

11/15/2014

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
Université 8 mai 1945 Guelma

**Faculté des Mathématiques de l'Informatique et des  
Sciences de la Matière**  
**Département des Sciences de la Matière**

Mémoire du projet de fin d'étude  
2<sup>ème</sup> année Master



**Spécialité : Chimie Physique et Analytique**

*Présenté par :*

**MAHFOUD Amina**

---

---

**Synthèse et Caractérisation de Catalyseurs Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>**

---

---

**Sous la Direction de :**

**Pr. S. CHETTIBI**

**Juin 2014**



## *Remerciement*

*Le mémoire du projet de fin d'étude pour la soutenance d'un Master en chimie physique analytique a été réalisé :*

*Préparation des échantillons au Laboratoire Pédagogique du département SM de l'Université 8 mai 45 Guelma.*

*Caractérisation des échantillons en collaboration avec le Laboratoire Microstructure et Défaut dans les Matériaux LMDM de l'Université de Constantine 1.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à celle qui m'a aidé à mener à terme ce mémoire madame **S. CHETTIBI** Professeur au Département SM à l'Université 8 mai 45 Guelma, pour ces précieux conseils scientifiques et la complicité durant ces mois de thèse.*

*Je remercie aussi madame **F. SERIDI** Maître Assistant A à l'Université 20 août Skikda pour ces moments d'échange durant la préparation des échantillons.*

*Comment la remercier, celle qui m'a tout donné, qui a toujours cru en moi, et sans elle je ne serais pas là aujourd'hui, pour son soutien, son amour, ma très chère mère **FATIHA** Tout ce que je pourrais dire ne serait pas assez.*

*A mon père **DJAMEL**, au longues discussions enrichissantes, ma sœur **NOUSSA** pour les grands moments de délire, sans eux ma vie serait sans couleurs.*

*Et à celui qui a été là durant ces deux dernières années **MINOUCHE** qui me supporte et me redonne le sourire. Merci pour ces moments de bonheur qu'on a pu partager.*

*A toutes ma famille, ma très chère grand-mère et à tous mes amis.*

**Merci.**

*MINOUCHIE, tú y yo para siempre.*

*À la mémoire de mon grand père, tu vivras  
éternellement dans nos cœurs*

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I : GENERALITES	
I. NOTION DE CATALYSE ET CATALYSEURS	02
I. 1. Définitions	02
I. 2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique	02
I. 3. Critères de choix	04
II. CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES	05
II. 1. Le support	05
II. 2. Préparation des catalyseurs monométalliques supportés	07
II. 3. Catalyseurs préparés à partir d'un support réductible : effet SMSI	09
III. LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES SUPPORTES	09
III. 1. Techniques classiques de préparation	10
III. 2. Autres techniques	10
IV. CATALYSEURS A BASE DE NICKEL SUPPORTE	11
CHAPITRE 2 : SYNTHSE ET METHODES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	
I. PRODUITS CHIMIQUES ET ELABORATION DES ECHANTILLONS	13
I. 1. Produits chimiques	13
I. 2. Elaboration des échantillons	13
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	20
II. 1. Diffraction des rayons X : DRX	20
II. 2. Microscope électronique a balayage : MEB	22
II. 3. Réduction en température programmée :TPR	23
II. 4. Catatest	23
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS Ni-Pt/CeO <sub>2</sub>	
I. ETUDE DU SUPPORT	24
II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	28
II.1. Ni/CeO <sub>2</sub>	28
II. 2. Pt/CeO <sub>2</sub>	30
II. 3. Ni-Pt/CeO <sub>2</sub>	31
III. TEST CATALYTIQUE	35
CONCLSION	37
REFERENCES	38

# *Introduction Générale*

Les catalyseurs métalliques supportés occupent une place de première importance en catalyse, particulièrement en industrie pétrochimique. En effet, la grande proportion d'atomes de surface en contact avec l'environnement améliore la réactivité du métal en offrant un grand nombre de sites réactionnels. Par ailleurs, le potentiel redox du métal divisé, plus bas que celui de l'état massif, favorise les réactions de transfert électronique. L'interface métal/support a un effet déterminant sur les propriétés de ces matériaux.

Le fait d'associer deux métaux au sein d'une particule de taille nanométrique permet d'étendre considérablement les potentialités de ces nanoalliages grâce à une diversité structurale couplée aux effets d'ordre chimique et de ségrégation superficielle. Par comparaison avec les alliages métalliques en volume, le rapport élève du nombre d'atomes de surface par rapport à celui du cœur (dispersion) conduit à une grande diversité de structures atomiques et chimiques, faisant apparaître des phases nouvelles par rapport au diagramme de phase volumique, élargissant le spectre des applications potentielles : magnétisme, catalyse...

L'objectif de ce travail est l'optimisation des conditions expérimentales de la préparation de catalyseurs bimétalliques déposées sur oxyde et l'étude de leurs propriétés morphologiques et structurales. Ceux-ci sont ensuite testés dans la réaction d'hydrogénation du benzène.

Le présent travail est réparti de la manière suivante :

Une introduction, suivie du chapitre I qui résume l'essentiel des généralités sur, la catalyse, les catalyseurs métalliques déposés sur support et les méthodes de préparation. Il est clôturé par les catalyseurs à base de nickel sur oxyde dans la littérature.

Le second chapitre est consacré au procédé d'élaboration des catalyseurs de nickel sur oxydes ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisées pour leur caractérisation et leur activité catalytique.

Les interprétations des résultats se trouvent dans la chapitre III, où sont exposés l'étude du support, les propriétés morphologiques et structurales ainsi que le test catalytique.

En fin le manuscrit se termine par une conclusion.

# *Chapitre I*

## *Généralités*

# I. NOTION DE CATALYSE ET CATALYSEURS

## I. 1. Définitions

Le mot catalyse a été créé en 1836 par Berzélius, à partir du grec katalusis, action de dissoudre. La notion de catalyse est liée à la cinétique par opposition à la thermodynamique. D'une manière simplifiée, c'est la thermodynamique qui nous renseigne si une réaction est possible ou non. La cinétique étudie les vitesses des réactions. Dans la catalyse, nous nous intéressons aux moyens, donc il y a plusieurs choix : on peut choisir le plus rapide, le moins coûteux.

Une transformation chimique se traduit par un gain ou une perte d'énergie ; ces variations ne dépendent que des réactifs et des produits et sont indépendantes du chemin pour passer des premiers aux derniers.

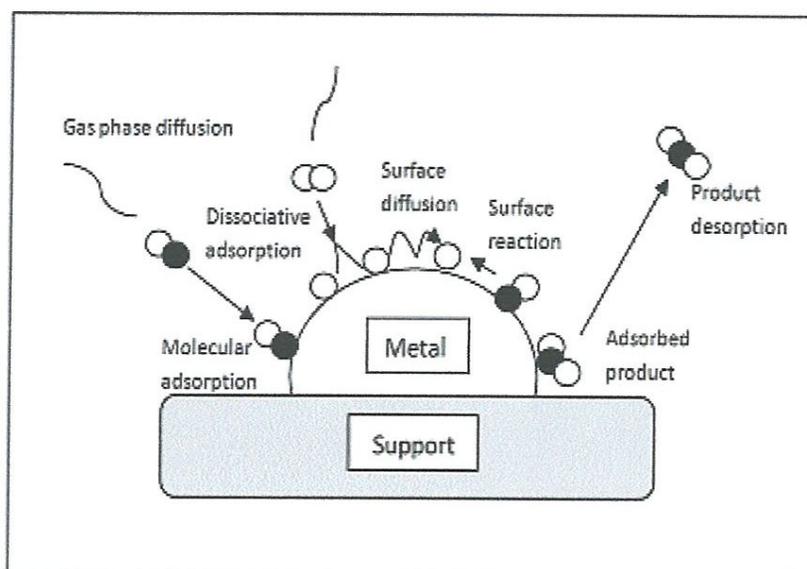
En général une réaction chimique consiste à casser des liaisons et à en reformer. Au cours du processus, on est souvent amené à casser avant de reconstruire et on passe d'abord par un intermédiaire qui est moins stable en énergie ; c'est ce que l'on appelle un état de transition. Un catalyseur est donc un composé qui rend possible une réaction chimique mais qui n'est pas lui-même modifié lors de cette réaction, il rend possible le partage et en ressort indemne.

Il y a lieu de distinguer entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène, lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle on parle ici de catalyse hétérogène. C'est par contact avec le solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression « catalyse de contact »

## I. 2. Mode d'action d'un catalyseur et mécanisme de l'acte catalytique

Les réactifs sont adsorbés, au voisinage de la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives, ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique, (la fig. I. 1) illustre cette observation

Le processus d'adsorption est lui-même un processus complexe qui schématiquement se déroule en deux étapes :



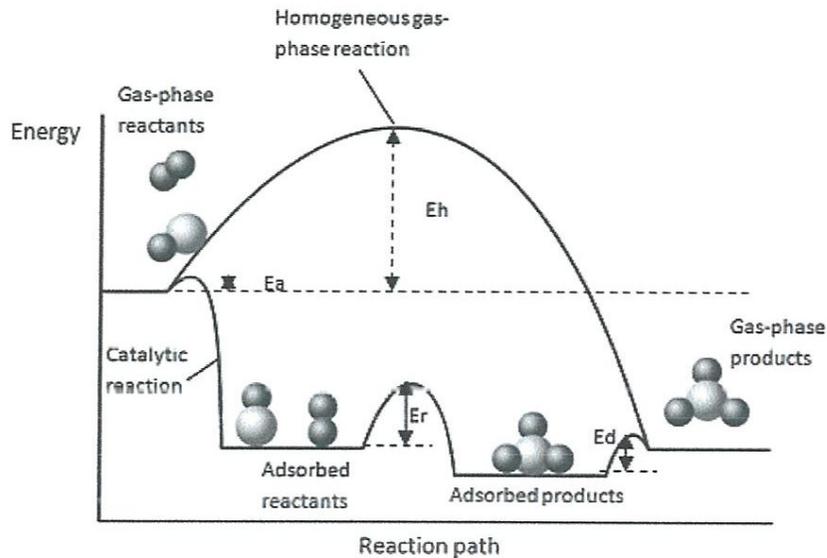
**Fig. I. 1:** étapes élémentaires impliquées dans le cycle catalytique pour un catalyseur supporté.

Le réactif subit tout d'abord une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface du catalyseur sont les deux forces de Van der Waals du même type que celle qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées. L'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase adsorbée se réalise immédiatement dès la mise sous pression du solide, par élévation de la pression on observe la formation progressive de plusieurs couches moléculaires superposées et, à la limite, la condensation.

L'adsorption physique n'a guère de spécificité, on constate simplement que la facilité d'adsorption physique de molécules diverses sur tous les solides croît avec les points d'ébullition. Elle ne présente dans le déroulement de l'acte catalytique qu'un seul point d'intérêt : réduire considérablement l'énergie d'activation de l'adsorption chimique subséquente ainsi que l'illustre **la figure I. 2** à propos de l'adsorption de l'hydrogène sur le nickel.

L'adsorption chimique ou chimisorption a par contre, les mêmes caractéristique qu'une véritable réaction chimique, elle conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Comme les réactions chimique, elle est soumise

aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique, la plupart des phénomènes d'adsorption, tout au moins ceux qui se réalisent à basse température, sont réversibles, il existe cependant certaines adsorptions qui, lorsqu'elles sont réalisées à haute température, comme l'adsorption dissociatives des hydrocarbures saturés sur métaux ou celle de composés réducteurs sur oxydes, peuvent ne pas restituer le composé d'origine : de telles adsorptions sont dites irréversibles.



**Fig. I. 2:** les barrières d'énergie impliquées dans les réactions en phase gazeuse homogènes : réactions non catalytiques et réactions catalytiques.

$E_h$  = énergie d'activation pour la réaction en phase gazeuse homogène,

$E_a$  = énergie d'activation pour l'adsorption,

$E_r$  = énergie d'activation pour la réaction catalytique de la surface,

$E_d$  = énergie d'activation pour la désorption des produits

### I. 3. Critères de choix

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

#### I. 3. 1. L'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.

### **I. 3. 2. La sélectivité**

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réaction différents selon leur utilisation. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés. Le catalyseur peut être actif pour une réaction donnée, et être absolument inactif pour une autre. Sous l'influence du catalyseur, la direction de la réaction est modifiée. On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré, en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, considérées comme parasites.

