

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

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

En vue d'obtenir le diplôme de **Master**

En : *Chimie Moléculaire*

Option : *Chimie Organique*

Par : *M^{elle} ADDI Djazia*

Thème

***Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de nickel modifiés
par le magnésium : Effet des précurseurs nitrates ou complexes
ammoniacaux sur les matériaux obtenus.***

Soutenu le 07/10/2013 publiquement en octobre 2013 devant le jury composé de :

Mr M. KARS	Maître de Conférences	USDB	Président
Mme O.MOHAMMEDI	Professeur	USDB	Examinatrice
Mme N.SALHI	Professeur	USDB	Directrice de mémoire
Mr A.BOULAHOUACHE	Chargé de cours	USDB	Co-directeur de Mémoire

Laboratoire de chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire

MA-540-51-1

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université de Blida sous la direction de Mme N.SALHI, Professeur à l'USDB. Madame SALHI m'a inculqué le goût de la recherche. Son sérieux, sa droiture, ainsi que sa confiance qu'elle a placée en moi m'ont servi de guide tout au long de ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide et pour l'intérêt qu'elle a manifesté tout au long de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur A. BOULAHOUACHE, Chargé de cours à l'USDB, de m'avoir encadrée dans mes travaux de recherche. Je la remercie également pour sa grande disponibilité. Il n'a pas ménagé son temps 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 l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime ma vive reconnaissance 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.

Je remercie chaleureusement Madame O.Mohammedi, Professeur à l'USDB, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M.Kars, Maître de Conférences à l'USDB pour ses précieux conseils et son aide efficace et pour avoir accepté de présider ce jury.

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

Résumé

Ce travail nous a permis la maîtrise de la synthèse par imprégnation humide de systèmes catalytiques $\text{Ni}_{(10\%-x)}\text{O}/\text{Mg}_x\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1,2,3$) par voie aqueuse et complexée via des intermédiaires précurseurs à l'état de complexe ammoniacaux. Des complexes intermédiaires et stables $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ ont été mis en évidence par spectroscopie IR. Seules les phases NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été identifiées par DRX. Dans nos conditions opératoires l'oxyde de magnésium semble être bien dispersé sur le support et en interaction forte avec les particules de nickel.

Mots clés : Catalyseurs, oxyde de nickel ,oxyde de magnésium.

Abstract

This work has allowed us the mastery of synthesis wet impregnation of catalytic $\text{Ni}_{(10-x\%)}\text{O}/\text{Mg}_x\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2, 3$) by Aqueous systems and complexed via intermediate precursor to the state of ammonia complex. Intermediate and stable complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ and $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ have been identified by IR spectroscopy. Only NiO and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases were identified by XRD . In our operating conditions magnesium oxide seems to be well dispersed on the support and strong interaction with the nickel particles.

Key words: catalysts, nickel oxide, magnesium oxide.

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	3

CHAPITRE I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction.....	4
II Valorisation du gaz naturel.....	5
II.1 Conversion direct du méthane.....	5
II.2 Conversion indirect du méthane.....	5
II.2.1 Production de gaz de synthèse.....	6
II.2.1.1 Vaporeformage du méthane (VRM).....	7
II.2.1.2 Oxydation partielle du méthane (OPM).....	7
II.2.1.3 Reformage sec du méthane (RMC).....	7
III Catalyseurs de reformage du méthane.....	7
III.1 Catalyseurs supportés.....	7
III.2 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane.....	8
III.2.1 Effet du métal.....	8
III.2.2 Effet du support.....	9
III.2.3 Effet du promoteur	9
IV Désactivation des catalyseurs.....	10
IV.1 Désactivation par frittage.....	10
IV.2 Désactivation par dépôt de coke.....	10
V Méthodes de préparation des catalyseurs de reformage du méthane.....	11
V.1 Procédé d'imprégnation en voie liquide.....	12
V.1.1 L'imprégnation.....	12
V.1.2 Séchage.....	12
V.1.3 Calcination.....	12
<i>REFERENCE BIBLIOGRAPFIQUE</i>	14

CHAPITRE II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

I.Introduction.....	16
---------------------	----

II préparation des catalyseurs.....	16
II.1 Choix des précurseurs catalytiques et des solvants utilisés dans la préparation des systèmes catalytiques.....	16
II.2 Généralités sur les complexes d'ammoniac.....	16
II.3 l'alumine α	18
II.4 Description des étapes de préparation des systèmes catalytiques.....	18
II.4.1. Préparation de la série NMA (par voie aqueuse).....	18
II.4.2. Préparation de la série NMC (par voie complexée).....	18
III Caractérisations physico-chimiques des solides catalytiques.....	22
III.1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques.....	22
III.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	25
III.2.1 Spectres des solides catalytiques (NMA) préparés par voie aqueuse.....	25
III.2.2 Spectres IR des solides catalytiques complexés (NMC) calciné à 700C°.....	28
III.4 Diffraction des rayons X.....	28
<i>REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	36
CONCLUSION	37

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

L'énergie a toujours constitué un enjeu vital pour l'homme et les sociétés humaines. Les comportements humains sont fortement induits par sa disponibilité ou sa non disponibilité, son abondance ou sa pénurie. De ces comportements vont découler de nouveaux enjeux, en particulier pour l'environnement.

L'amélioration du mode de vie dans les pays industrialisés et le développement économique des pays émergents s'accompagnent d'une augmentation importante de la consommation d'énergie. Cette énergie est produite essentiellement à partir de la combustion du pétrole, du charbon et du gaz naturel. Ceci engendre l'accroissement de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, et par conséquent, le réchauffement du climat. L'effet de serre est un phénomène naturel, provoqué naturellement par des gaz à effet de serre (GES) tels que : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), la vapeur d'eau et le protoxyde d'azote (N_2O).

Ces deux derniers siècles ont vu une forte augmentation de la concentration des gaz à effet de serre. Cette augmentation a été enregistrée dans l'atmosphère. Les concentrations de CO_2 et de CH_4 (les deux principaux gaz) ont augmenté respectivement de 31 % et de 150% depuis 1750 [1]. Devant cette situation inquiétante, de nombreuses actions sont menées à plusieurs niveaux pour protéger notre planète.

Le recours à des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,) est l'une des solutions importantes proposées pour réduire ces émissions de gaz. Le gaz naturel présente un des meilleurs compromis énergétiques au regard du développement durable, par rapport aux autres sources d'énergie non renouvelables.

Le gaz naturel, constitué principalement du méthane, répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques : économie d'énergie, sécurité

La valorisation de cette matière première passe forcément par la recherche et le développement de procédés efficaces de production, de transport, de transformation et de stockage. Aujourd'hui, les procédés industriels intéressants et économiques pour la valorisation du méthane est la production des gaz de synthèse (H_2+CO) selon les procédés suivants :

- Oxydation partielle du méthane.
- Reformage du méthane par le dioxyde de carbone (dry reforming).
- Oxydation du méthane par la vapeur d'eau (steam reforming).

Le gaz de synthèse trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse du méthanol , d'ammoniac , de fibre textile , de l'acide acétique et du carburant liquide (synthèse Fischer-Tropsch) ...etc . Il est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles , de centrales électrique et des nouveaux véhicules non polluants .

La réaction de reformage du méthane à la vapeur (Steam reforming) présente une voie importante pour la production du gaz de synthèse et la conversion du CO. Toutefois cette réaction nécessite l'utilisation de catalyseurs . Les solides catalytiques à base de nickel s'avèrent les plus actifs après ceux à base 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 [2-4].

Le but poursuivi dans le cadre de ce travail est la préparation de catalyseurs à base de nickel supportés par l'alumine , pour la production du gaz de synthèse via le reformage à la vapeur du méthane. Le procédé d'imprégnation par voie humide a été retenu comme méthode de préparation de nos matériaux catalytiques.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique, qui portera sur les généralités sur le gaz naturel, le gaz de synthèse et les catalyseurs de reformage du méthane et notamment à base de Ni.
- Le deuxième chapitre traite du volet expérimental où nous présenterons les méthodes de préparation des catalyseurs, leurs caractérisations physico-chimiques, résultats et discussions.

Références bibliographiques

[1] S. Marniesse et E.Filipiak, Lutte contre l'effet de serre Enjeu & Débats Agence Françaises de Développement (2003).

[2] K.Kouachi, S.Menad , A.Guerrero-Ruiz,I.Rodriguez-Ramos et O.Cherifi
J.Soc.Alg.Chim, **19** (2009) 2.

[3] S.Menad,P.Ferreira-Aparicio,O.Cherifi,A.Guerrero-Ruiz and I.Rodriguez-Ramos.
Catalysis Letters **89**(2003)1-2.

[4] Maryam Safariamin Lucette H.Tidahy,Edmond Abi-Aad,Sté phane Siffert,Antoine Abouka,C.R.Chimie **12** (2009)1-6.

I Introduction

Le gaz naturel est un combustible fossile, issu de la décomposition d'organismes vivants microscopique (algues, plancton). Au cour des millénaires, ces matières organiques se sont déposées au fond de 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 [1]. Il n'est classé comme source d'énergie qu'au troisième rang mondial après le pétrole et le charbon, malgré ses réserves très abondantes. Cependant son utilisation connait une forte progression depuis les années 70. La répartition géographique des réserves du gaz naturel est représentée sur la figure 1 [2].

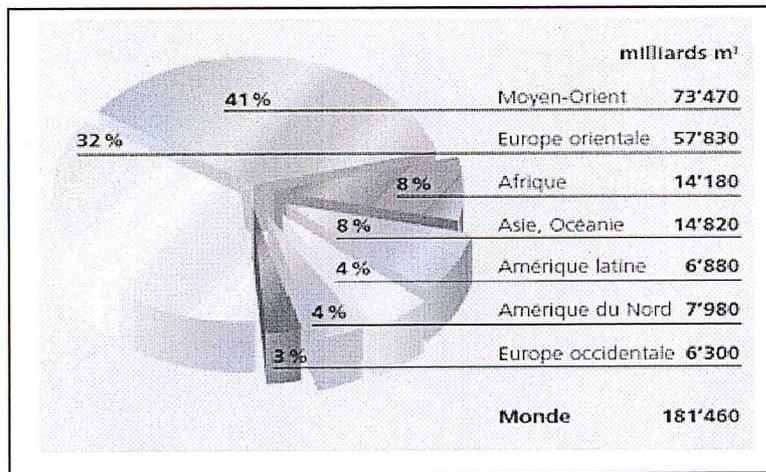


Figure1: Répartition géographique des réserves du gaz naturel [2].

Le gaz naturel occupe aujourd'hui une place importante de la consommation énergétique mondiale et est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme l'était le pétrole le siècle précédent et le charbon il y a deux siècles. Le bilan énergétique en énergie finale établi par la France en 2007 est représenté par la figure 2 .

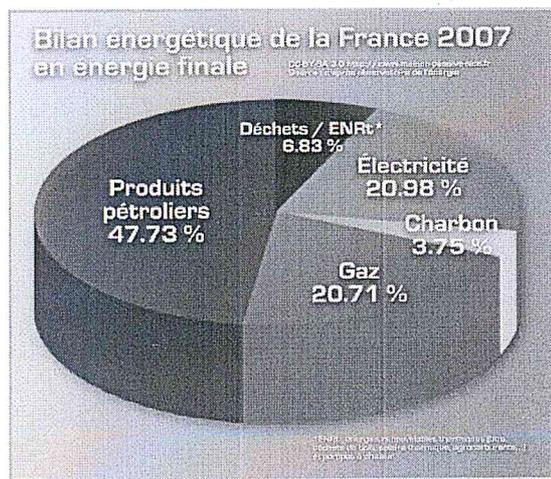


Figure2 : bilan énergétique en énergie finale établi par la France en 2007.

