

MA-540-56-1

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Saad Dahleb de Blida

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

En : Chimie Moléculaire

Option : Chimie organique

Par : M^{elle} Talbi Hania


THEME

Préparation de Catalyseurs NiO/Ag₂O/Al₂O₃ à partir de précurseurs nitrates et complexés avec l'éthylènediamine

Soutenu le 07/10/2013, 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

MA-540-56-1



Ce travail à été réalisé au laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, faculté des sciences, département de chimie de l'université de Blida (USDB) sous la direction de Madame N.SALHI Professeur. Je la remercie très chaleureusement pour son efficacité, ses encouragements, sa confiance, ses nombreux conseils, ses qualités humaines et d'avoir été toujours disponible.

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 voudrais exprimer mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur A.Boulahouache, chargé de cours à l'université de Blida, pour sa grande disponibilité, les longues discussions constructives et ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Je prie Monsieur M.KARS, Maître de conférences à l'université de Blida, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements pour son aide efficace, ses précieux conseils et ses fructueuses interprétations des spectres (DRX).

Je voudrais également adresser mes sincères remerciements à Madame O.MOHAMMEDI, Professeur à l'Université de Blida, de m'avoir fait l'honneur d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Toute ma gratitude et mes sincères remerciements vont vers mesdemoiselles A.Ben mihoub, K.El Acheache et T. Benfodil pour leurs patiences et leurs précieux conseils.

J'adresse ma profonde gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.

Je tiens également à remercier Monsieur S. Abbas, pour son aide précieuse dans la réalisation des spectres IR.

Dédicaces

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie mon modeste travail à mes très chers, respectueux et magnifiques parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie, que dieu me les garde en bonne santé.

A mon très cher frère CHERIF.

A ma très chère belle sœur.

A tous mes cousins et mes cousines.

Aux familles TALBI, BENYAHIA, MOKHTARI & NACER EDDINE.

A toutes mes amies en particulier : Soumia, Amel, Amina, Yakout, Sameh, Zineb, Amina, keltoum, Hanane, Imene, Wassila, Djazia, Sarah, Salma, Khadidja, Imene, Wissem, Kenza et Hasna.

A toutes la promotion Master II 2013.

A toutes personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I</i>	<i>Etude Bibliographique</i>
I. Introduction	3
II. Source et application d'hydrogène	3
II.1 Production d'hydrogène à partir du méthane	4
II.1.1 Vaporeformage du méthane	4
II.1.2 L'oxydation partielle du méthane	5
II.1.3 Le reformage à sec du méthane	5
II.2 Domaines d'applications de l'hydrogène.....	5
III. Les catalyseurs supportés de reformage	6
III.1 Introduction	6
III.2 Critères de choix de catalyseurs	6
III.3 Nature du métal	7
III.4 Supports catalytiques	8
III.5 Effet de l'ajout d'un promoteur	9
VI. Désactivation des catalyseurs	9
VI.1 Dépôt de coke	9
IV.2 Frittage (sintering)	10
V. Objectif du travail	11
Références bibliographiques	12

I. Introduction	14
II. Procédé d'imprégnation par voie humide	14
II.1 Imprégnation	14
II.2 Séchage	14
II.3 Calcination	14
III. Préparation des catalyseurs	15
III.1 Précurseurs catalytiques et solvants utilisés dans la préparation des systèmes catalytiques	15
III.2 Généralités sur les complexes de l'éthylènediamine	15
III.3 Description des étapes de préparation	18
III.3.1 Préparation de la série NA (par voie aqueuse)	18
III.3.2 Préparation de la série NAC (par voie complexée)	18
IV. Caractérisations physico-chimiques des solides catalytiques	21
IV.1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques	21
IV.2 Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	24
IV.3 Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X	26
IV.4 Analyse thermique (TG-TD)	30
Références bibliographiques	33
Conclusion générale	34

Résumé

Dans ce travail nous avons préparé des catalyseurs à base de nickel et d'argent déposés sur alumine alpha $\text{NiO}_{(10-x\%)} / \text{Ag}_2\text{O}_{(2x\%)} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (x variant de 0,1 à 0,5). Ces solides catalytiques ont été préparés par la méthode d'imprégnation humide par voie aqueuse ou complexée via un intermédiaire complexe d'éthylènediamine. Ces matériaux ont été caractérisés par analyse thermique TG-TD (ATG-ATD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et diffraction des rayons X (DRX).

La caractérisation des matériaux obtenus par IR a montré que les complexes $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ formés comme précurseurs intermédiaires évoluent totalement vers la formation d'oxydes de type NiO et Ag_2O .

L'examen par DRX des différents solides catalytiques obtenus a montré l'existence des phases NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumine uniquement. L'absence des raies caractéristiques de Ag_2O serait due sans ambiguïté soit à sa faible teneur soit à sa dispersion élevée.

Mots clés: Catalyseurs, Nickel, Oxyde d'argent, Reformage du méthane, Gaz de synthèse.

Introduction générale

Le monde dépend aujourd'hui des combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) pour assurer 80% de ses besoins énergétiques, le reste étant partagé entre les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire.

L'utilisation des combustibles provenant du pétrole et du charbon conduit à la pollution environnementale et aux émissions de gaz à effet de serre, par contre, le gaz naturel apparaît comme une source d'énergie propre et écologique.

Dès les années 70, l'industrie gazière a su affirmer son rôle majeur comme source énergétique à l'échelle mondiale. Aujourd'hui, alors que la concurrence entre sources d'énergie s'intensifie en liaison avec des prix élevés, le gaz naturel reste celle dont la progression dans le bilan énergétique devrait continuer à être la plus rapide dans les années à venir.

Parmi les différentes voies permettant la valorisation du gaz naturel on distingue la voie indirecte qui est souvent la plus privilégiée du fait qu'elle permet la production du gaz de synthèse (mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone) qui est à la base de fabrication de nombreux produits issus généralement de la pétrochimie. Par ailleurs, l'un des constituants du gaz de synthèse, figure l'hydrogène qui continue à séduire les scientifiques et les industriels. Sa principale application est la synthèse de l'ammoniac. Il est utilisé également au cours du raffinage du pétrole lors des étapes d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. L'application la plus exigeante de ce vecteur énergétique reste de l'injecter dans les piles à combustible qui jouent le rôle de convertisseur direct de l'énergie chimique de l'hydrogène en énergie électrique.

Compte tenu de l'importance de ce réactif dans l'industrie chimique, de multiples voies de production d'hydrogène en grande quantité ont été développées, parmi celles-ci, on trouve le procédé de vaporéformage catalytique qui consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en hydrogène par réaction avec la vapeur d'eau.

Ce procédé est le plus utilisé dans l'industrie et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à l'échelle industrielle. En revanche, certains inconvénients comme le vieillissement du catalyseur utilisé et la formation du coke rendent cette technologie assez limitée. Des recherches académiques ont été orientées pour améliorer ce procédé par le développement des nouvelles formulations de catalyseurs afin d'avoir une sélectivité suffisante en produits désirés (H_2) et élimine la formation du coke.

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la préparation de systèmes catalytiques à base de nickel supportés sur alumine alpha préparés par imprégnation humide modifiés par Ag comme agent promoteur via deux voies : voie aqueuse et complexée.

L'ensemble du travail porté dans ce manuscrit est réparti en deux chapitres :

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique qui portera sur les généralités sur la valorisation du gaz naturel et la production du gaz de synthèse d'une part, et d'autre part sur les catalyseurs de reformage du méthane.

Le second chapitre traitera du volet expérimental où seront présentés les modes opératoires de préparation des catalyseurs, leurs caractérisations physico-chimiques, résultats et discussions.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Son constituant majoritaire est le méthane. On trouve également en proportions variables des hydrocarbures légers contenant entre 2 et 4 atomes de carbone. Il contient également des impuretés, tels que des composés soufrés, des composés azotés et du dioxyde de carbone. Son principal atout, est sa pureté comparée aux produits issus de la distillation pétrolière [1].

Le gaz naturel est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et le charbon. L'usage du gaz naturel dans l'industrie, dans les usages domestiques puis dans la production d'électricité, se sont rapidement développées depuis les années 1970. Avec une croissance annuelle de 3,3% le gaz naturel pourrait, selon le conseil mondial de l'énergie, devenir la première source d'énergie de la planète en 2050.

La transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies. Les principales conversions directes du méthane sont : Le couplage oxydant pour la synthèse d'éthylène et d'éthane, l'oxydation directe en méthanol et formaldéhyde, la synthèse de dérivés chlorés ou bromés et l'alkylation d'oléfines ou d'acétylénique par le méthane [2].

II. Source et application d'hydrogène

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.

Bien qu'étant un des éléments les plus abondants de la planète, l'hydrogène est presque systématiquement lié à d'autres atomes dans la nature, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. Sa production nécessite donc une source d'hydrogène, la figure 1 représente les principales sources de production d'hydrogène dans le monde. 96% de l'hydrogène est produit à partir d'énergie fossile, en particulier à partir du gaz naturel.

