

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

***Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma***

**Faculté : Des Mathématiques, de l'informatique et des Sciences de la Matière  
Département : Sciences de la Matière**



**Mémoire Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en sciences de  
matériaux**

**Spécialité : Physique de la matière condensée**

### ***Thème***

---

**Étude du comportement catalytique des composés Ni- Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Pt/ SiO<sub>2</sub>  
préparés sous irradiation dans la réaction d'hydrogénation de benzène**

---

**Présenté par:  
KHRALFALLAH Imane**

**Sous la direction de: Dr. SERIDI Fatiha  
Soutenu le: 22 juin 2022**

**Année Universitaire: 2021/ 2022**

## إهداء

وصلت رحلتي الجامعية إلى نهايتها بعد تعب ومشقة كما مرت قاطرة البحث  
بكثير من العوائق ومع ذلك حاولت أن أخطاها بفضل الله عز وجل . أما بعد أحمد  
الله مخرج النور بعد الظلام أحمده ربي رزقني حسن المسير كلت شكر وامتنان لمن  
كانوا لنا مثل الشموع في الليالي المظلمت أهدي تخرجي لوالدي العزيز الذي سار  
معني في كل درب وكل طريق لأصعد به إلى طريق النجاح فألف شكر وتحية شكرا  
أمي الحبيبة صاحبة البيت الدنيء، والعين الساهرة والقلب الحنون شكرا  
لزوجي الغالي يا من زرعت لدي روح المثابرة والاجتهاد و الإرادة لأصل إلى ما  
أصبو إليه وإلى إخوتي الذين كانوا بمثابة العضد والسند في سبيل استكمال البحث..

## Remerciements

Mes remerciements vont d'abord à **ALLAH** tout puissant qui m'a donné la force et le courage pour accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur Madame **SERIDI Fatiha** pour sa disponibilité, son aide et les nombreux conseils qu'elle m'a donné.

Je présente mes remerciements aux **membres du jury** pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants et personnel du département des sciences des matériaux.

## RÉSUMÉ

Le but de cette étude est de synthétiser et caractériser des catalyseurs bimétalliques Ni-Pt supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ , et de comparer de leur activité en hydrogénation de benzène.

Les catalyseurs sont élaborés en utilisant la méthode de co- imprégnation des précurseurs métalliques, suivi d'une réduction par radiolyse.

Les observations MEB révèle une bonne dispersion de particules sur les surfaces des deux types de catalyseurs.

Pour le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'étude structurale montre la formation du  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Pt}^0$  et les phases intermétalliques NiPt et  $\text{Ni}_3\text{Pt}$ .

La DRX du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{SiO}_2$  confirme que la silice est amorphe. Aucune raie de diffraction du nickel ou du platine n'a été observée. Cependant, on a remarqué l'apparition d'une phase d'interaction NiSi.

Les deux types de catalyseurs sont testés dans la réaction d'hydrogénation de benzène en cyclohexane. Ils présentent tous les deux des taux de conversion élevés. Cependant, le catalyseur Ni- Pt/  $\text{SiO}_2$  est légèrement plus efficace que Ni- Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

---

**MOTS-CLÉS :** Alumine, silice, catalyseur bimétallique, hydrogénation de benzène.

---

## ABSTRACT

The aim of this study is to synthesize and characterize Ni-Pt bimetallic catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>, and to compare their activity in benzene hydrogenation reaction.

The catalysts are synthesized using the metal precursors co-impregnation method, followed by radiolysis reduction.

SEM observations reveal good particles dispersion on both catalysts surfaces.

For 5% Ni- 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the structural study shows the formation of Ni<sup>0</sup>, Pt<sup>0</sup> and, NiPt and Ni<sub>3</sub>Pt intermetallic phases.

The XRD of 5% Ni-0.5% Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst confirms that silica is amorphous. No nickel or platinum diffraction lines were observed. However, the appearance of NiSi interaction phase was noticed.

Both types of catalysts are tested in Benzene hydrogenation reaction to cyclohexane. They have both high conversion rates. However, the Ni-Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst is slightly more efficient than Ni-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

---

**KEYWORDS:** Alumina, silica, bimetallic catalyst, benzene hydrogenation.

---

## ملخص

تهدف هاته الدراسة لتحضير ودراسة محفزات ثنائية المعدن Pt-Ni مثبتة على أكسيد الألمنيوم ( $Al_2O_3$ ) أو أكسيد السيليسيوم ( $SiO_2$ )، و مقارنة نشاطها في تفاعل هدرجة البنزين .

تم تحضير المحفزات Pt-Ni بطريقة التثبيت المزدوج و تم ارجاع العينات بواسطة الإشعاع  $\gamma$  عند درجة حرارة الغرفة.

كشفت ملاحظات مجهر المسح الإلكتروني عن توزيع جيد للجسيمات على أسطح كلا النوعين من المحفزات.

بالنسبة للمحفز 5% Ni- 0.5% Pt/  $Al_2O_3$  ، أظهرت الدراسة البنيوية تكون  $Pt^0$  و  $Ni^0$  وجسيمات ثنائية المعدن NiPt و  $Ni_3Pt$ .

أما بالنسبة للمحفز 5% Ni- 0.5% Pt/  $SiO_2$  ، فقد بينت الأشعة السينية أن أكسيد السيليسيوم غير متبلور. و لم يتم ملاحظة أي خطوط حيود للنیکل أو البلاتين. مع ذلك ، لوحظ تكون NiSi .

تم اختبار كلا النوعين من المحفزات في تفاعل هدرجة البنزين، حيث لوحظ ارتفاع معدل التحويل في كلتا العينتين. غير أن عينات Ni-Pt /  $SiO_2$  أكثر فعالية بقليل من Ni-Pt/  $Al_2O_3$ .

---

الكلمات الرئيسية: أكسيد الألمنيوم، أكسيد السيليسيوم، محفز ثنائي المعدن ، هدرجة البنزين.

## Sommaire

|  |           |
|--|-----------|
| Résumé .....   | 03        |
| Abstract.....  | 04        |
| ملخص.....  | 05        |
| INTRODUCTION GENERALE.....   | 07        |
| <br>   |           |
| <b>CHAPITRE 1: Généralités sur la catalyse et les catalyseurs</b>          | <b>08</b> |
| <br>   |           |
| <b>I. INTRODUCTION .....</b>   | <b>09</b> |
| <b>II. DEFINITIONS (CATALYSE ET CATALYSEURS) .....</b>                     | <b>09</b> |
| <b>II.1. Les différentes classes de catalyse.....</b>                      | <b>09</b> |
| <i>*Catalyse homogène ou monophasique.....</i>                             | <i>09</i> |
| <i>*Catalyse hétérogène.....</i>   | <i>10</i> |
| <b>II. 2. Propriétés fondamentales des catalyseurs .....</b>               | <b>10</b> |
| <i>*L'activité catalytique.....</i>  | <i>10</i> |
| <i>* La sélectivité.....</i>   | <i>10</i> |
| <i>* La stabilité.....</i>   | <i>10</i> |
| <b>III. L'ACTION CATALYTIQUE .....</b>                                     | <b>11</b> |
| <b>IV. PRÉPARATION D'UN CATALYSEUR, DÉSACTIVATION ET RÉGÉNÉRATION.....</b> | <b>12</b> |
| <b>IV.1. Préparation d'un catalyseur.....</b>                              | <b>12</b> |
| <b>IV.2. Désactivation d'un catalyseur.....</b>                            | <b>12</b> |
| <b>IV.3. Régénération d'un catalyseur.....</b>                             | <b>13</b> |
| <b>V. MATÉRIAUX LES PLUS FRÉQUEMMENT UTILISÉS COMME CATALYSEURS .....</b>  | <b>13</b> |
| <b>VI. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTÉS.....</b>          | <b>14</b> |
| <b>VI.1. Imprégnation.....</b>   | <b>14</b> |
| <b>VI.2. Co- précipitation .....</b>                                       | <b>14</b> |
| <b>VI. 3. Adsorption ionique .....</b>                                     | <b>15</b> |
| <i>*Adsorption cationique.....</i>   | <i>15</i> |
| <i>*Adsorption anionique .....</i>   | <i>15</i> |
| <b>VI. 4. Échange cationique .....</b>                                     | <b>15</b> |
| <b>VII. PROCÉDÉ D'HYDROGÉNATION DU BENZÈNE EN CYCLOHEXANE.....</b>         | <b>15</b> |
| <b>VII. 1. Origine et structure du Benzène.....</b>                        | <b>15</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| VII. 2. Principe du procédé.....  | 16        |
| VII. 3. Caractéristiques thermodynamiques des hydrogénations.....                 | 16        |
| Références .....  | 17        |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE II: Élaboration des échantillons et techniques de caractérisation</b> | <b>18</b> |
| <br>  |           |
| Partie I : ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS.....                                      | 19        |
| I. 1. Produits chimiques et matériaux utilisés.....                               | 19        |
| I. 2. Elaboration des échantillons.....   | 19        |
| <i>a- Protocole d'élaboration des échantillons</i> .....                          | 20        |
| <i>b- Réduction radiolytique</i> .....  | 20        |
| Partie II:TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....                                      | 24        |
| II.1.Diffraction des rayons x .....   | 24        |
| II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....                             | 25        |
| II. 3 Test catalytique.....   | 26        |
| Références .....  | 28        |
| <br>  |           |
| <b>CHAPITRE III: Résultats et Discussions</b>                                     | <b>29</b> |
| <br>  |           |
| I-PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES OXYDES UTILISÉS.....                                   | 30        |
| I-1-L'Alumine( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....                                    | 30        |
| I.2. L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) .....                                 | 31        |
| II. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE: .....  | 32        |
| II. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....                 | 32        |
| II. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{SiO}_2$ .....                         | 32        |
| III. ÉTUDE STRUCTURALE.....   | 33        |
| III. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....               | 33        |
| III. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{SiO}_2$ .....                        | 34        |
| VI. TEST CATALYTIQUE .....  | 36        |
| VI. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....                | 36        |
| VI. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{SiO}_2$ .....                         | 36        |
| Références.....   | 38        |
| Conclusion Générale.....  | 40        |



# *Introduction Générale*

## **INTRODUCTION GENERALE**

**L**a catalyse a une riche et longue histoire. Malgré son ancienneté, l'intérêt industriel est énorme dans tous les domaines notamment en pétrochimie.