### **I. 3. 3. La 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.

Il est essentiel de noter que d'autres caractéristiques ou propriétés dites secondaires doivent un catalyseur posséder tels que : la régénérabilité, la reproductibilité, la résistance mécanique et le prix.

## **II. CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES**

Un catalyseur métallique supporté se compose généralement d'un métal de transition, déposé sur un support (oxyde, charbon, zéolite...). Ce type de métal a la particularité de posséder des orbitales à la fois donneurs et accepteurs d'électrons qui se déplacent librement dans ces orbitales, permettant de créer, soit des liaisons avec des molécules déficitaires en électrons, soit des trous, ce qui permet aux molécules riches en électrons de s'adsorber facilement.

Le métal est rarement utilisé à l'état massif, car il possède alors une surface spécifique trop faible. C'est pourquoi il est généralement déposé sur un support, à raison de quelques pourcents en masse, afin d'augmenter sa surface active. Il peut donc chimisorber et par conséquent activer des molécules très diverses.

### **II. 1. Le support**

#### **II. 1. 1. Introduction**

Le rôle principal d'un support de catalyseur est de favoriser le nombre de sites actifs accessibles en surface avec une bonne dispersion et une grande stabilité mécanique et thermique. La nature du support, sa structure ainsi que la répartition des sites actifs à sa surface influent sur la nature et la qualité du catalyseur final [1].

De nombreuses études [2,3] sur les catalyseurs supportés ont permis de mieux comprendre leurs co-fonctionnements. Au début on disait que le support n'était qu'un porteur inerte qui permettait la division du matériau catalyseur afin d'augmenter le rapport surface/volume et diminuer son coût par unité de volume. D'autres études [4] ont montré par la suite que le support peut être aussi un promoteur. La différence entre le support et le promoteur se décrit essentiellement d'après sa teneur, alors si le support excédait en masse le matériau actif, dans ce cas il était considéré comme support, sinon c'était un promoteur. Enfin il a été montré que des catalyseurs supportés sur différentes espèces d'alumine ont des propriétés catalytiques différentes. Ceci a mené à l'observation d'une alumine fortement réactive qui réagit avec le composant catalytique pour donner la forme spinelle. Plus tard on découvrait que les particules métalliques supportées sur oxyde de titane, alumine, cérine et autre perdaient, après réduction à haute température, leurs capacités de chimisorption de gaz tel que  $H_2$  et  $CO$ , alors que la microscopie électronique a révélé que l'agglomération des particules de métal n'est pas la cause de la diminution de la capacité d'adsorption. Ce phénomène est plutôt lié à l'interaction support-métal (SMSI). Alors que les recherches sur les supports continus pour développer une nouvelle génération de catalyseurs, mais à noter qu'il est essentielle d'obtenir le contrôle des particules métalliques supportées en ce qui concerne leur taille, structure, composition et distribution

## **II. 1. 2. Le support : Oxyde de cérium $CeO_2$**

L'oxyde de cérium ou la cérine ( $CeO_2$ ) possède plusieurs caractéristiques pouvant être intéressantes pour être utilisé comme support en catalyse. En effet, grâce à son couple redox  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ , la cérine est capable de capter et de relâcher facilement l'oxygène [5]. De plus, dans les conditions de déficit en oxygène, elle est capable de fournir de l'oxygène pour l'oxydation du monoxyde de carbone, ainsi que des particules carbonées. La cérine, une fois réduite ( $CeO_{2-x}$  ( $0 < x < 0,5$ )), sera facilement réoxydée en présence d'un excès d'oxygène et passe à son état oxydé  $CeO_2$ .

De nombreuses études [6,7] ont montré la forte activité de ce support dans les réactions d'oxydation de  $CO$  et des hydrocarbures. Sa capacité de se modifier d'un état oxydé à un état réduit, est l'une des propriétés pour laquelle il est utilisé pour le traitement catalytique des gaz d'échappement de véhicules [7]. Une étude menée par Mosqueda et coll [8] sur un catalyseur à base de gadolinium dopé par la cérine, à une température comprise entre  $750^\circ C$  et  $900^\circ C$  et un rapport  $H_2O/CH_4$  variant entre 0,1 et 1, montre que le catalyseur

présente une activité catalytique mesurable dans la réaction de vaporeformage du méthane malgré les conditions déficientes en eau, cela est dû à la propriété redox de la cérine.

Une autre propriété importante de la cérine dans la catalyse hétérogène est la bonne dispersion de la phase active sur ce support. En fait, la forte interaction entre le cérium et le métal déposé permet d'avoir une bonne dispersion en évitant son frittage lors de la réaction de vaporeformage.

La forte résistance mécanique de  $\text{CeO}_2$  permet d'avoir une résistance accrue lors des phases de chargement du réacteur. Elle permet également d'éviter les problèmes de destruction du catalyseur lors des chocs thermiques qui peuvent avoir lieu soit pendant la réaction soit durant la phase de régénération. De plus, la forte résistance thermique de  $\text{CeO}_2$  permet de travailler à des températures relativement élevées ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ) sans qu'il y ait altération du support comme c'est le cas avec l'alumine (transition de phase avec perte de surface spécifique  $\gamma \rightarrow \alpha$ ).

L'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. La cérine favorise la catalyse dite « trois voies » (Three Ways Catalysis TWC), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote. D'autre part, l'industrie verrière est très consommatrice d'oxyde de cérium puisqu'il intervient dans la filtration des rayonnements UV et dans la coloration et la décoration. Des verres grâce à ses propriétés oxydantes. Dans ce dernier cas, les propriétés oxydantes de cérium (IV) permettent de supprimer la coloration bleu-vert du verre ordinaire apportée par les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Le fer divalent qui donne une couleur bleue est oxydé par le cérium tétravalent en fer trivalent jaune pâle. Ensuite, la dureté élevée de la cérine permet de l'utiliser comme abrasif pour le polissage et le nettoyage des verres ophtalmiques et optiques.

## **II. 2. Préparation des catalyseurs monométalliques supportés**

Durant ces dernières décennies, beaucoup de chercheurs dans le domaine de la catalyse ont focalisé leur attention sur l'étude de l'influence de la méthode et des conditions de préparation sur l'efficacité des catalyseurs, car elles sont apparues comme étroitement liées [2, 9, 10].

Pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation car celle-ci influe considérablement sur l'efficacité des catalyseurs. Le processus d'élaboration comporte plusieurs types d'opérations élémentaires souvent complexes. Le but est de parvenir à mettre le catalyseur dans une forme adaptée au type de réaction que l'on

désire accélérer. Suivant la nature du support et celle du produit recherché, amorphe ou cristallisé, beaucoup de méthodes de préparation peuvent être distinguées. Les trois techniques de base pour la préparation des catalyseurs métalliques supportés sont les suivantes :

### **II. 2. 1. Imprégnation simple**

Cette méthode consiste à mettre en contact une solution d'un sel métallique avec le support. Lorsqu'on a une égalité entre le volume du support poreux et le volume de la solution, on parle d'une imprégnation à sec. Inversement, lorsque le volume de la solution est supérieur au volume poreux, l'imprégnation est dite en excès de solvant. L'élimination du solvant ce fait par simple évaporation. L'inconvénient de cette méthode, l'interaction support-métal est faible, la morphologie du catalyseur est généralement guidée par la taille des pores.

### **II. 2. 2. Imprégnation par échange ionique**

Les oxydes comme l'oxyde de cérium peut se charger positivement ou négativement lors de la mise en contact avec une solution aqueuse, la nature et la densité de ces charges sont principalement fonction du type de support et du pH de la solution. La valeur de pH pour laquelle il n'y a pas de charge de surface est appelée point isoélectrique (PIE). Ainsi en milieu acide, l'oxyde de cérium se charge positivement et peut échanger des anions. A l'inverse en milieu basique, il peut échanger des cations. Plus le pH du milieu s'éloigne du point isoélectrique, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmentent. Cette technique permet une meilleure interaction entre le métal et le support, conduisant généralement à une meilleure dispersion du métal. Cependant, compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs préparés par échange ionique permettent de déposer de plus faibles teneurs en métal.

### **II. 2. 3. Dépôt précipitation**

Cette méthode consiste à mettre en contact la solution du sel métallique avec le support, et l'ajout d'une base (exemple KOH) jusqu'à précipitation. Le mélange est tenu sous agitation avec ou sans chauffage (voir les conditions des produits), ensuite le solide est récupéré et lavé à l'eau.

Après la préparation des catalyseurs par la méthode adéquate, ces derniers sont activés par différents traitements thermiques.

### II. 3. Catalyseurs préparés à partir d'un support réductible : effet SMSI

Depuis la découverte en fin des années 70 du phénomène de l'interaction métal-support par Tauster et al [11], un intérêt croissant ne cesse d'être porté à l'étude des effets qui peuvent être produits par cette interaction. Cet effet SMSI a été suggéré afin d'expliquer pourquoi des métaux supportés sur support réductibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,... ) n'avaient plus la capacité de chimisorber le monoxyde de carbone ou l'hydrogène une fois réduits à hautes températures. Deux principaux facteurs contribuent à l'effet SMSI: un facteur électronique et un facteur géométrique. Le facteur électronique correspond à une perturbation de la structure électronique du métal par un transfert de charge entre le métal et l'oxyde, alors que le facteur géométrique résulte d'une décoration de la surface du métal par des espèces mobiles provenant du support.

Deux effets sont produits par l'interaction métal-support:

<sup>a</sup> Un effet négatif qui se résume soit en une perte du métal sous forme active qui est due à la difficulté de réduction des composés d'interactions (aluminates, silicates,  $\text{NiO}$ , ...), soit comme une perte de sites actifs qui sont couverts par les espèces des supports partiellement réduites ( $\text{CeO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$ , ...) qui migrent à travers les particules jusqu'à la surface des particules métalliques.

\* Un effet positif qui consiste en une élévation de la dispersion métallique et une plus grande résistance au frittage et aux dépôts de coke. Il en résulte une plus grande stabilité des catalyseurs.

### III. LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES SUPPORTES

De nombreuses études ont montré que l'addition d'un second métal sur un catalyseur monométallique pouvait améliorer de manière significative l'activité et la sélectivité de ce dernier pour une réaction donnée. Par exemple, l'addition de rhénium à des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  permet d'augmenter la sélectivité et la durée de vie du catalyseur par son interaction avec le platine.

Dans les méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques supportés on trouve deux techniques bien distinctes qui sont les méthodes classiques par co imprégnation ou par imprégnation successive, et d'autres techniques sont présentés comme suit

### III. 1. Techniques classiques de préparation

Dans ces techniques classique on trouve l'imprégnation successive qui consiste à, dans un premier temps, on prépare le catalyseur monométallique par imprégnation du sel métallique du premier métal puis activé par traitement thermique. Le catalyseur bimétallique est ensuite préparé de la même manière, par imprégnation du sel métallique du deuxième métal sur le catalyseur monométallique synthétisé précédemment. Il est ensuite activé. Alors que la deuxième méthode qui est la co-imprégnation, les sels métalliques des différents métaux sont imprégnés simultanément sur le support. Le support imprégné est ensuite séché et activé.

### III. 2. Autres techniques

Chemical Vapor Deposition (CVD) est une méthode qui consiste à vaporiser le précurseur du second métal puis à le condenser à la surface du catalyseur monométallique maintenu à basse température. Elle permet un dépôt de multicouches du deuxième métal sur le premier, ce qui peut conduire à la perte totale de l'activité du premier métal. On a aussi la technique qui consiste tout d'abord à imprégner le complexe cationique (ou anionique) d'un premier métal sur le support. Le complexe anionique (ou cationique) du second métal est ensuite introduit. Il se forme alors par précipitation dans la porosité, un complexe bimétallique qui se dépose à la surface du support. Cette technique est appelée la réaction de précipitation dans la porosité. Imprégnation d'un complexe bimétallique est une autre méthode, elle implique que le complexe bimétallique soit déjà formé avant imprégnation sur le support. Cette méthode n'est pas toujours adaptée car le nombre de précurseurs bimétalliques disponibles est limité et la proportion des deux métaux n'est pas facile à faire varier. Je cite aussi la réaction rédox de surface qui a fait l'objet de nombreuse étude, Szabo et coll. [12] ont travaillé sur la préparation de catalyseurs au platine modifiés par adsorption de métaux. Une étude électrochimique leur a permis de quantifier l'adsorption d'un métal sur le platine massif, et de définir des conditions expérimentales pour obtenir un degré de couverture en ajout désiré. Par la suite, cette technique de préparation a été développée, notamment dans le cas de catalyseurs métalliques supportés [13]. Selon la nature du réducteur de la réaction, cinq variantes de cette technique de préparation sont possibles :

- \* La réaction d'oxydoréduction directe,
- \* La réaction de « recharge »,
- \* La réaction de réduction catalytique,

\* Le dépôt en sous-tension,

\* Le dépôt en décoration.