Notons que le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane, de l'éthane, du propane, du butane et du pentane, des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone CO_2 ou des métaux lourds (Hg, Pb, As). Son principal composant est le méthane (au moins 80%) [3].

Actuellement, la valorisation du méthane s'effectue de deux manières, soit par conversion directe soit par conversion indirecte.

II Valorisation du gaz naturel

II.1 Conversion directe du méthane

Plusieurs techniques de transformation du méthane sont possibles mais restent cependant peu développées et conduisent à des productions de faibles tonnages [4].

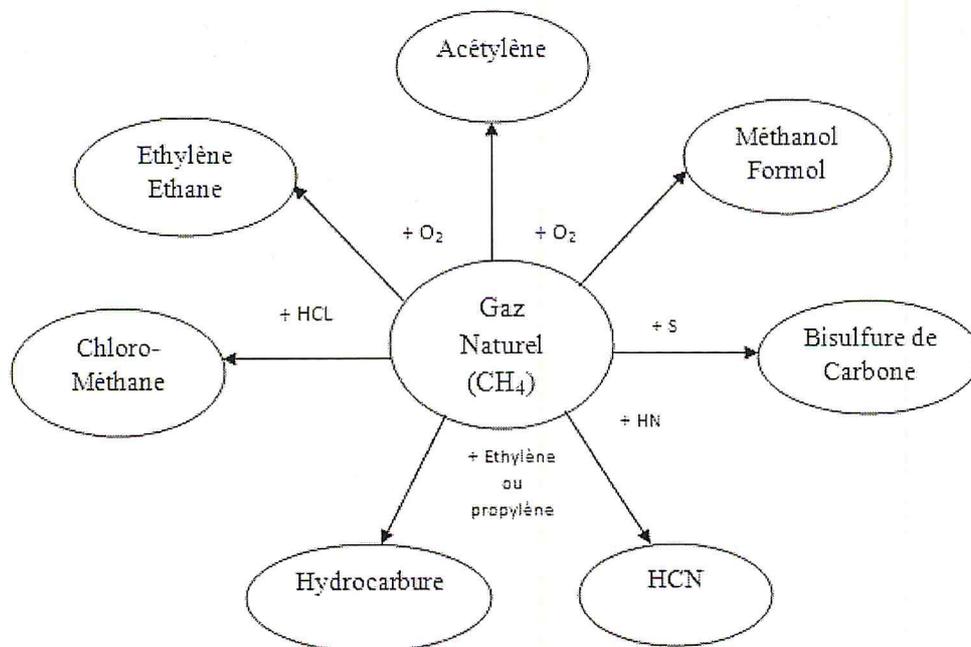


Figure 3 : Différentes voies de conversion directe de méthane [4].

II.2 Conversion indirecte du méthane

Actuellement, la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane passe par la formation du gaz de synthèse constitué d'un mélange ($H_2 + CO$). Ce dernier, grâce aux progrès spectaculaires de la catalyse, constitue une base pour la fabrication d'une gamme étendue de produits chimiques. L'hydrogène, principal constituant du gaz de synthèse est considéré comme un des vecteurs d'énergie du futur particulièrement intéressant, son utilisation dans des applications mobiles, en particulier pour le transport terrestre est une des clés pour son développement. De plus, 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....). Il alimentera les piles à combustibles pour des véhicules propres du futur. C'est à la fois un réactif chimique et un vecteur énergétique de l'avenir.

L'ensemble des produits dérivés du gaz de synthèse et présentant un intérêt industriel certain est représenté sur la figure 4.

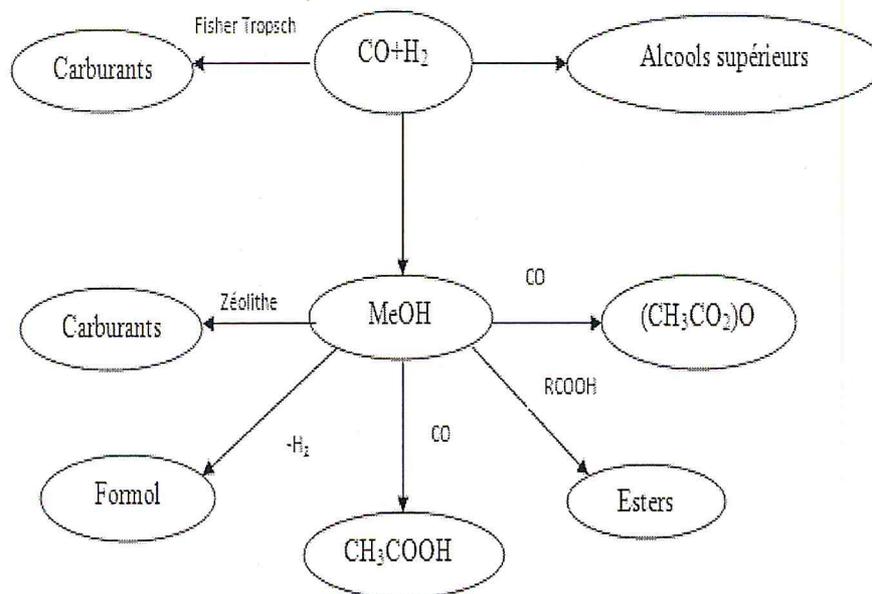


Figure 4 : Principales voies de conversion indirecte du gaz naturel [5].

II.2.1 Production de gaz de synthèse

Le gaz de synthèse peut être produit à partir des différentes voies qui sont résumées dans le tableau 1 [6].

Tableau 1 : Les principales réactions pour la production de gaz de synthèse [6].

Procédé	ΔG°_{298} (kJ.mol ⁻¹)
Reformage à la vapeur (Steam reforming)	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	145
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-27, 59
Reformage au CO₂ (Dry reforming)	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	173
Oxydation partielle (Partial Oxidation)	
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-84

II.2.1.1 Vaporeformage du méthane (VRM)

La production du gaz de synthèse via le procédé du vaporeformage du méthane constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel [7,8]. La réaction du gaz naturel avec l'eau, favorisée au plan thermodynamique permet d'obtenir le gaz de synthèse selon les deux réactions :



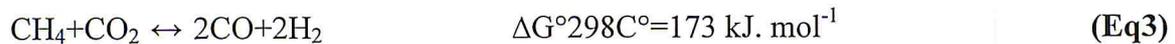
Cette réaction est accompagnée de la réaction de conversion du monoxyde de carbone appelée Water Gas Shift :



Ces réactions conduisent à un mélange de gaz riche en hydrogène, dans le quel le rapport H_2/CO est supérieur ou égal à 3.

II.2.1.2 Reformage du méthane au dioxyde de carbone (RMC)

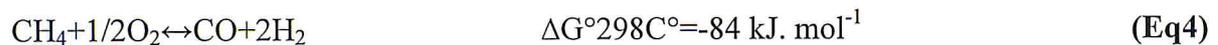
Le reformage sec du méthane est un procédé qui utilise deux gaz à effet de serre par excellence (CH_4 et CO_2) [9,10].



Cette réaction est endothermique. L'intérêt majeur de cette réaction réside dans la valeur du rapport H_2/CO proche de l'unité. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac, la production d'oléfines selon la synthèse de Fischer-Tropsch [11].

II.2.1.3 Oxydation partielle du méthane (OPM)

On peut aussi oxyder directement le méthane en présence d'air ou d'oxygène pur pour synthétiser de l'hydrogène, la réaction est :



Cette réaction est exothermique et ne nécessite pas de catalyseurs, elle se fait généralement à des températures hautes ($900\text{C}^{\circ} < T < 1100\text{C}^{\circ}$) et pression ($20 < P < 60$ bars) [3].

III Catalyseurs de reformage du méthane

III.1 Catalyseurs supportés

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 porosité interne des supports utilisés [12].

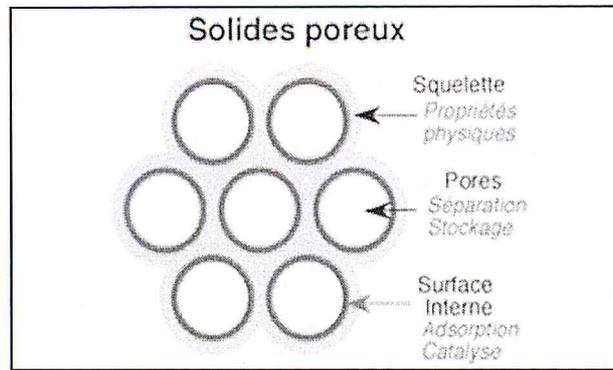


Figure 5: Représentation d'un solide poreux

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. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité au catalyseurs [12].

Les trois principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur supporté sont les suivantes :

Activité: Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée [13].

Sélectivité : L'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens recherché, en éliminant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites [14].

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 [15].

III.2 Catalyseurs supportés en vaporeformage du méthane

III.2.1 Effet du métal

De nombreux solides catalytiques ont été utilisés dans le procédé de vaporeformage du méthane pour leurs activités et leurs sélectivités en gaz de synthèse. Ce sont généralement des catalyseurs à base de métaux nobles: Pt, Ru, Pd, Rh, Ir [16-18]. Bien que ces derniers solides présentent une bonne performance catalytique, une bonne stabilité et une bonne résistance au dépôt de coke [19], ils restent néanmoins très coûteux. Pour des raisons économiques, des

recherches se sont focalisées sur d'autres types de métaux tels que les métaux de transition supportés: Ni, Co et Fe. Leur faible coût face aux métaux nobles les rend plus attrayants. Toutefois, les systèmes catalytiques à base de nickel restent de loin les plus utilisés grâce à leur stabilité dans le temps dans un domaine de température supérieur à 750°C [20,21]. Néanmoins, le seul inconvénient majeur rencontré avec ces catalyseurs est la vitesse de formation de carbone très élevée notamment [22].

III.2.2 Effet du support

Le choix du support est aussi important que celui du métal. Il est bien admis dans la littérature que les supports peuvent avoir un effet significatif sur le comportement catalytique des catalyseurs [23]. Les supports appropriés doivent être résistants aux températures élevées et maintenir une bonne dispersion du métal sur leur surface [23]. Généralement, les supports les plus utilisés dans la réaction de vaporeformage du méthane sont : α -Al₂O₃ [24], γ -Al₂O₃ [25], CeO₂-ZrO₂ [26], La₂O₃ [27], SiO₂ [28]etc .

Une étude sur des catalyseurs à base de nickel supportés par différents oxydes (γ -Al₂O₃ , MgO, La₂O₃, ZrO₂, α -Al₂O₃) a donné l'ordre croissant suivant de l'activité catalytique [29] :



III.2.3 Effet du promoteur

Le promoteur peut augmenter l'activité, la sélectivité et la durée de vie du catalyseur [1]. Guerrero-Ruiz et all [30] ont étudié l'effet de l'ajout de MgO au catalyseurs Co/SiO₂. Ils ont constaté que MgO permet de ralentir le phénomène de désactivation des catalyseurs à base de cobalt. Cette désactivation diminue au fur à mesure que la teneur en MgO augmente. Z.L.Zhang et X.E.Verykios [31] ont montré que l'ajout de 10% de CaO au catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃ augmente sensiblement la vitesse de la réaction CH₄/H₂O et améliore la stabilité de ce dernier dans un domaine de température allant de 500C° à 800C°.