La première application de la catalyse prit place au début des années 1800 avec la découverte, en 1823 par Dobereiner, de l'action catalytique du platine lors de la réaction du dihydrogène avec le dioxygène. Cette réaction a été utilisée dans un briquet qui s'est vendu en très grand nombre.

Les matériaux utilisés ainsi que la méthode de préparation des catalyseurs jouent un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Le développement des méthodes de préparation a donné naissance à un flux continu de produits de haute technologie.

De nombreuses voies ont été proposées. Parmi celles-ci, on peut citer la catalyse supportée (la catalyse sur support) qui bien qu'existante depuis plusieurs décennies, reste une voie très étudiée.

La catalyse supportée s'est largement développée avec la mise au point de catalyseurs supportés dans lesquels la substance active est fixée sur une matrice (ou support) par une liaison ionique ou covalente. Le support confie au précurseur ses propriétés, le choix du support est donc un élément clé. Les supports de catalyseurs les plus usités sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les charbons actifs.

L'objectif de ce travail est de déterminer l'effet du support sur les différentes propriétés structurales, morphologiques des catalyseurs bimétalliques Ni- Pt déposés sur oxydes. Les catalyseurs bimétalliques à base de Ni- Pt et supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$  sont testés expérimentalement dans l'hydrogénation catalytique du benzène.

Le manuscrit comporte trois chapitres: Le premier chapitre présente une étude bibliographique concernant les notions de catalyse et des catalyseurs, les différents matériaux utilisés en catalyse ainsi que les méthodes de préparation des catalyseurs.

Le deuxième chapitre décrit en sa première partie la méthode d'élaboration des catalyseurs et les matériaux utilisés. Une seconde partie décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés et le test d'hydrogénation de benzène mis en œuvre pour évaluer l'activité des catalyseurs.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus de la caractérisation des composés Ni- Pt supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{SiO}_2$ .

Enfin, le mémoire sera clôturé par une conclusion générale.

# **CHAPITRE I:**

## **Généralités sur la catalyse et les catalyseurs**

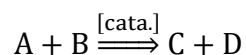
## I. INTRODUCTION

La catalyse est un procédé chimique basé sur la cinétique chimique des réactions. Elle étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réactions.

## II. DEFINITIONS (CATALYSE ET CATALYSEURS)

La catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction.

La définition du catalyseur revient à Ostwald (1902) qui l'a défini comme « toute substance (solide, liquide ou gaz) qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux ». Ajouté en quantité très inférieure à la stœchiométrie, il est, en principe, retrouvé intact en fin de réaction. Il ne figure donc pas dans le bilan stœchiométrique:



Lorsque le système chimique de départ peut évoluer dans plusieurs directions thermodynamiquement possibles, le catalyseur peut l'orienter sélectivement dans une direction donnée.

Les catalyseurs ont un pouvoir accélérateur et un effet d'orientation sur les réactions sans être consommés. Ils ne jouent pas sur la thermodynamique d'une réaction donnée. En particulier, ils ne permettent pas à une réaction thermodynamiquement impossible de se produire [1].

### II.1. Les différentes classes de catalyse

Les différents types de catalyse sont classés selon le genre de catalyseur utilisé ou le mécanisme de la réaction. On distingue plusieurs types: catalyses acido-basique, électro-catalyse, photo-catalyse, catalyse enzymatique, catalyse d'oxydo-réduction, catalyse nucléophile, catalyse par transfert de phase.....etc.

En réalité, on distingue deux grandes catégories de réactions catalytiques;

#### *a. Catalyse homogène ou monophasique*

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase thermodynamique, le plus souvent liquide. Le catalyseur est donc soluble dans le milieu réactionnel [1].

### ***b. Catalyse hétérogène***

Elle concerne les réactions dans lesquelles les réactifs sont dans une phase distincte du catalyseur généralement solide.

Le catalyseur est insoluble et donc facilement éliminable par filtration en fin de réaction. Un autre avantage notable est que l'on peut chauffer à des températures très élevées, bien au-delà de ce que peuvent supporter les catalyseurs homogènes, et donc effectuer des réactions cinétiquement beaucoup plus difficiles sans affecter le catalyseur [1].

## **II. 2. Propriétés fondamentales des catalyseurs**

Trois propriétés fondamentales définissant la qualité d'un catalyseur:

### ***\*L'activité catalytique***

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Elle s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse du catalyseur et par unité de temps. Elle dépend de plusieurs facteurs : sa composition chimique, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail.

L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [2].

### ***\* La sélectivité***

La sélectivité est définie comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites. Un même catalyseur peut posséder une activité différente pour diverses réactions. Il peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre.

La sélectivité est exprimée simplement par le rendement en produit désiré par rapport au réactif. Elle peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et la caractéristique de support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentration des réactifs, température) [2].

### ***\* La stabilité***

la stabilité, c'est-à-dire la durée de vie du catalyseur qui détermine le temps d'utilisation avant régénération ou changement du matériau.

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de

ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et de support. Comme les catalyseurs travaillant généralement haute température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif [2].

D'autres caractéristiques essentielles dites secondaires ou techniques que doit, en supplément, posséder le catalyseur: régénérabilité, reproductibilité, le prix.

### III. L'ACTION CATALYTIQUE

La catalyse est un phénomène cinétique : nous voudrions mener la même réaction avec une vitesse optimale de nombreuses fois en utilisant la même surface de catalyseur.

Les réactions catalytiques se produisent à la surface du catalyseur. On distingue cinq étapes du cycle catalytique [3]:

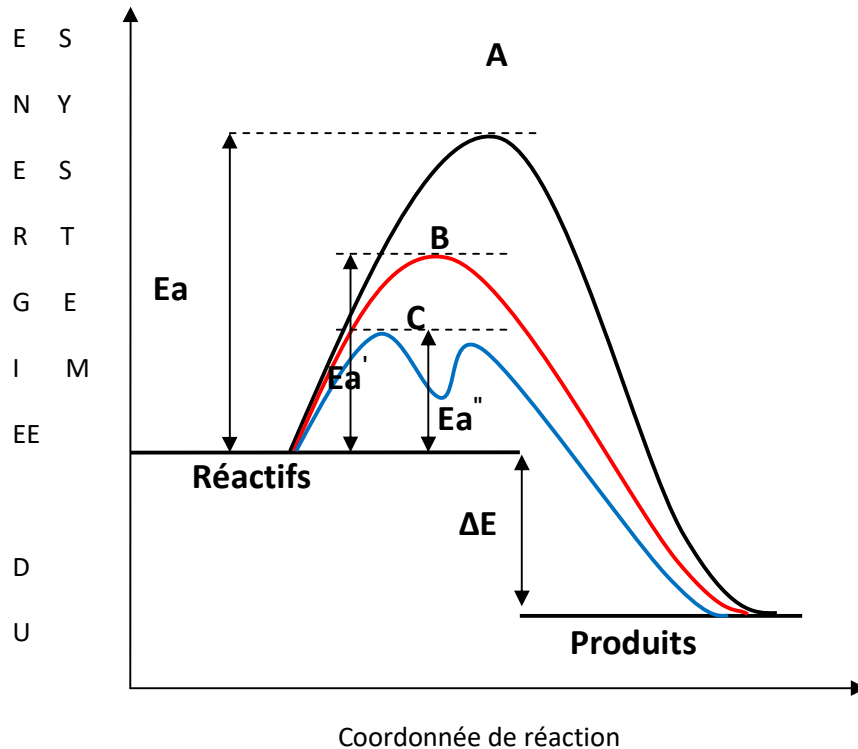
1. Diffusion des molécules de réactifs vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
3. Interaction en surface des espèces chimisorbées.
4. Désorption des produits et régénération du catalyseur.
5. Diffusion des produits de la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Il existe deux façons pour accélérer une réaction chimique, soit par augmentation de l'énergie cinétique des molécules en élevant la température, soit en abaissant l'énergie d'activation du système et c'est là qu'intervient le catalyseur en faisant passer la réaction par un chemin différent d'une succession d'étapes plus faciles.

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former, avec au moins l'un des réactifs, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée. Cet intermédiaire réactionnel réagit, seul ou avec un autre réactif, pour former, en une ou plusieurs étapes, les produits de la réaction et pour régénérer le catalyseur de départ.

La figure I. 1 traduit l'effet du catalyseur sur une réaction élémentaire d'une seule étape. La courbe A correspond au profil énergétique (c. à. d. l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction) de la réaction non catalysée où l'énergie d'activation est trop élevée. La courbe B correspond au profil d'une réaction catalysée sans modification des étapes alors que la

courbe C montre une baisse très importante de l'énergie d'activation de la réaction catalysée avec modification des étapes.



**Figure I. 1:** Variation de l'énergie potentielle du système en fonction de la coordonnée de réaction.

- A) réaction non catalysée B) réaction catalysée sans modification du nombre d'étapes  
C) réaction catalysée avec modification du nombre d'étapes.*

## IV. PRÉPARATION D'UN CATALYSEUR, DÉSACTIVATION ET RÉGÉNÉRATION

### IV.1. Préparation d'un catalyseur

Partie de l'art et de la préparation d'un catalyseur réside dans la réalisation de matériaux de grande aire de surface. Habituellement des matériaux dont l'aire superficielle vaut de 100 à 400 m<sup>2</sup>/g sont préparés à partir d'alumine, de silice ou de carbone mais aussi plus récemment à partir d'autres oxydes (oxydes de Mg, Zr, Ti, V), de phosphates, de sulfures ou de carbonates[4].

### IV.2. Désactivation d'un catalyseur

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Lorsque le catalyseur est désactivé, il est soit remplacé soit régénéré. Il y a de nombreuses raisons pour la désactivation

d'un catalyseur. À la température de réaction, certains des réactifs hydrocarbonés peuvent se décomposer complètement et se déposer en une couche épaisse de carbone inactif sur la surface du catalyseur. Pour de nombreux catalyseurs, la désactivation est suffisamment lente pour permettre l'établissement d'un état de régime. Pour d'autres catalyseurs actifs, la désactivation est si rapide qu'ils sont utilisés de manière cyclique. Les réacteurs passent alternativement d'une phase active pour la réaction catalytique à une phase de régénération.