Les méthodes de préparation classiques (co-imprégnation et imprégnation successive) sont les plus souvent reportées dans la littérature. Ces méthodes conduisent souvent à un dépôt aléatoire des deux métaux et ne permettent pas une forte interaction entre eux ni un contrôle strict de la formation d'entités bimétalliques.

#### IV. CATALYSEURS A BASE DE NICKEL SUPPORTE

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est efficace pour la gazéification de la biomasse et pour l'élimination des goudrons mais aussi pour la diminution du méthane et la conversion du gaz à l'eau permettant de modifier le rapport  $H_2/CO$ . Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène. Il a été l'objet de différentes études catalytiques, en particulier le reformage catalytique du méthane [14,15]. Des catalyseurs à base de nickel supportés par Ce-ZrO<sub>2</sub> ont été étudiés. Les catalyseurs ont montré une bonne conversion du méthane dans la gamme de température 500-600 °C et un rapport  $H_2/CO$  élevé dû à l'oxydation de CO par la réaction de gaz à l'eau.

En 2006, Laosiripojana et coll. ont travaillé sur la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthane et du propane utilisant le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce catalyseur avec la composition 10/14/86% (en masse) s'est montré efficace pour la production d'hydrogène avec formation de CO à haute température (700 - 900 °C). La présence de cérium améliore l'activité du catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec la croissance de la dispersion et de la réductibilité des particules du nickel. Le cérium diminue également le degré de déposition du carbone issue des réactions de Provendier et coll. (2001) ont développé une structure perovskite tri-métallique La-NiFe par la méthode dite sol-gel. Le catalyseur a une forte activité en vaporeformage du méthane et conduit à une faible formation de carbone pour un rapport  $H_2O/CH_4=1$ , par contre la conversion de CH<sub>4</sub> avec le rapport  $H_2O/CH_4=3$ , le catalyseur est moins actif, moins sélectif en CO, avec formation importante de CO<sub>2</sub>.

La littérature traite, dans de nombreuses études [16-18], de l'utilisation de catalyseurs commerciaux à base de nickel pour le vaporeformage du méthane. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs.

Généralement, la teneur moyenne en nickel dans les catalyseurs est de l'ordre de 25% en masse. La dispersion du nickel et la surface spécifique du catalyseur dépendent de la

quantité de nickel déposé sur le support. Notons également que l'agrégation des particules de nickel peut survenir pendant la réaction, ce qui diminue la dispersion et les performances catalytiques pour des conditions opératoires fixées. L'influence du support sur les performances catalytiques a été étudiée par Choudhary et coll. [19] en considérant des catalyseurs à base de nickel supporté par  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ . Les meilleurs résultats ont été obtenus pour  $\text{ThO}_2$ . De plus, l'ajout de cobalt diminue la quantité de carbone déposé car ce dernier favorise l'oxydation des espèces  $\text{CH}_x$  ( $x = 0 - 3$ ) adsorbées à la surface du catalyseur.

Pour éviter le dépôt de carbone, de nombreuses recherches sont menées sur la nature du support ou sur divers précurseurs tels que les perovskites ou les solutions solides [20,21]. L'idée est de conserver la très bonne activité catalytique observée initialement pendant un temps de fonctionnement important. Comme il a été observé dans ces tendances générales sur la nature du catalyseur, en plus des composés monométalliques, les compositions bi ou multi-métalliques ont également été étudiées dans la réaction de vaporeformage du méthane [22]. Parizotto et coll. [23] ont étudié la performance du catalyseur Pt-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la réaction de vaporeformage du méthane. En comparaison avec les systèmes monométalliques, les bimétalliques ont montré une bonne conversion du méthane et une bonne stabilité catalytique durant 24 heures de test. De plus, la présence de Pt aide à maintenir le Ni sous sa forme active empêchant la formation du coke sur la surface du catalyseur. Cette étude montre l'importance de l'ajout d'un deuxième métal pour améliorer la performance catalytique du système monométallique. Décompositions des hydrocarbures et la réaction de Boudouard sur la surface du catalyseur.

## *Chapitre II*

### *Synthèse et méthodes de caractérisations des échantillons*

## I. PRODUITS CHIMIQUES ET ELABORATION DES ECHANTILLONS

### I. 1. Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse des échantillons sont d'une pureté très élevée disponible commercialement (**Tableau II. 1**). Le solvant utilisé est l'eau distillée.

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

Produit	Symbole	Provenance	Masse molaire
Formiate de nickel	Ni (HCOO) <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O	Merck	184.8
trans-platinum-II-diammine dichloride	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	300.01
Hydroxyde d'ammonium	NH <sub>4</sub> OH	Prolabo	30
Oxyde de cérium	CeO <sub>2</sub>	Rhône-Poulenc	172.12

### I. 2. Elaboration des échantillons

L'objectif est l'élaboration d'un solide portant à sa surface, une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface (activité intrinsèque). Il faut en outre une aire spécifique telle que l'activité spécifique (activité par unité de masse) soit élevée. Enfin ce solide doit être stable notamment aux facteurs de désactivation. C'est pourquoi le choix de la méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable sur l'état final du catalyseur.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre I, et dans le but d'obtenir des dépôts bien dispersés, nous avons opté pour la méthode d'imprégnation avec échange ionique pour la préparation du précurseur. Comme cette méthode est caractérisée par un excès de solution par rapport au volume poreux du support, une liaison s'établit donc entre le précurseur et le support qui peut être un échange ionique, une adsorption ou une réaction chimique, l'échange ionique intervient le plus fréquemment. L'imprégnation par échange ionique permet d'obtenir des dépôts avec une meilleure dispersion de l'agent actif relativement à ceux obtenus lorsque l'imprégnation s'effectue par mouillage sans interaction [24].

#### I. 2. 1. Protocole de préparation

Les échantillons Ni/CeO<sub>2</sub>, Pt/CeO<sub>2</sub> et Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> ont été préparés par la méthode d'imprégnation avec échange ionique du sel métallique comme précurseur par le support, afin

de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et le métal chargé positivement, suivie d'une réduction sous  $H_2$ .

### **1. Ni/CeO<sub>2</sub>**

Pour l'élaboration des échantillons de nickel supporté sur la cérine, nous avons suivi le protocole suivant :

L'oxyde de cérium, CeO<sub>2</sub>, utilisé comme support est mis en présence d'une solution aqueuse de volume bien défini contenant le précurseur métallique (formiate de nickel) de concentration variable selon la charge finale en nickel voulue. Le pH de la solution est alors ajusté avec l'hydroxyde d'ammonium, une base appropriée (NH<sub>4</sub>OH). Afin de favoriser l'ancrage du précurseur métallique sur le support, durant l'étape d'imprégnation, qui dure environ 24 heures, l'échantillon est mis sous agitation magnétique. La cinétique d'imprégnation tels que l'absorbance de la solution due aux ions du nickel de couleur verte, qui permet de connaître leur concentration, et le pH du liquide surnageant sont suivis au cours de l'adsorption des ions sur l'oxyde. Après avoir pipeté le surnageant, les échantillons sont séchés à l'étuve pendant une nuit à 80 °C.

Après l'étape d'imprégnation et d'élimination d'eau, les échantillons sont calcinés dans un four à 500 °C, puis traités sous  $H_2$  à 350 °C pendant 45 min à une vitesse de 5 °C min<sup>-1</sup>.

On obtient ainsi une poudre de coloration noire constituant le matériau catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub>. Le déplacement des grains sous l'effet d'un aimant indique, en effet, la formation de particules métalliques à l'état de valence zéro.

### **2. Pt/CeO<sub>2</sub>**

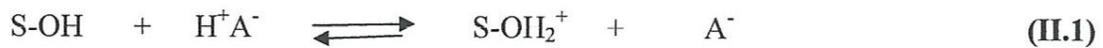
Pour l'élaboration des échantillons de platine sur oxyde de cérium Pt/CeO<sub>2</sub>, nous avons suivi le même protocole que celui de Ni/CeO<sub>2</sub>, sauf que nous avons pris en considération la rareté et le coût très élevé du platine, nous l'avons utilisé directement à l'état solide.

### **3. Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>**

Pour la synthèse des catalyseurs bimétallique nickel-platine supporté sur oxyde de cérium, nous avons utilisé la méthode de co-imprégnation des deux précurseurs métallique nickel et platine. Le protocole expérimental est le même que son précédent, à note que cette méthode est très performante et donne des résultats très encourageant dans la recherche.

## I. 2. 2. Imprégnation des ions métalliques par le support

Au cours de la phase d'imprégnation du précurseur métallique par le support, le phénomène d'interaction métal/support influe sur l'état de surface des oxydes qui s'hydrolysent et se dissocient en acides ou en bases faibles. Les supports oxydes peuvent être alors des échangeurs cationiques ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , ...) ou anioniques ( $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ , ...) ou de caractère amphotère [1,25] qui, selon la nature acide ou basique du milieu réactionnel, peuvent donner lieu aux deux types d'échanges ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , ...). Ainsi ils acquièrent une charge superficielle compensée par des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ . La charge est contrôlée par le pH de la solution qui contrôle cette dissociation selon les deux équations suivantes :



En milieu acide (II. 1), le site d'adsorption (S-OH) est chargé positivement et sera compensé par des anions. En milieu basique (II. 2) le site extérieur acide (SO-H) sera chargé négativement et par suite compensé par des cations. Un grand intérêt est alors attaché à la connaissance du point isoélectrique (PIE) du support, dans la mesure où il laisse prévoir les possibilités d'adsorption (cations et/ou anions) selon le pH de la solution. En effet, pour une solution à pH supérieur au PIE de l'oxyde, la surface de ce dernier sera chargée négativement et adsorbera des cations alors que dans le cas opposé, sa surface sera chargée positivement et adsorbera des anions.

Le support utilisé dans nos expériences est la cérine, c'est un oxyde amphotère son point isoélectrique (PIE) est situé autour de 6.75. Nous avons choisi de travailler en milieu basique pour favoriser les échanges cationiques.

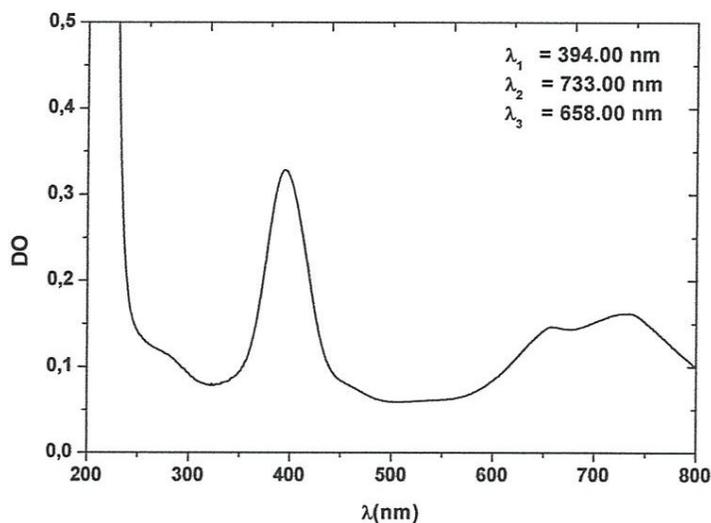
## I. 2. 3. Spectres caractéristiques et droite d'étalonnage

### 1. Nickel

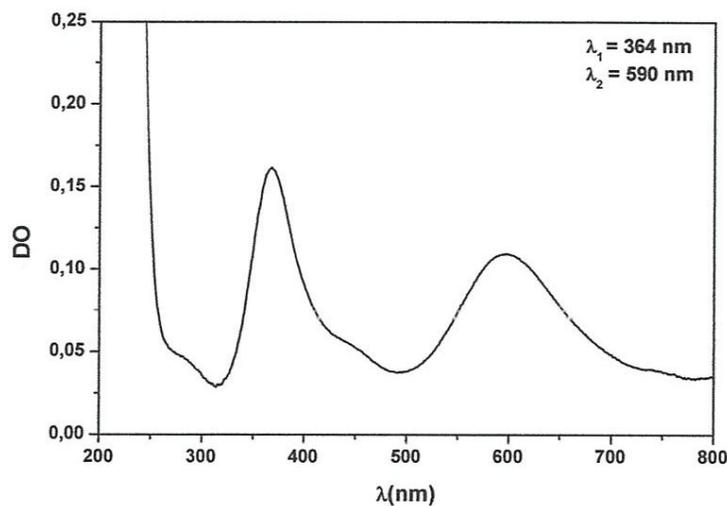
Les spectres caractéristiques du précurseur métallique de nickel permettant l'identification et le suivi du processus de fixation au cours du temps sont les suivants:

\* Le spectre d'absorption d'une solution de formiate de nickel  $\text{Ni}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente trois pics caractéristiques des ions de nickel  $\text{Ni}^{2+}$  aux trois longueurs d'ondes respectives  $\lambda_1 = 394 \text{ nm}$ ,  $\lambda_2 = 658 \text{ nm}$  et  $\lambda_3 = 733 \text{ nm}$  comme le montre la **figure II. 1**.