De même, K.Ikkour et all [32] ont constaté que l'ajout du magnésium au catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ présente un effet bénéfique sur la phase active. En effet, Mg favorise l'augmentation de la sélectivité en CO ainsi que la résistance au dépôt de carbone .

D'une manière générale, l'addition de métaux de type alcalino-terreux aux catalyseurs à base de nickel améliore nettement leurs performance catalytique et augmente leur résistance au dépôt de coke [33].

N.SALHI [34], lors de son étude sur des catalyseurs à 10%NiO/ α -Al₂O₃ promu par l'oxyde de cérium CeO₂, a montré une variation sensible de l'activité catalytique dans la réaction de reformage du méthane à la vapeur d'eau. Cette dernière serait due aux interactions induites entre Ni-Ce qui empêcheraient l'agglomération des particules de nickel métalliques . Ce résultat a pour conséquence de diminuer le dépôt de coke.

IV Désactivation des catalyseurs

L'un des problèmes les plus importants dans la vie d'un catalyseur hétérogène est sa perte d'activité et /ou de sélectivité avec le temps. Ce phénomène est plus connu sous le nom de désactivation [35].

IV.1 Désactivation par frittage

Comme l'utilisation des catalyseurs a lieu en général à des températures élevées excédant 500°C dans la réaction de vaporeformage du méthane, des phénomènes thermiques [35] liés à la migration, la diffusion, la dissociation et l'émission d'atomes métalliques conduisant à leur coalescence ont lieu. Ce phénomène est appelé frittage. Ainsi la coalescence des particules métalliques a pour effet de diminuer la dispersion et conduit à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs. Ce phénomène est d'autant plus important que la température est haute [35].

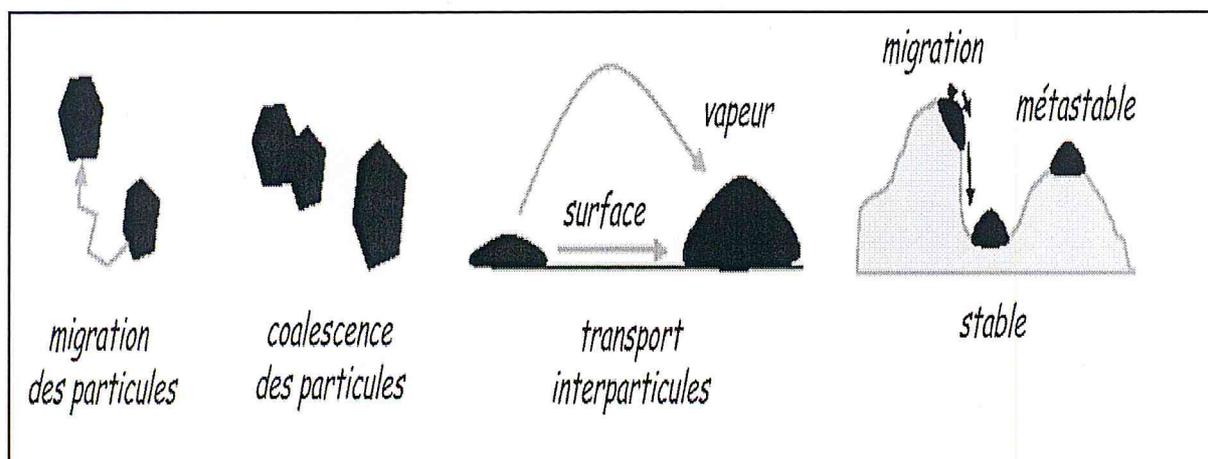


Figure 6 : Model d'un processus de frittage [35].

IV.2 Désactivation par dépôt de coke

Toute réaction catalytique mettant en jeu un hydrocarbure en présence d'un catalyseur solide s'accompagne d'une désactivation qui s'explique par la formation de résidus hydrocarbonés à la surface du catalyseur et appelée *coke*. Ce dernier devient alors non désirable dans les conditions opératoires. En se déposant ainsi à la surface du catalyseur, le coke contribue, d'une part à modifier la quantité des sites actifs et à masquer une proportion croissante de ceux-ci aux réactifs. Il en résulte ainsi une chute rapide de l'activité du catalyseur et l'augmentation de la pression dans le réacteur en bloquant le passage du fluide. Les deux principales réactions responsables de l'accumulation du carbone à la surface du catalyseur dans les réactions de reformage du méthane sont:

1-Le craquage du méthane (décomposition) [36,37].



2-La dismutation du monoxyde de carbone (réaction de Boudouard) [38,39].



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

Pour limiter la formation de coke, il est possible d'agir au départ soit sur la composition du mélange réactionnel en augmentant légèrement les rapports $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, CO_2/CH_4 , et O_2/CH_4 (par rapport à la stœchiométrie de la réaction) soit sur la dispersion. En effet, une dispersion des particules métalliques élevée inhiberait considérablement la formation de coke

Dans le cas du vaporeformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égale à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [40] selon la réaction suivante :



V Méthodes de préparation des catalyseurs de reformage du méthane

Les propriétés spécifiques d'un catalyseur et surtout sa stabilité sont fortement liées à sa méthode de préparation. Il existe différentes techniques classiques de préparation de catalyseurs supportés qui sont classées en deux grandes familles [41] :

la préparation simultanée du support et de la substance active (bulk catalysts and supports) : les éléments actifs sont synthétisés dans la masse de précurseur du support.

la préparation par imprégnation du support à partir d'une solution contenant le précurseur métallique (immersion).

Les techniques conventionnelles les plus répandues sont d'une part, les procédés de co-précipitation et sol-gel appartenant à la première famille et d'autre part, les procédés d'immersion, correspondant à la deuxième.

Dans le cas du vaporeformage du méthane, deux méthodes sont utilisées : la co-précipitation [42] et l'imprégnation [43].

Notre choix s'est porté sur la méthode de préparation par imprégnation qui est la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle.

V.1 Procédé d'imprégnation en voie liquide

Le procédé d'imprégnation en voie liquide ou « humide » est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés. Cette technique est composée de trois phases unitaires qui sont :

- l'imprégnation
- le séchage
- la calcination

Chacune de ces étapes est détaillée ci après.

V.1.1 L'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par les solutions des sel précurseurs de la phase active. Lors de cette

opération, le précurseur migre dans le solide jusqu'à la saturation de l'ensemble des pores. Cette opération est suivie d'un séchage et d'une calcination.

V.1.2 séchage

Cette opération, réalisée à des températures allant de 50 à 200 °C, élimine l'eau ou le solvant contenus dans les pores du solide, sans provoquer de modifications de structure [44].

V.1.3 Calcination

Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température ($>400^{\circ}\text{C}$). Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal sur le support, et la résistance mécanique.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques. La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. 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 de l'activité [44].

Objectif du travail

Il est évident que le nickel reste le métal le plus adéquat dans 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 notamment au dépôt de carbone.

L'objectif de notre travail est de développer des catalyseurs à base de nickel déposé sur alumine alpha promu par le magnésium ; performants, stables et résistants au phénomène de cokage. Notre choix s'est porté sur une nouvelle méthode de préparation basée sur l'imprégnation humide via des intermédiaires précurseurs à l'état de complexe ammoniacaux. Le but visé serait d'obtenir des matériaux pour lesquels le nickel serait mieux dispersé que dans le cas de la voie classique aqueuse.

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.

Références bibliographiques

- [1] Z.Henache , Mémoire de Magister ,production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés ,U.M.M, Tizi- Ouzou ,(2011).
- [2] Gaz naturel : L'énergie de demain, <http://www.gaz-naturel.ch>.
- [3] F. Matthieu, Thèse de Doctorat , Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle, L'I.N.P.L,(2006).
- [4] K.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", (2nd Ed.),Wiley Ed.,New York, 1(1963)171.
- [5] E.E.Wolf ;Ed.(1992), Catalysis Series, Van Nostrand Rein Hold, New York.
- [6] A.P.E.York,T.Xiao et M.L.H.Green,Topics in Catalysis, **22** (2003) .
- [7] J. Requies, V.L. Barrio, J.F. Cambra, M.B. G.Mez, P.L. Arias, V. La Parola , M.A. , J.L.G. Fierro, Fuel **87** (2008) 3223.
- [8] Jean-Marie Klein, M.Hénault, C. Roux, Y.Bultel, S. Georges, J.Powder.Sources **193** (2009) 331.
- [9]U.L.Portugal,Jr. ,C.M .P.Marques,E.C.C.Araujo ,E.V.Morales,M.V.Giotto , J.M .C.Bueno , Appl .Catal. A :Gen, 193 (2000).
- [10]S.Yamauchi,A.Satsuma,Komai,T.Asakawa,T.hattori,Y.Murakami,Stud.Surf.Sci.Catal, 84(1994).
- [11] M.C.J.Bradford, M.A.Vannice, Catal.Rev.Sci.Eng, **41** (1999) 1.
- [12] S.Desportes, Thèse de Doctorat. Imprégnation en voie sèche en lit fluidise, Toulouse France,(2005) .
- [13] Z.Henache ,Mémoire de Magister, réformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO₂,(2011).
- [14] Y. Matsumura .Appl. Catal. Mol. **258** (2004) 107-114.
- [15] S.CHETTIBI Thèse de Doctorat ,Nanoagrégats Radiolytiques à base de Nickel supporté sur oxyde, U.M .Constantine ,(2006).
- [16] J.R. Rostrup-Nielsen , J.H. Bak-Hansen, J. Catal., **144**(1993)38.
- [17] P.D.F.Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam, A.T.Ashcroft, Catal.Today. **13**(1992) 417.
- [18] J. Wei, E. Iglesia, J. Catal. **224** (2004) 370.
- [19] N. Salhi, A. Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar; "Proceeding 3^{ème} Colloque Franco Maghrébin de Catalyse, Rabat (1996) 416.
- [20] A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, **352** (1991) 225.

- [21] N.Salhi,A.Boulahouache, Z.Rassoul,O.Cherifi, MM.Bettahar; J. Soc. Alg. Chem; **4** (1994) 39.
- [22] N.V. Parizotto , K.O. Rocha , S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marc, J.M.C. Bueno, Appl. Catal A: Gen. **330** (2007)12.
- [23] M.C.J.Bradford , M.A.Vannice, Catal.Rev.Sci. Eng .**41** (1999)1.
- [24] K. Hou, R.Hughes, The kinetics of methane steam reforming , University of Salford, Manchester M5 4WT, UK,(2000) .
- [25] Yongju Bang, Jeong Gil Seo, Min Hye Youn, In Kyu Song , Hydrogenproduction by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) 151-744 (2011).
- [26] M. Assaf, F. Lucrédio, J. de Abreu, Ni catalyst on mixed support, Université Federal de São Carlos, Brazil,(2012).
- [27] X.E.Verykios, Int . Hydrogen Energy **28** (2003)1045.
- [28] J . Nakamura , K. Aikawa , K .Sato, T.Uchijima , Catal . Lett . **25**(1994) 265.
- [29] K.Ikkour , Thèse de magister , UMMTO (2004).
- [30] A.Guerrero-Ruiz, Sepulveda-Escribano, I.Rodriguez -Ramos, Catal.Today **21**(1994) 545-550.
- [31] Z.L.Zhang, X.E.Verykios, Catal.Today **21**(1994)58-595.
- [32] K.Ikkour, D.Sellam ,S.Menad,H.Bourahla ,S.Tezkratt, Preceeding of the 6th International Workshop on Catalytic Combustion .Ischia.Italy (2005) .
- [33] J.R.Rostrup-Nielsen, Stud.Surf .Sci.Catal.**36**(1988)73.
- [34] N.Salhi, Thèse de Magister, USTHB,(1993).
- [35] P.Forzatti, L. Lietti, Catal. Today **52**(1999)165-181.
- [36]A.M.O'Connor,Y. Schurmane, Catal **115** (2006) 191.
- [37]J.A.C.Dias,J.M.Assaf,Fuel, **88**(2009)59
- [38]N.Keghouche,S.Chettibi,F.Latreche,M.M.Bettahar,J.Belloni,J.LMarignier,Rad. Phys.Chem.,**74** (2005)185.
- [39] S.S.Maluf,E.M.Assaf,Fuel **88**(2009)1547.
- [40] N.Salhi, Thèse de Doctorat d'Etat, USTHB,Alger (2006).
- [41] J.R.Rostrup-Nielsen, Catal.Technish Forlag, Copenhagen (1975).
- [42] O.Clause, M.Gazzano, F.Tifiro, A.Vaccari, L.Zatorski, Appl.Catal **73**(1991)217.
- [43] G.Van.Veen, E.C.Krissineb, E.B.M.Dorsbrg, J.R.Ross, L.L.Van Reijen, React.Kinet; **9**(1979)143.
- [44] L.Barthe , These de Doctorat , Université de Toulouse , France 2007.