Les chimistes de la catalyse essaient constamment de comprendre les raisons de la désactivation et de développer de nouveaux catalyseurs plus résistants à l'empoisonnement. De nombreux poisons des catalyseurs agissent en bloquant les sites actifs de surface. En plus, les poisons peuvent modifier la structure atomique de la surface, ce qui peut réduire l'activité catalytique. Le soufre, par exemple, est connu pour modifier la structure superficielle du nickel [5]. En formant des liaisons chimiques de force différente sur les différents plans cristallins, il fournit la force thermodynamique motrice pour la restructuration des particules métalliques.

#### **IV.3. Régénération d'un catalyseur**

Le traitement du catalyseur dépend des causes de sa désactivation. Le plus fréquemment, un dépôt de carbone est la source principale de désactivation durant les réactions de conversion des hydrocarbures. Dans ces circonstances, chauffer le catalyseur usagé dans l'air où l'oxygène brûle le carbone [4].

### **V. MATÉRIAUX LE PLUS FRÉQUEMMENT UTILISÉS COMME CATALYSEURS**

Il est intéressant de passer en revue les applications des catalyseurs dans de nombreuses technologies et d'identifier les matériaux les plus utilisés. À l'heure actuelle, il y a trois grands domaines d'application des catalyseurs [6]: l'industrie de l'automobile [7, 8], le raffinage des combustibles fossiles et la production de composés chimiques synthétiques.

L'industrie automobile utilise principalement les métaux nobles (platine, rhodium et palladium) pour contrôler catalytiquement les gaz de combustion : hydrocarbures imbrûlés, CO et NO. Des surfaces d'oxydes supportent ces métaux très dispersés et le système catalytique est préparé spécialement pour être actif dans une large gamme de température et pour des vitesses de déplacement élevées des gaz d'échappement.



## VI. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTÉS

La stabilité du catalyseur est fortement prépondérante au choix du support. En effet, le rôle du support peut favoriser de façon directe ou indirecte :

- La dispersion métallique;
- Les propriétés électroniques du métal;
- L'activité (par participation directe dans la réaction), et la sélectivité.

Pour cela, la méthode de préparation joue un rôle important. Un résumé des méthodes de préparation des catalyseurs supportés est présenté dans ce qui suit/

### VI.1. Imprégnation

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur. Si le volume de la solution du précurseur est égal au volume mouillable du support c. à. d. le volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support; on parle d'imprégnation à sec. Inversement, si le volume de la solution est plus grand que le volume mouillable, on parle d'imprégnation en phase liquide. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage.

Les supports utilisés pour le dépôt des particules sont le plus souvent des oxydes métalliques comme la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine  $\gamma$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) [9], l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [10], l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [11], l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [12] .....

### VI.2. Co-précipitation

Cette méthode consiste à faire co-précipiter le mélange des précurseurs-support par l'action d'un agent de précipitation. Le précipité est récupéré, lavé, séché et prétraité thermique. Les précurseurs du support sont souvent des nitrates. Le carbonate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) ou le bicarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) sont souvent utilisés comme agents de précipitation. Ces derniers se décomposent facilement en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  lors du prétraitement thermique. Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est aussi couramment utilisé, bien que les ions  $\text{Na}^+$ , tout comme les ions  $\text{Cl}^-$  lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, soient connus comme des poisons pour les catalyseurs [13].

### **VI. 3. Adsorption ionique**

#### ***a. Adsorption cationique***

Dans ce cas, le support est mis en contact avec la solution du précurseur. Le précurseur, s'il est sous forme d'un complexe chargé positivement, peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support et s'adsorber. Le pH de la solution doit pour cela être supérieur au  $pH_{PCN}$  du support.

#### ***b. Adsorption anionique***

Cette méthode est analogue à l'adsorption cationique. Cette fois ci, le précurseur sous la forme d'un complexe chargé négativement peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au  $pH_{PCN}$  du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique.

### **VI. 4. Échange cationique**

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité.

## **VII. PROCÉDÉ D'HYDROGÉNATION DU BENZÈNE EN CYCLOHEXANE**

### **VII. 1. Origine et structure du Benzène**

Le benzène est un hydrocarbure de formule brute  $C_6H_6$ , liquide à la température ordinaire, facile à cristalliser à  $5,5\text{ °C}$ , d'indice de réfraction élevé, voisin de celui du verre.

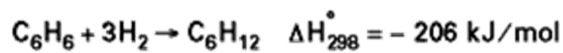
Le benzène est le composé le plus connu de la famille des composés aromatiques.

La structure du benzène a été déterminée en 1929 par diffraction des rayons X. Les six atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier. Les longueurs de liaison entre atomes de carbone sont toutes égales à  $0,140\text{ nm}$ , intermédiaire entre une liaison simple ( $0,154\text{ nm}$ ) et une liaison double ( $0,134\text{ nm}$ ). Les 6 atomes d'hydrogène sont dans le même plan que les 6 atomes de carbone. On raconte que Kékulé trouva la formule cyclique du benzène en 1865 en rêvant à un serpent qui se mordait la queue.

L'hydrogénation du benzène s'effectue en bloc et conduit au cyclohexane. Elle nécessite des conditions expérimentales assez vigoureuses et un catalyseur. Le nickel et le platine sont les

catalyseurs les plus employés. On interprète la grande efficacité du nickel par le fait que le réseau cubique à faces centrées de ce métal est adapté à la géométrie hexagonale du benzène.

## VII. 2. Principe du procédé



Cette réaction est catalysée par des métaux du groupe VIII, c'est une réaction très exothermique favorable à basse température et haute pression. L'intérêt de cette réaction est porté sur la diminution de son exothermicité et la pureté du cyclohexane obtenu. Elle est souvent choisie pour son insensibilité à la structure.

Cette réaction exothermique peut être effectuée en phase liquide ou gazeuse et nécessite l'emploi de catalyseur.

## VII. 3. Caractéristiques thermodynamiques des hydrogénations

Toutes les hydrogénations sont des réactions exothermiques. Dans chaque famille de composés, l'enthalpie libre d'hydrogénation diminue légèrement lorsque la masse moléculaire des hydrocarbures augmente.

De plus, l'addition d'hydrogène à une molécule insaturée se traduit par une diminution d'entropie de l'ensemble du système et, par conséquent, toutes les hydrogénations sont des réactions équilibrées. L'obtention des molécules saturées est favorisée par les températures faibles et les pressions d'hydrogène élevées: même à 10 MPa de pression.

En revanche, pour les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et ses dérivés alkylés, ou les aromatiques à plusieurs noyaux condensés, les taux d'hydrogénation importants ne sont obtenus à 300°C qu'en opérant sous pression. Dans ce cas, une augmentation de la masse moléculaire, pour une structure aromatique donnée, entraîne une augmentation de la concentration en composés aromatiques présents à l'équilibre dans des conditions identiques.

Ces considérations thermodynamiques permettent de délimiter les domaines de température et de pression dans lesquels les réactions d'hydrogénation sont possibles, mais les basses températures nécessitent l'utilisation de catalyseurs actifs et les hautes pressions conduisent à des coûts d'installation élevés.

## Références

- [1] chimie organométallique et catalyse, D. Asturc, EDP sciences, 2013.
- [2] C. Minot, La catalyse, Texte de la 236<sup>e</sup> conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 août 2000.
- [3] J. F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
- [4] chimie des surfaces et catalyse, A.Somorjai, Berkeley Marie-Paule Delplancke, université libre de Bruxelles, EDISCIENCE 1995.
- [5] G.A.Somorjai, *J. cata.* 27:453 (1972).
- [6] D.P.Burke, *Catalysts*, *Chem.week* 124:42 (1979).
- [7] K.C.Taylor, J.R.ANDERSON AND M. BOUDART, editors, *catalysis science and technology*, volume 5, Springer-verlag, new York, 1984.
- [8] J.A. Cusumano, R. A.DallaBetta, and R. B. Levy, *catalysis in coal conversion*, Academic press, new York, 1978.
- [9] S. Galvagno and G. Parravano, *Journal of Catalysis* 55 (1978) 178-190.
- [10] M. A. Bollinger, M. A. Vannice, *Applied Catalysis B: Environmental* 8 (1996) 417-443.
- [11] N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914-2921.
- [12] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *Journal of Catalysis* 144 (1993) 175-192.
- [13] M. Haruta, *Catalysis Today* 36 (1997) 153-166.

## CHAPITRE II:

Élaboration des échantillons et techniques de caractérisation

## Partie I : ÉLABORATION DES ÉCHANTILLONS

### I. 1. Produits chimiques et matériaux utilisés

Les produits chimiques utilisés dans la synthèse des échantillons sont d'une grande pureté. Leurs provenances et caractéristiques sont résumées dans le **Tableau II-1**

Le solvant utilisé dans la préparation des échantillons est l'eau distillée.

**Tableau II. 1** : Produits chimiques utilisés dans la préparation des échantillons

| Produit                              | Symbole   | Provenance |
|--------------------------------------|---|------------|
| Formiate de nickel                   | Ni (HCOO) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O        | Merck      |
| trans-platinum-II-diamminedichloride | Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Merck      |
| Hydroxyde d'ammonium                 | NH <sub>4</sub> OH                                | Prolabo    |
| Alumine                              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | Aldrich    |
| Oxyde de silicium                    | SiO <sub>2</sub>                                  | Degussa    |
| Benzène                              | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                     | Merck      |

### I. 2. Elaboration des échantillons

Le choix de la méthode de préparation joue un rôle très important pour les qualités du catalyseur. Les principales qualités que doit réunir la méthode de préparation d'un catalyseur sont les suivantes:

Une répartition homogène du composé actif sur la surface du support, un catalyseur actif, sélectif et stable dans la mesure du possible, un catalyseur non coûteux et parfaitement reproductible.

