
Soumis le : 18 Octobre 2014

Forme révisée acceptée le : 15 Mai 2015

Email de l'auteur correspondant :

rabah.bouarab@enp.edu.dz

Nature & Technology

Réaction de conversion du gaz à l'eau sur catalyseurs à base de zinc mixtes

¹S. Boumaza et ^{1,2,*}R. Bouarab

¹Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B., BP 32 El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Alger, Algérie.

²Département de Génie de l'Environnement, E. N. Polytechnique, 10 Ave Pasteur, Alger, Algérie.

Résumé

Une série d'oxydes mixtes de zinc a été préparée par la méthode de co-précipitation, caractérisée par DRX, BET, TG et H₂-RTP et testée en réaction CO + H₂O. Les conversions de CO de ces catalyseurs n'étaient pas si élevées en présence du zinc seul. Le catalyseur mixte Zn-Cu montre une activité catalytique plus élevée par rapport à celle obtenue par les autres oxydes mixtes à base de zinc. La conversion de CO relativement élevée obtenue sur le catalyseur Zn-Cu était due à l'entière réduction des particules de Cu pendant le traitement au H₂ avant la réaction CO + H₂O.

Mots clés: Catalyseurs à base de Zn; réaction CO + H₂O; conversion de CO.

Abstract

A series of Zn-based mixed oxides were prepared by co-precipitation method, characterized by XRD analysis, BET, TG and H₂-TPR and tested for the CO + H₂O reaction. The CO conversions over Zn-based catalysts were not so high in presence of Zn only. Zn-Cu mixed catalyst shows a higher catalytic activity in comparison with that obtained by the other Zn-based mixed oxides. The relative high CO conversion over Zn-Cu catalyst was due to the whole reduction of Cu particles during the H₂ treatment prior to the CO + H₂O reaction.

Keywords: Zn-based catalysts; CO + H₂O reaction; CO conversion.

Introduction

L'hydrogène de haute pureté est généré *via* la réaction CO + H₂O, généralement appelée *Réaction de conversion du gaz à l'eau* [1-4] et catalysée aux températures comprises entre 150 °C et 250 °C par les systèmes à base de cuivre [1, 4-6]. Les oxydes métalliques de type spinelle sont particulièrement intéressants en raison de leur faible coût, leur haute stabilité thermique et leur propriétés électroniques dans des domaines tels que les semi-conducteurs. Les oxydes de type spinelle interviennent en tant que matériaux catalytiques des réactions de déshydrogénation [7], de reformage de CH₄ [8], de conversion du gaz à l'eau [9], dans la décomposition de N₂O [10], la réduction des émissions de COV [11]. Il a été montré que l'activité catalytique en réaction CO + H₂O est gouvernée par la réduction des catalyseurs [9]. D'après ce sauteurs, la réduction aux hautes

températures a conduit à la formation d'agrégats de particules de cuivre inappropriés à la réaction. Nous avons rapporté dans une étude antérieure que l'amélioration de la réductibilité des particules de cuivre par ajout métallique, CuB₂O₄, a une incidence directe sur l'activité catalytique en réaction CO + H₂O [4].

Dans ce travail, nous développons une série de catalyseurs mixtes à base de Zn-M où M est Al, Co, Cr, Cu, Fe ou Mn. Les catalyseurs ont été préparés par co-précipitation, caractérisés par DRX, BET, TG, H₂-RTP et testés en réaction CO + H₂O.

1. Partie expérimentale

1.1. Préparation des catalyseurs et méthodes

Les oxydes Zn-M, M = Al, Co, Cr, Cu, Fe ou Mn ont été préparés par la méthode de co-précipitation chimique. Des quantités stœchiométriques de Zn(NO₃)₂, 6H₂O et de X(NO₃)_x, yH₂O ont été

insérées dans le mélange HNO₃/H₂O (1/1). Les solutions homogènes obtenues ont été évaporées jusqu'à séchage puis calcinées dans une étuve à 700 et 750° C. Les systèmes obtenus sont: Zn-Al, Zn-Co, Zn-Cr, Zn-Cu, Zn-Fe et Zn-Mn.