CHAPITRE II
PREPARATION
ET
CARACTERISAON
DES
CATALYSEURS

I Introduction

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 différentes morphologies de catalyseurs, des compositions des phases variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

Afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein du support la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs.

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable sur l'activité et la stabilité catalytique [1].

Nous sommes particulièrement intéressés à la préparation de systèmes catalytiques à base de Ni-Mg/ α -Al₂O₃ actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane via le procédé d'imprégnation humide soit par voie aqueuse soit par voie complexée.

II préparation des catalyseurs

II.1 Choix des précurseurs catalytiques et des solvants utilisés dans la préparation des systèmes catalytiques

Pour la préparation de nos matériaux catalytiques, nous avons utilisés les sels précurseurs et solutions suivants :

Précurseurs métalliques

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

Nitrate de magnésium hexahydraté $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureté 98%)

Solutions utilisées

Solution aqueuse : Les sels de nitrate et de magnésium sont dissous séparément dans une solution aqueuse.

Solution complexée : A la solution aqueuse initiale, on rajoute de l'ammoniac (à 30%).

II.2 Généralités sur les complexes d'ammoniac

L'ajout de l'ammoniac a pour but de complexer les ions Ni^{2+} et Mg^{2+} sous forme respectivement de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, par sa géométrie octaédrique et volumineuse (Figure 1) et $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$ par sa géométrie linéaire (Figure 2), auraient tendance à occuper un volume plus grand et les ions Ni^{2+} et Mg^{2+} pourraient donc alors être mieux dispersés sur le support lors du processus d'évaporation à sec [2].

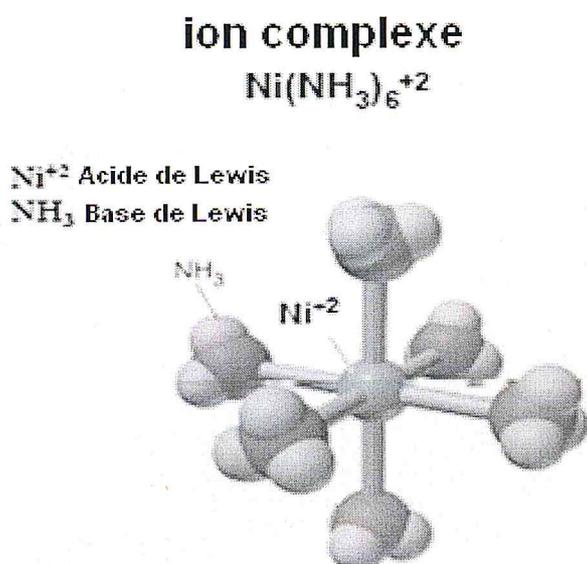


Figure 1: Géométrie octaédrique du complexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

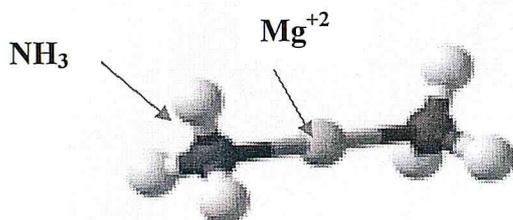


Figure 2 : Géométrie linéaire du complexe $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$.

II.3 l'alumine α

C'est un matériau très stable et très résistant. Il est classé juste après le diamant en terme de dureté et de stabilité à haute température de travail (température de fusion légèrement supérieure à 2000°C) [3]. La figure 3 représente la structure de α -Al₂O₃ selon Lewis.

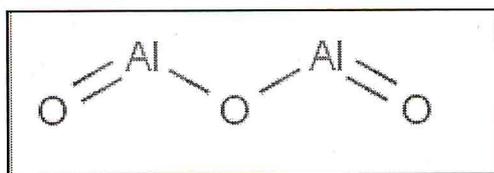


Figure 3: Représentation de α -Al₂O₃ selon Lewis.

II.4 Description des étapes de préparation des systèmes catalytiques

Deux séries de catalyseurs à base de nickel Ni_(10%-x)O/Mg_{x%}O/ α -Al₂O₃ (x= 1,2, 3) 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 NMA et NMC.

II.4.1. Préparation de la série NMA (par voie aqueuse)

Nous avons préparé une solution aqueuse des sels métalliques de Ni(NO₃)₂.6H₂O et Mg(NO₃)₂.6H₂O. Après agitation, la solution ainsi obtenue est rajoutée goutte à goutte à une suspension aqueuse du support alpha alumine (préalablement mouillée avec de l'eau bidistillée et laissée sous agitation pendant 30min). Afin d'homogénéiser la suspension, une agitation magnétique d'une heure a été retenue. Le support ainsi imprégné est ensuite séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation magnétique puis sur bain de sable. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve thermostatée à 50C° pendant une nuit, est calcinée à 700°C pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage Rp=5°C/mn.

II.4.2. Préparation de la série NMC (par voie complexée)

Nous avons préparé une solution aqueuse des sels métalliques de Ni(NO₃)₂.6H₂O et Mg(NO₃)₂.6H₂O. Après agitation, nous avons rajouté un excès d'une solution d'ammoniac au mélange précédent. La solution ainsi obtenue est rajoutée goutte à goutte à une suspension aqueuse du support alpha alumine. Le support imprégné est mis sous agitation magnétique

pendant une heure et séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation puis sur bain de sable. Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à 50°C pendant une nuit puis calciné à 700°C pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ\text{C}/\text{mn}$.

Les figures 3 et 4 résument succinctement les différentes étapes de préparation des catalyseurs des séries NMA et NMC.

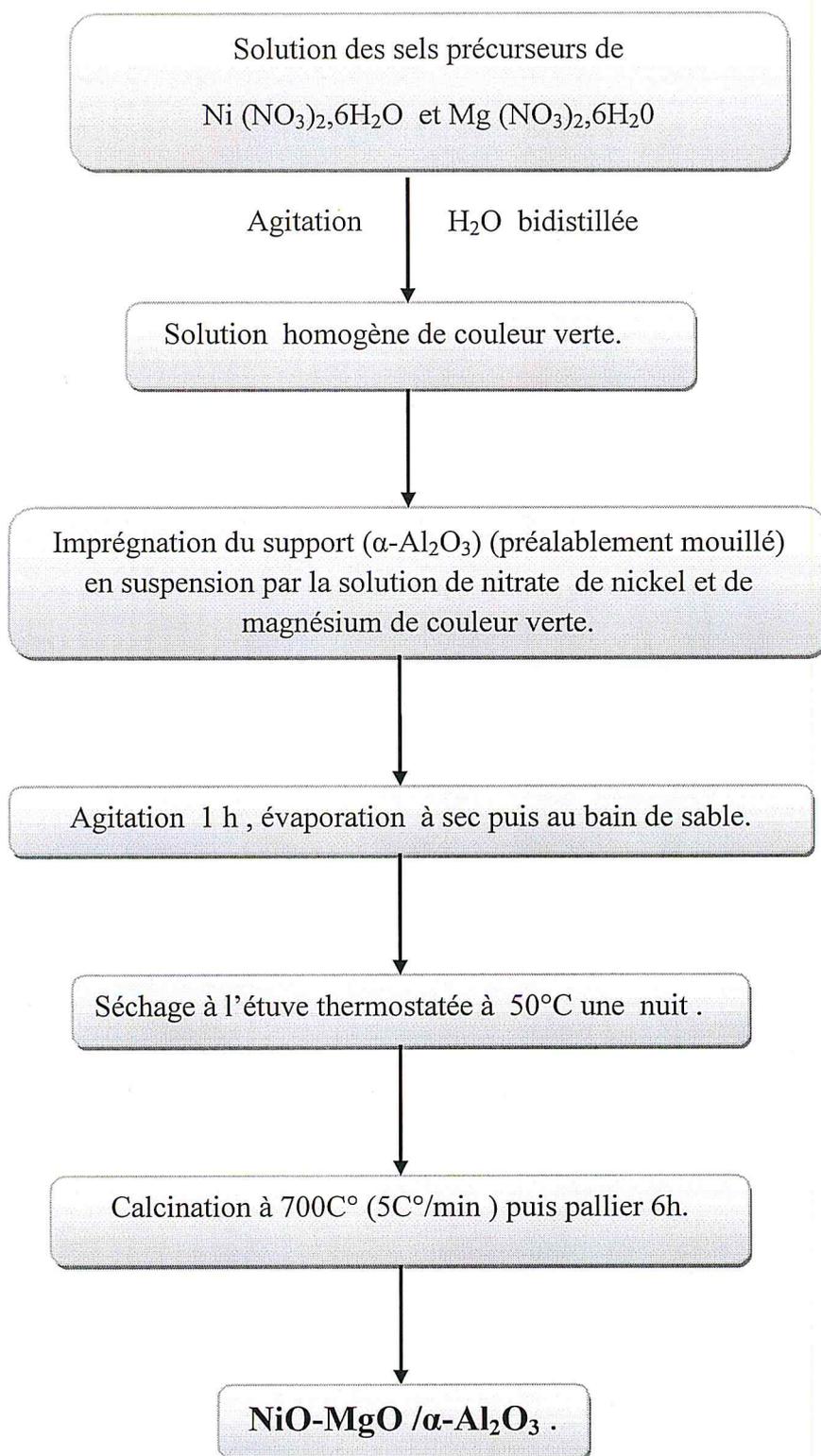


Figure 4 : Méthode de préparation des catalyseurs de la série NMA.