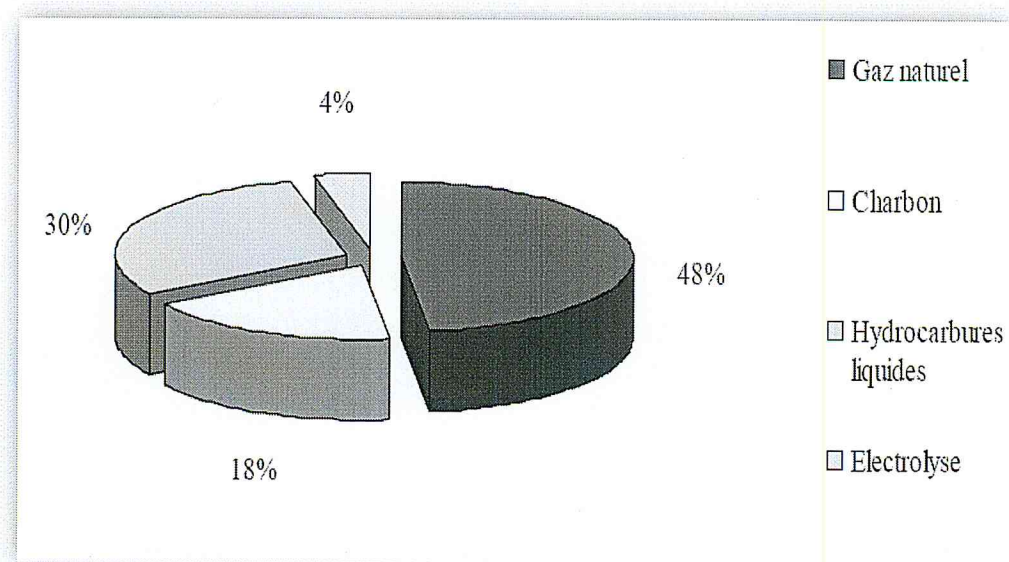


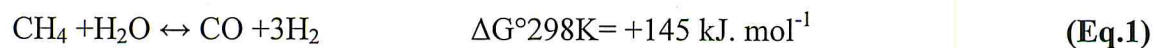
Figure 1 : Sources de production d'hydrogène [3].

II.1 Production d'hydrogène à partir du méthane

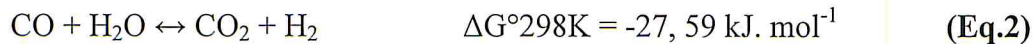
Actuellement, les procédés industriels de conversion du méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) sont :

II.1.1 Vaporeformage du méthane

La production du gaz de synthèse via le procédé du vaporeformage du méthane reste un problème d'actualité car elle constitue la principale voie de valorisation industrielle du gaz naturel [4]. La réaction du gaz naturel avec l'eau, favorisée au plan thermodynamique permet d'obtenir le gaz de synthèse selon la réaction suivante :



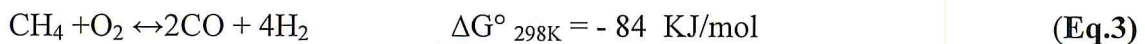
Cette réaction est accompagnée de la réaction de conversion du monoxyde de carbone appelée Water Gas Shift (WGS).



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[1].

II.1.2 L'oxydation partielle du méthane

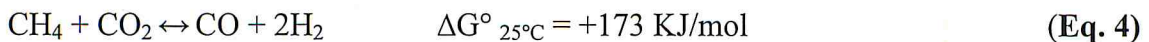
La réaction d'oxydation partielle du méthane, traduite par l'équation 3, est exothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -44 \text{ KJ/mol}$).



Cette réaction présente une bonne sélectivité pour la production du gaz de synthèse de l'ordre (95% à 98% de CO à 777°C) [5] et un rapport H_2/CO proche de 2.

II.1.3 Le reformage à sec du méthane

La réaction de reformage du méthane par CO_2 , traduite par l'équation 4, est endothermique ($\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +247 \text{ KJ/mol}$). , avec un rapport H_2/CO égal à 1 [6].



Ce procédé trouve son intérêt écologique, car il permet la consommation de deux gaz contribuant à l'effet de serre (CH_4 et CO_2).

II.2 Domaines d'applications de l'hydrogène

L'hydrogène a de multiples applications dans divers domaines tels que :

- **Le domaine de l'aérospatial:** il est utilisé comme carburant de choix pour la propulsion des fusées et engins spatiaux.
- **L'industrie électronique:** il est utilisé pour l'élaboration des puces d'ordinateurs, de cristaux de semi-conducteurs de silicium, ainsi que l'alimentation des appareils électroniques portatifs à travers les piles à combustible.
- **L'industrie des corps gras:** il est utilisé dans l'hydrogénation des corps gras insaturés (cola, soja, tournesol, etc.) et dans l'hydrogénation des corps gras non

alimentaires dans la fabrication du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis.

- **La production d'électricité** : il peut être utilisé comme source d'énergie électrique en alimente un moteur à combustion interne ou une turbine à gaz.
- **Les piles à combustibles** : 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.

III. Les catalyseurs supportés de reformage

III.1 Introduction

Dans la problématique des réactions catalysées, et en particulier dans celles concernant le reformage du méthane, un choix judicieux, la nature du catalyseur et de son support est primordiale.

Le catalyseur est, par définition, une entité qui permet d'accélérer une réaction, il participe à celle-ci, mais ne fait partie ni des produits, ni des réactifs, et n'apparaît donc pas dans son équation-bilan. Dans le vaporeformage du méthane, le catalyseur permet de diminuer la température de la réaction, et d'éviter ainsi le domaine de température favorable à des réactions parasites.

Les catalyseurs supportés sont les plus utilisés dans le reformage du méthane, généralement constitués d'un métal ou d'un oxyde métallique, déposé sur un support réfractaire stable dans les conditions opératoires qui sont souvent très sévères (entre 650 et 1000 °C).

Lorsqu'un catalyseur est utilisé dans cette réaction, le support doit présenter une surface spécifique permettant de bien disperser les particules de la phase active pour réagir avec le méthane, cette phase active est constituée d'espèces métalliques réduites [7].

III.2 Critères de choix de catalyseurs

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

- **Activité**

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions

opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable.

- **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 mise en œuvre et de régénération.

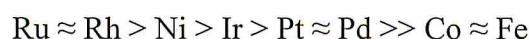
III.3 Nature du métal

De nombreux catalyseurs à base de métaux on été testés dans la réaction du reformage du méthane, notamment, les catalyseurs à base de métaux nobles: Pt [8], Pd [9], Rh [10], Ru [11] et Ir [12]. Ces métaux sont actifs et sélectifs dans l'activation et la transformation du méthane. Il est à noter que les catalyseurs à base des éléments cités précédemment, celui à base de Rh présente les meilleures performances catalytiques avec un faible dépôt de coke [13]. En dépit de leurs performances catalytiques élevées et une meilleure résistance à la formation de coke, l'utilisation de ces métaux nobles reste limitée à cause de leur coût très élevé.

D'autres catalyseurs à base de métaux de transition Ni, Fe et Co [14-15], s'avèrent aussi être très actifs et sélectifs dans les réactions de reformage du méthane.

Le nickel reste le métal par excellence des réactions de reformage du méthane grâce à son activité comparable à celle des métaux nobles, sa disponibilité et son prix relativement plus bas [16].

Des travaux de Trimm et Onsan [17] et de Rezaei et al [18] ont mené la réaction de vaporeformage du méthane sur des catalyseurs à base de métaux nobles et sur des catalyseurs à base des éléments de la triade Fe, Co, Ni. Leur étude a permis de classer ces éléments par ordre d'activité décroissante:



III.4 Supports catalytiques

Le choix du support présente de nombreux avantages. Il facilite la formation de faibles particules métalliques et il permet une meilleure dispersion de la phase active. Par conséquent, il offre une densité élevée des sites actifs. Le support n'est pas nécessairement inerte, il peut induire dans certains cas des interactions métal-support qui peuvent affecter positivement l'activité des catalyseurs [19].

La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur. En effet, la gamme de température employée fait que ce dernier doit être thermiquement stable mais également de faible acidité pour éviter le frittage et le dépôt de carbone qui entraîne une désactivation du catalyseur. En outre, il doit posséder une bonne résistance mécanique à cause de chocs thermiques fréquents. Ainsi, Trimm [20] a reporté les classements suivants de supports oxydes :

- par ordre décroissant d'acidité :

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-MgO} > \text{SiO}_2 > \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{CaO, MgO}$.

- par ordre de stabilité thermique décroissante:

$\text{ThO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_2 > \text{CaO, MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2$.

Il s'avère que MgO, CaO et CeO₂ sont classés parmi les meilleurs supports car ils permettent d'éviter la formation de carbone. Il est rapporté dans la littérature que MgO, et CaO sont souvent combinés à l'alumine pour former des aluminates stables thermiquement.

D'autres supports tels que Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃ et ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ ont été étudiés par Cai et al [21]. Leurs travaux ont montré que le support ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ présente les meilleures performances catalytiques avec une conversion du méthane proche de 85% à 750°C et une très grande stabilité du catalyseur par rapport aux autres supports.

Il ressort de ces études que le support doit être basique ou faiblement acide [22].

III.5 Effet de l'ajout d'un promoteur

L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter les performances catalytiques de certains catalyseurs, en augmentant leur activité, leur stabilité thermique et leur résistance au cokage.

Z. Hou et al [23] ont étudié les performances catalytiques du solide Ni/ α -Al₂O₃ promu par le calcium et le potassium dans la réaction de reformage du méthane. Le catalyseur co-promu par Ca et K (K_{0,5}Ca_{0,1}/Ni/ α -Al₂O₃) présente une grande activité, grande stabilité et une excellente résistance au cokage comparativement au Ni/ α -Al₂O₃ seul.

Par ailleurs, Y. Wang et al [24] ont montré que l'ajout de certains métaux tel que Ca, Mg, La et Ce augmente sensiblement l'activité et la stabilité du catalyseur Ni/Al₂O₃ notamment avec le lanthane. Un ordre de stabilité décroissant a donc été établi:



VI. Désactivation des catalyseurs

L'un des principaux problèmes liés à l'opération de la catalyse hétérogène est la perte d'activité du catalyseur avec le temps, c'est à dire sa désactivation. Ce processus résulte de différents mécanismes, aussi bien chimiques que physiques. Les principales causes de désactivation sont: l'empoisonnement, le dépôt de coke et l'agglomération des particules métalliques (Frittage, sintering).