\* Le spectre du complexe hexamine  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  obtenu après basification du formiate de nickel avec de l'ammoniaque à  $\text{pH} = 11$ . L'absorbance de ce composé se situe aux longueurs d'ondes  $\lambda_1 = 364 \text{ nm}$  et  $\lambda_2 = 590 \text{ nm}$  (**Fig. II. 2**).



**Fig. II. 1** : Spectre UV- visible d'une solution de formiate de nickel de concentration  $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ . Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ . Référence : eau distillée.



**Fig. II. 2** : Spectre UV visible d'une solution de formiate de nickel de concentration de  $2.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  en milieu ammoniacal à  $\text{pH} = 11$ . Parcours optique  $l = 1 \text{ cm}$ . Référence : eau distillée.

A partir des spectres UV visible du complexe hexamine obtenus à différentes concentrations (fig. II. 3), le tracé de la courbe  $DO = f(C)$  à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  (fig. II. 4), nous a permis d'établir une droite d'étalonnage du spectrophotomètre utilisé. Et d'après la loi de Beer-Lambert qui s'écrit:

$$DO = \varepsilon \times l \times C$$

DO : Densité optique

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction optique relatif à la longueur  $\lambda$ .

C : Concentration en  $\text{mol.l}^{-1}$

l : Parcours optique en cm.

Le calcul de la pente de la courbe  $DO = f(C)$  donne le coefficient d'extinction optique du complexe hexamine formé à  $\lambda_{\max}$  et qui est de  $\varepsilon_{364} = 13.8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$

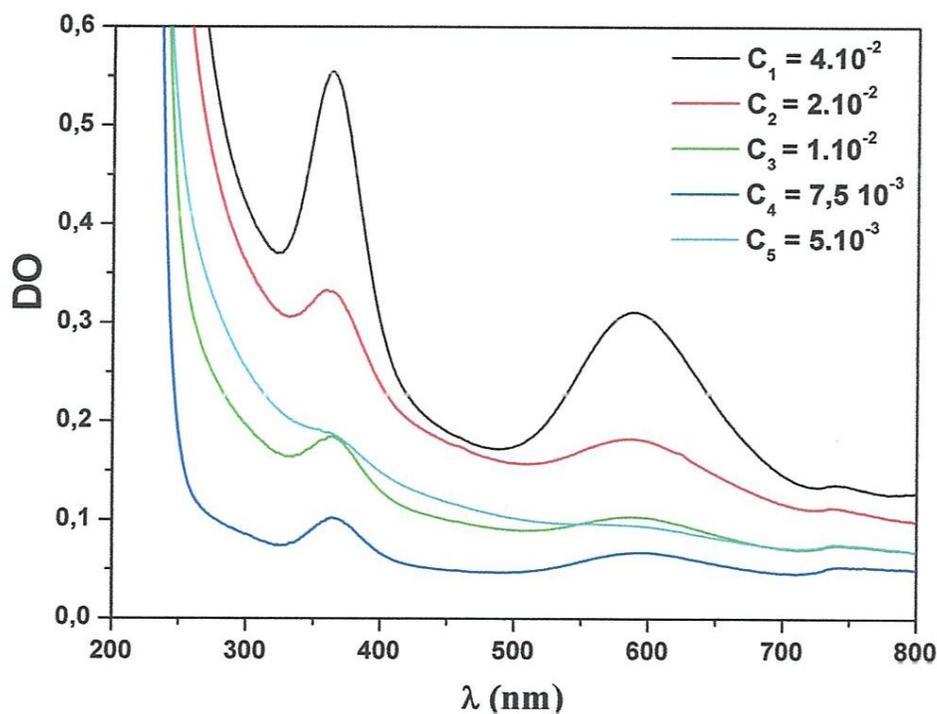
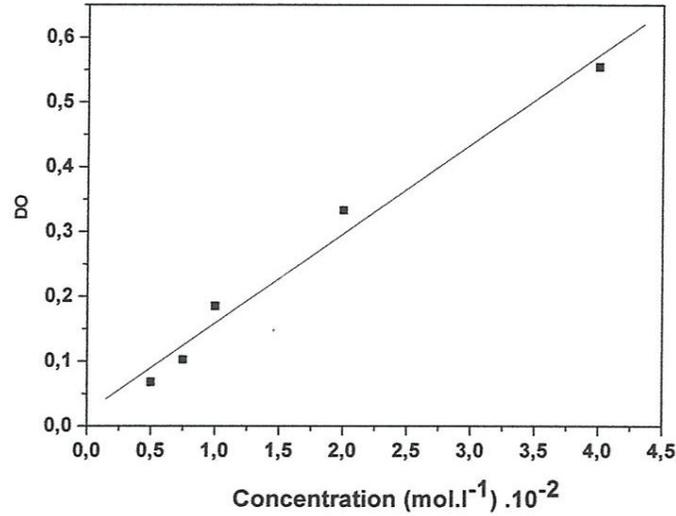


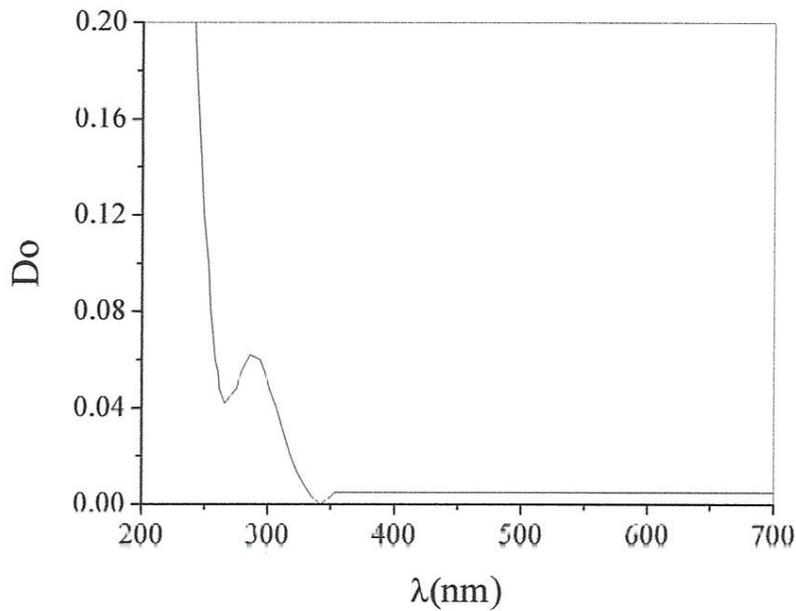
Fig. II. 3 : Spectres UV visible de formiate de nickel pour diverses concentrations à pH = 11. Parcours optique l = 1 cm. Référence : eau distillée.



**Fig. II. 4 :** Densité optique en fonction de la concentration en formiate de nickel à la longueur d'onde  $\lambda = 364 \text{ nm}$

## 2. Platine

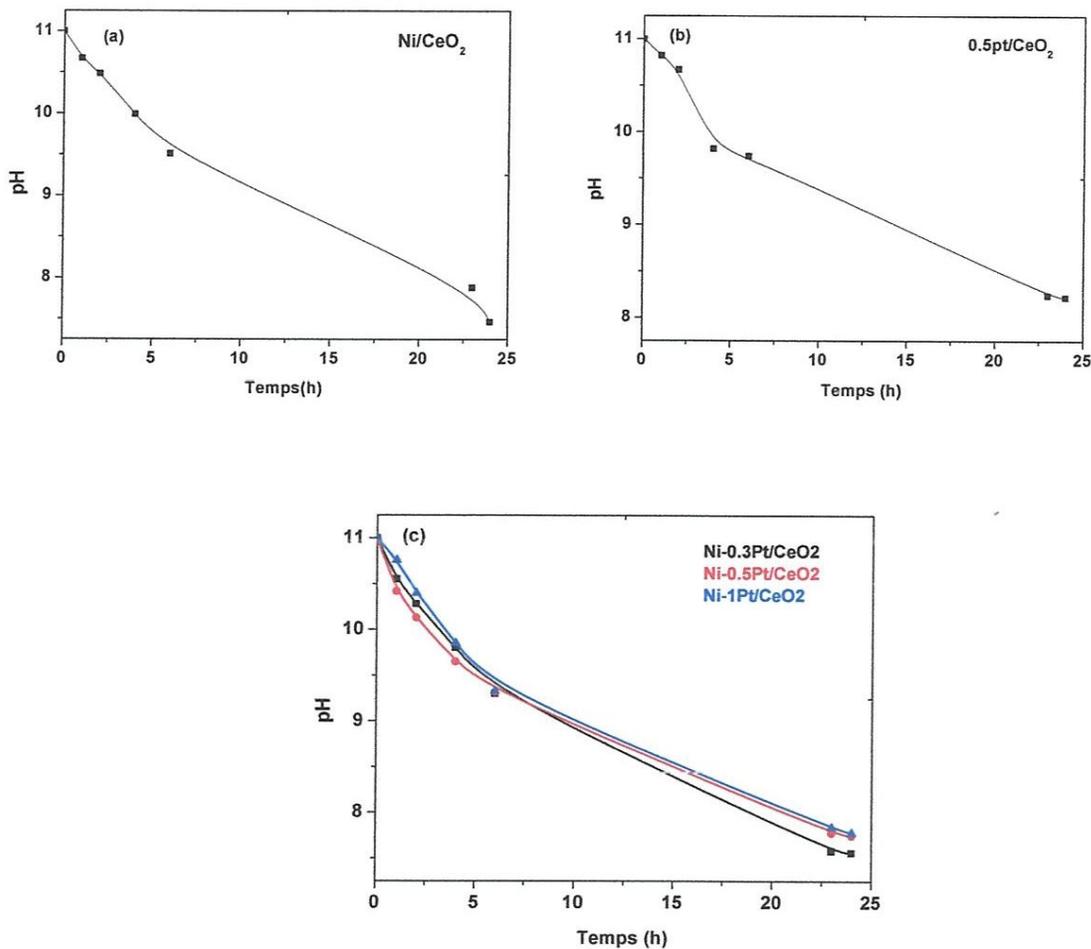
Le spectre d'absorption du complexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$  présente un pic caractéristique des ions de platine  $\text{Pt}^{2+}$  à une longueur d'onde  $\lambda_1 = 285,50 \text{ nm}$  (**Figure II.5**).



**Fig. II. 5 :** Spectre UV-visible d'une solution du complexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}, 2\text{Cl}^-$  de concentration  $5 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

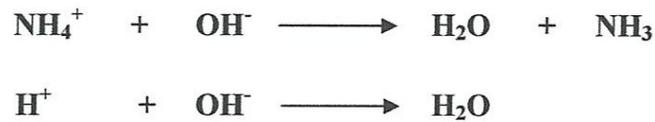
### I. 2. 4. Évolution du pH

Parallèlement à l'étude de la cinétique d'adsorption du précurseur, nous avons suivi l'évolution du pH du liquide surnageant au cours du temps pour les divers échantillons. (fig. II. 6). Le pH diminue rapidement pendant les premières heures d'imprégnation puis varie de plus en plus lentement pour atteindre une valeur autour de  $\text{pH} = 7.5$  à 8.