Pour cela nous avons choisi la méthode de co-imprégnation des précurseurs métalliques par le support suivi d'une réduction. Cette méthode favorise les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement. Elle permet également l'obtention de nanoparticules métalliques bien dispersées sur substrat.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons préparé des composés bimétalliques à base de nickel supportés. Deux types de catalyseurs ont été préparés: Ni- Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Pt/SiO<sub>2</sub>. La charge du nickel est fixée à 5% massique quant aux celles du platine est à 0.05% massique.

### ***a- Protocole d'élaboration des échantillons***

Le support oxyde d'aluminium ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ou l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sont mis en présence d'une solution aqueuse de volume prédéfini contenant le précurseur métallique  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  et le deuxième complexe (Formiate de nickel), de concentration et charge définies selon la formule: 5% Ni- 0.05%Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou 5% Ni- 0.05%Pt/  $\text{SiO}_2$ .

Le pH des solutions est alors ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-$  au pH optimal. Ensuite, les échantillons sont placés sous agitation magnétique pendant une durée de 24 h, afin d'assurer une bonne homogénéité de la solution. Le pH et la densité optique du liquide surnageant des solutions ont été suivis au cours de cette étape d'imprégnation.

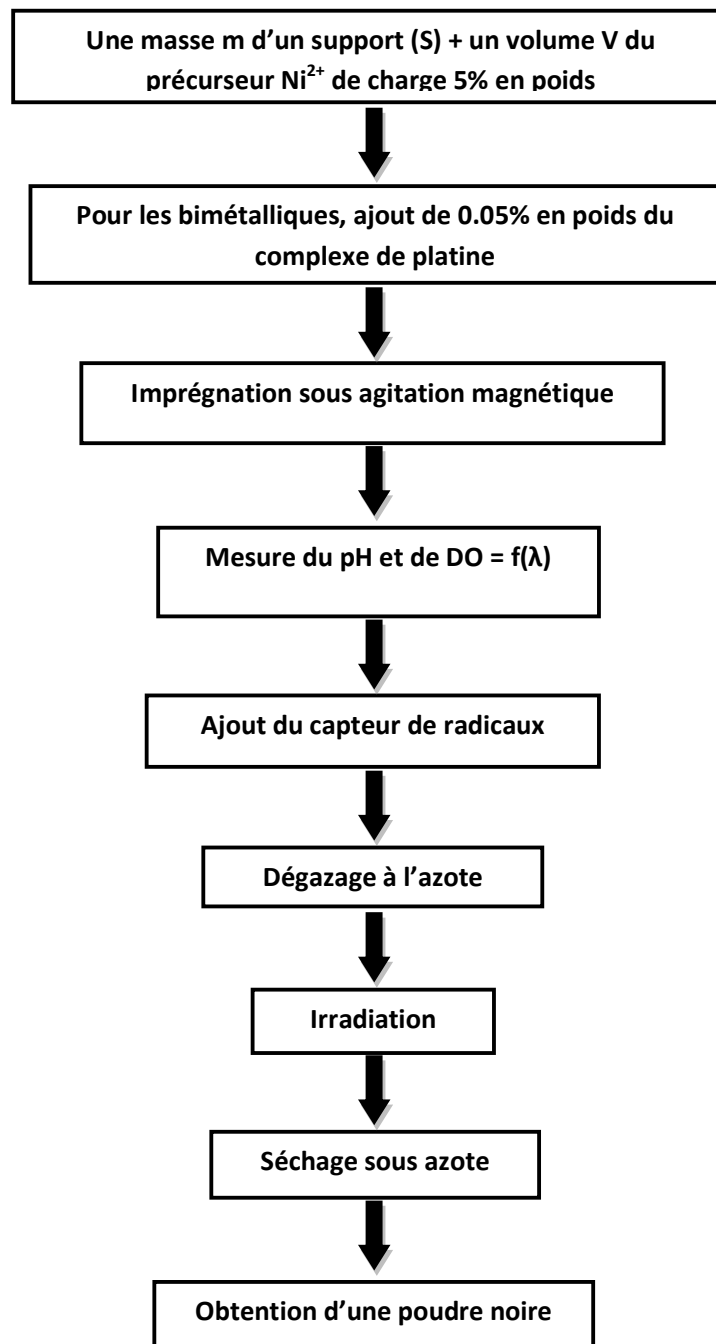
Une fois les solutions préparées, elles sont soumises à une réduction radiolytique utilisant la radiolyse gamma. Le protocole de préparation suivi est représenté sur la figure II.1.

#### ***a. Réduction radiolytique***

La radiolyse repose sur l'irradiation continue de l'échantillon par un rayonnement ionisant avec un débit de dose bien défini.

La réduction par voie radiolytique se déroule à température ambiante sans l'ajout d'un réducteur chimique. Les solutions obtenues après imprégnation constituées de l'oxyde imprégné et la solution surnageante sont ensuite désaérées par barbotage à l'azote ou à l'argon (15 à 20 min), puis soumises au rayonnement d'une source de cobalt 60. L'alcool capteur de radicaux, est rajouté en fin de phase d'imprégnation, juste avant dégazage des solutions.

Après irradiation, Les échantillons sont centrifugés et le surnageant est éliminé, sous flux d'azote sous boîte à gants. Le séchage des échantillons se fait dans un bain-marie, toujours sous gaz inerte. La poudre finale obtenue est de coloration noire constituant le matériau catalyseur. Le déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro.

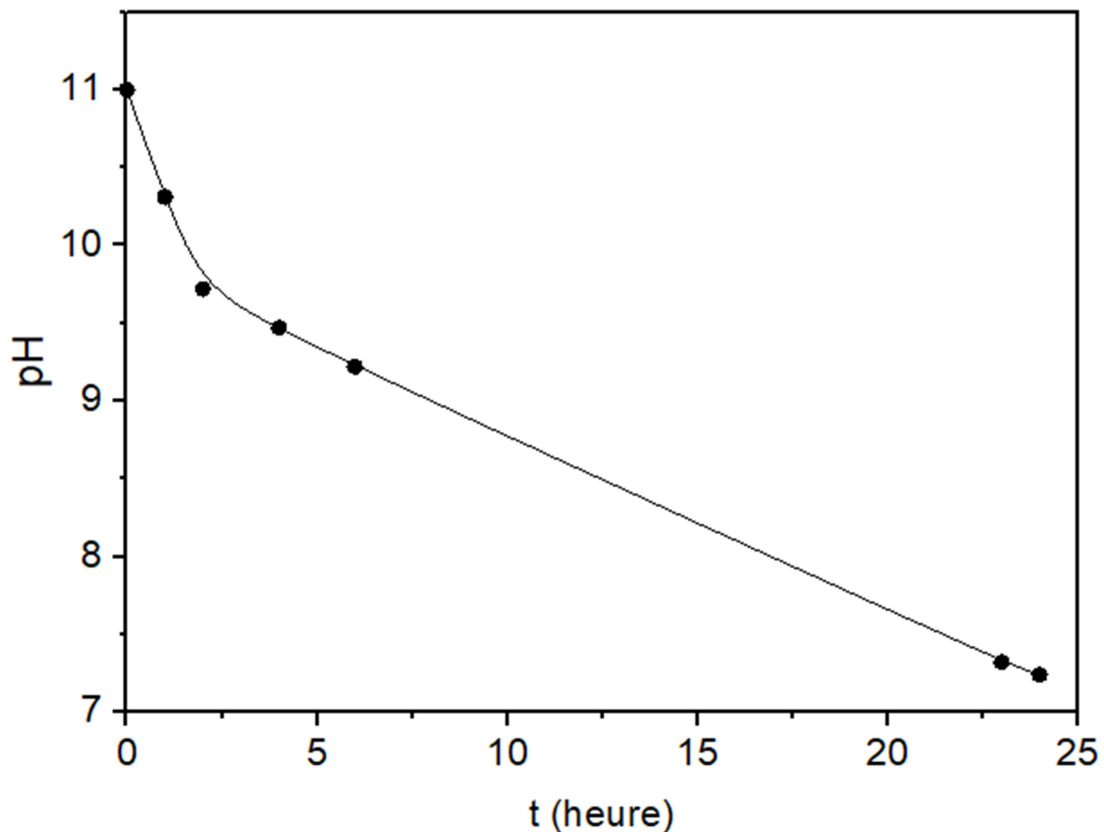


**Figure II. 1 :** Protocole du procédé d'élaboration



L'imprégnation des sels métalliques sur oxyde d'aluminium est suivie par pH métrie. Il est important de savoir la variation du pH des solutions par rapport à la durée d'imprégnation en raison de l'influence de la charge électrostatique du support sur la fixation du précurseur [1].

La Figure II. 2 présente la variation du pH au cours de l'étape d'imprégnation pour l'échantillon 5%Ni- 0.5%pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le pH du surnageant montre une diminution importante aux premières heures qui devient moins en moins basique.