VI.1 Dépôt de coke

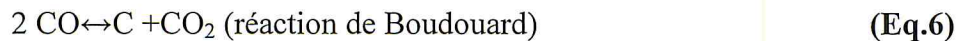
Pour des réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures, des réactions secondaires se produisent à la surface du catalyseur menant à la formation de résidus carbonés, désignés sous le nom de coke ou de carbone. Pour prévenir sa formation lors du vaporeformage du méthane, il est indispensable de choisir un système catalytique approprié et des conditions opératoires bien adaptées à cette réaction. En effet, le dépôt de carbone désactive le catalyseur par recouvrement des sites actifs empêchant ainsi la circulation des gaz et endommage le circuit aval par carburation [25]. Le dépôt de carbone peut boucher aussi les réacteurs et interrompre le processus industriel s'il est en grande quantité [26].

Les principales réactions responsables de l'accumulation de carbone à la surface du catalyseur dans les réactions de reformage du méthane sont [27] :

- Le craquage du méthane (décomposition)



- La dismutation du monoxyde de carbone



La formation de carbone dans les réactions de reformage du méthane peut dépendre de nombreux facteurs [28], dont les principaux sont les suivants : la nature et l'état du métal (dispersion, taille des particules métalliques), la nature du support, l'interaction métal-support et les conditions de réaction.

Afin d'éviter le problème de dépôt de coke, sur le plan industriel, différentes mesures sont prise :

- Augmentation du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ à des températures supérieures à 700°C .
- Ajout de certains agents oxydant tels que (O_2 , H_2O) au mélange réactionnel.
- Choisir un catalyseur qui empêche cinétiquement le dépôt de coke.

Dans le cas du vaporformage du méthane, il a été mis en évidence que l'utilisation d'un rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ supérieur ou égal à 3 réduit fortement le dépôt de carbone [1] selon la réaction suivante :



VI.2 Frittage (sintering)

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

L'agglomération des métaux supportés implique des phénomènes physiques et chimiques complexes qui font de sa compréhension une tâche difficile. Le frittage est

causé par la température, la dispersion du métal, milieu réactionnel, nature du métal, la texture et par la porosité du support. La température et le milieu réactionnel sont deux paramètres dominants. Les mécanismes menant à l'agglomération, à la coalescence et la croissance des cristallites sont plutôt mal compris [29].

V. Objectif du travail

L'objectif de notre travail est de développer et d'optimiser une méthode de préparation adéquate de catalyseurs $\text{NiO}_{(10-x\%)} / \text{Ag}_2\text{O}_{(x\%)} / \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (x variant de 0,1 à 0,5) actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane, 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 d'éthylènediamine. Le but de l'introduction d'un ligand intermédiaire tel que l'éthylènediamine serait d'obtenir des matériaux pour lesquels le nickel serait mieux dispersé que dans le cas de la voie classique aqueuse. Une dispersion élevée permettrait de contrôler la taille des particules de Ni métalliques, de diminuer la formation ultérieure de coke et de permettre une régénération du système catalytique.

Références bibliographiques

- [1] 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 CH_4/CO_2 , USTHB, Alger (2006).
- [2] 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).
- [3] R. Kothari, D. Buddhi, R.L. Sawhney, Renewable and Sustainable Energy Reviews **12** (2008) 553–563.
- [4] J. Requies , V.L. Barrio , J.F. Cambra , M.B. Gümez , P.L. Arias , V. La Parola , M.A. Peña ,J.L.G. Fierro. Fuel **87** (2008) 3223.
- [5] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S. C. Tsang, A.P.E. York, A.T. Ashcroft et P.D.Battle, Catal.Lett, **22**(1993)299.
- [6] Z.Henache, Thèse de Magister, Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO_2 , CeO_2 et par l'oxyde mixte $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, UMMTO, Tizi-Ouzou(2011).
- [7] V.R. Choudhary, V.H. Rane, A.M.Rajput, Catal. Lett. **22**(1993) 289.
- [8] J. Wei, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 4094.
- [9] W. Daniell, H. Landes ,N.E. Fouad. H Knözinger. J. Mol. Catal A: Chemical **178** (2002) 211–218.
- [10] J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, Appl. Catal . **61**(1990)293-309.
- [11] J.M. Wei, E. Iglesia. J. Phys. Chem. B. **108** (2004) 7253.
- [12] J.M Wei, E. Iglesia. J.Phys. Chem. B. **6** (2004) 3754.
- [13] S.C .Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, Catal. Today, **23** (1995)3.
- [14] J.A.C.Dias, J.M.Assaf. J. Powder Sources **146** (2005) 139.
- [15] J.R.Rostrup-Nielsen, Catal.Today.**18** (1993) 305.
- [16] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham et A.T. Ashcroft, Catal. Lett , **13**(1992)417.

- [17] D.L. Trimm, Z.I. Onsan, *Catalysis Review*. **43** (2001) 31-84.
- [18] M.Rezaei, S.M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi.Feng. Yan, *Journal of Natural Gas Chemistry* **15**(2006).
- [19] T.Wang, L.D.J.Schmidt. *Calal.* **70** (1981) 187.
- [20] D.L. Trimm, Elsevier, New York, chapter **9**, (1980).
- [21] X. Cai, X. Dong, W. Lin, *J. Natural.Gas. Chem.* **17** (2008) 98-102.
- [22] S.Kus, M. Otremba, M. Taniewski, *Fuel* **82** (2003) 1331-1338.
- [23] Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Catal. Lett.* **87**(2003) 37.
- [24] Y. Wang, L. Yang, T. Wang, Z. Zhang, G.Ruan, S.Han, *React. Kinet. Lett.***6**(1999) 183.
- [25] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanchet Marques C.M.P, *Appl. Catal. A:General* **330** (2007) 12–20.
- [26] J.Zhang, X.Zhang, Z.Chen, L .Li, *Energy* **35** (2010) 3103-3108.
- [27] N.Keghouche, S. Chettibi, F. Latreche, M.M. Bettahar, J. Belloni, J.L. Marignier. *Rad. Phys. Chem.* **74** (2005) 185-200.
- [28] H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* **21** (1994) 571-578.
- [29] S. Chettibi, Thèse de Doctorat, Elaboration et corrélation entre propriété physiques et activité catalytique des nano-agrégats radiolytiques à bases de nickel supporté sur oxydes, d'Etat, U. Constantine 2006.

CHAPITRE II

PREPARATION

ET

CARACTERISATION

DES

CATALYSEURS

I. Introduction

L'objectif de notre étude est de développer des systèmes catalytiques à base de nickel déposé sur alumine alpha promus par l'argent et actifs dans la réaction de vaporeformage du méthane. Notre choix s'est porté sur la méthode de préparation par imprégnation humide, technique moins coûteuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle.

II. Procédé d'imprégnation par voie humide

Le procédé d'imprégnation par voie liquide est le procédé le plus utilisé pour la préparation de catalyseurs supportés. Cette méthode comporte trois étapes essentielles, qui sont :

- L'imprégnation
- Le séchage
- La calcination

II.1 Imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation consiste à imprégner le support, généralement 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 sels précurseurs de la phase active. Lors de cette opération, le précurseur migre dans le solide jusqu'à la saturation de l'ensemble des pores.

II.2 Séchage

Cette opération, consiste à éliminer le solvant contenu dans les pores du solide humide, le plus souvent l'eau dont l'inconvénient majeur est son enthalpie de vaporisation élevée. Pour cette raison, avant de réaliser le séchage proprement dit, on procède à une agitation et une évaporation à sec.

II.3 Calcination

La calcination est effectuée sous atmosphère oxydante à une température supérieure à celle de la réaction catalytique comprise entre 200 et 1200°C.

Les objectifs visés à travers l'opération de calcination sont:

- L'obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support.
- l'ajustement de la texture et l'obtention d'une bonne résistance mécanique.

Une température trop élevée pourrait entraîner le frittage du métal et/ou du support, ce qui conduit à une diminution de la surface spécifique et probablement celle de l'activité catalytique du matériau.

III. Préparation des catalyseurs

III.1 Précurseurs catalytiques et solutions utilisés dans la préparation des systèmes catalytiques.

Pour la synthèse de nos matériaux, nous avons utilisé les réactifs 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 %).
- Solutions utilisées :
 - solution aqueuse : Les sels des nitrates et d'argent sont dissous séparément dans une solution aqueuse.
 - Solution complexée: A la solution aqueuse initiale on rajoute de l'éthylènediamine (pureté 98 %).

III.2 Généralités sur les complexes d'éthylènediamine

Le choix de l'éthylènediamine n'était pas fortuit, nous espérons à travers son utilisation, complexer les ions Ni^{2+} sous forme de $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ et ceux de Ag^+ sous forme de $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$. Ces derniers une fois formés occuperaient un espace plus grand et pourraient être mieux dispersés sur le support lors de l'opération d'évaporation grâce à leurs volumes importants comparés à ceux des ions Ni^{2+} [1] et Ag^+ hydratés.

Parmi les différents types des ligands bidentates, l'éthylènediamine (en) est un ligand couramment utilisé dans la complexation des ions des métaux de transition. Pendant la complexation avec l'ion métallique central, l'éthylènediamine, avec ses paires d'électrons libres des deux atomes d'azote des groupements amines constitue un excellent ligand bidentate [2].

