortes avec les particules métalliques de Ni) ou à sa faible teneur.

Cette méthode de préparation via la formation de complexes stables augmenterait la dispersion des particules de nickel ; objectif visé durant l'acte catalytique.

Conclusion



Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons préparé différents catalyseurs à base de nickel et d'argent $\text{NiO}_{(10-x\%)}\text{-Ag}_2\text{O}_{(x\%)}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x= 1, 2, 3, 4$ et 5) par la méthode d'imprégnation humide, soit par voie aqueuse ou complexée en utilisant l'ammoniac comme ligand. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique: analyse thermique (TG-TD), spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) et diffraction des rayons X (DRX). Les résultats obtenus ont montré :

- ✿ Les nitrates de nickel et d'argent évoluent totalement vers la formation de deux complexes intermédiaires et stables $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$.
- ✿ La spectroscopie infra-rouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes et identiques pour les séries NA et NAC.
- ✿ La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases pures de NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les séries NA et NAC.
- ✿ L'absence de la raie caractéristique de Ag_2O probablement liée à la forte dispersion de Ag (interactions fortes avec les particules métalliques de Ni) ou à sa faible teneur.

Cette méthode de préparation via la formation de complexes stables augmenterait la dispersion des particules de nickel ; objectif visé durant l'acte catalytique.