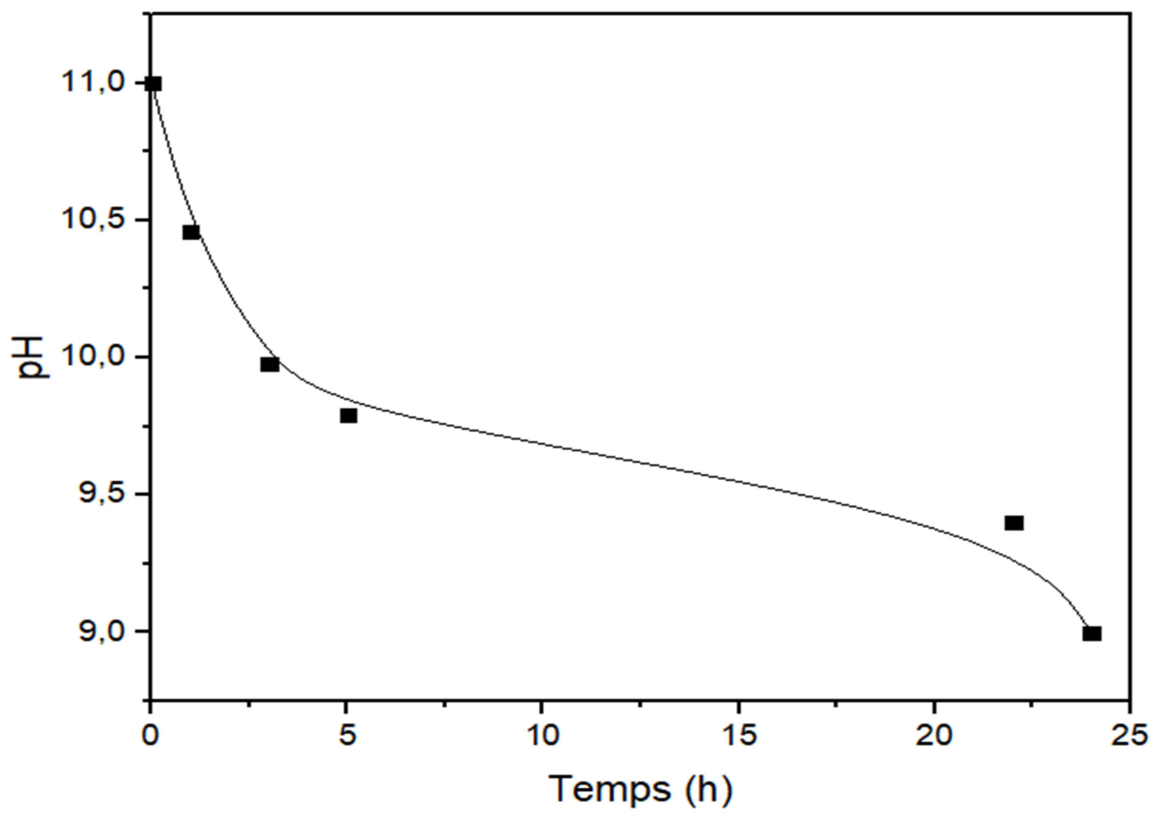
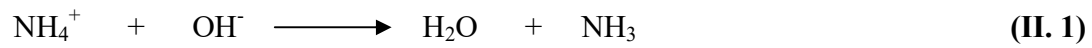


**Figure II. 2:** Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation des échantillons 5%Ni-0.5%pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

D'autre part, nous avons suivi l'évolution du pH du liquide surnageant au cours de l'étape d'imprégnation pour l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub>. La figure II. 3 montre une diminution rapide du pH pendant les premières heures d'imprégnation puis il varie lentement pour atteindre une valeur autour de 9 en fin d'imprégnation.

La diminution du pH traduit qu'un échange ionique s'est produit sur les sites de surface des deux supports.

La diminution du pH est liée à la fixation du précurseur, sous forme de complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  dans le cas de Ni et de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  dans le cas de Pt, accompagnée d'une libération des cations  $\text{C}^+$ . Ces cations, peuvent être soit des ions  $\text{H}^+$  soit des ions  $\text{NH}_4^+$  libérés selon l'une des réactions suivantes:



**Figure II. 3:** Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation des échantillons 5%Ni-0.5%Pt/ SiO<sub>2</sub>.

## Partie II:TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La caractérisation de nos catalyseurs a été faite par diverses techniques expérimentales tels que: la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Un test catalytique a été également employé pour étudier les réponses des matériaux préparés dans la réaction d'hydrogénation de Benzène.

### *II.1.Diffraction des rayons x*

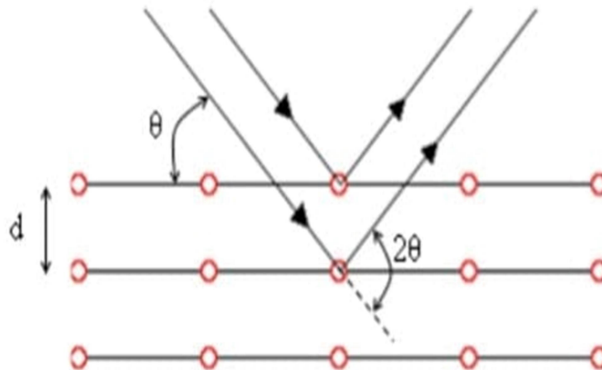
La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta \quad (\text{II. 3})$$

$\lambda$ : longueur d'onde de la lumière incidente (Å)

$d$  : distance interréticulaire (Å)

$\theta$  : angle de diffraction (degré).



La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle  $\theta$ . Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de  $2\theta$  forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

Le traitement des diffractogrammes s'effectue à l'aide des fichiers JCPDS (Joint Commuté Powder Diffraction Standards) faisant correspondre les distances inter réticulaire  $d$  aux angles  $2\theta$  enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases

cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Les distances inter réticulaires sont liée aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubiques et hexagonale respectivement par:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{II. 4})$$

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \left[ (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (\text{II. 5})$$

### ***Appareillage***

Les analyses ont été effectuées par la technique de diffraction sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre de marque (Siemens D8 Avance automatisé) du Département de physique de l'université de Constantine, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  en utilisant la radiation  $K\alpha$  dans l'intervalle d'angle  $2\theta$  situé entre  $20^\circ$  à  $80^\circ$ .

Nous avons travaillé avec une haute tension du générateur de rayon X de 40 kV et une intensité du courant de 40 mA.

### ***II.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse, qui peut nous fournir rapidement des informations sur la morphologie, la taille des cristaux et la composition chimique d'un objet solide.

Elle permet l'exploration de la surface de l'échantillon point par point en transmettant un signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons accélérés. Les électrons secondaires rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés afin de pouvoir être visualisés. Les images obtenues nous fournissent des informations sur la topographie de surface des échantillons et leur composition chimique locale.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, du Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université de Constantine. Il est couplé à un système d'analyse X travaillant en énergie dispersive (EDS) de marque RÖNTEC.

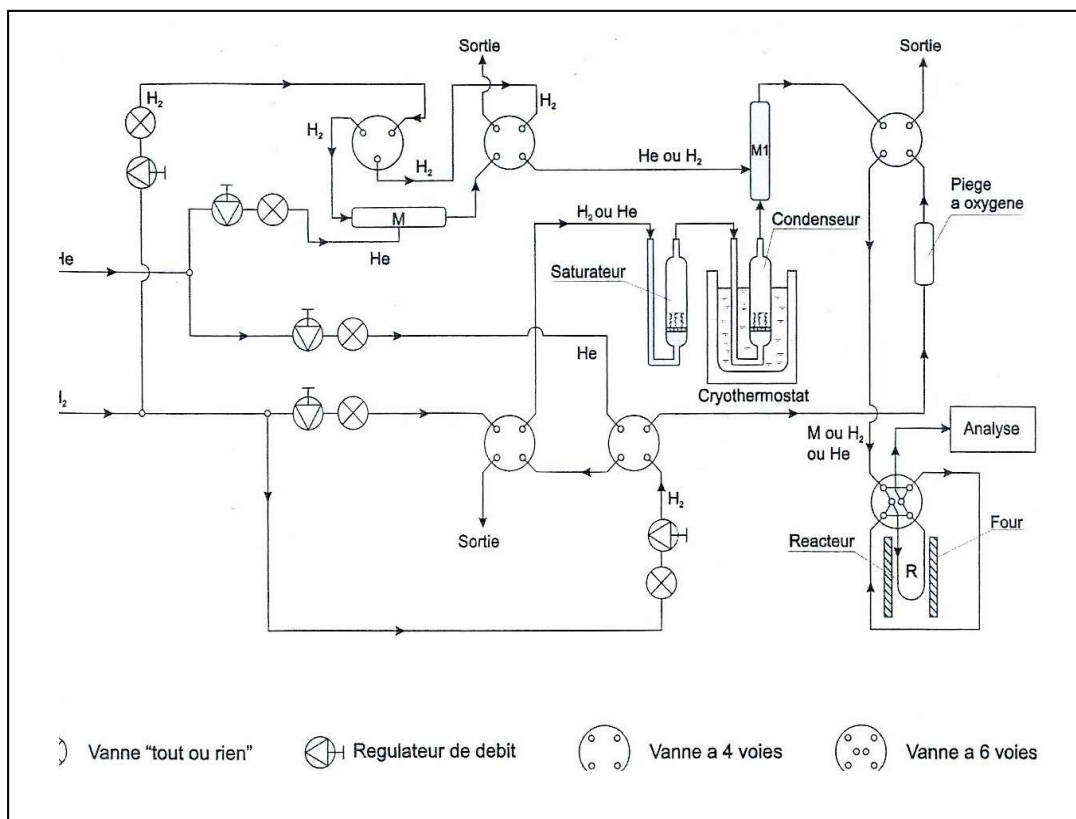


**Figure II. 4 :** Microscope électronique à balayage (MEB)

### ***II. 3 Test catalytique***

Les catalyseurs préparés sont testés dans la réaction d'hydrogénation du benzène. Les tests sont effectués en phase gazeuse et à pression atmosphérique. La mise en œuvre et l'appareillage nécessaire pour la réaction sont décrits ci-dessous.

Le montage utilisé du test catalytique est schématisé sur la Figure II. 5. Il est composé de plusieurs appareils dont un saturateur utilisant un cryostat qui sert à accéder à des températures inférieures ou égales à 2 Kelvin. Le réacteur utilisé pour la réaction est un réacteur en quartz à lit fixe placé dans un four et équipé d'un thermocouple monté au niveau du lit catalytique. L'analyse des produits de réaction a été effectuée par chromatographie gazeuse à l'aide d'un chromatographe Hewlett Packard 5730A doté de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) et d'une acquisition de données Kontron.



**Figure II. 5:** Dispositif expérimental d'hydrogénation du benzène.

## Références

[1]J. P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. Appl. Chim. 50, 1211-1229 (1978).