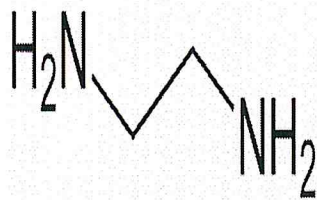
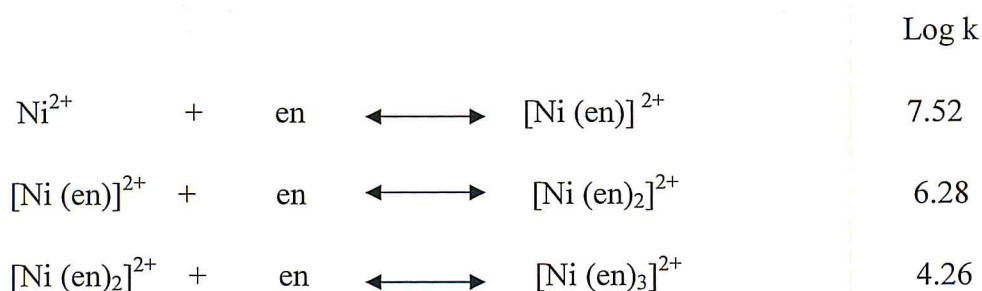


Figure 1: Structure de l'éthylènediamine (en)

Rappelons qu'un ion complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation métallique central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands (ou coordinats). Les principales réactions de formation des complexes de Ni avec l'éthylènediamine sont :



Avec une constante de formation $K_f = 10^{4.26}$, le complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ de couleur violet, présente une grande stabilité. C'est ainsi que les grands cristaux du sel se déposent sur le support, obturant la porosité de l'alumine lors de l'opération d'imprégnation, d'où une meilleure dispersion de la phase active (Figure 2)

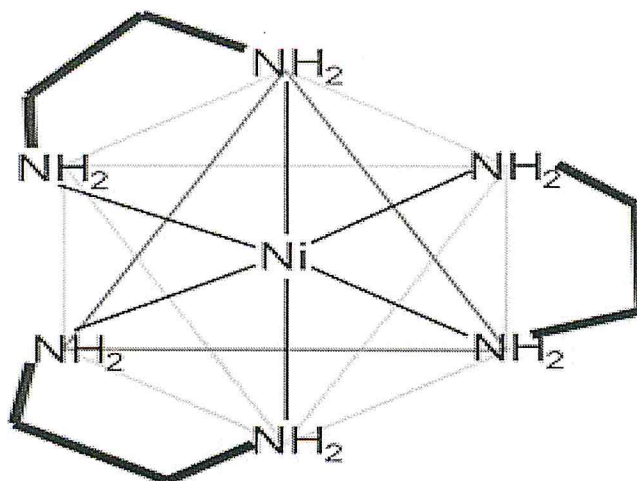


Figure 2 : Géométrie octaédrique du complexe $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

Le complexe $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ de couleur jaune claire possède une constante de formation $K_f = 10^{2.6}$, ce qui dénote une bonne stabilité. Notons que le complexe $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$ est le complexe majoritaire qui se forme dans ces conditions comparé aux autres complexes pouvant se former (Figure 3).

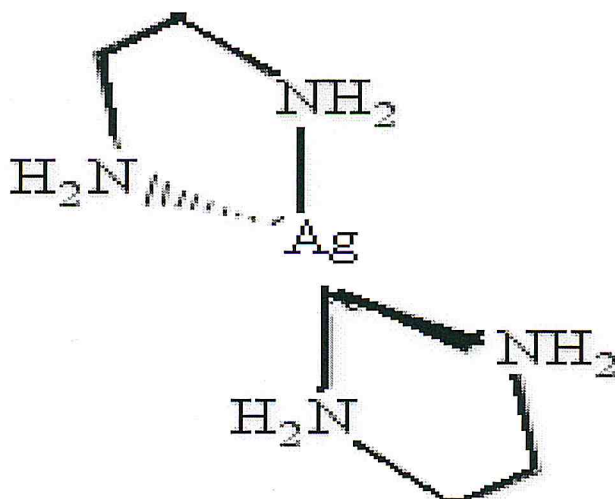


Figure 3 : Géométrie tétraédrique du complexe $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$.

III.3 Description des étapes de préparation

Deux séries de catalyseurs à base de nickel $Ni_{(10\% -x)}O/Ag_{2x\%}O/\alpha-Al_2O_3(x$ variant de 0,1 à 0,5) ont été préparés par la méthode d'imprégnation par voie humide soit par la voie aqueuse ou complexée en utilisant alumine-alpha comme support . Les séries de catalyseurs sont nommées respectivement NA et NAC.

III.3.1 Préparation de la série NA (par voie aqueuse)

Nous avons préparé une solution aqueuse des sels métalliques de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $AgNO_3$. 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 30mn). Afin d'homogénéiser la suspension, une agitation magnétique d'une heure a été maintenue. Le support ainsi imprégné est ensuite séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation puis sur un bain de sable. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve thermostatée à $45^\circ C$ pendant une nuit, est calcinée à $700^\circ C$ pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ C/mn$.

III.3.2 Préparation de la série NAC (par voie complexée)

Nous avons préparé une solution aqueuse des sels métalliques de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ et $AgNO_3$. Après agitation, nous avons rajouté un excès d'une solution d'éthylènediamine au mélange précédent. 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 30mn). Le support ainsi imprégné est mis sous agitation magnétique pendant une heure puis séché jusqu'à évaporation à sec sous agitation. Pour parfaire le séchage, nous avons placé la poudre résultante à l'étuve thermostatée à $45^\circ C$ pendant une nuit puis calciné à $700^\circ C$ pendant 6 heures avec une vitesse de chauffage $R_p=5^\circ C/mn$.

Les figures 4 et 5 résument succinctement les différentes étapes de préparation des catalyseurs des séries NA et NAC.

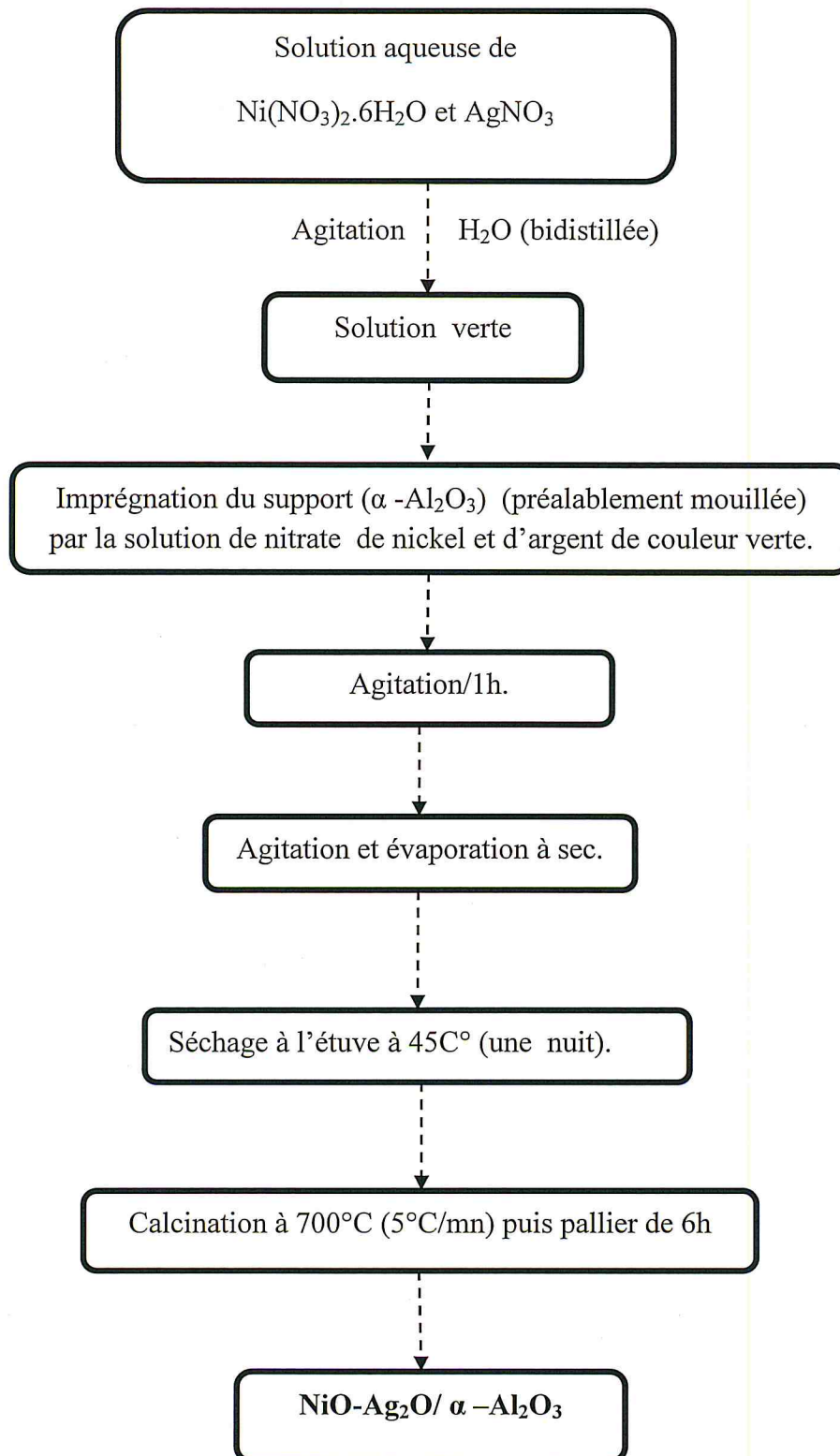


Figure 4: Mode opératoire de préparation des catalyseurs de la série NA.