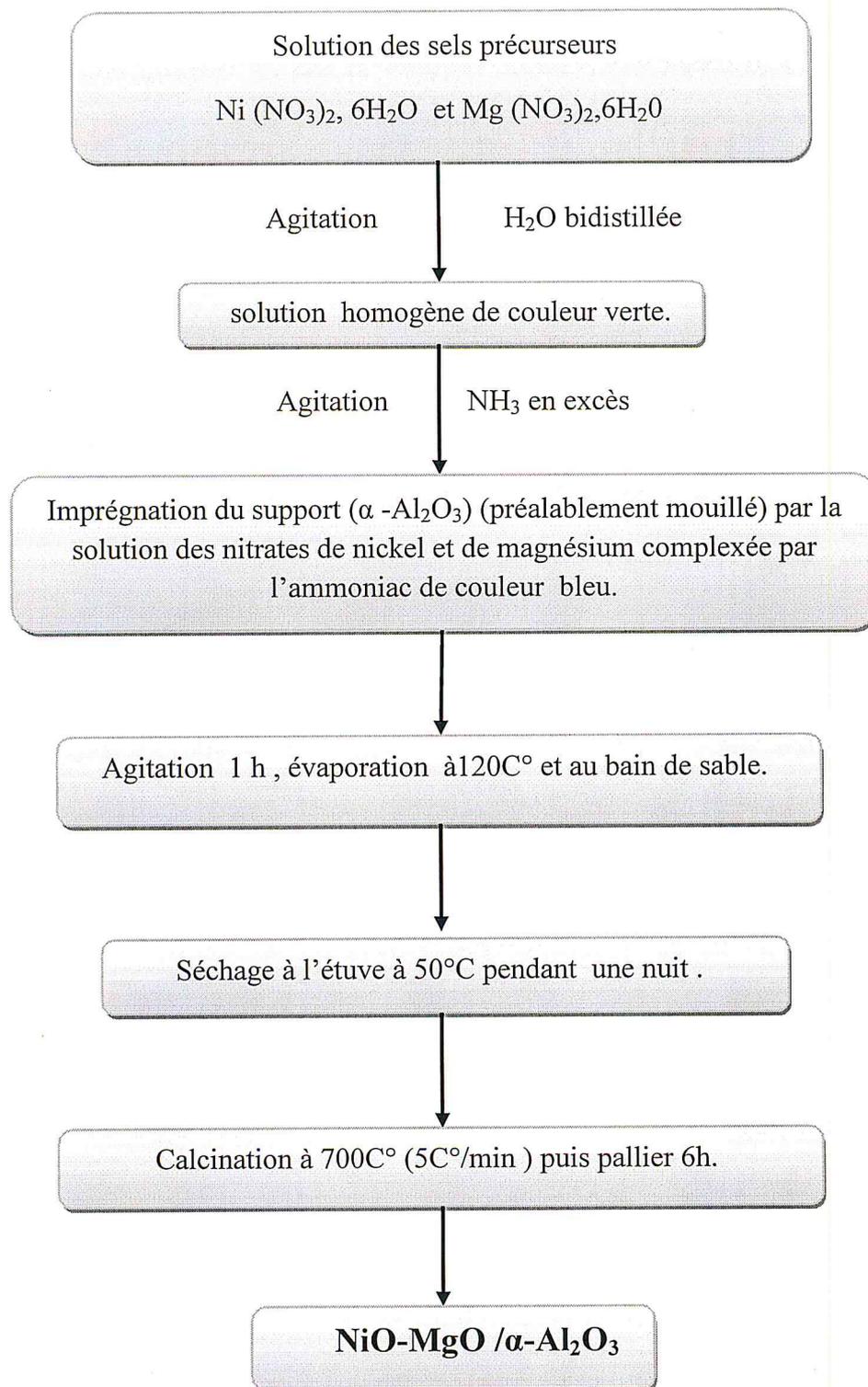


Figure 5 : Méthode de préparation des catalyseurs de la série NMC.

III Caractérisations physico-chimiques des solides catalytiques

Nous exposerons dans cette partie principaux résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons obtenus par différents méthodes telles que : la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) .

III.1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire des phases oxydes des catalyseur NiO-MgO/ α - Al₂O₃ est représentée dans le tableau 1.

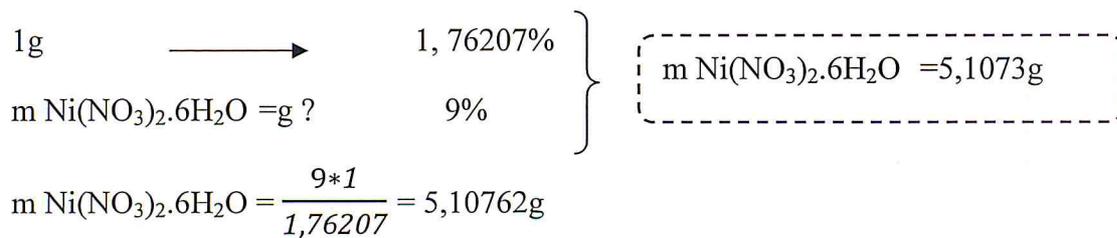
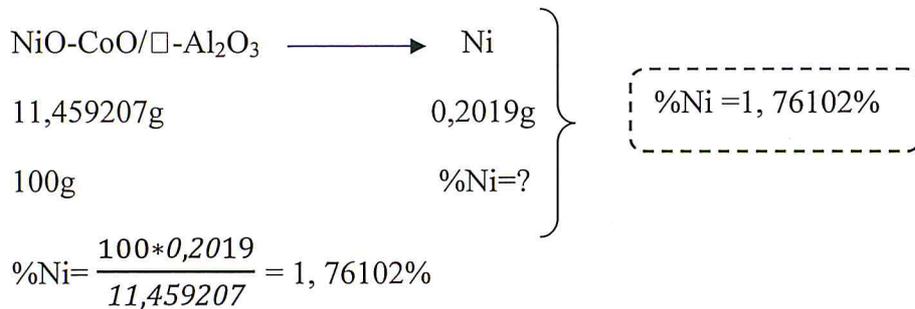
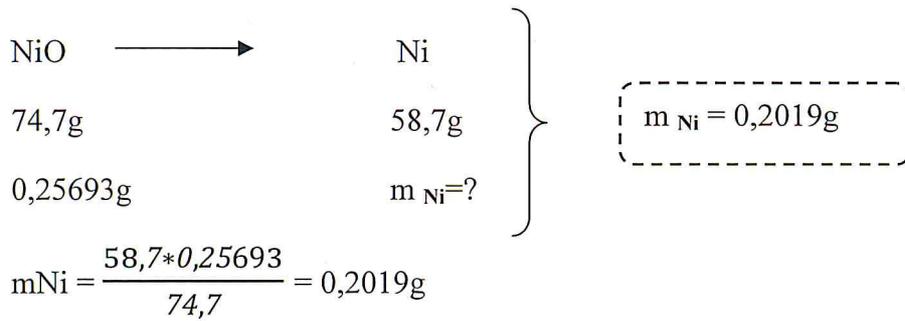
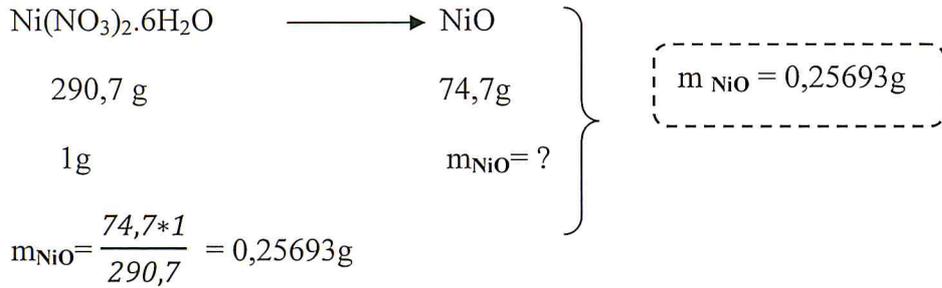
Tableau 1 : Composition élémentaire en Ni et Mg des catalyseurs de la série NMA et NMN

Catalyseur	<u>Ni% (massique)</u>	<u>Mg% (massique)</u>
	<u>Théorique</u>	<u>Théorique</u>
<u>Série NMA</u>		
NMA1	9	1
NMA2	8	2
NMA3	7	3
 <u>Série NMC</u>		
NMC1	9	1
NMC2	8	2
NMC3	7	3

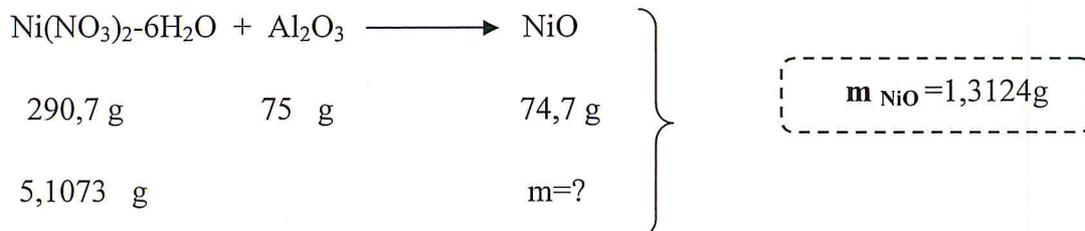
A titre d'illustrations, nous exposons les calculs des catalyseurs NMA1 (9%Ni et 1%Mg) et NMC1 (9%Ni et 1%Mg).

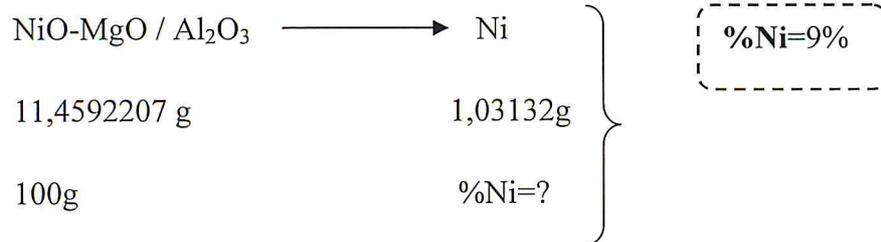
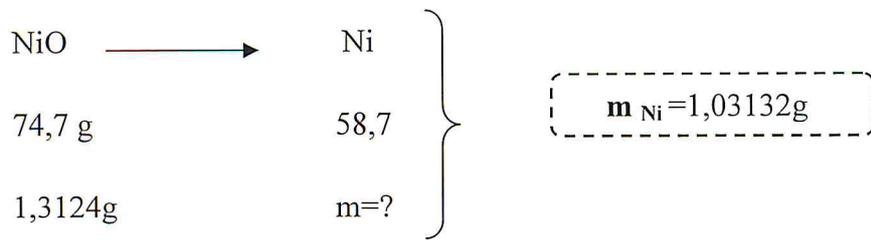
➤ Catalyseur NMA1

Exemple de calcul de la masse du précurseur en Ni

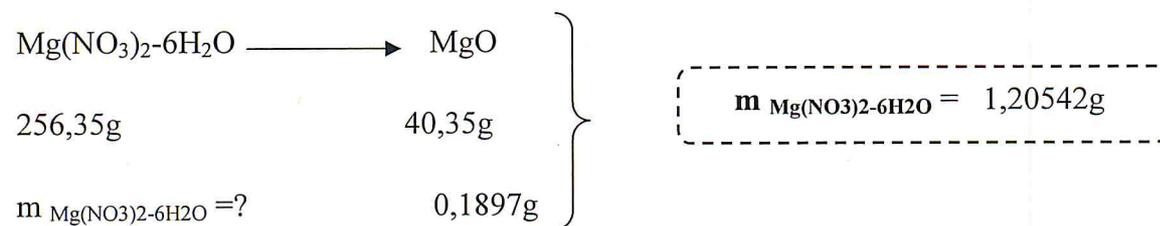
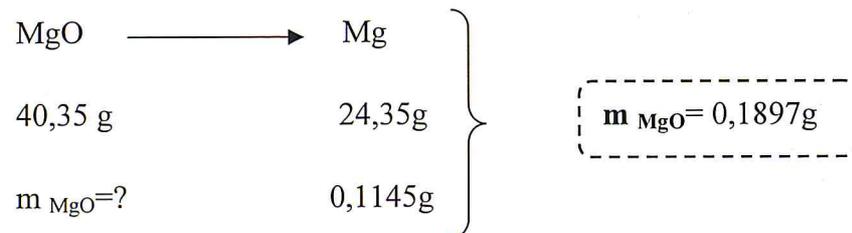
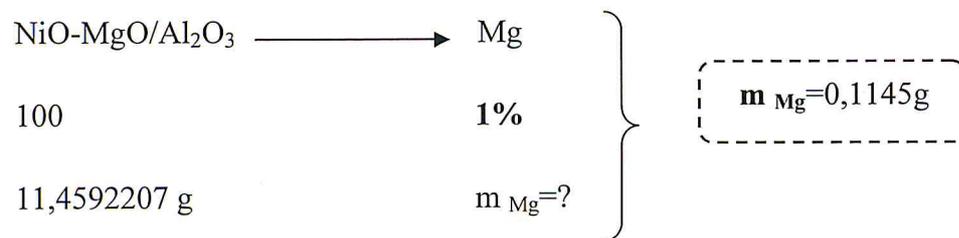


1/ Pourcentage de Ni (%Ni)





2/ Masse de Mg(NO₃)₂·6H₂O



➤ **Catalyseur NMC1**

Nous avons utilisé les mêmes étapes de calcul que précédemment.