# *CHAPITRE III:*

## *Résultats et Discussions*

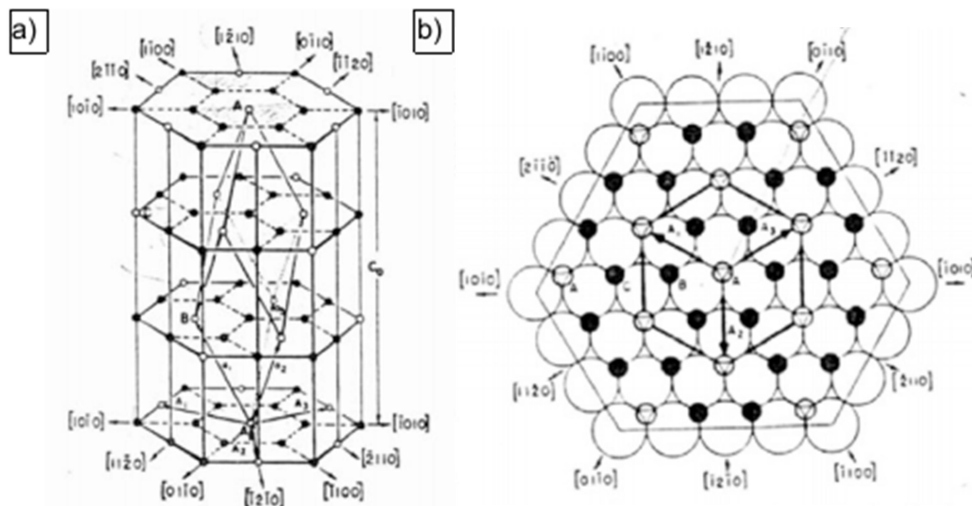


## I-PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES OXYDES UTILISÉS

### I-1-L'Alumine( $Al_2O_3$ )

L'alumine ou l'oxyde d'aluminium est une poudre blanche qui existe en plusieurs phases métastables qui sont: la gibbsite, la boehmite et la bayerite. Cependant, elles se convertissent toutes en oxyde  $\alpha-Al_2O_3$  (corindon) au-delà de  $1000^\circ C$ . Dans cette étude, nous nous intéresserons à la forme  $\alpha-Al_2O_3$ . Sa structure est hexagonale, compacte, dense et stable par rapport aux autres phases ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ , ...). En outre, du fait de l'excellente combinaison propriétés/ prix, ce matériau trouve un intérêt particulier pour divers applications. Son utilisation en catalyse comme support pour des catalyseurs métalliques occupe une place importante dans la littérature [1].

L'alumine  $\alpha$  présente une structure rhomboédrique (**Fig. III. 1**) de groupe spatial  $R\bar{3}C$  qui peut être décrite dans une structure de symétrie hexagonale en une maille cristalline plus large. Ces paramètres de maille sont  $a = b = 4,7588 \text{ \AA}$  et  $c = 12,992 \text{ \AA}$  [2, 3]. C'est un oxyde amphotère, il peut agir comme base faible en milieu acide et comme acide faible en milieu basique. Sa surface forme en milieu basique des ions aluminate, qui, d'après le principe de neutralité, sont compensés par une couche de cations de la base et du métal avec des charges opposées autour des particules d'alumine. Après réduction, leur thermostabilité est favorable au maintien des particules des matériaux catalytiques finement dispersées et séparées les unes des autres pendant le cours de la réaction. Elle empêche ainsi les phénomènes spontanés d'agglomération et de coalescence.

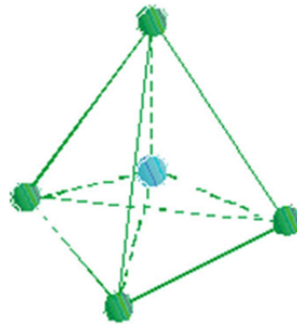


**Figure III. 1:** a) Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine  $\alpha$   
b) Représentation du plan basal de l'alumine  $\alpha$  (ions oxygène grand cercle vide, cations aluminium petits cercles pleins, lacunes petits cercles vides)

### 1.2. L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ )

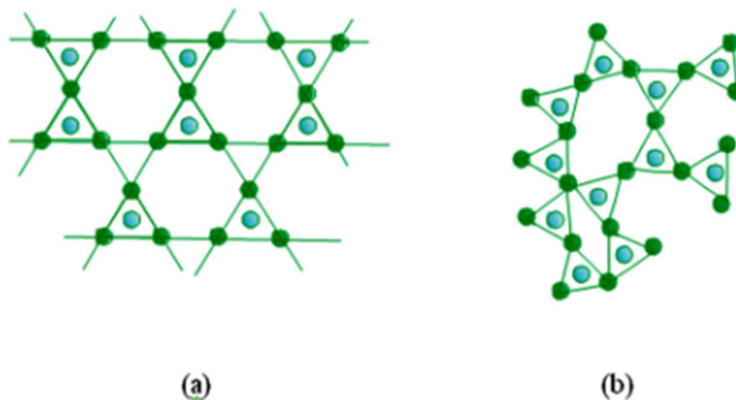
La silice ou le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) forme la base de beaucoup de céramiques, particulièrement la combinaison avec l'oxyde d'aluminium avec lequel elle forme les verres d'aluminosilicates, tels qu'utilisés dans les verres ionomères et les verres feldspathiques. Elle est aussi largement utilisée en catalyse comme support oxyde.

Bien qu'elle ait une formule chimique simple, la silice est un matériau polyvalent qui peut exister sous différentes formes. L'unité de base de la silice est  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , tétraèdre régulier: un ion  $\text{Si}^{4+}$  est entouré de quatre ions  $\text{O}^{2-}$  (**Fig. III. 2**) [4].



**Figure III. 2:** Représentation schématique du tétraèdre de silice  $(\text{SiO}_4)^{4-}$

Elle est sous forme cristalline dans le quartz, la cristobalite et la tridymite (**Fig. III. 3a**), ou sous forme de verre (ou amorphe) comme dans les verres de silice (**Fig. III. 3b**). La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes différentes est appelée polymorphisme.



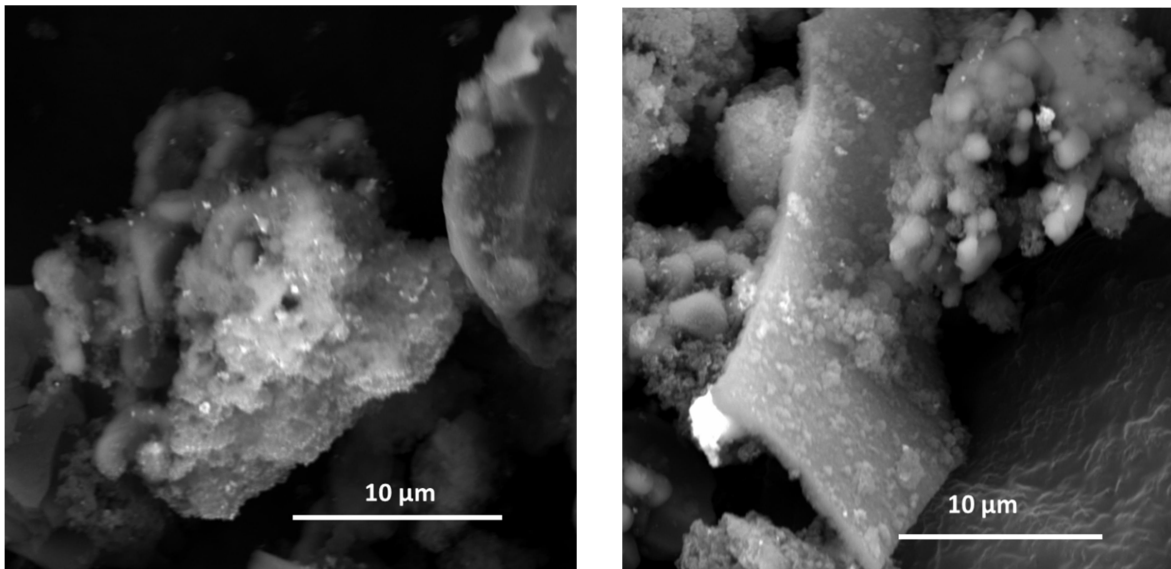
**Figure III. 3:** Représentation bidimensionnelle de la silice.

## II. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE:

L'étude morphologique des catalyseurs 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{SiO}_2$  après irradiation a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies observées sont décrites si- dessous.

### II. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

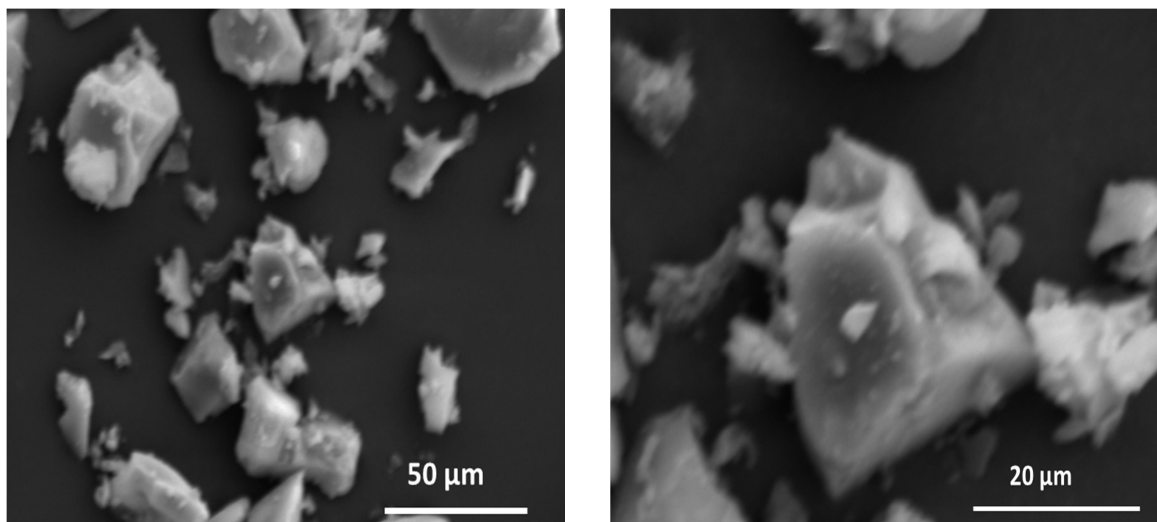
L'observation par microscopie électronique à balayage du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  irradié est présentée sur la figure III. 4. La figure représente une plaque d'alumine avec des particules dispersées en dessus et quelques agglomérations. Les micrographies montrent une dispersion homogène des particules sur le support.



*Figure III. 4: Micrographies MEB de l'échantillon 5%Ni- 0.5% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  radiolytique.*

### II. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ $\text{SiO}_2$

La figure III. 5 présente les micrographies du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $\text{SiO}_2$  radiolytique. L'image MEB montre la répartition de petites particules sur le grain de l'oxyde.