**Fig. II. 6** : Variation du pH en fonction du temps d'imprégnation de l'adsorption du précurseur métallique sur le support (a) : Ni/CeO<sub>2</sub>, (b) : Pt/CeO<sub>2</sub> (c) : Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> pour différentes charge

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, il y a libération des cations  $\text{C}^+$ . Ces cations, peuvent être soit des ions  $\text{H}^+$  soit des ions  $\text{NH}_4^+$ , sont libérés selon l'une ou l'autre des réactions suivantes:



Dans les deux cas, la libération du cation au fur et à mesure qu'il y a fixation du précurseur, diminue le pH du milieu.

L'étude de cette cinétique a permis d'établir le mécanisme de greffage du précurseur métallique sur le support oxyde étudié. La fixation se fait essentiellement par échange ionique complexe du métal/groupement de surface du support comme suit:

- \* Décomposition du complexe métallique à la surface du support.
- \* Accrochage des ions métalliques.
- \* Dégagement d'ammoniaque.
- \* Libération d'ions  $\text{H}^+$ .

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Si la maîtrise des conditions de préparation des catalyseurs est nécessaire pour l'obtention d'un matériau adéquat, l'établissement d'une fiche descriptive pour le solide catalytique en précisant sa structure, sa morphologie et d'autres données physico-chimiques, s'avère essentielle et indispensable pour pouvoir comprendre et trouver les corrélations entre leurs performances et leurs caractéristiques. C'est ainsi qu'on a alors recours à une caractérisation par différentes techniques physico-chimiques des solides catalytiques.

### II. 1. Diffraction des rayons X : DRX

La diffraction X constitue une méthode non destructive de choix pour identifier des structures connues ou parfois déceler et caractériser des structures cristallines nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques. L'état cristallin correspond à un arrangement ordonné et périodique des atomes qui le constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h, k, l) appelés indices de Miller.

## II. 1. 1. Principe

Le principe de la technique de diffraction X consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ . Après interaction rayonnement-matière, le matériau devient lui-même source de rayonnements diffractés qui sont collectés par un détecteur sous forme d'intensités. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite.

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \times \lambda$$

Où  $n$  : nombre entier qui est l'ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire

$\theta$  : angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire

L'évolution de l'intensité détectée en fonction de  $2\theta$  donne le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline. Le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fichiers JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards) faisant correspondre les distances interréticulaires  $d$  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 structure cristallographique de l'échantillon analysé.

Les distances inter-réticulaires sont liées aux paramètres de maille cristalline pour les structures cubiques et hexagonale par les relations suivantes:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad (\text{II.3})$$

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

La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction permet aussi d'évaluer la taille des cristallites  $d$  à partir de l'équation de Debye Scherrer.

$$d = \frac{0.9 \times \lambda \times C}{B \times \cos \theta} \quad (\text{II.5})$$

Cette méthode n'est applicable qu'aux échantillons bien cristallisés et de dimension variant de 3 à 100 nm, suivant les caractéristiques de l'appareillage.

## **II. 1. 2. Appareillage**

Les spectres de diffraction ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque (Emperean panalytical), du Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux (LMDM) de l'Université de Constantine 1, opérant dans les conditions de 40 mA, 40 kV et 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  $10^\circ$  à  $120^\circ$ .

## **II. 2. Microscope électronique à balayage MEB**

### **II. 2. 1. Principe**

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. Si un faisceau d'électrons est suffisamment énergétique, il peut provoquer une émission de rayonnements X caractéristiques des atomes constitutifs du matériau cible. Les rayonnements sont alors analysés, soit en fonction de leur longueur d'onde, soit en fonction de leur énergie.

L'étude de l'image permet de visualiser la forme, les dimensions des particules ainsi qu'une description morphologique et structurale. Les résultats obtenus par cette technique sont performants, notamment dans la gamme des cristallites dont la taille est d'environ un micromètre pour la morphologie et de quelques nanomètres pour la structure.

Dans le cas des catalyseurs supportés, ces derniers comportent généralement une phase minoritaire en métal, qui est répartie sur la surface d'un support éventuellement sous forme d'oxyde ou autre (oxyde, carbone,...) qui est la phase majoritaire. L'objectif principal de l'étude par MEB-EDS de ces dépôts est de déterminer leur répartition spatiale sur le support.

## **II. 2. 2. Appareillage**

En ce qui concerne les observations de ce travail, nous avons utilisé un microscope TESCAN VEGA TS 5130 MM du Laboratoire Microstructure et Défauts de l'Université de Constantine1. Il est couplé à un système d'analyse travaillant en énergie dispersive EDS qui fonctionne avec le logiciel RONTEC Edwin NT.

## **II. 3. Réduction en température programmée : TPR**

L'étude en température programmée de réduction TPR des échantillons a été effectuée en utilisant un mélange de gaz réducteur  $H_2/Ar$  (1000 ppm débit =  $80 \text{ ml min}^{-1}$ ). L'échantillon (50 à 100 mg) est placé dans un réacteur en quartz et traité sous argon à température ambiante pendant 1 h. Il est ensuite traité sous gaz réducteur depuis la température ambiante jusqu'à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La consommation d'hydrogène est mesurée à l'aide d'un chromatographe Agilent G2890A travaillant à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  et équipé d'un catharomètre.

La quantité d'hydrogène consommé est tracée en fonction de la température de réduction. La quantité totale d'hydrogène consommé est déterminée par intégration de la courbe d'adsorption. Elle permet de déterminer les températures de réduction et la nature des phases formées et d'évaluer la quantité du métal réduit.

## **II. 4. Catatest**

Pour les tests catalytiques d'hydrogénation de benzène, le catatest utilisé est schématisé sur la figure, un étalonnage de l'appareil a été effectué auparavant. Le mélange  $C_6H_6+H_2$  passe par un réacteur en forme de U de diamètre 5 mm. Ce dernier est placé dans un four cylindrique. Un thermocouple est placé directement dans le lit catalytique donnant ainsi la température réelle de la réaction (réaction très exothermique). Les produits (cyclohexane) sont analysés par chromatographie à flamme d'ions (HP5890).

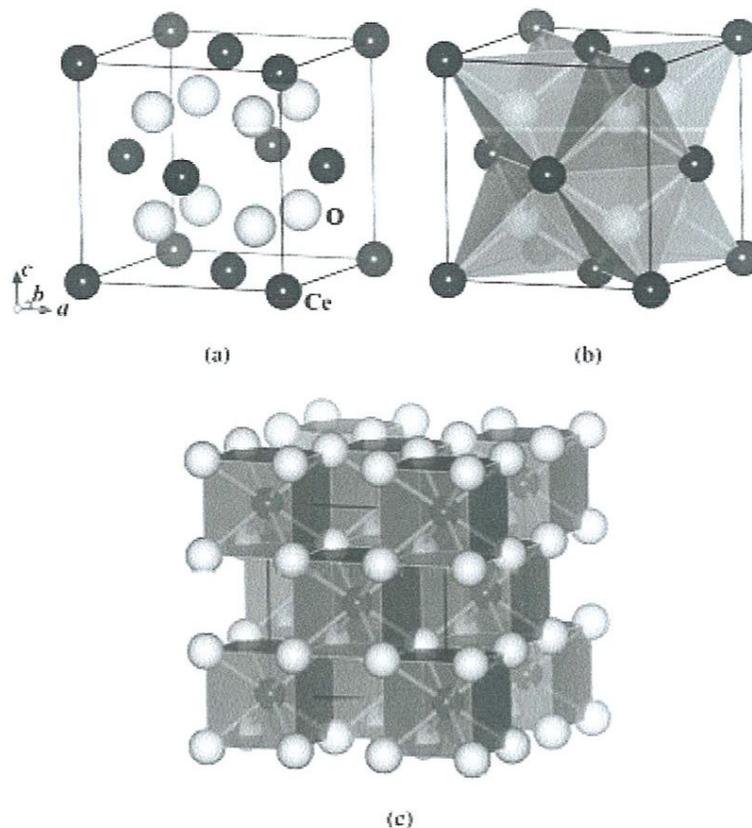
## *Chapitre III*

### *Caractérisation des catalyseurs Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>*

## I. ETUDE DU SUPPORT

Le cérium est l'un des éléments des terres rares qui présentent deux degrés d'oxydation stables Ce (IV) et Ce (III). Il forme facilement de l'oxyde de cérium dans la gamme  $Ce_2O_3$ - $CeO_2$ .

Le dioxyde de cérium ou cérine  $CeO_2$  est la phase stoechiométrique pur la plus stable, elle cristallise suivant une structure de type fluorine ( $CaF_2$ ), c'est à dire une maille cubique à face centré avec le groupe spatial  $Fm\bar{3}m$ . Cette structure est un empilement compact d'atomes métalliques Ce sur les sommets et les centres des faces du cube. Les sites tétraédriques sont occupés par les atomes d'oxygène. Notons que les atomes d'oxygène sont plus grands que ceux du cérium et que les sites octaédriques, qui sont plus grands que les sites tétraédriques, restent vacants dans cette structure, l'un d'entre eux étant le centre de la maille. Ceci montre l'importance de ces sites pour le libre mouvement des atomes du réseau d'oxygène qui est une caractéristique de cet oxyde de cérium [26].



**Fig. III. 1.** (a) Structure cristalline de  $CeO_2$  de type fluorine. (b) Structure cristalline de la cérine avec  $Ce_4O$  tétraédriques. (c) Structure Cristalline de la cérine avec  $CeO_8$  cubes.



## I. 1. Morphologie et structure

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) du support  $\text{CeO}_2$  (Fig. III. 3) montre un empilement de petits grains sphériques de taille variant de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . On constate que la surface externe de ces grains est assez lisse et nette.

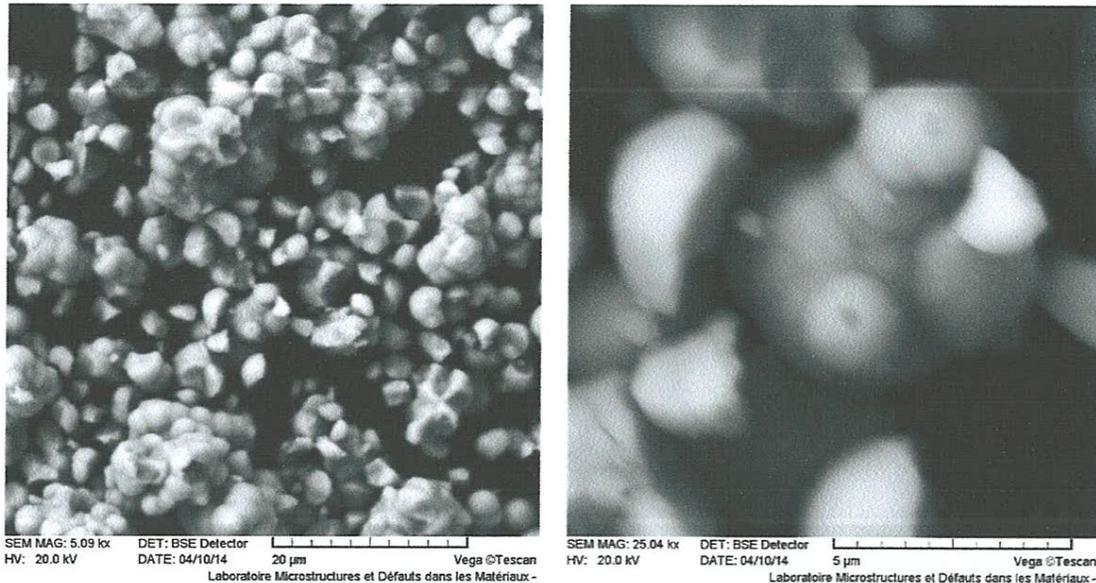


Fig. III. 3 : Micrographies MEB de l'oxyde de cérium

La diffraction des rayons X (Fig. III. 4) a bien mis en évidence la présence de la phase  $\text{CeO}_2$  de l'oxyde de cérium dont les pics les plus intenses sont situés à :  $2\theta = 28,54 - 33,20 - 47,56 - 56,34 - 58,86 - 69,48^\circ$ . Ils correspondent aux plans diffractés : (111), (200), (220), (311), (222), (400).

La structure est cubique à faces centrées, de paramètre de maille déterminé expérimentalement  $a = (5.401 \pm 0,012) \text{ \AA}$ .

## I. 2. TPR d'hydrogène

Le profil TPR sous  $\text{H}_2$  du support (fig. III. 5) présente un pic à  $518^\circ\text{C}$  et un épaulement à plus basse température vers  $400^\circ\text{C}$ , ceci est attribuée à la réduction de la couche supérieure de  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ . Un autre pic situé à  $900^\circ\text{C}$  est affectée à la réduction de l'oxyde de cérium en volume. La réduction de la cériine se fait en surface puis progressivement en volume [27].