3/ volume de NH₃

3.1 pour la formation de [Ni(NH₃)₆]⁺²



1mol 6mol

m= ? V= ?

pour m= 5,1073g :

- $m = n \cdot M = 0,105 \cdot 17,03 = 1,788\text{g}$

$$m_{25\text{g}} = 1,788\text{g}$$

$$25\text{g de NH}_3 \longrightarrow 100\text{g}$$

$$1,788\text{ g} \longrightarrow m_{100} = ?$$

$$m_{100} = 7,152\text{g}$$

- $V = m/d = 7,152/0,91 = 7,859\text{ ml}$

$$V_{\text{NH}_3} = 7,859\text{ ml}$$

3.2/ Pour la formation de [Mg(NH₃)₂]⁺²



1mol 2mol

m= ? V= ?

pour m= 1,2054g :

- $m = n \cdot M = 0,00938 \cdot 17,03 = 0,1597\text{ g}$

$$m_{25\text{g}} = 0,1597\text{ g}$$

$$25\text{g de NH}_3 \longrightarrow 100\text{g}$$

$$0,1597\text{ g} \longrightarrow m_{100} = ?$$

$$m_{100} = 0,6388\text{g}$$

- $V = m/d = 0,6388/0,91 = 0,7019\text{ ml}$

$$V = 0,7019\text{ ml}$$

III.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Pour identifier les solides catalytiques, nous avons analysé par spectroscopie infra-rouge les matériaux synthétisés. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre à Transformée de Fourier de type JASCO-FTIR 4100. Les échantillons ont été pastillés avec du KBr anhydre à raison de 0.010g d'échantillon pour 0.25g de KBr.

III.2.1 Spectres des solides catalytiques (NMA) préparés par voie aqueuse

Les différents spectres des solides préparés par voie aqueuse et calcinés à 700°C sont représentés dans les figures suivantes :

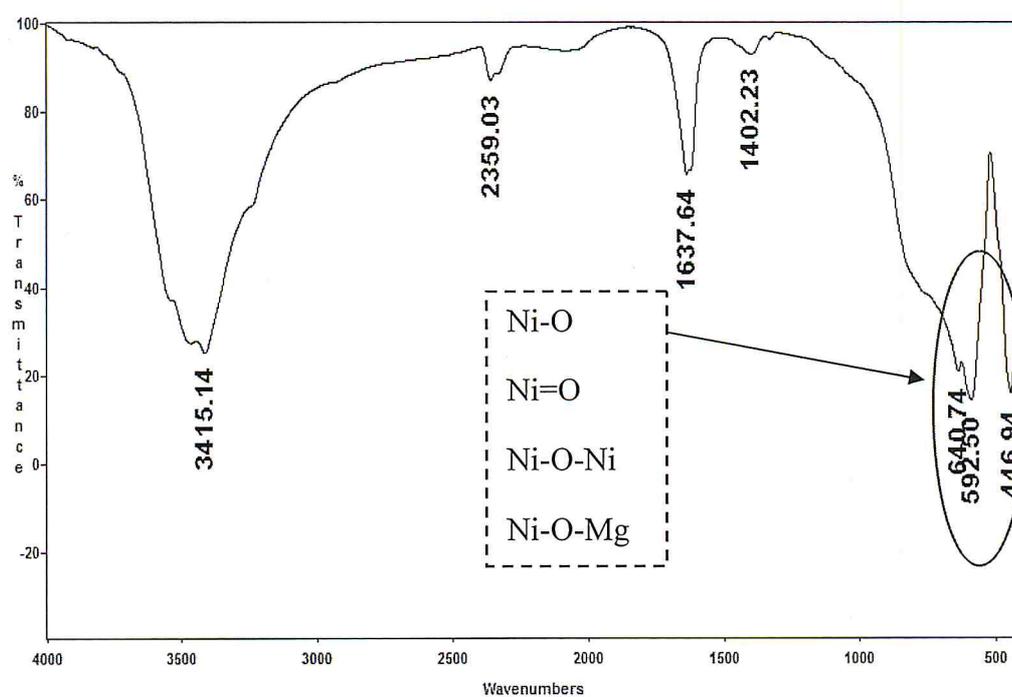


Figure 6: Spectre FTIR du solide NMA1 calciné à 700°C.

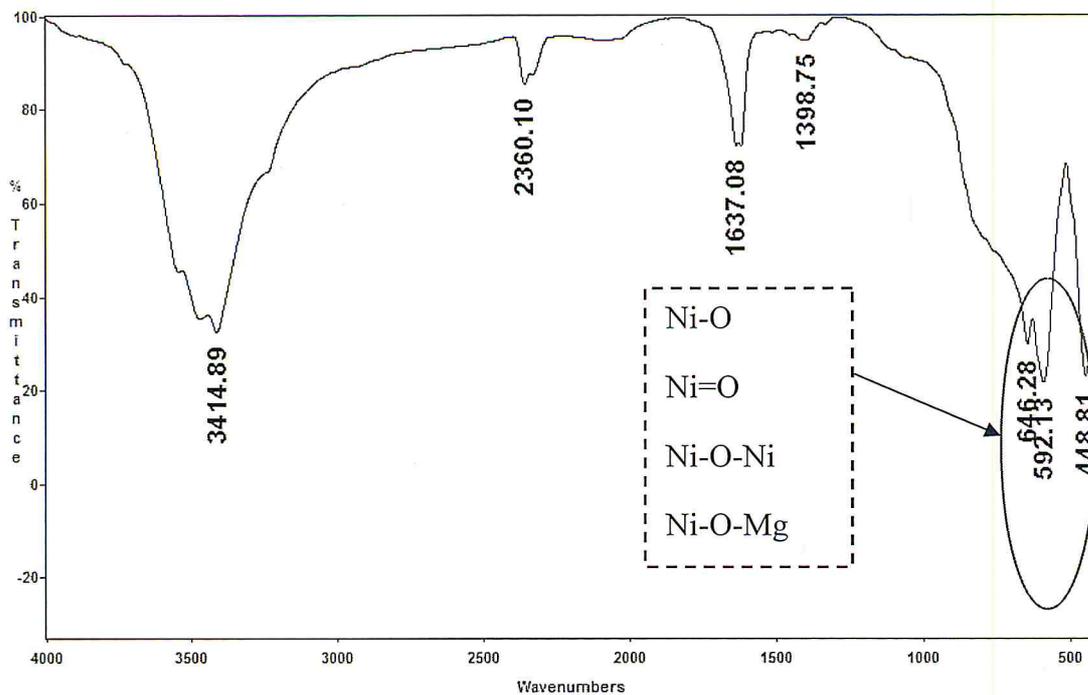


Figure 7 : Spectre FTIR du solide NMA2 calciné à 700C°.

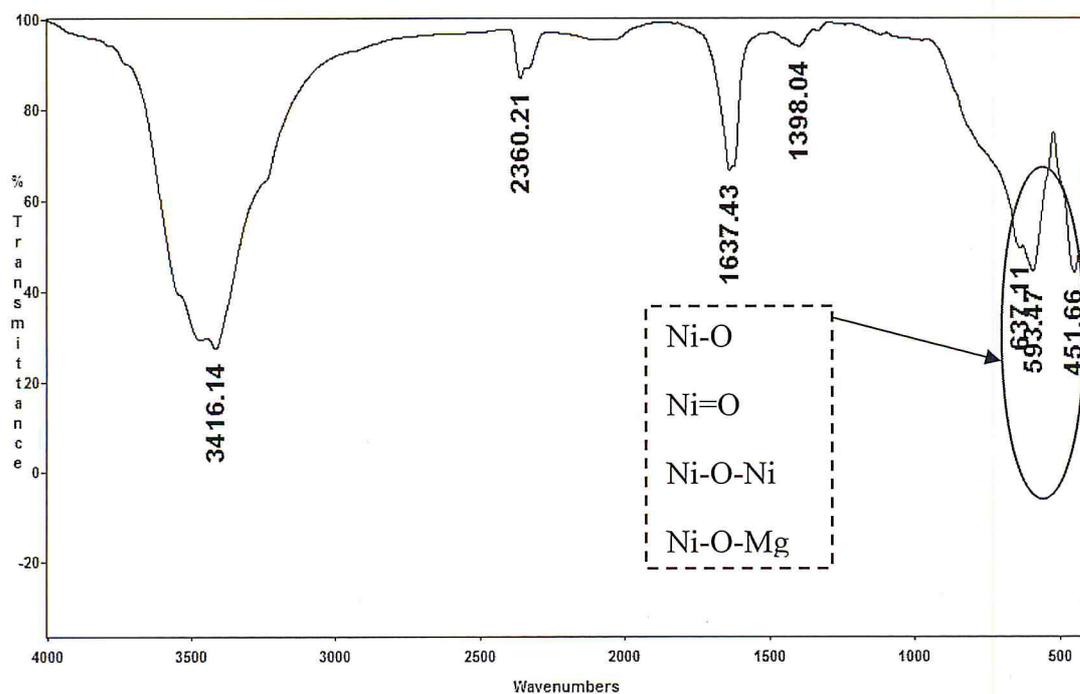


Figure 8 : Spectre FTIR du solide NMA3 calciné à 700C°.

La figure 9 regroupe les différents spectres obtenus pour NMA1, NMA2 et NMA3.

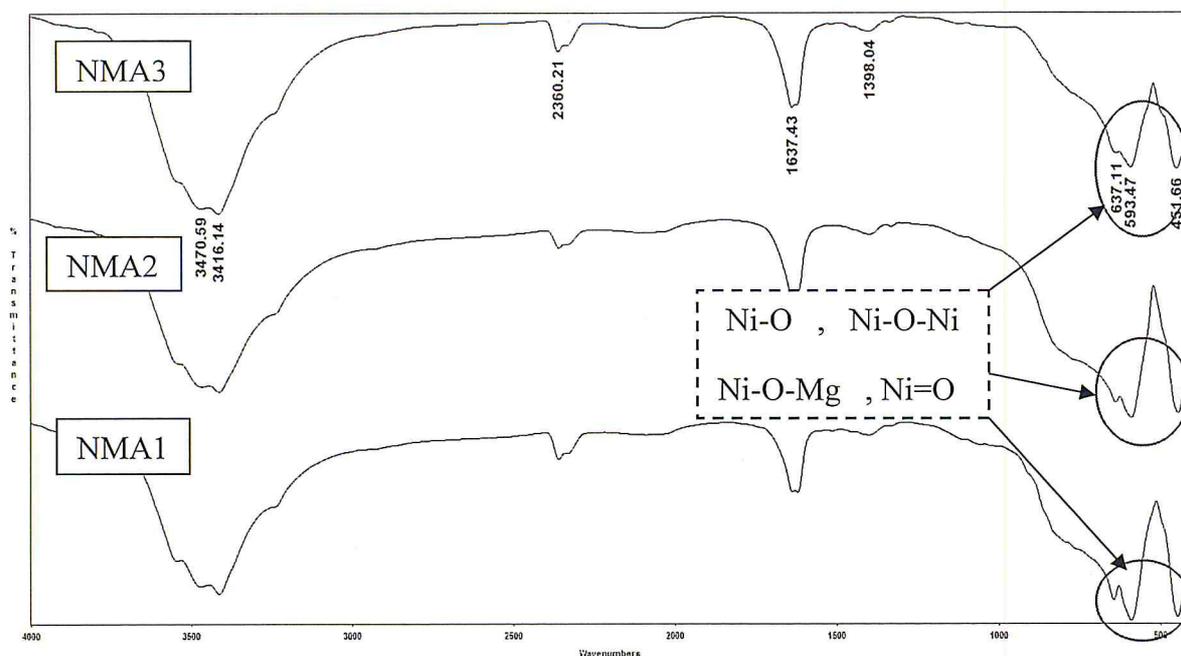


Figure 9 : Spectre FTIR des catalyseurs NMA calcinés à 700°C.