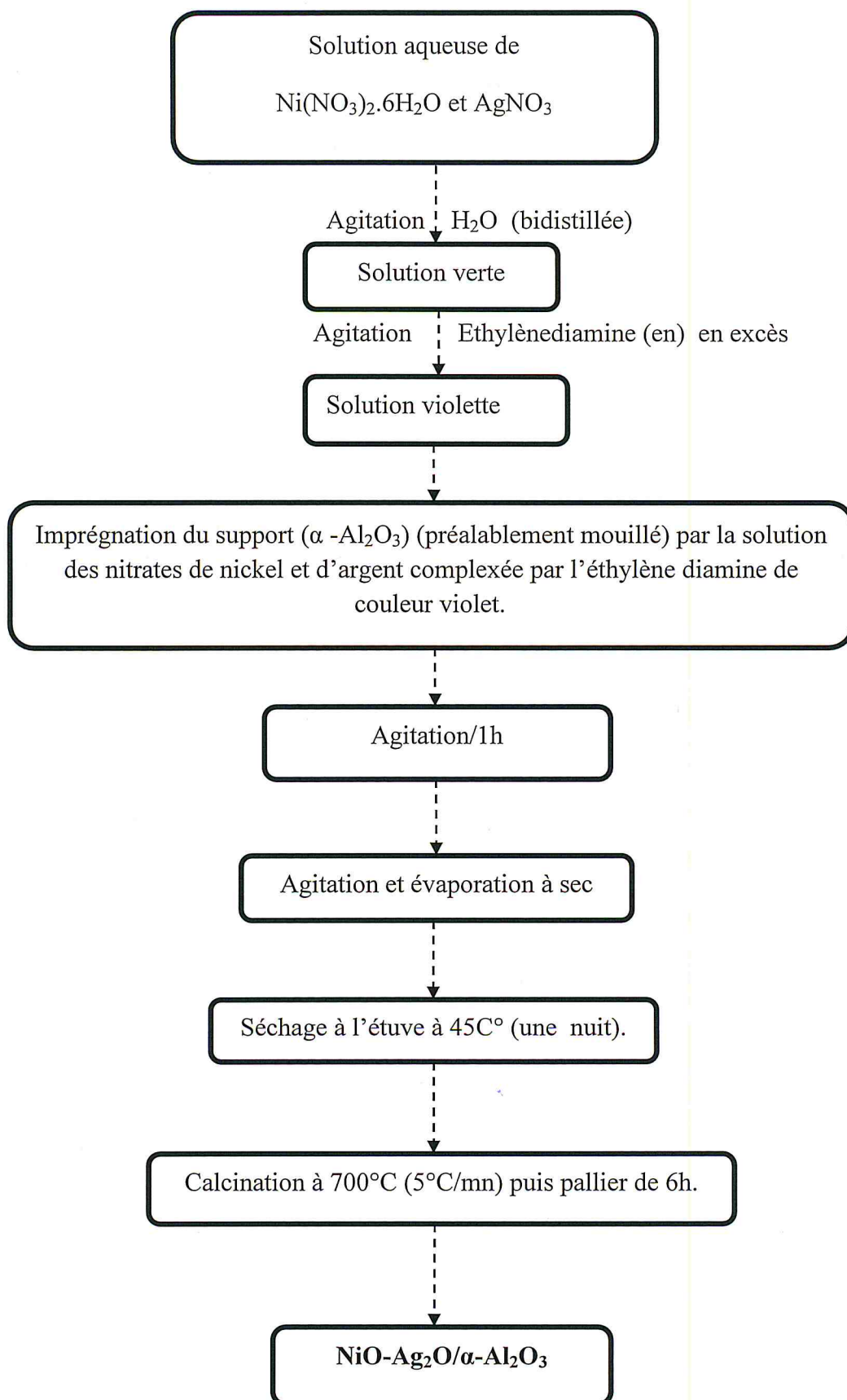


Figure 5: Mode opératoire de préparation des catalyseurs de la série NAC.

IV. Caractérisations physico-chimiques des solides catalytiques

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de nos catalyseurs, nous les avons caractérisés par différentes techniques telles que: la spectroscopie infrarouge (FTIR), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermogravimétrique (TG-TD).

IV. 1 Composition élémentaire des systèmes catalytiques

La composition chimique élémentaire des phases oxydes du catalyseur NiO-Ag₂O / α -Al₂O₃ est représentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Composition élémentaire en Ni et Ag des catalyseurs de la série NA et NAC.

<u>Catalyseur</u>	<u>Ni% (massique)</u>	<u>Ag% (massique)</u>
	<u>Théorique</u>	<u>Théorique</u>
<u>Série NA</u>		
NA1	9.9	0.1
NA2	9.8	0.2
NA3	9.7	0.3
NA4	9.6	0.4
NA5	9.5	0.5
<u>Série NAC</u>		
NAC1	9.9	0.1
NAC2	9.8	0.2
NAC3	9.7	0.3
NAC4	9.6	0.4
NAC5	9.5	0.5

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).

- Catalyseur NA1

La masse du précurseur en Ni

$$\begin{array}{l}
 \text{Ni \%} \longrightarrow m_{\text{Ni}} \\
 10 \% \longrightarrow 1,146659 \text{ g} \\
 9,9 \% \longrightarrow m_{\text{Ni}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ni \%} \\ 10 \% \\ 9,9 \% \end{array}} \right\} m_{\text{Ni}} = 1,135192 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Ni} \longrightarrow \text{NiO} \\
 58,7 \text{ g} \longrightarrow 74,7 \text{ g} \\
 1,135192 \text{ g} \longrightarrow m_{\text{NiO}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ni} \\ 58,7 \text{ g} \\ 1,135192 \text{ g} \end{array}} \right\} m_{\text{NiO}} = 1,444615$$

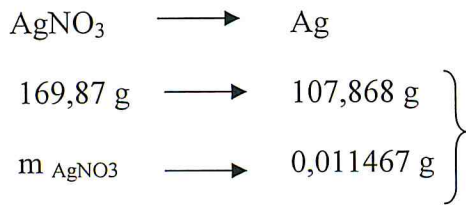
$$\begin{array}{l}
 \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NiO} \\
 290,7 \text{ g} \longrightarrow 74,7 \text{ g} \\
 m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 1,444615 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ 290,7 \text{ g} \\ m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \end{array}} \right\} m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 5,621615 \text{ g}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{NiO-Ag}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Ni} \\
 11,4592207 \text{ g} \longrightarrow 1,135192 \text{ g} \\
 100 \text{ g} \longrightarrow \% \text{Ni}=?
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{NiO-Ag}_2\text{O}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \\ 11,4592207 \text{ g} \\ 100 \text{ g} \end{array}} \right\} \% \text{Ni}=9,9\%$$

La masse du précurseur en Ag

$$\begin{array}{l}
 m_{\text{Ag}} = m_{\text{Ni}} (10\%) - m_{\text{Ni}} (9,9\%) \\
 m_{\text{Ag}} = 1,146659 - 1,135192
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} m_{\text{Ag}} \\ m_{\text{Ag}} \end{array}} \right\} m_{\text{Ag}} = 0,011467$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Ag}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ Ag} \\
 231,73 \text{ g} \longrightarrow 215,73 \text{ g} \\
 m_{\text{Ag}_2\text{O}} \longrightarrow 0,011467 \text{ g}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Ag}_2\text{O} \\ 231,73 \text{ g} \\ m_{\text{Ag}_2\text{O}} \end{array}} \right\} m_{\text{Ag}_2\text{O}} = 0,012317$$

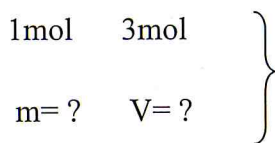


$$m_{\text{AgNO}_3} = 0,018058 \text{ g}$$

- Catalyseur NACl

Nous avons utilisé les mêmes étapes de calcul que précédemment.

Volume d'éthylènediamine pour complexé le Ni



$$n_{\text{Ni}} = 0,02681 \text{ mol}$$



$$n_{\text{en}} = 0,0843 \text{ mol}$$

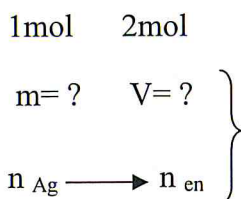
$$m_{\text{en}} = n \times M$$

$$m_{\text{en}} = 4,8338 \text{ g}$$

$$\text{On a : } \rho = \frac{m}{v} \longrightarrow$$

$$V_{\text{en}} = 5,4009 \text{ ml}$$

Volume d'éthylènediamine pour complexé le Ag



$$n_{\text{Ag}} = 1,063 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{en}} = 2,126 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{en}} = n \times M$$

$$m_{\text{en}} = 0,0127 \text{ g}$$

$$\text{On a : } \rho = \frac{m}{v} \longrightarrow$$

$$V_{\text{en}} = 0,0143 \text{ ml}$$

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

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. En catalyse, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface du solide. L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à Transformée de Fourier de type JASCO –FTIR 4100. Les échantillons ont été pastillés avec du KBr anhydre à raison de 0,0010 g d'échantillon pour 0,25 g de KBr. Les spectres IR obtenus pour les catalyseurs des séries NA et NAC sont consignés dans les figures 6, 7 et 8.