L'analyse TG-DTG a été réalisée à l'aide d'un appareil Setaram Labsys TG. Le solide fraîchement séché est chauffée jusqu'à 900° C (5° C/min) sous courant d'air sous un débit de 16 m L /min. Les surfaces spécifiques des catalyseurs ont été déterminées par la méthode BET à l'aide d'un appareil type ASAP 2010 Micrometrics. La diffraction des rayons X a été réalisée sur un goniomètre de poudre automatique vertical de type Philips PW 1050/81. Le goniomètre est équipé d'un monochromateur constitué d'une lame en graphite. Les profils RTP ont été déterminés à l'aide d'un détecteur TCD. L'échantillon est chargé dans un réacteur en quartz puis soumis à un débit de 5% H₂-Ar de la température de la pièce jusqu'à 900° C.

1.2. Réaction CO + H₂O

Les catalyseurs, d'une charge de 0.2 g, ont été testés à la pression atmosphérique entre 150 et 250° C après activation sous un débit de 48% H₂- N₂ à 400° C pendant 60 minutes. Le mélange réactionnel CO + H₂O (1/4) est introduit, après réduction, dans le réacteur à un débit total de 33 mL/min. L'activité catalytique des oxydes mixtes est exprimée par la conversion de CO en CO₂.

2. Résultats et discussion

2.1. Résultats des caractérisations

Les diffractogrammes de Zn-Al, Zn-Cu, Zn-Fe, Zn-Cr, Zn-Mn et Zn-Co sont regroupés dans la Fig. 1 et les phases DRX sont données dans le Tableau 1. Il ressort de la Figure 1 et du Tableau 1 que les solides Zn-Co, Zn-Al et Zn-Mn sont composés

respectivement par les phases de type spinelle ZnCo₂O₄, ZnAl₂O₄, ZnMn₂O₄ et une minorité de ZnO. La phase cristalline de ZnAl₂O₄ a été caractérisée par les principaux pics situés aux 31.2, 36.6 et 65.4 degrés 2 thêta. Ces pics peuvent être indexés, respectivement, aux raies (220), (311) et (440) de la phase cubique de ZnAl₂O₄ et sont en bon accord avec les résultats de DRX de Ge et al.[12].

Les pics caractéristiques de la structure spinelle du système ZnCr₂O₄, illustrés par le spectre (4), n'ont révélé aucun pic dû à la présence des oxydes comme ZnO ou Cr₂O₃. Le système Zn-Fe, est composé en majeure partie par la phase ZnFe₂O₄ avec tout de même une petite quantité de ZnO. Le système Zn-Cu est composé principalement des phases CuO et ZnO. Selon Stoica et Lo [13], la phase spinelle de la forme ZnCu₂O₄ n'a jamais été précédemment synthétisée

Les diagrammes TG des échantillons non calcinés sont indiqués dans la Figure 2. Trois principaux processus de perte de poids sont observés, entre 25 et 700° C, sur le solide Zn-Al (courbe TG (1)). Les pertes de poids apparues aux alentours de 42° C et 102° C, correspondent à l'élimination de l'eau physisorbée. La seconde perte de poids avec son pic maximum DTG à 240° C peut être due à la perte des eaux cristallines des réactifs. Enfin, la dernière perte de poids avec son pic maximum DTG à 390° C avec une tendance à la saturation, peut être affectée à la transformation de l'hydroxyde de métal double en aluminat de zinc de type spinelle en accord avec nos résultats XRD antérieurs.

La Figure 2 affiche également les résultats de l'analyse gravimétrique du catalyseur Zn-Cu (thermo-gramme (2)).

Il apparaît au cours de ces processus thermiques deux pertes de poids avec des pics maxima DTG à 41,100 et 290° C avec une perte de poids totale d'environ 40 %. La perte de poids aux pics maxima

Tableau 1

Propriétés des catalyseurs à base de zinc après calcination à 750°C et résultats de la réaction CO + H₂O.