*Figure III. 5: Micrographie MEB de l'échantillon 5%Ni- 0.5% Pt/SiO<sub>2</sub> radiolytique.*

### III. ÉTUDE STRUCTURALE

L'étude structurale par diffraction des rayons X permet de déterminer la structure des composés étudiés ainsi que les nouvelles phases existantes.

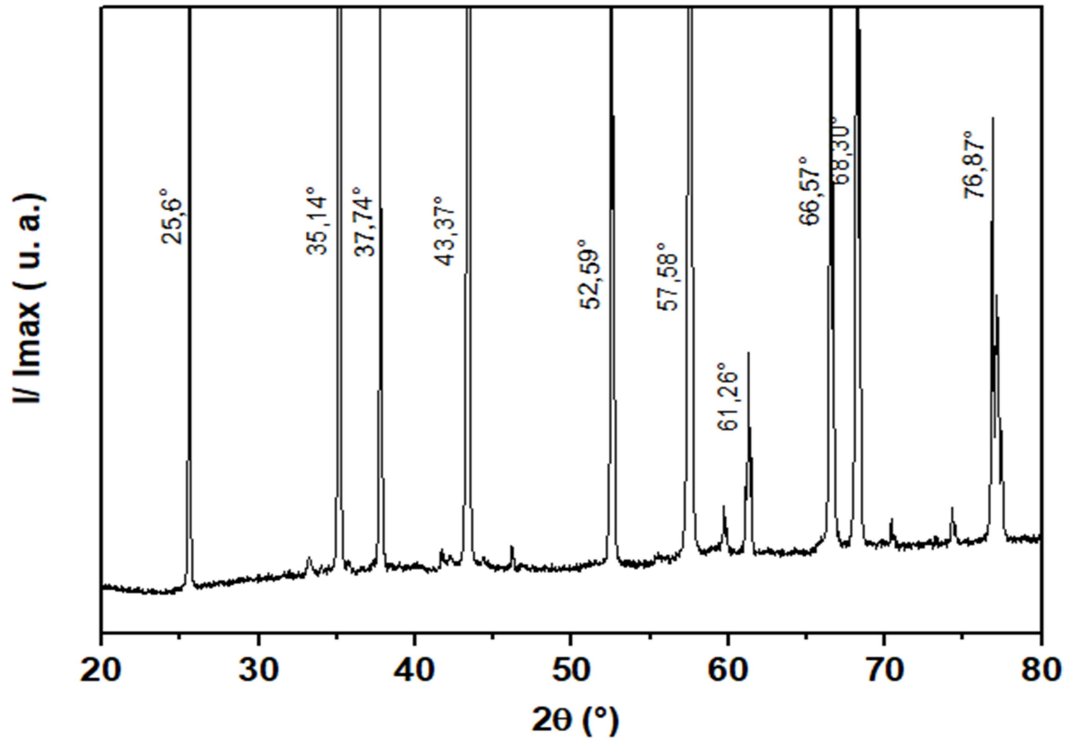
#### III. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La diffraction RX de l'échantillon 5%Ni- 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié (figure III. 6) présente les pics caractéristiques de l'alumine. Le diffractogramme montre les pics caractéristiques de la phase alpha de l'alumine situés en  $2\theta = 25.60, 35.14, 37.74, 43.37, 52.59, 57.58$  et  $61.26^\circ$  qui correspondent aux raies (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122) respectivement. La structure de l'oxyde est rhomboédrique et les paramètres de maille calculés expérimentalement sont:  $a = 4.76 \text{ \AA}$  et  $c = 11.92 \text{ \AA}$  en accord avec celles figurant sur le fichier JCPDS (00- 010- 0173). En plus de l'oxyde d'aluminium, nous observons la présence de pics de faibles intensités.

Pour mieux déterminer les pics à faibles intensités, la figure III. 7 présente un agrandissement du diffractogramme précédent entre les angles  $30$  et  $65^\circ$ .

Nous observons la présence de la phase Ni<sup>0</sup> à  $2\theta = 44.35$  et  $50.23^\circ$ . Ces pics correspondent aux raies (111) et (200). Nous observons également des pics situés à  $2\theta = 38.51$  et  $46.28^\circ$  correspondant aux raies (111) et (200) de la phase métallique du platine Pt<sub>0</sub> ainsi que la présence de pics situés à  $2\theta = 33.17, 42.35^\circ$  correspondant aux raies (100), (101) et à  $2\theta = 34.02, 41.69$  et  $60.51^\circ$  des raies (110), (111) et (211) des phases bimétalliques NiPt et Ni<sub>3</sub>Pt respectivement.

La formation des phases bimétalliques est favorisée par plusieurs facteurs tels que: la méthode de réduction, la dose d'irradiation, l'ajout de platine et le rôle du support.



*Figure III. 6: Diffractogramme RX de l'échantillon 5%Ni- 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié.*

### III. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub>

La DRX de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub> est présenté sur la figure III. 8. La figure montre que la silice est amorphe. Le diffractogramme ne présente pas les diffractions de nickel ou de platine probablement en raison de la petite taille des cristallites. Cependant, l'adsorption du nickel a révélé la formation de la phase d'interaction métal/support NiSi. La phase est caractérisé par deux pics aux angles de diffraction  $2\theta = 35.02$  et  $60.24^\circ$  correspondant aux raies (200) et (203) respectivement. Le pic à  $2\theta = 22.47^\circ$  n'a pas été identifié.

Des études antérieurs ont montré que dans des composés Ni- Pt/ SiO<sub>2</sub>, la phase NiSi est détectée pour les faibles teneurs en platine [5]. Elle présente un grand intérêt dans le domaine de la microélectronique en raison d'une bonne stabilité thermique et de propriétés semi-conductrices intéressantes [6].

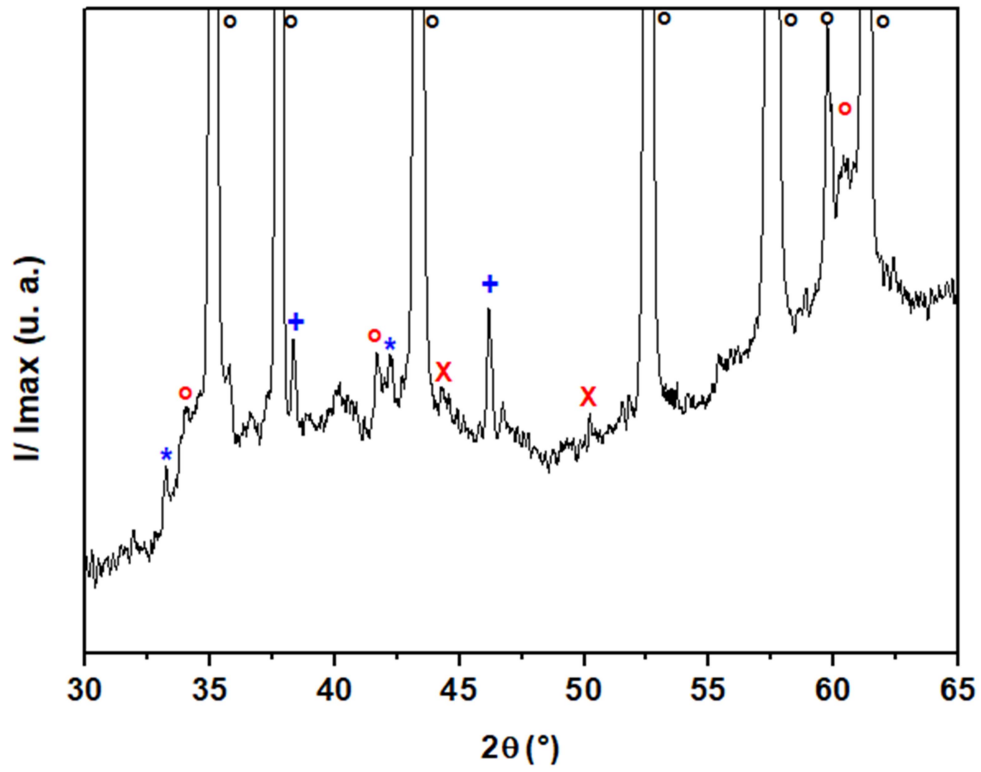


Figure III. 7: DRX de l'échantillon 5% Ni- 0.5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> irradié.  
 o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, x Ni<sup>0</sup>, \*NiPt, o Ni<sub>3</sub>Pt, + Pt.

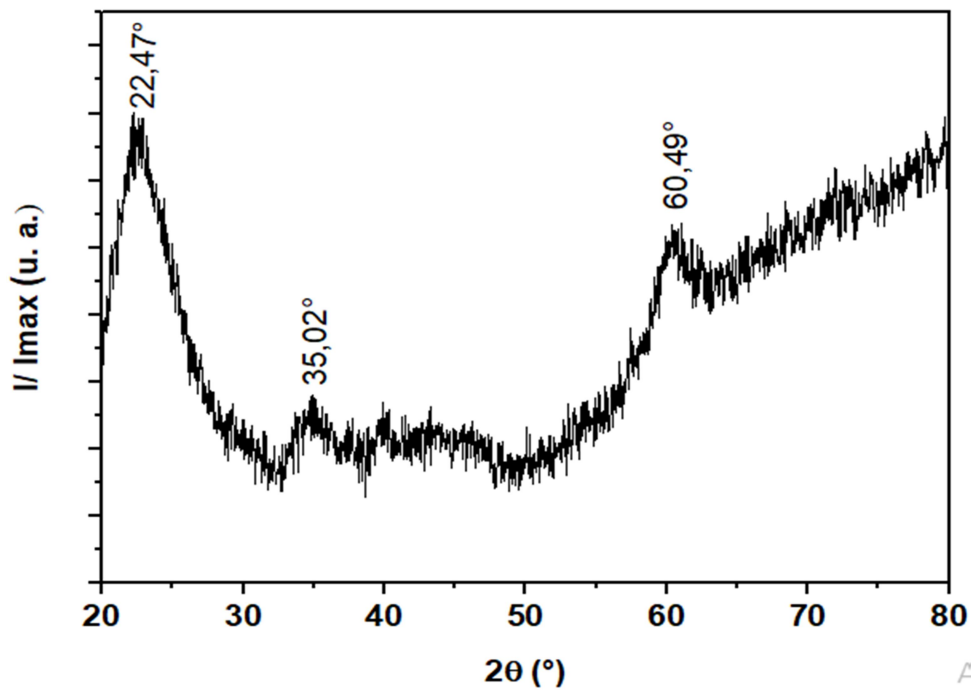


Figure III.8: Diffractogramme RX de l'échantillon 5%Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub> irradié.