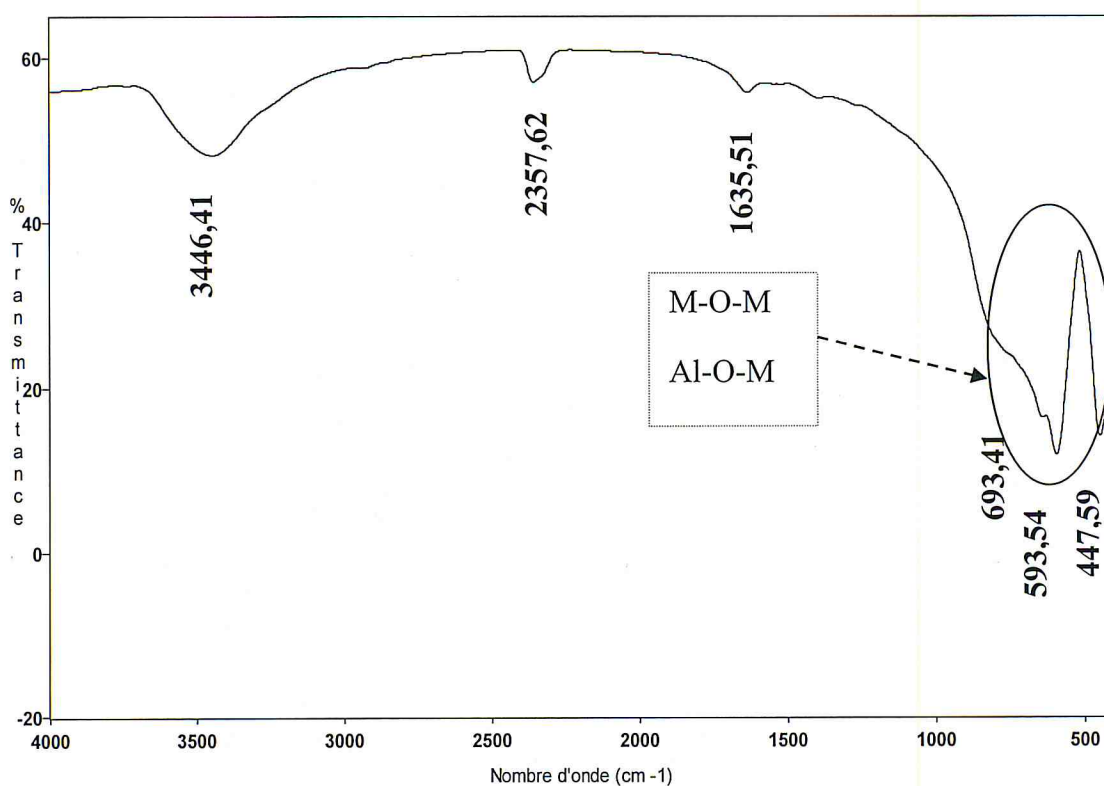


Figure 6 : Spectre FTIR du solide catalytique NA1.

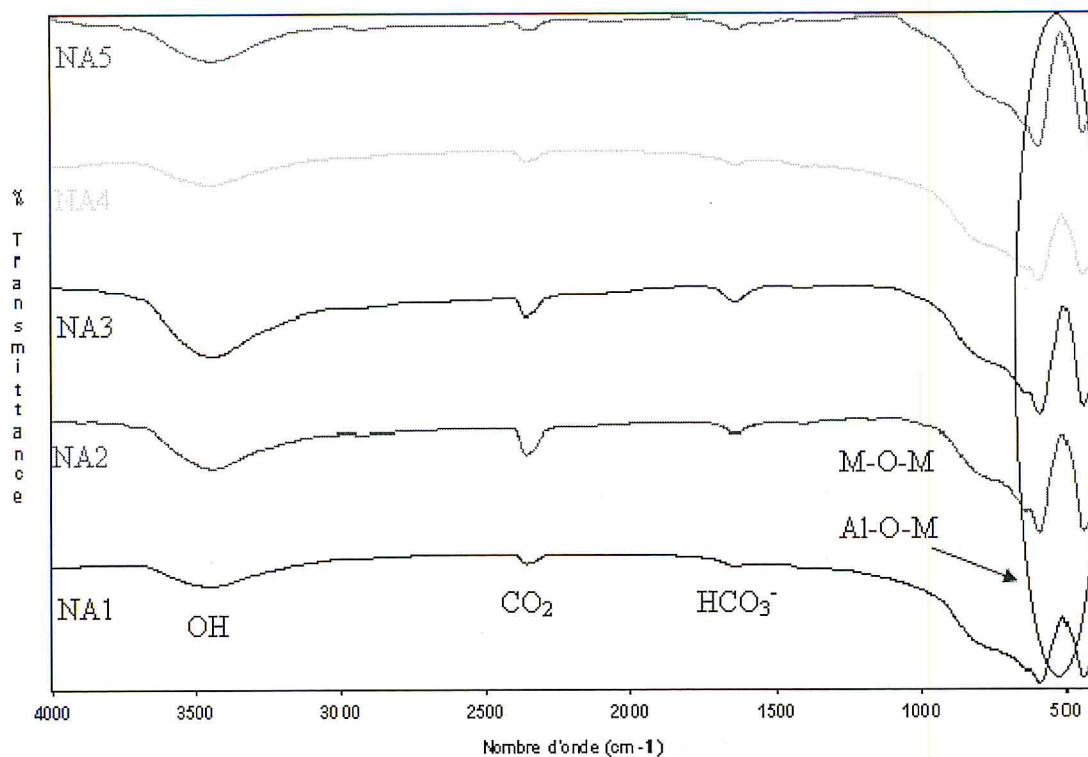


Figure 7 : Spectre FTIR du solide catalytique de la série NA.

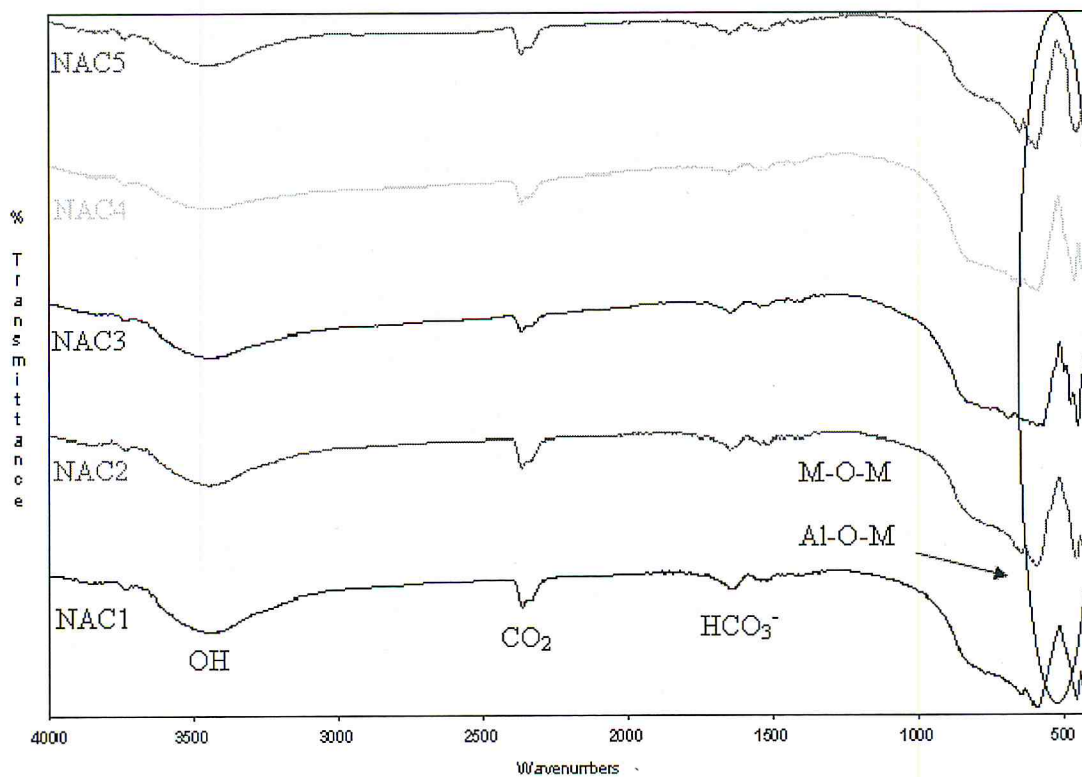


Figure 8 : Spectre FTIR du solide catalytique de la série NAC.

Comme attendu, des spectres similaires ont été obtenus pour l'ensemble des catalyseurs des séries NA et NAC.

D'une façon générale on observe sur l'ensemble des spectres les bandes suivantes :

- Une bande large de vibration apparaît vers 3446 cm^{-1} caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH).
- Des bandes situées entre $2354\text{-}2361\text{ cm}^{-1}$ sont attribuables au dioxyde de carbone (CO_2 de l'air).
- Des bandes situées au environ de 1640 cm^{-1} indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO_3^- provenant du CO_2 de l'air.
- Des bandes situées dans le domaine de fréquence entre (450 et 1000 cm^{-1}) seraient attribuables aux vibrations d'élongation des liaisons M-O-M et Al-O-M (Ni-O, Ni=O et Ni-O-Ni, Ag-O-Ag, Ag-O-Ni).

IV. 3 Caractérisation des catalyseurs par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases cristallines et de suivre les modifications structurales intervenant au cours des traitements thermiques d'un solide. L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type BRUKER, PHASER D2.

Nous avons jugé utile de présenter le spectre DRX de l'alumine α seul qui servira de référence pour les catalyseurs NiO/Ag₂O/ α -Al₂O₃ (Figure 9).

Les diffractogrammes obtenus sont représentés par les figures 9 à 19.