| Catalyseur | Surface BET (m ² /g) | Résultats de DRX | | Conversion de CO (%) | | | |
|------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| | | Phases identifiées | Taille des Cristallites ^a | 150°C | 180°C | 210°C | 250°C |
| Zn-Cu | 1.0 | CuO, ZnO | 20 ^b | 40.1 | 42.0 | 54.8 | 60.0 |
| Zn-Al | 22.2 | ZnAl ₂ O ₄ , ZnO | 18 | 5.9 | 6.8 | 10.0 | 11.6 |
| Zn-Cr | 5.1 | ZnCr ₂ O ₄ | 60 | 3.0 | 5.2 | 11.9 | 15.0 |
| Zn-Fe | 1.4 | ZnFe ₂ O ₄ , ZnO | 30 | 2.1 | 4.2 | 6.3 | 8.1 |
| Zn-Co | 0.9 | ZnCo ₂ O ₄ , ZnO | 22 | 6.2 | 1.9 | 2.0 | 1.8 |
| Zn-Mn | 0.6 | ZnMn ₂ O ₄ , ZnO | 32 | - ^c | | | |

^aTaille des Cristallites (nm) calculées via l'équation de Scherer (DRX), ^bCristallites de ZnO, ^cTesté inactif en réaction CO + H₂O.

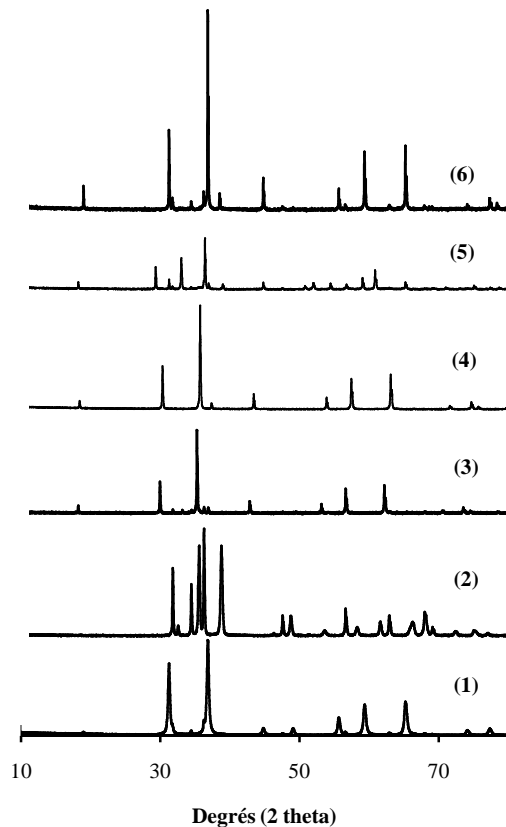


Figure 1. Diffractogrammes des systèmes: (1) Zn-Al, (2) Zn-Cu, (3) Zn-Fe, (4) Zn-Cr, (5) Zn-Mn et (6) Zn-Co fraîchement calcinés à 750°C.

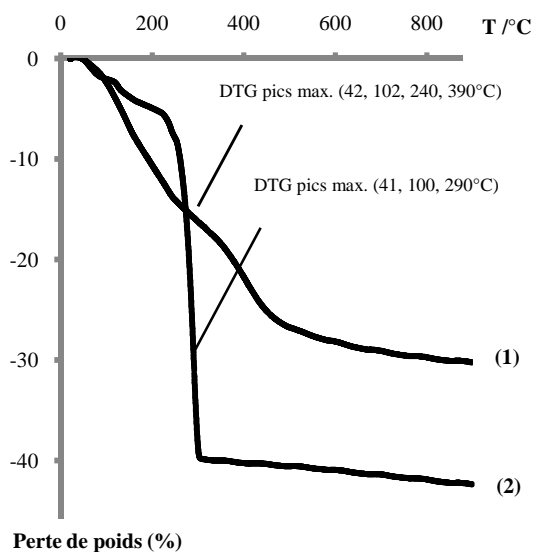


Figure 2. Courbes TG des catalyseurs non calcinés Zn-M, avec M = (1) Al et (2) Cu.

41 et 100° C correspond à l'élimination de l'eau libre physisorbée. La perte de poids à 290° C peut être attribuée à la décomposition du $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en ZnO en l'absence de la perte de poids caractéristique du composé de type spinelle de zinc et de cuivre non observé dans l'analyse DRX.