Les spectres IR obtenus pour les différents solides catalytiques sont similaires. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine (3400-3660) cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) [4,5].

Les petites bandes apparaissant à 1632 cm^{-1} et 1634 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogencarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.

A 1398 cm^{-1} , apparaît un petit épaulement négligeable qui pourrait être attribué aux ions nitrates (NO_3^-) non décomposés au cours de la calcination. Rappelons que cette bande est généralement située dans le domaine (1410-1340 cm^{-1}).

A 2360 cm^{-1} , apparaît une bande d'élongation de CO_2 provenant de l'air .

Les bandes apparaissant dans le domaine 400-800 cm^{-1} correspondent d'une manière générale aux vibrations d'élongations des liaisons M-O-M et Al-O-M (Ni-O, Ni=O, Ni-O-Ni, Ni-O-Mg [6]).

III.2.2 Spectres IR des solides catalytiques complexés (NMC) calciné à 700C°

Les spectres IR des catalyseurs NMC préparés par voie complexée sont illustrés par la figure 10.

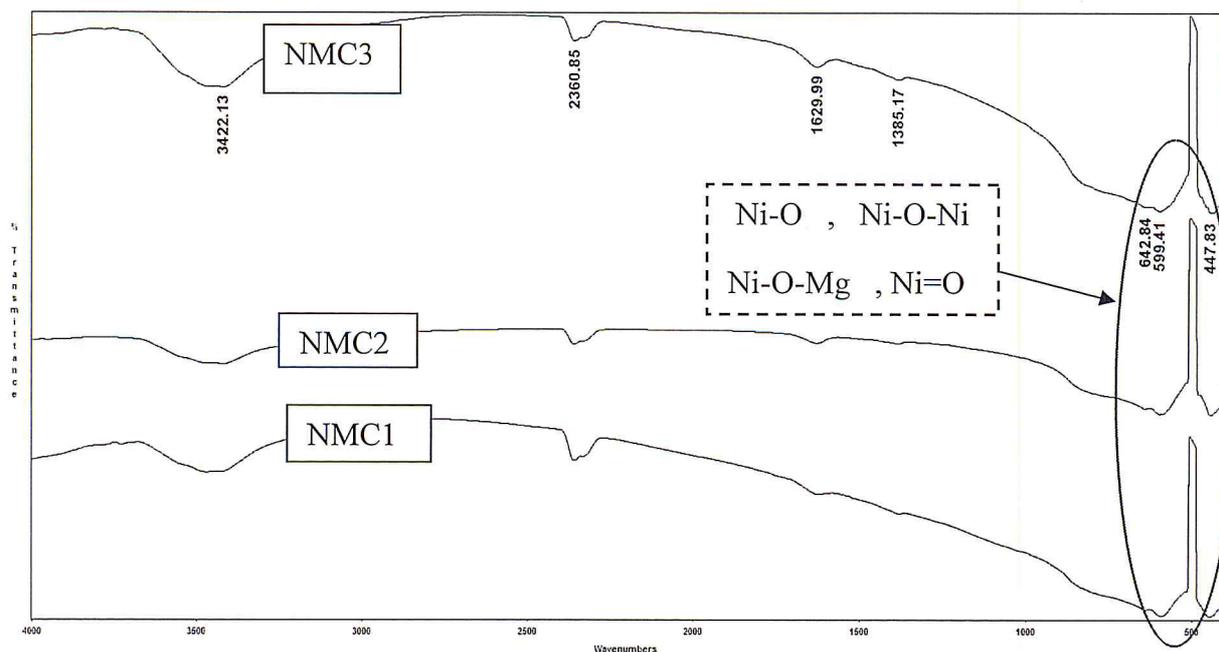


Figure 10: FTIR des catalyseurs NMC calcinés à 700C°.

Comme attendu, des spectres IR similaires à ceux obtenus avec les catalyseurs NMA préparés par voie aqueuse ont été obtenus (voir interprétation précédente).

III.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructrice des solides sous forme de poudre basé sur la loi de Bragg [7], elle constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallines dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites .

Les analyses par DRX ont été réalisées avec un appareil de type D2 PHASER BRUKER.

Nous avons jugé utile de présenter le spectre DRX de l'alumine α seul qui servira de référence pour les catalyseurs NiO/MgO/ α -Al₂O₃ (Figure 11).

Rappelons que les phases NiO, α -Al₂O₃ ont été identifiées à partir des fiches (PDF4/ICCD) regroupées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Phases et de fiches PDF4/ICCD

<u>identifiées</u>	<u>Fiche (PDF4/ICCD)</u>
α -Al ₂ O ₃	10-173
NiO	47-1049

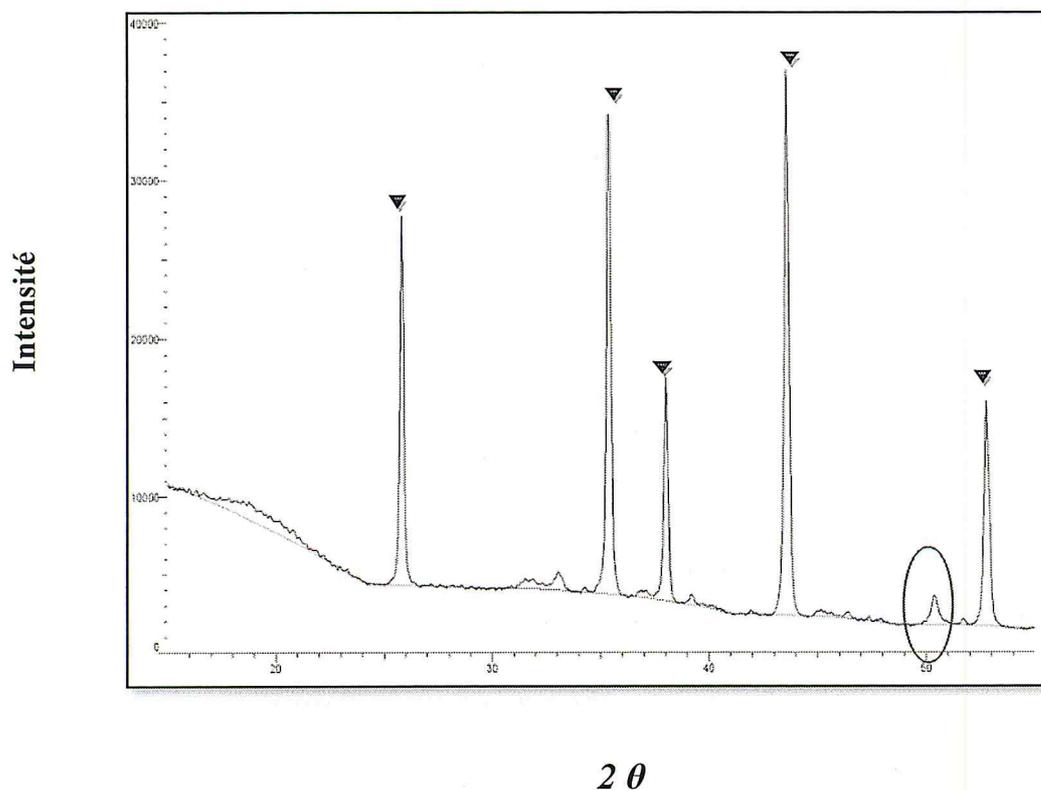


Figure 11 : Spectre DRX de α -Al₂O₃ (▼ α - Al₂O₃)

Le pic entouré correspond probablement à une impureté liée à nos conditions opératoires.

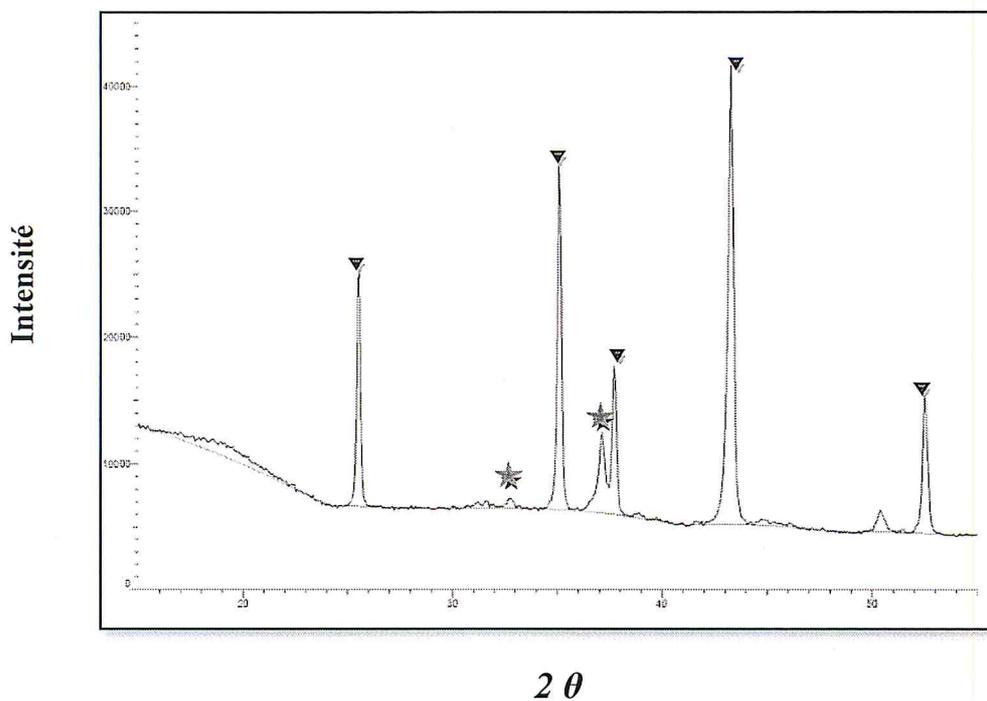


Figure 12: Spectre DRX de l'échantillon NMA1 calciné à 700C°.