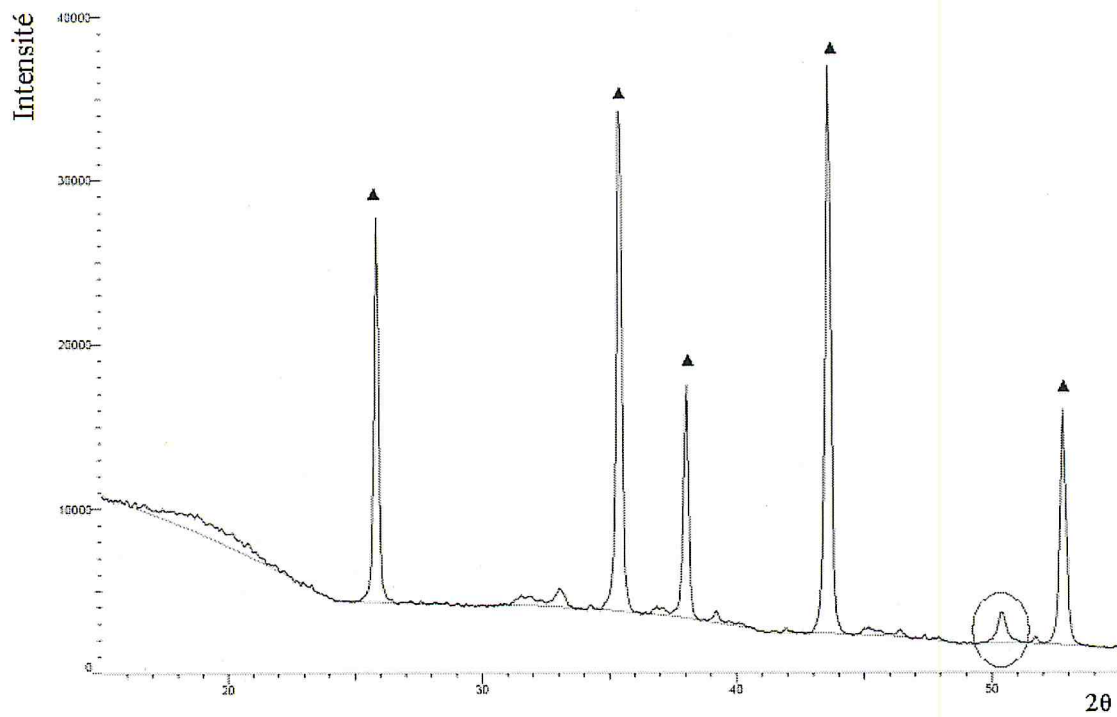


Figure 9 : Spectre DRX de α - Al_2O_3 .

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

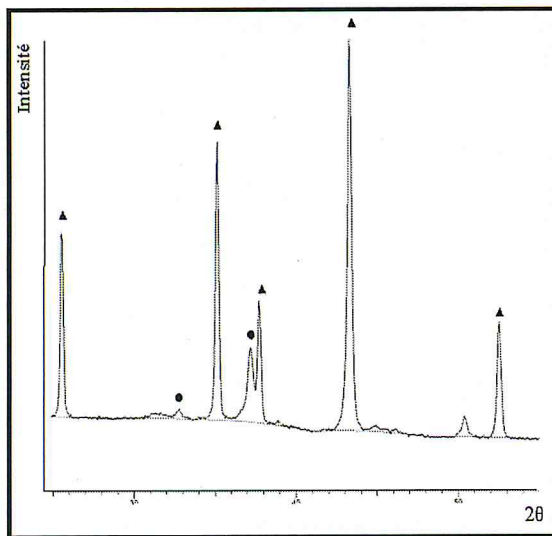


Figure 10: Spectre DRX de NA1.

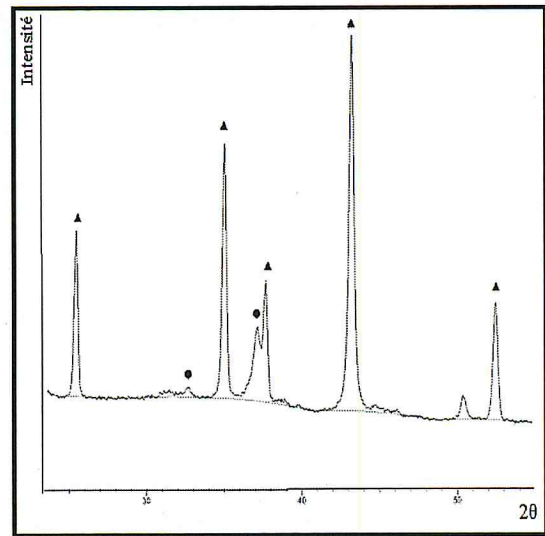


Figure 11 : Spectre DRX de NAC1.

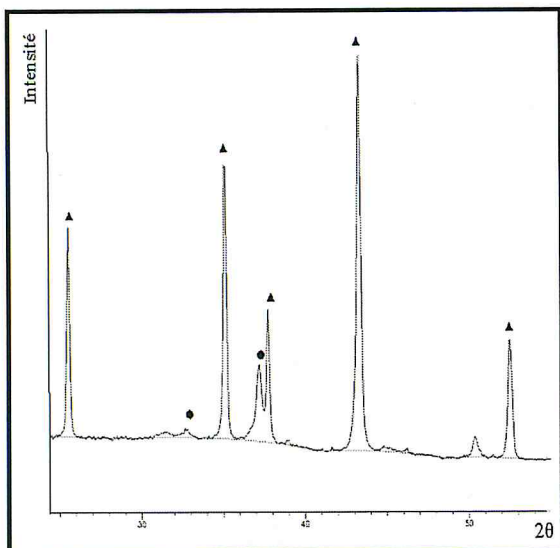


Figure 12: Spectre DRX de NA2.

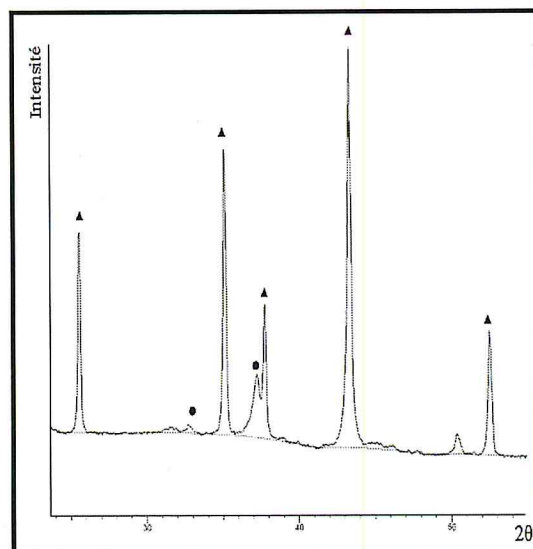


Figure 13: Spectre DRX de NAC2.

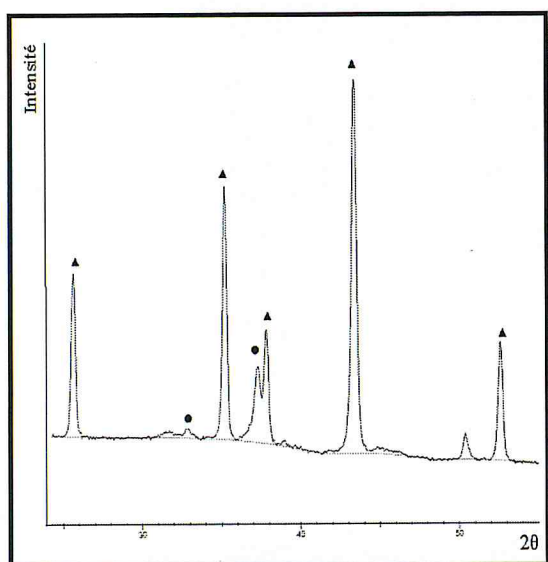


Figure 14: Spectre DRX de NA3.

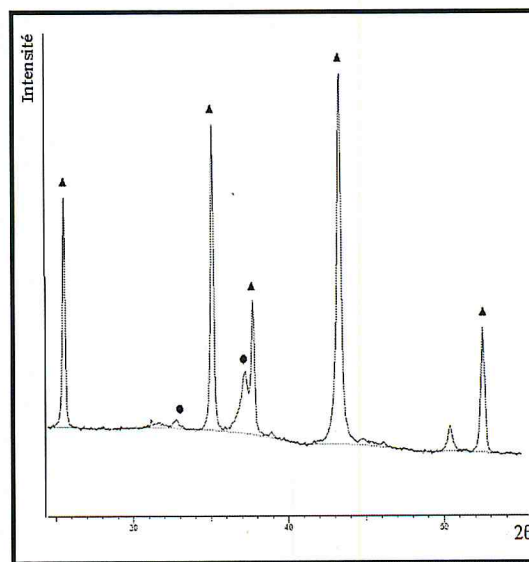


Figure 15: Spectre DRX de NAC3.

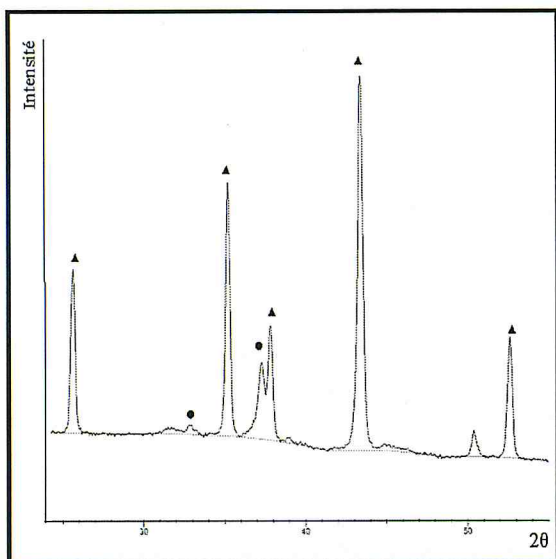


Figure 16 : Spectre DRX de NA4.