La Figure 3 montre les profils H_2 -RTP des systèmes Zn-M (M = Al, Mn, Fe, Co et Cu). D'une part, nous constatons que la réduction des catalyseurs à base de zinc dépendait de la nature de l'additif métallique et que Zn-Al n'était pas réduit avant 900° C.

Dans le composé mixte Zn-Mn, un pic de réduction a été observé à des températures allant de 350 à 580° C avec un maximum à 524° C. Tanaka et ses coauteurs [1] ont rapporté que la région haute température (300 – 550° C) correspond à la réduction des espèces de Mn.

Le profil RTP de $ZnFe_2O_4$ exhibe un pic important variant entre 300 et 800° C, avec deux maxima à 580 et 620° C. Ces deux pics peuvent être attribués à la décomposition de l'oxyde de $ZnFe_2O_4$ spinelle et à la réduction de Fe_2O_3 en oxyde de fer (+II), respectivement.

$ZnCo_2O_4$ montre un pic unique dans la plage de température de 315 – 600° C, avec un épaulement à 402° C correspondant à la réduction des ions Co^{3+} en Co via l'intermédiaire Co^{2+} [4].

Un seul pic apparaissant à une température de 368° C a été observé sur le profil RTP de Zn-Cu. Il est attribué à la réduction de CuO en cuivre métallique.

2.2. Réaction $CO + H_2O$

La conversion de CO en CO_2 des catalyseurs Zn-M au cours de la montée en températures de la réaction est indiquée dans le tableau 1. Nous constatons que la conversion de CO sur des catalyseurs à base de Zn dépend du type de l'ajout métallique. Parmi ces catalyseurs, le solide Zn-Cu a montré une activité modérée aux basses températures et une activité relativement élevée à 250° C, alors que les performances du système Al-Zn sont très faibles dans la gamme de température de 150 – 250° C.

La conversion de CO sur Zn-Cr n'était pas si élevée même à 250° C. Les solides Zn-Fe, Zn-Mn et Zn-Co étaient inactifs dans toute la plage de températures allant de 150 ° C à 250° C.

La relative haute conversion de CO sur le catalyseur Zn-Cu est fort probablement due à l'entière réduction des particules de cuivre pendant le traitement à l'hydrogène (voir Fig. 3 courbe (e)). En revanche, le prétraitement sous H_2 à 400° C de Zn-Al, Zn-Mn, Zn-Fe, Zn-Co et Zn-Cr n'était pas suffisant pour décomposer les oxydes de type spinelle ZnM_2O_4 .