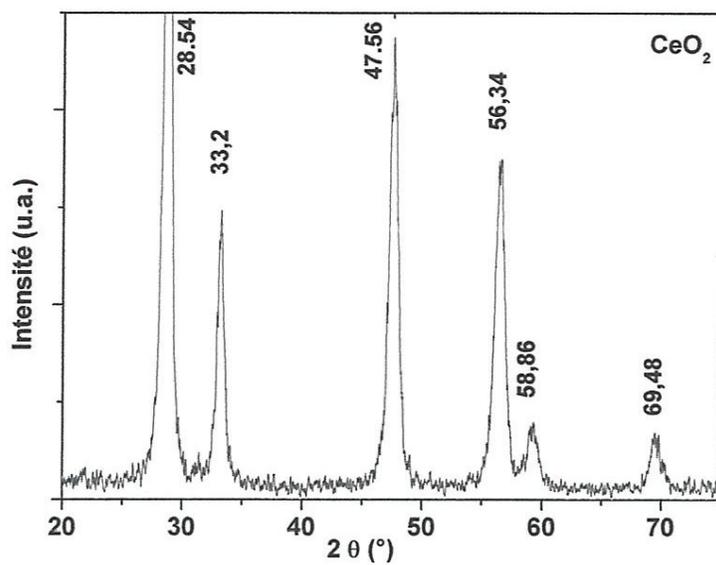


Fig. III. 4 : Spectre DRX de l'oxyde CeO<sub>2</sub>

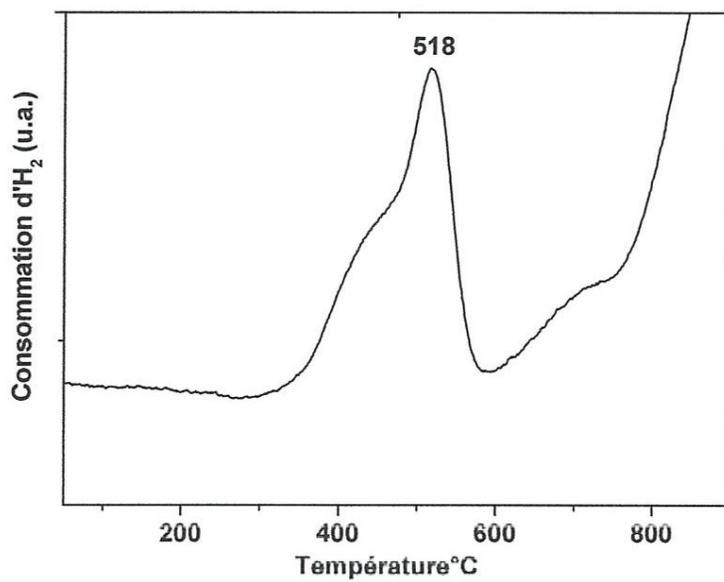


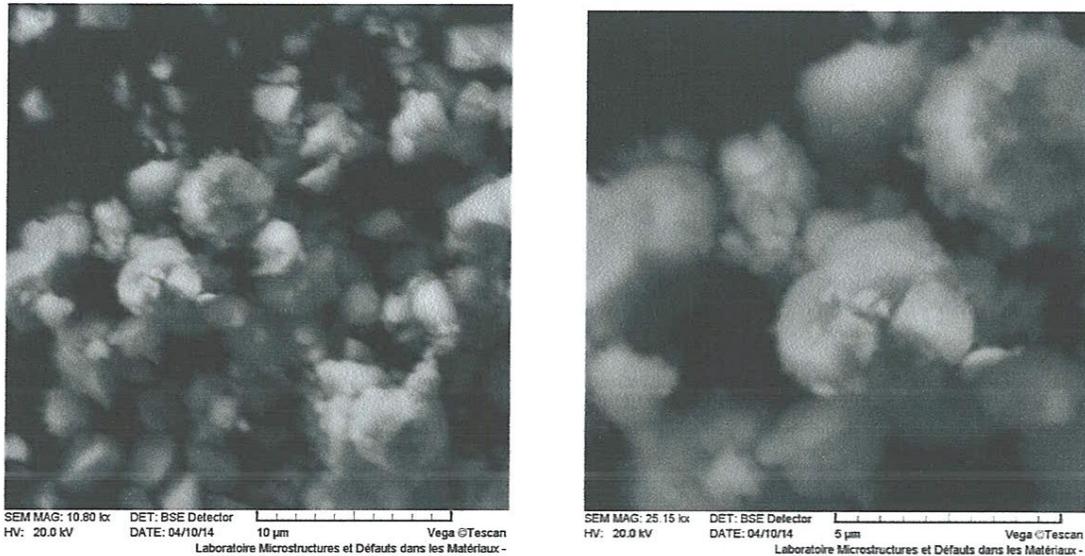
Fig. III. 5 : Profil TPR de l'oxyde CeO<sub>2</sub>

## II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

### II. 1. Ni/CeO<sub>2</sub>

#### II. 1. 1. Morphologie et structure

L'observation par microscopie électronique à balayage du catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> après réduction sous H<sub>2</sub> montre l'apparition d'une nouvelle morphologie de petites particules sur les grains de l'oxyde comme le montre la **figure III. 6**.



**Fig. III. 6 :** Micrographies MEB de Ni/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>

Le spectre DRX du catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub> n'a mis en évidence que les pics correspondent à l'oxyde CeO<sub>2</sub> (**fig. III. 7**).

#### II. 1. 1. TPR d'hydrogène

Le profile TPR de la **figure III. 8** présente des pics à basse température situé à 265 et 300 °C. Ils sont attribués à la réduction de Ni<sup>2+</sup> (des particules de NiO) en Ni<sup>0</sup> en interaction forte avec l'oxyde de cérium et une réduction simultanée de l'oxyde de cérium de surface. Le pic à 300 °C résulte de la réduction partielle de CeO<sub>2</sub>, ce qui se produit à une plus basse température que pour l'oxyde seul (518 °C) grâce au rôle promoteur des particules de nickel. Ce type d'effet est bien connu pour l'interaction métal / oxyde de cérium et est généralement attribué à au phénomène spillover d'hydrogène produit par dissociation d'H<sub>2</sub> sur des particules métalliques. La température de réduction dépend de l'interaction entre le NiO et de l'oxyde de cérium.

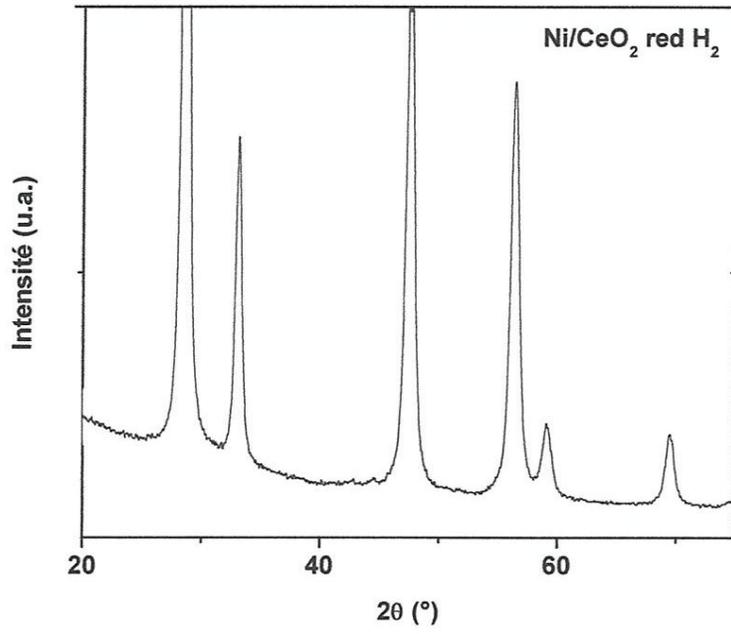


Fig. III. 7 : Spectre DRX de Ni/CeO<sub>2</sub>

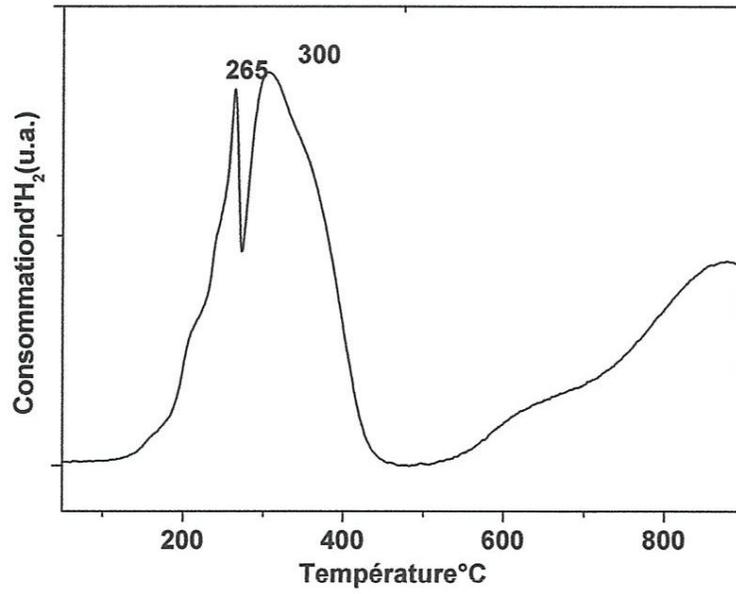


Fig. III. 8 : Profil TPR de Ni/CeO<sub>2</sub>

## II. 2. Pt/CeO<sub>2</sub>

### II. 2. 1. Morphologie et structure

Nous observons la même morphologie que celle de Ni/CeO<sub>2</sub>. Par contre la répartition des petits points sur les particules d'oxyde est plus homogène et bien dispersée. (fig. III. 9). La diffraction X n'a révélé la présence que de pics caractéristiques de CeO<sub>2</sub> (fig. III. 10). Les pics de diffraction correspondants à PtO<sub>2</sub> et Pt n'ont pas été détectés, ceci est en faveur d'une grande dispersion à la surface du catalyseur