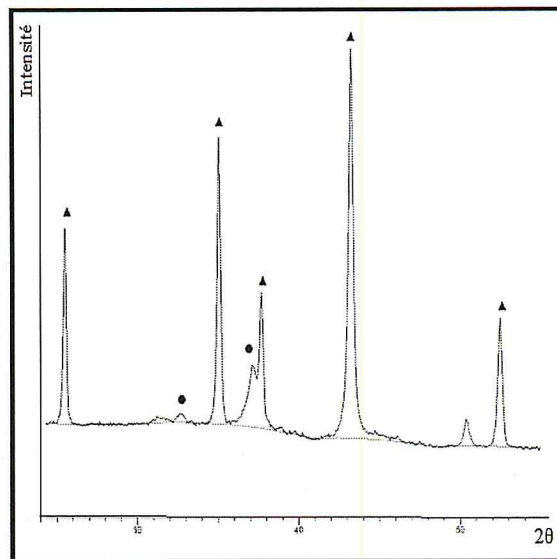


Figure 17 : Spectre DRX de NAC4.

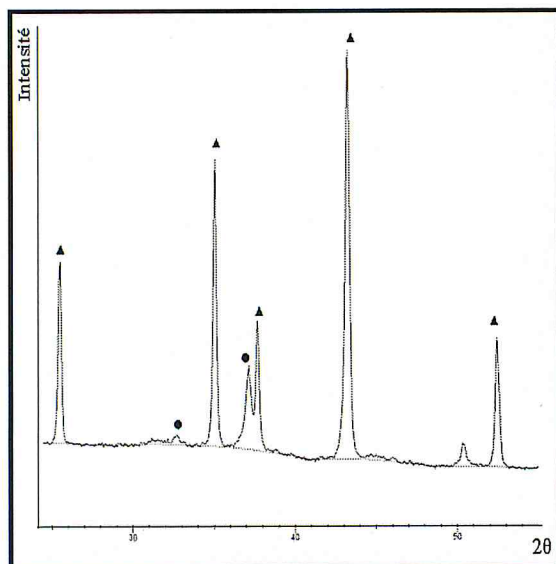


Figure 18 : Spectre DRX de NA5.

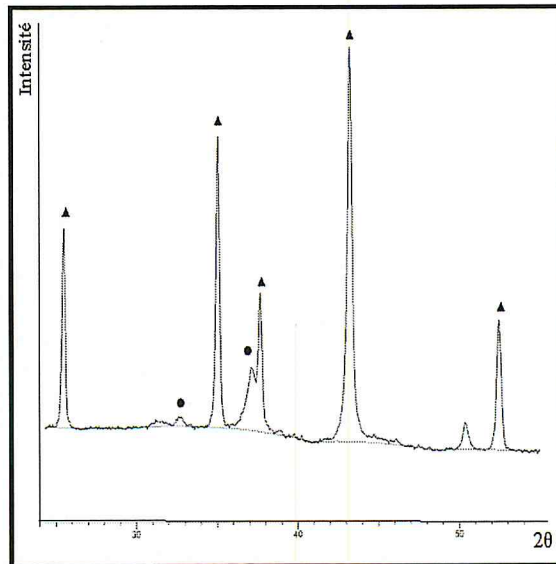


Figure 19 : Spectre DRX de NAC5.

● NiO, ▲ α -Al₂O₃.

Les spectres DRX obtenus pour les catalyseurs NA et NAC sont similaires.

Comme attendu, les catalyseurs des deux séries préparés par voie aqueuse et complexée montrent l'existence uniquement des phases NiO ($2\theta = 32,5 - 37$) et α - Al_2O_3 ($2\theta = 25 - 35,75 - 38,04 - 43,49 - 52,07$).

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 Ag_3O_4 ($2\theta = 27,7$), AgO ($2\theta = 32,1$) et Ag_2O ($2\theta = 46,08$) et ceci quelque soit le pourcentage massique de Ag [3]. Ce résultat serait probablement lié soit à la faible teneur en Ag soit à sa forte dispersion.

IV.4 Analyse thermique (TG-TD)

Une analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été effectuée sur les gels NA (par voie aqueuse). Cette technique expérimentale permet de mesurer les variations de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température contrôlée. L'analyse thermogravimétrique (TG-TD) a été réalisée sous flux d'azote avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ de 40 à 500°C . Les thermogrammes obtenus sont illustrés par les courbes 20 à 23.

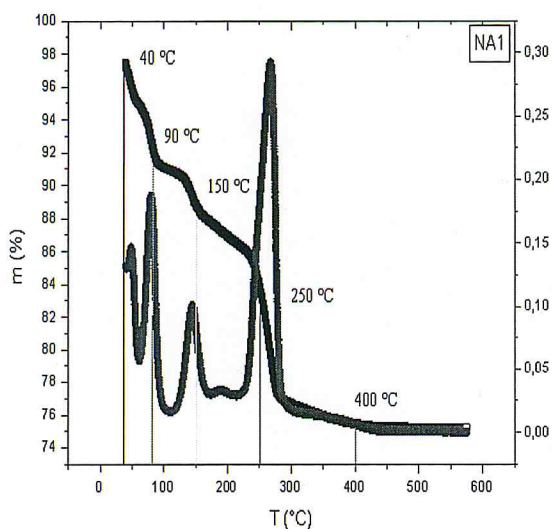


Figure 20 : Courbe ATG du gel NA1.

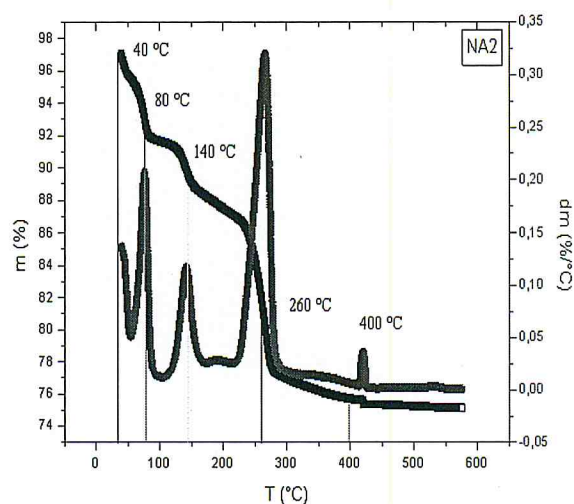


Figure 21 : Courbe ATG du gel NA2.

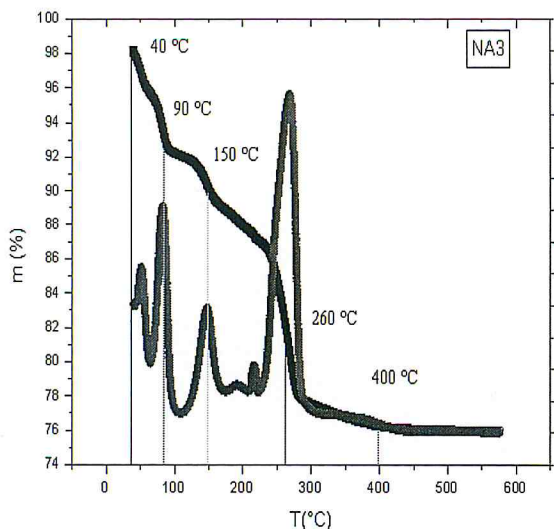


Figure 22 : Courbe ATG du gel NA3.

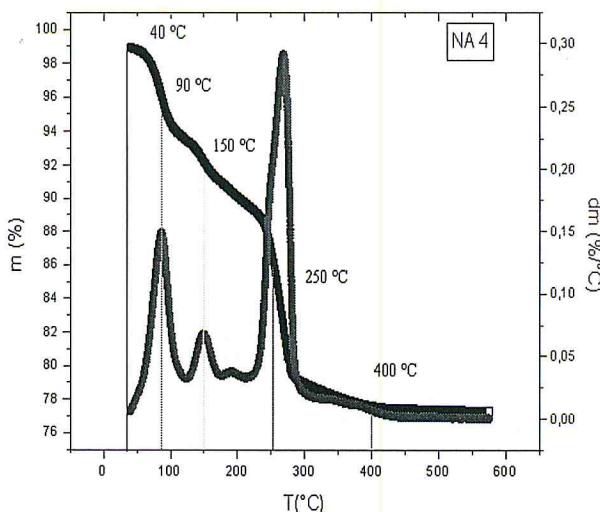


Figure 23 : Courbe ATG du gel NA4.

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 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ nous renseignerait sur les performances de ces catalyseurs du point de vue rendement de la réaction sélectivités en CO et H_2 , stabilité et résistance à la désactivation.

Références bibliographiques

- [1] F. Negrier, É. Marceau, M. Che, D. de Caro, C. R. Chimie **6** (2003) 231–240.
- [2] R. Mokhtari, Thèse de Magister ,Synthèse et caractérisation de complexe de Cu(II) et de Ni(II) avec la diméthylglyoxime, l'éthylènediamine, une série d'acides aminés et des bases azotées, , UMMTO, Tizi-Ouzou(2012).
- [3] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanch et Marques C.M.P, Appl. Catal. A:General **330** (2007) 12–20.
- [4] M. A. A. Elmasry, A. Gbaer, E. M. H. Khater, J. Thermal.Analysis **52** (1998) 489-495.

Conclusion Générale



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 variant de 0,1 à 0,5) par la méthode d'imprégnation humide, soit par voie aqueuse ou complexée en utilisant l'éthylènediamine 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 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{+2}$ et $[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$.
- La spectroscopie infrarouge a mis clairement en évidence des bandes de vibration caractéristiques des différentes phases présentes dans les systèmes catalytiques et identiques pour les séries NA et NAC.
- La diffraction des rayons X a permis d'identifier des phases pures de NiO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ quelque soit la méthode de préparation.
- L'absence de la raie caractéristique de Ag_2O ; résultat 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.