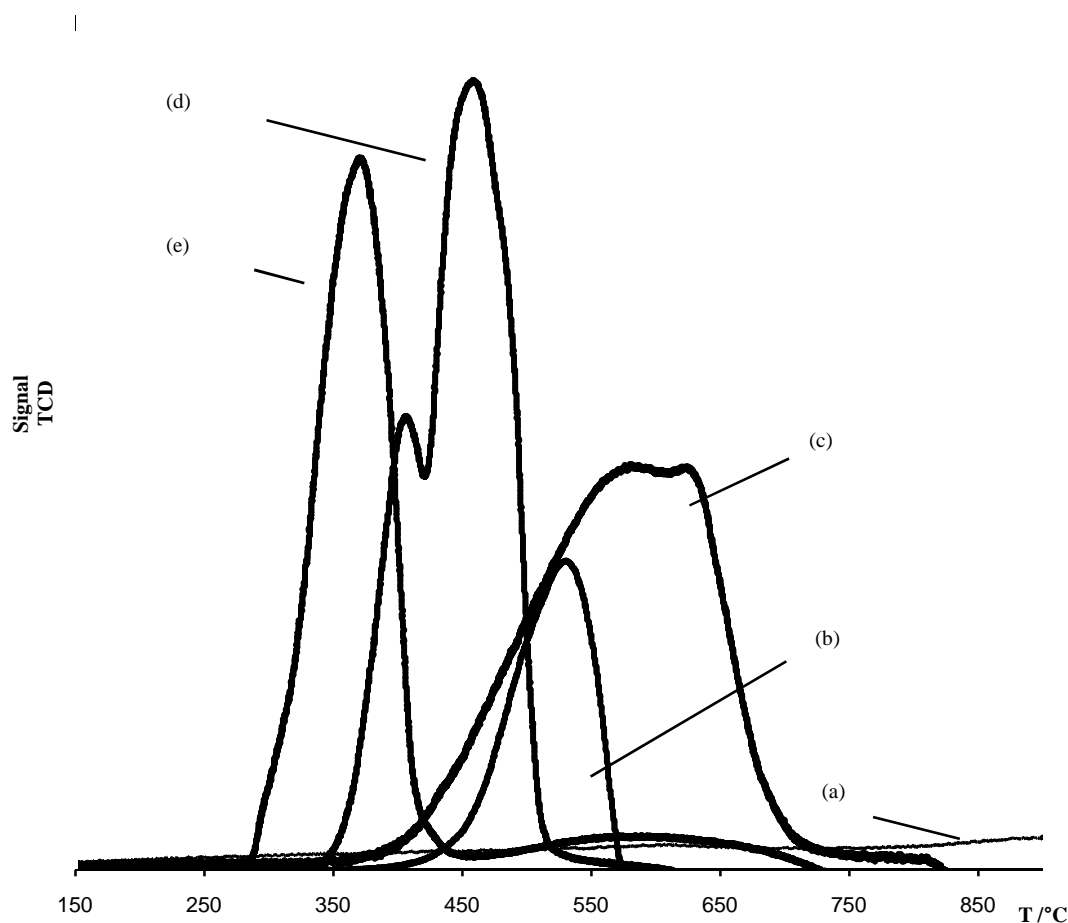


Figure 3. Profils H₂-RTP de Zn-Al (a), Zn-Mn (b), Zn-Fe (c), Zn-Co (d) et Zn-Cu(e).

Les prétraitements réducteurs aux températures élevées doivent être évités afin d'éviter le phénomène de frittage de la phase active [9].

3. Conclusion

Les études axées sur les catalyseurs à base de zinc en réaction de conversion du gaz à l'eau ont montré que le catalyseur Zn-Cu possède une activité fortement appréciée. La conversion de CO en CO₂ obtenue sur cet oxyde mixte (résultats de DRX) a été améliorée par la présence de particules de cuivre facilement réductibles (résultats RTP).

Nous testerons, dans un futur proche, ces catalyseurs à base de zinc en réaction de synthèse du méthanol à la pression atmosphérique.

4. Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Dr. A. Auroux et Dr. S. Bennici de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France, pour leur aide.

5. Références bibliographiques

[1] Y. Tanaka, T. Takeguchi, R. Kikuchi, R. Eguchi, Appl. Catal. A: General.279 (2005) 59.

[2] D.C. Grenoble, M.M. Estadt, D.F. Ollis, J. Catal.67 (1981) 90.

[3] A. Boudjemaa, A. Auroux, S. Boumaza, M. Trari, O. Cherifi, R. Bouarab, React. Kinet.Catal. Lett. 98 (2009) 319.

[4] S. Boumaza, A. Auroux, S. Bennici, A. Boudjemaa, M. Trari, A. Bouguelia, R. Bouarab,React. Kinet. Mech. Cat.100 (2010) 145.

[5] M.J.L. Ginés, N. Amadeo, M. Laborde, C.R. Apesteguia, Appl. Catal. A: General. 131 (1995) 283.

[6] T. Shishido, M. Yamamoto, I. Atake, D. Li, Y. Tian, H. Morioka, M. Honda, T. Sano, K. Takehira, J. Mol.Catal. A: Chemical. 253 (2006) 270.

[7] R.M. Rioux, M.A. Vannice, J. Catal.216 (2003) 362.

[8] N. Shimoda, H. Muroyama, T. Matsui, K. Faungnawakij, R. Kikuchi, K. Eguchi, Appl. Catal. A: General,409 (2011) 91.

[9] Y. Tanaka, T. U taka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, Appl. Catal. A: General.242 (2003) 287.

[10] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Catal. Today.119 (2007) 228.

[11] V.H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Driss, B. Taouk,AIChE J.54(6) (2008) 1585.

[12] D.-L. Ge, Y.-J.Fan, C.-L.Qi, Z.-X. Sun,J. Mater. Chem. A.,1 (2013) 1651.

[13] M. Stoica, C.S. Lo,New J. Phys. 16 (2014) 055011.