## VI. TEST CATALYTIQUE

Les catalyseurs bimétalliques supportés ont été largement étudiés et testés dans plusieurs réactions catalytiques. Différents paramètres influent l'activité catalytiques des catalyseurs. Les phases intermétalliques sont connues à être très favorables pour la catalyse grâce à leur taille très faible. En raison de l'identification de ces phases intermétalliques dans nos échantillons [7], nous avons choisi de tester l'activité catalytique de nos échantillons radiolytiques dans la réaction d'hydrogénation de benzène en cyclohexane. Les résultats obtenus sont présentés sous formes de courbes de taux de conversion en fonction de la température de réaction.

### VI. a. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'activité catalytique de l'échantillon 5% Ni- 0,5% Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit sous rayonnement gamma en fonction de la température de réaction, est présentée sur la figure III. 9. Dans la gamme de température décroissante 225- 75 °C, le catalyseur est légèrement plus actif que lors de l'augmentation du cycle de température. Le taux de conversion atteint 100% entre 130 et 170 °C en gamme décroissante alors que la conversion est totale entre 150 et 180 °C en gamme croissante.

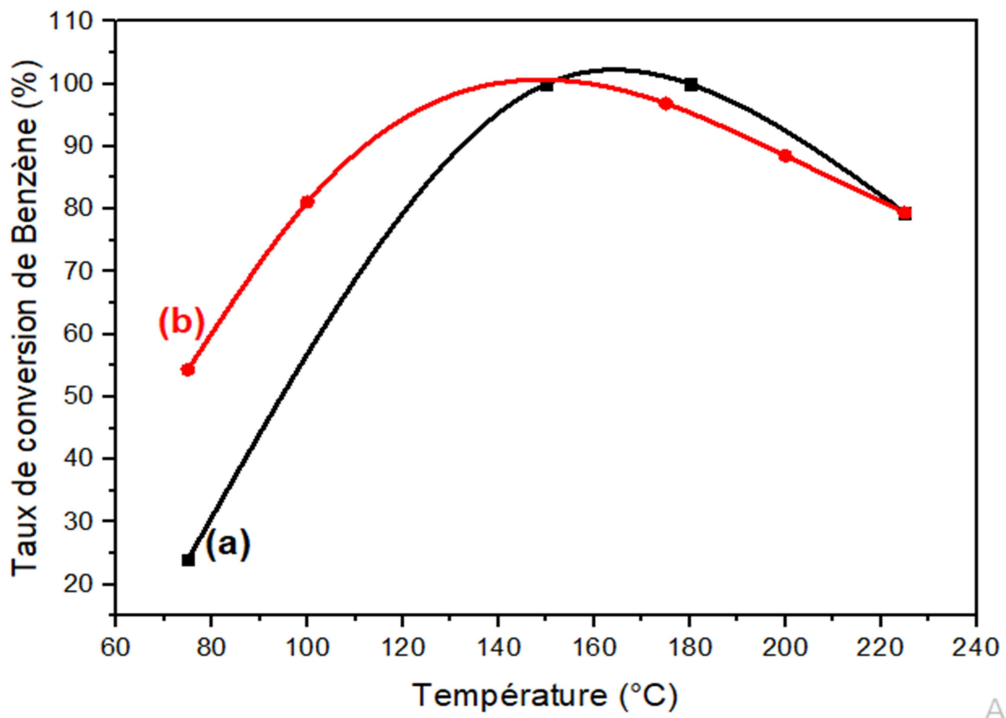
L'efficacité des catalyseurs Ni-Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la conversion de Benzène est supérieure à celle des catalyseurs Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> radiolytiques [8]. L'absence de NiO au DRX confirme que le platine joue un rôle très important dans la protection contre la corrosion.

### VI. b. le catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub>

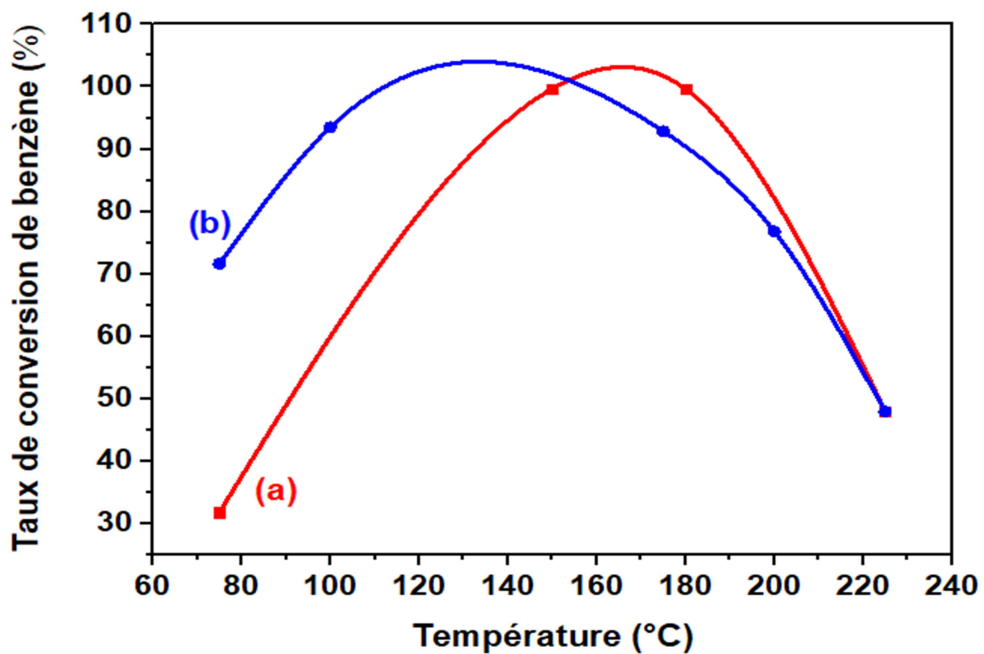
L'étude de l'activité du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/ SiO<sub>2</sub> est réalisée en fonction de la température dans la gamme 75-225 °C (**Fig. III. 10**). La réaction est donc parfaitement sélective, seul le cyclohexane est trouvé dans l'analyse des produits des gaz de sortie de la réaction.

En faisant augmenter la température de réaction des catalyseurs, on constate que la conversion du benzène a lieu à une température remarquablement basse. Autour de 100 °C, elle dépasse 50% et elle est totale vers 175 °C, puis décroît au moins jusqu'à 240 °C.

Lorsque la température décroît, la conversion est totale dans un large domaine de température 180 à 120 °C.



**Figure III.9:** Conversion de benzène en cyclohexane du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $Al_2O_3$  a) à température croissante de 75 à 225°C b) à température décroissante de 225 à 75°C.



**Figure III.10:** Conversion de benzène en cyclohexane du catalyseur 5% Ni- 0.5% Pt/  $SiO_2$  a) à température croissante de 75 à 225°C b) à température décroissante de 225 à 75°C.



## Références

- [1] Y. Kee, R. Hyun-Seog, J. Un Ho Jung, Y. Wang Lai, CeO<sub>2</sub> Promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Combined Steam and Carbon Dioxide Reforming of Methane for Gas to Liquid (GTL) Process, CatalLett (2009) 130:217–221.
- [2] J. Guo, D.E. Ellis, D.J. Lam, Electronic structure and energetics of sapphire (0001) and (1-102) surfaces, Phys. Rev. B 45 (1992) 13647.
- [3] J. Toofan, P.R. Watson, The termination of the  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface: a LEED crystallography determination, Surf. Sci. 401 (1998) 162.
- [4] article de l'université numérique des sciences odontologiques francophones.
- [5] Y. Benguedouar, N. Keghouche, J. Belloni, Mater. Sci. Eng. B, 177, 27 (2012).
- [6] F. Corni, B. Grignaffini-Gregorio, G. Ottaviani, Appl. Surf. Sc., 91, 107. (1995).
- [7] S. Chettibi, R. Wojcieszak, E. H. Boudjennad, J. Belloni, M. M. Bettahar, N. Keghouche, (2006) Catal. Today 113:157.
- [8] S. Chettibi; Thèse de doctorat, Université Mentouri, C

# CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire rapporte une étude comparative des catalyseurs bimétalliques Ni- Pt supportés sur alumine ou silice et induits par radiolyse. L'objectif est d'étudier l'effet du support sur les performances catalytiques des deux types de catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation de Benzène.

Au cours de ce travail les catalyseurs Ni- Pt supportés sur alumine ou silice et réduit sous rayonnement Gamma ont été élaborés et caractérisés par différentes méthodes. Les conclusions suivantes ont été suggérées:

- ❖ La diminution du pH au cours de l'étape d'imprégnation a montré que l'adsorption des précurseurs métalliques par les surfaces des oxydes s'effectue par échanges cationiques entre les supports et les ions métalliques.
- ❖ Les micrographies MEB ont présenté une répartition homogène des particules sur les surfaces des deux oxydes.
- ❖ La diffraction des rayons X du catalyseur Ni- Pt/  $Al_2O_3$  a révélé en plus de la phase alumine alpha, la présence de nickel et du platine métalliques ainsi que des phases intermétalliques nickel- platine.
- ❖ La diffraction des rayons X du catalyseur Ni- Pt/  $SiO_2$  a confirmé que la silice utilisée est amorphe. En outre, l'apparition d'une nouvelle phase d'interaction support/ métal NiSi est observée. L'absence des pics correspondants aux nickel et platine métalliques est également remarquée.
- ❖ Les deux types de catalyseurs étudiés sont actifs dans la réaction d'hydrogénation de benzène. Cependant, Ni-Pt/  $SiO_2$  est légèrement plus efficace que Ni-Pt/  $Al_2O_3$ . La présence des phases intermétalliques et la phase d'interaction ont amélioré l'activité catalytique jusqu'à 100% pour des températures basses.