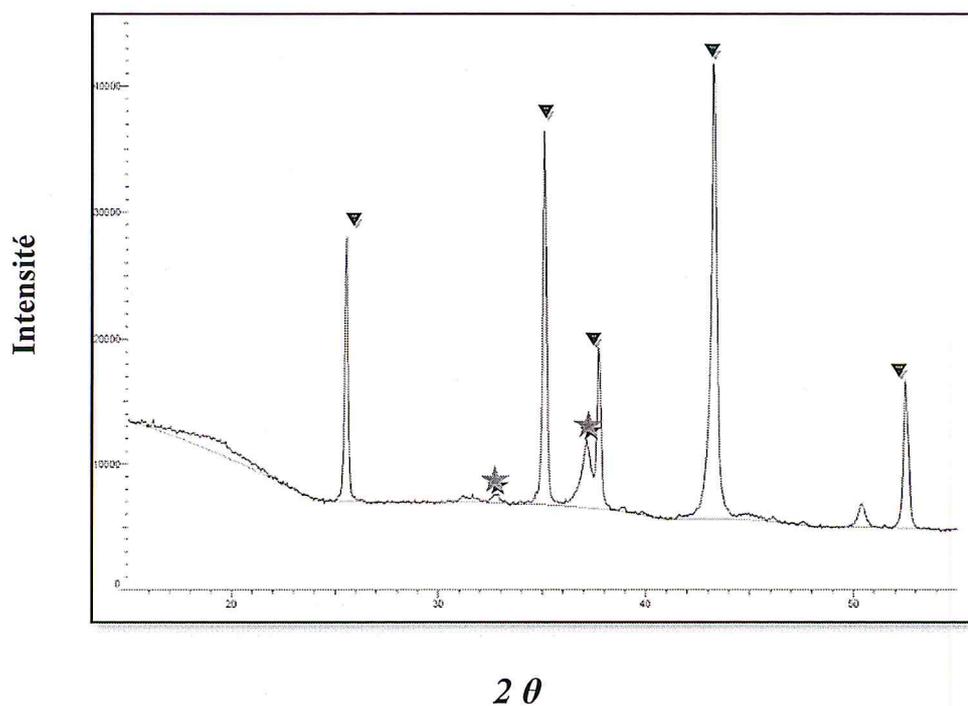


Figure 13: Spectre DRX de l'échantillon NMC1 calciné à 700C°

★ NiO ▼ α - Al_2O_3

Intensité

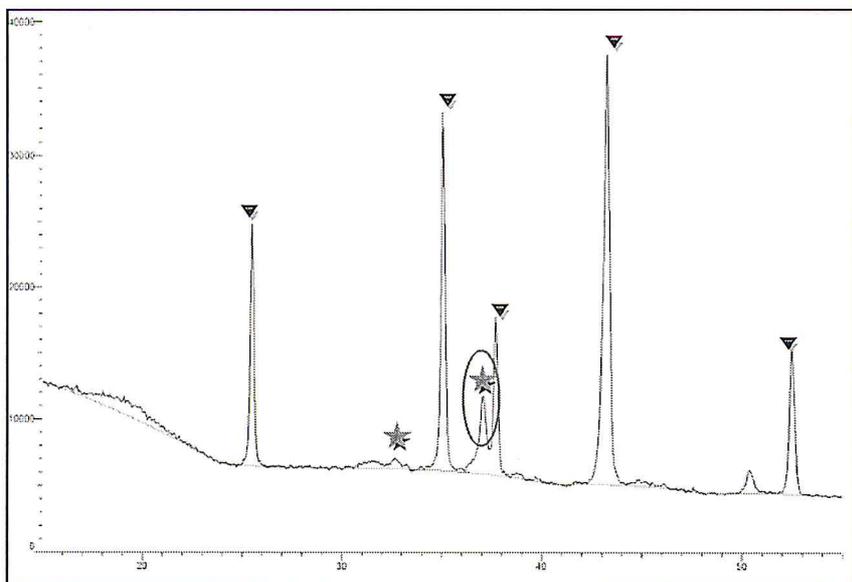
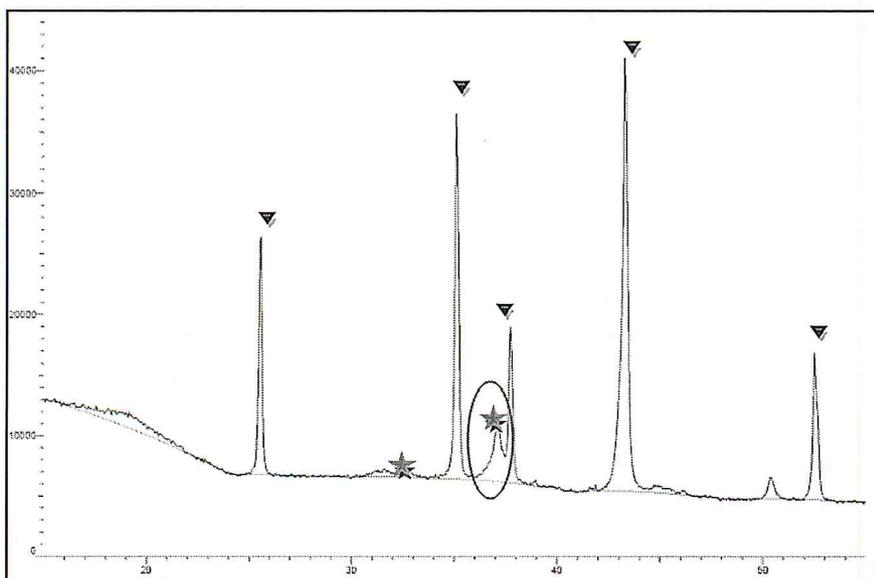


Figure 14: Spectre DRX de l'échantillon NMA2 calciné à 700C°

Intensité



2θ

Figure 15: Spectre DRX de l'échantillon NMC2 calciné à 700C°

★ NiO

▼ α - Al₂O₃

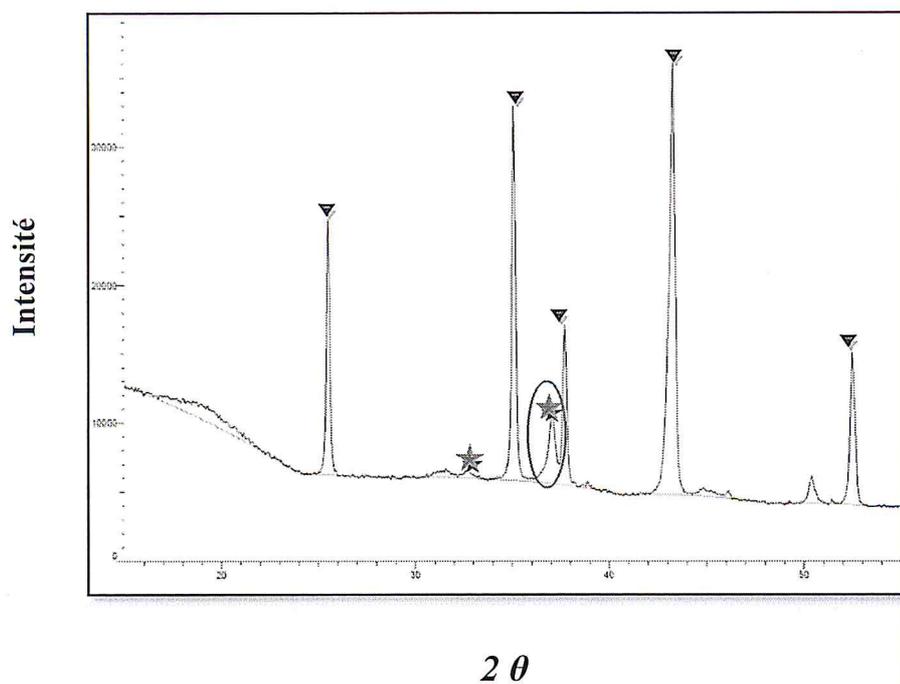


Figure 16: Spectre DRX de l'échantillon NMA3 calciné à 700C°

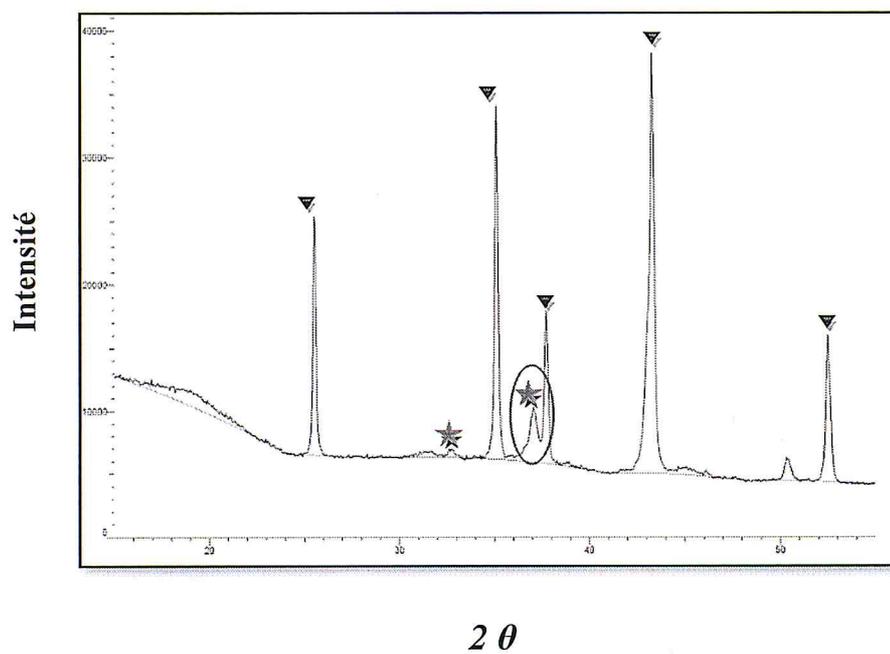


Figure17 : Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon NMN3

★ NiO

▼ α - Al_2O_3

Comme attendu, les spectres DRX des catalyseurs des séries NMA et NMC montrent l'existence uniquement des phases NiO ($2\theta = 32,36,8$) et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ des pic intense :

($2\theta = 25.84, 35.37, 38.04, 43.49, 52.80$). Il est noter que l'oxyde de magnésium MgO 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-Mg induites.

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 (TPR), 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.

Référence bibliographique

- [1] D.Dissanyake, M.P.Rosynek, K.C.CKharas,J.H.Lunsford,J.Catal.132,117 (1991).
- [2] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987). Chem, **74** (2005) 185.
- [3] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987).
- [4] A.C. Roger, C. Petit, A. Kiennemann. J. Catal. **167** (1997) 447.
- [5] G.Sinquin. Thèse U.L.P Stasbourg, France (1998).
- [6] O.KHaffache , Mémoire de master , Reformage sec du méthane en présence de catalyseur métalliques promus par différents oxydes,USTHB (2011) .
- [7] J.P.Eberhart,Analyse structurale et chimique des Matériaux, Ed Dunod (1989).

CONCLUSION

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation et caractérisation de systèmes catalytiques $\text{Ni}_{(10\%-x)}\text{O}/\text{Mg}_x\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=1,2, 3$) via la méthode d'imprégnation humide par voie aqueuse et complexée en utilisant l'ammoniac (NH_3) comme ligand.

La caractérisation physico-chimique des solides $\text{Ni}_{(10\%-x)}\text{O}/\text{Mg}_x\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par différentes techniques, a montré que:

- Les nitrates de nickel et de magnésium évoluent totalement vers la formation de deux complexes intermédiaires et stables $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ et $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_2]^{+2}$.
- Des phases pures de NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été mises en évidence quelque soit la méthode de préparation.
- L'oxyde MgO 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 augmenterait la dispersion des particules de nickel. Cette méthode de préparation conjuguée avec un ajout d'un promoteur tel que Mg connu pour ses caractéristiques basiques pourrait avoir un impact positif sur la diminution voir la suppression du dépôt de coke.