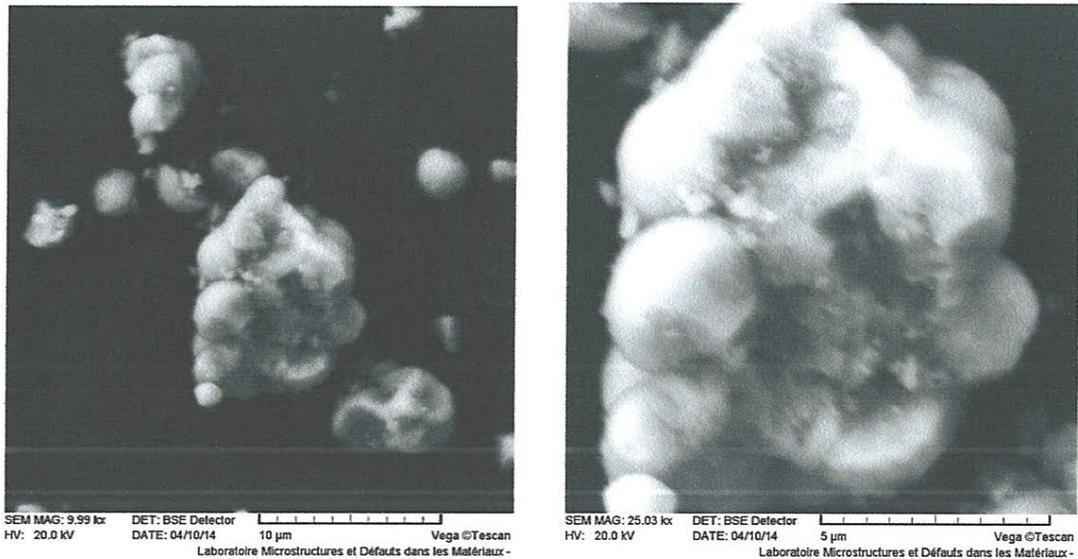


Fig. III. 9 : Micrographies MEB de Pt/CeO<sub>2</sub>

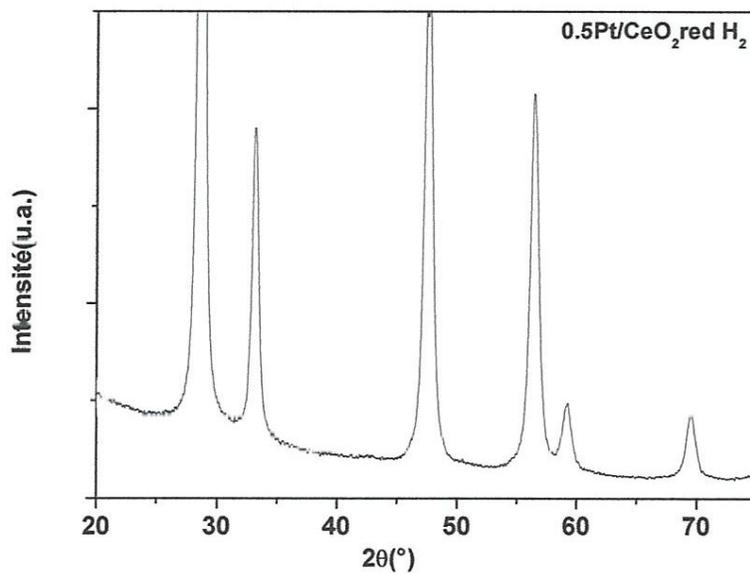
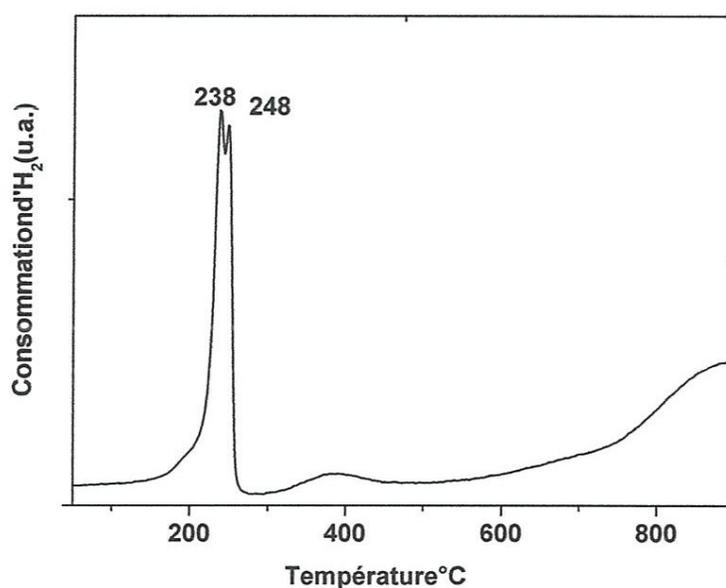


Fig. III. 10 : Spectre DRX de Pt/CeO<sub>2</sub>

## II. 2. 2. H<sub>2</sub> TPR

La **figure III. 11** montre le profil H<sub>2</sub> TPR du catalyseur Pt/CeO<sub>2</sub> réduit sous H<sub>2</sub>. Celui-ci présente un pic aigu à 238 et 248 °C et le second moins intense et plus large situé à 400 °C. Le pic à 900°C persiste. Le pic de basse température peut être attribué à la réduction simultanée de PtO<sub>2</sub> et partiellement CeO<sub>2</sub>.

la présence du Pt joue un rôle promoteur dans la réduction du support par spillover de l'hydrogène à partir de platine supporté [15], qui déplace remarquablement la réduction de l'oxyde de cérium de surface vers les basses températures.

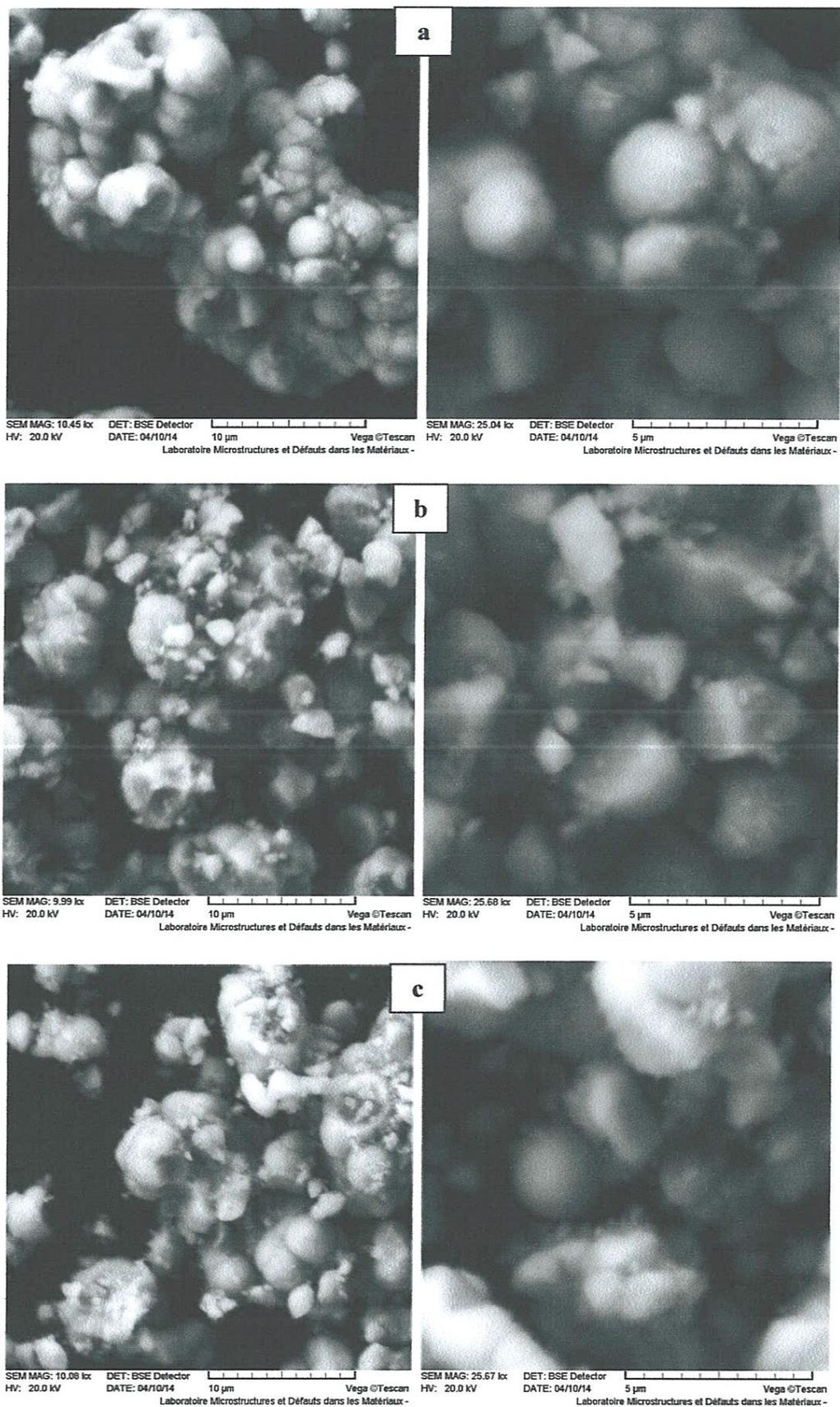


**Fig. III. 11** : Profil TPR de Pt/CeO<sub>2</sub>

## II. 3. Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>

### II. 3. 1. Morphologie et structure

Les micrographies MEB du catalyseur bimétallique Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> au cours des étapes de synthèse : imprégnation, calcination et réduction sont données sur la **figure III. 12**. Elles montrent une morphologie semblable à celle de l'oxyde dans le cas du catalyseur imprégné. Le cas du catalyseur calciné montre la formation de petites amas seuls ainsi que des petites particules sur l'oxyde de taille plus grandes par rapport à celles de Ni et Pt supporté et un changement de la morphologie de quelques grains de l'oxyde. Le catalyseur réduit présente la même morphologie que les catalyseurs monométalliques.



**Fig. III. 12 :** Micrographies MEB de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> (a) : imprégné (b) : calciné (c) : réduit

Les spectres DRX (**fig. III. 13**) du catalyseur bimétallique Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> après calcination et réduction sous H<sub>2</sub> indiquent en plus des pics de CeO<sub>2</sub> l'apparition de pics de très faible intensité.

Dans le cas du catalyseur calcinés ceux-ci sont situés à  $2\theta = 37.42, 39.91, 43.13$  et  $62.68$ . Après comparaison avec les fiche JCPDS, nous avons attribué le pic à  $2\theta = 39.91$  à l'oxyde de platine PtO<sub>2</sub> (fiche n°431045) et les trois autre à l'oxyde de nickel NiO (fiche n°471049)

Dans le cas du catalyseur réduit les pics sont situés à  $2\theta = 39.96, 42.70, 44.46$  et  $51.71$ . On peut attribuer le pic  $39.96$  au Pt et PtO<sub>2</sub> mais étant le catalyseur dans sont état réduit on soupçonne la formation du métal à l'état Pt<sup>0</sup> (fiche n° 47109). Les pics  $44.46$  et  $51.71$  sont alloués au nickel Ni<sup>0</sup> de structure cubique (fiche n°04850). Le dernier pic  $42.70$  peut correspondre à une phase d'interaction métal / support Ni-Ce (CeNi<sub>3</sub> fiche n° 200046, CeNi<sub>7</sub> fiche n°200042)

### II. 3. 2. TPR d'hydrogène

L'étude du catalyseur en température programmé de réduction a permis de mettre en évidence la présence de trois pics à basse température. Les pics à  $300\text{ °C}$  et  $250\text{ °C}$  sont ceux des précurseurs métalliques nickel et platine déjà trouvé dans les résultats précédant (II. 1,2). La formation d'un nouveau pic moins intense à  $195\text{ °C}$  s'explique par la formation d'une phase intermédiaire métal-support Ni-Ce, cette phase c'est la réduction de NiO en Ni<sup>0</sup> en interaction faible avec les sites de surface du support.

En plus la **figure III. 14** présente l'influence de l'effet de charge sur la température de réduction. La température de réduction diminue avec l'augmentation de la charge.

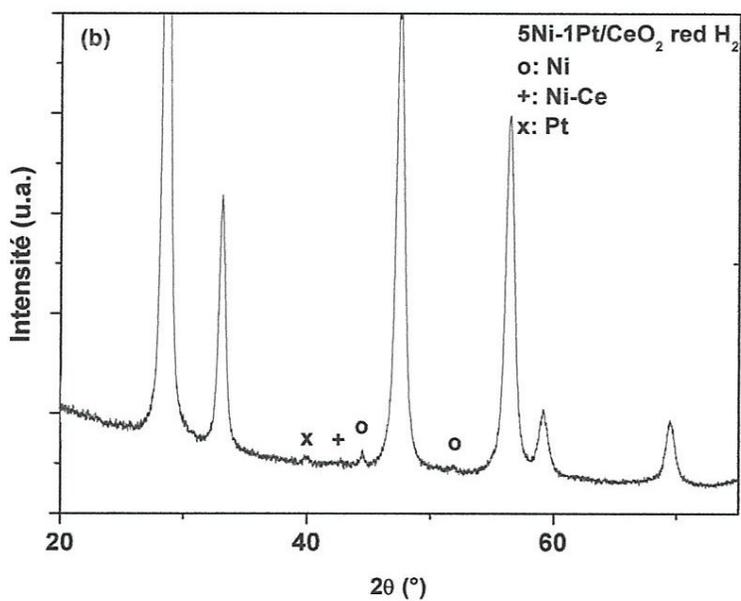
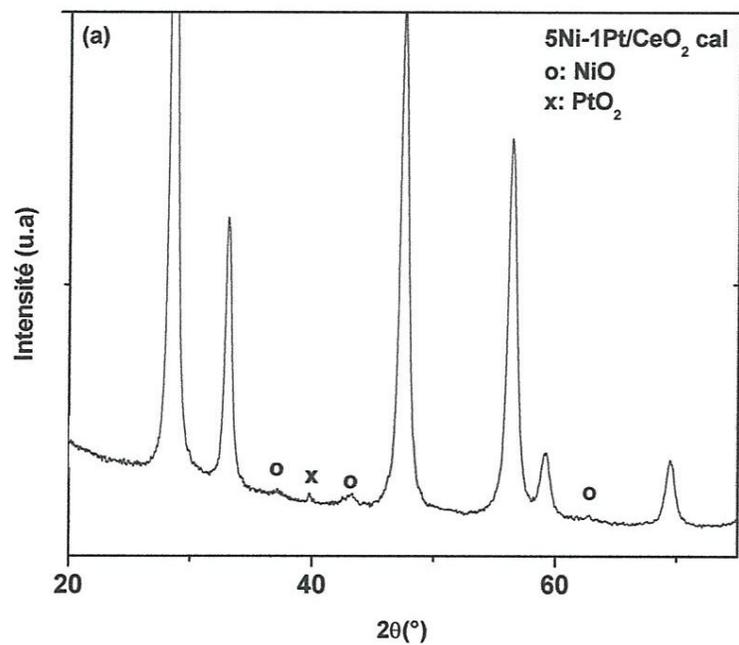


Fig. III. 13 : Spectres DRX de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> (a) : calciné (b) : réduit

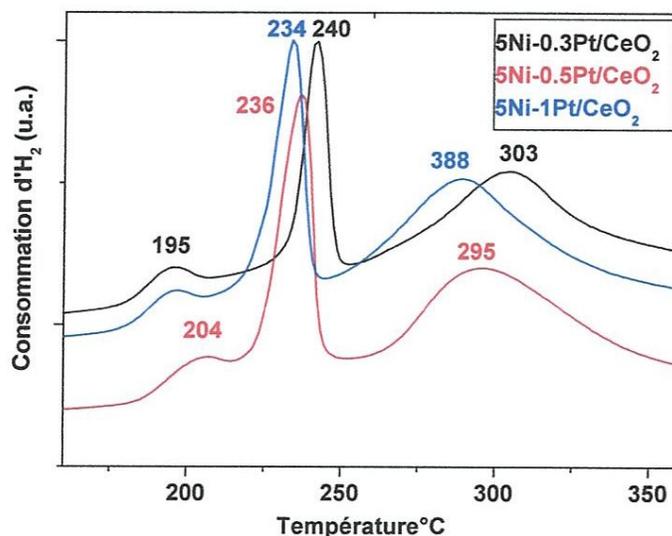


Fig. III. 14 : profile TPR de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> à différentes charges

### III. TEST CATALYTIQUE

L'es catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> et Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> sont examinés dans la réaction d'hydrogénation du benzène

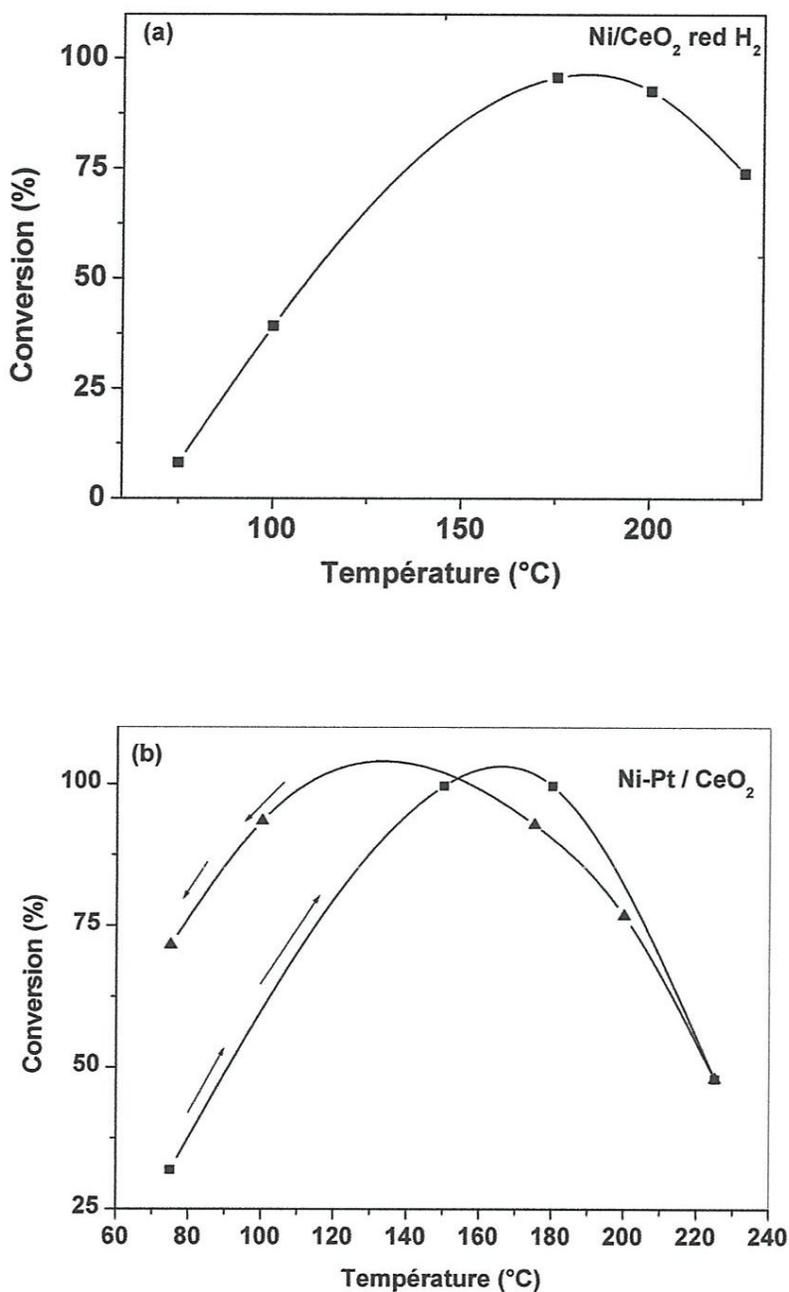


Cette réaction est catalysée par des métaux du groupe VIII, c'est une réaction très exothermique favorable à basse température et haute pression. L'intérêt de cette réaction est porté sur la diminution de son exothermicité et la pureté du cyclohexane obtenu. Elle est souvent choisie pour son insensibilité à la structure. La conversion en benzène croit avec la température jusqu' a 200 °C et décroît au delà de l'équilibre.

L'étude de l'activité des catalyseurs est réalisée en fonction de la température dans la gamme 75-225 °C (Fig. III. 15). Dans les conditions de la réaction, seul le cyclohexane est trouvé dans l'analyse des produits des gaz de sortie. La réaction est donc parfaitement sélective.

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 vaut 40% dans le cas de Ni/CeO<sub>2</sub> et dépasse 50% dans le cas de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub>. Elle est totale vers 175 °C, puis décroît au moins jusqu'à 240 °C.

Pour le catalyseur Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> et dans le sens inverse, lorsque la température décroît, la conversion est totale dans un large domaine de température (180-120 °C) et vaut 70 % à 75 °C.



**Fig. III. 15 :** Taux de conversion du benzène en présence des catalyseurs (a) catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> (b) Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> dans la gamme de température croissante de 75 à 225 °C puis à température décroissante de 225 à 75 °C.

## *Conclusion générale*

Une attention particulière est portée à l'étude des propriétés du nickel à l'état divisé, en raison de son importance dans l'industrie pétrochimique, notamment dans les procédés de raffinage. Lorsque le nickel est allié à des métaux précieux, son intérêt économique devient considérable en raison d'une bonne sélectivité et résistance à la corrosion et d'un coût moindre que les métaux précieux.

Toutefois, la maîtrise de la synthèse des catalyseurs constitue encore un énorme défi à atteindre. L'obtention de matériaux monodisperses et de taille aussi réduite que possible sont le but de ce travail qui constitue une optimisation de l'élaboration de catalyseurs de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> par imprégnation avec échange ionique et réduit sous H<sub>2</sub>. Ils sont ensuite caractérisés par DRX, MEB, H<sub>2</sub> TPR et testé en catalyse.

La cinétique d'imprégnation est suivie par pH-métrie. après adsorption du précurseur métallique par la surface de l'oxyde afin de favoriser les échanges cationiques entre le support chargé négativement et les ions métalliques chargés positivement.

La diffraction des rayons X a mis en évidence, outre la phase prépondérante de la cérine, la présence de phases oxydées PtO<sub>2</sub> et NiO dans le cas de Ni-Pt/CeO<sub>2</sub> après calcination et les phases métalliques Ni<sup>0</sup> et Pt<sup>0</sup> après réduction.

L'étude H<sub>2</sub> TPR a montré l'effet promoteur du platine, de sa charge ainsi que l'interaction support/métal dans la diminution de la température de réduction des phases formées.

Les catalyseurs synthétisés sont actifs et sélectifs dans la réaction 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).
- [2] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A: General* 109, 167-179 (1994).
- [3] A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts", Butterworth Publishers, USA (1987).
- [4] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24, 67 (1982)
- [5] Yuan Q., Duan H-H., Li L-L., Sun L-D., Zhang Y-W., Yan C-H., *Journal of Colloid and Interface Science* 335 (2009) 151–167.
- [6] Abi-Aad E., Cousin R., Pruvost C., Courcot D., Rigau deau R., Aboukaïs A., *Topics in Catalysis* 16-17 (2001) 263-268.
- [7] Trovarelli A., Boaro M., Rocchini E., Leitenburg C., Dolcetti G., *Journal of Alloys and Compounds* 323–324 (2001) 584–591.
- [8] Mosqueda B., Toyir J., Kaddouri A., Gélín P., *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 361–367.
- [9] C. Kung, Mayfair, D. R. Gonzalez, E. I. Ko, L. T. Thompson. *Catalysis today* 43, 1-2 (1998).
- [10] J. F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip (1978).
- [11] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. I. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* 100:1, 170-235 (1978)
- [12] S. Szabo, F. Nagy, D. Moger, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 93 (1)(1977) 33
- [13] J. Barbier, *Advances in Catalyst Preparation*, Study Number 4191CP, Catalytica Studies Division, Mountain View, 1992
- [14] Zhai X., Ding S., Liu Z., Jin Y., Cheng Y., *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 482-489.
- [15] Hashemnejad S. M., Parvari M., *Chinese Journal of Catalysis* 32 (2011) 273-279.
- [16] Bangala D. N., Abatzoglou N., Chornet E., *Journal ISSN 0001-154144* (1998) 927-936.
- [17] Shan W., Fleys M., Lapique F., Swierczynski D., Kiennemann A., Simon Y., Marquaire P.M., *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 24–33.
- [18] Ohi T., Miyata T., Shishido D. Li, T., Kawabata T., Sano T., Takehira K., *Applied Catalysis A* 308 (2006) 194–203.
- [19] Choudhary V.R., Rajput A.M., Prabhakar B., Mamman A.S., *Fuel* 77 (1998) 1803-1807.
- [20] Yamazaki O., Tomishige K., Fujimoto K., *Applied Catalysis A* 136 (1996) 49-56.
- [21] Leroi P., Madani B., Pham-Huu C., Ledoux M-J., Savin-Poncet S., Bousquet J.L., *Catalysis Today* 91 (2004) 53-58.
- [22] Mukainakano Y., Yoshida K., Kadoa S., Okumura K., Kunimoria K., Tomishige K., *Chemical Engineering Science* 63 (2008) 4891–4901.
- [23] Parizotto N.V., Zanchet D., Rocha K.O., Marques C.M.P., Bueno J.M.C., *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 122–129
- [24] H.-C. Loye, A. Stacy, R. H. Staley, *Sol. Stat. Ion.* 26, 133-139 (1988)
- [25] R. Poisson, J. P. Brunelle, P. Nortier, Alumina. In *Catalyst supports and supported catalysts*. A. B. Stiles, Chap. 2, 11-53 (1987).
- [26] M. Yashima. Chapitre 1: crystal and electronic structures, structural disorder, phase transformation, and phase diagram of ceria – zirconia and ceria-based materials
- [27] K. Chayakul, T. Srithanratana, S. Hengrasmee *Cat Today* 175 (2011) 420– 429

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire consiste en une étude de l'optimisation de l'élaboration de catalyseurs à base de nickel dopé au platine et déposé sur cérine. Ceux-ci sont préparés par imprégnation par échange ionique et réduits sous  $H_2$ . L'étude par MEB et DRX a mis en évidence une morphologie homogène de fines particules bien dispersées sur le support ainsi que la formation de phases oxydées  $PtO_2$  et  $NiO$  après calcination et de phases métalliques à l'état de valence zéro de nickel et platine et une phase d'interaction Ni-Ce après réduction.

Le profil TPR a révélé la présence de pics à basse température correspondant à la réduction du précurseur métallique et de l'oxyde simultanément, le platine tend à abaisser les températures de réduction.

En fin, les tests catalytiques ont montré que les catalyseurs sont actifs et sélectifs dans l'hydrogénation du benzène.