

N^o d'ordre : 24/2006-M/CH
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE –U.S.T.H.B–



FACULTÉ DE CHIMIE

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de : **MAGISTER**

En : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Physique et Théorique.**

Par : **M^{me} KARS née DAIKHI Sihem**

Thème :

*Oxydation du méthane sur les catalyseurs
Pd/Support (Support = Al_2O_3 , NiO- Al_2O_3)*

Soutenu publiquement le : 11 /12/2006 devant le jury composé de :

M^r C. CHELGHOU, Professeur, USTHB
M^r M. CHATER, Professeur, USTHB
M^{me} C. RABIA, Professeur, USTHB
M^r S. HOCINE, Maître de conférences, UMMTO
M^{elle} F. SADI, Maître de conférences, USTHB

Président
Directeur de thèse
Examinatrice
Examineur
Examinatrice

Je dédie ce présent travail:

A mes très chers parents,

*En témoignage de leurs sacrifices et de leur affection, que dieu le
tout puissant les garde pour moi.*

A mon cher mari, qui m'a toujours soutenu.

A ma fille, Lyna.

A mes soeurs, Lamia, Amina et Lilia.

A mes beaux parents, mes belles sœurs et mes beaux frères.

A toutes mes amies.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etude Physico-Chimique des Matériaux et Application à l'Environnement à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U. S. T. H. B) sous la direction du Professeur M. CHATER.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur M.CHATER, Professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir guidée tout au long de ce travail. Je le remercie vivement pour son soutien, pour ses qualités humaines et scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur C. CHELGHOUM, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier également, Madame C. RABIA, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Melle F. SADI, Maître de Conférence à l'USTHB, pour sa présence dans le jury, son aide précieuse, ses encouragements, ainsi que pour ses qualités humaines.

Monsieur S. HOCINE, maître de conférence à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO), m'a fait l'honneur et le plaisir de siéger dans ce jury ; je l'en remercie très respectueusement.

Je ne saurais oublier les membres du laboratoire : M. AOUN, Z. BECHEKET, A. BENAMAR, A. CHATER, qui m'ont toujours témoigné sympathie et gentillesse et avec qui j'ai passé d'agréables moments. Que tous veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde amitié.

Mes remerciements vont également à toutes mes amies, pour leur disponibilité et leur soutiens moral.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur R. AIEB, SOUAMI, DJAHID (Centre de Recherche Nucléaire, HCR) et à Monsieur DJADOUN (professeur à la faculté des Sciences de la Terre de l'USTHB).

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
<u>CHAPITRE I</u> <u>Etude bibliographique</u>	
Introduction.....	4
I-1- Généralités sur les convertisseurs catalytiques.....	5
I-1-1- La pollution automobile.....	5
I-1-2- Le convertisseur catalytique.....	6
I-1-2-1- Composition.....	6
I-1-2-2- Objectifs.....	7
I-1-3- Intérêt du palladium	8
I-2- La réaction d'oxydation du méthane.....	8
I-2-1- Le rôle des métaux nobles.....	8
I-2-2- Mécanisme réactionnel.....	9
I-2-3- Effets des produits de la réaction.....	11
I-3- Structure du catalyseur Pd/Al ₂ O ₃ et activité en oxydation du méthane.....	12
I-3-1- Principaux résultats obtenus.....	12
I-3-2- Stabilité thermique de l'oxyde de Palladium.....	13
I-4- Effets des impuretés et du support sur l'activité catalytique.....	14
I-4-1- Effet du chlore résiduel.....	14
I-4-2- Effet de soufre.....	14
I-4-3- Effet de la nature du support.....	15
I-5- Effets d'additifs.....	16
I-5-1- Ajout de métaux.....	16
I-5-2- Ajout d'oxyde de Cérium.....	17
I-6- Effets de la préparation.....	17
I-7- Effet de la teneur en métal.....	18
Bibliographie.....	19

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

II- Préparation des catalyseurs.....	23
II-1- Préparation des supports.....	23
II-1-1-Alumine.....	23
II-1-2- Nickel-alumine.....	24
II-2- Préparation des catalyseurs métalliques supportés.....	25
II-2-1- Les catalyseurs palladium-alumine.....	25
II-2-2- Les catalyseurs Palladium/nickel-alumine.....	25
II-2-3- Nomenclature.....	27
II-3- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	28
II-3-1-Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par la méthode chromatographique pulsée.....	28
II-3-1-1-Mesure de l'aire métallique accessible.....	28
a- Dispositif expérimental.....	29
b- Système de distribution des gaz.....	30
c- L'enceinte réactionnelle.....	30
d- Le système analytique.....	30
II-3-2- Chimisorption et titrage des molécules sondes.....	31
II-3-2-1- Chimisorption d'hydrogène (H_C).....	32
II-3-2-2- Titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O_T).....	32
II-3-2-3- Titrage de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène (H_T).....	32
II-3-2-4- Thermodésorption programmée d'hydrogène (TPD).....	33
II-3-2-5- Chimisorption de l'oxygène à 500°C (O_{C500}).....	33
II-3-2-6- Réductibilité en température programmée.....	34
II-3-3- Exploitation des résultats.....	35
II-3-3-1- Détermination de la dispersion.....	35

II-3-3-2- Estimation de la taille des particules métalliques.....	37
II-3-3-3- Détermination de l'aire métallique.....	38
II-3-4- Diffraction des Rayons X.....	38
a- Principe.....	38
b- Appareillage.....	39
c- Exploitation des diffractogrammes.....	39
II-3-5- Microscopie Electronique à Balayage.....	39
a- Appareil utilisé.....	40
b- Principe de base.....	40
II-4- Test catalytique.....	41
a- Le dispositif expérimental.....	42
b- Système de distribution des gaz.....	42
d- L'enceinte réactionnelle.....	43
e- Le système analytique.....	43
II-4-1- Exploitation des résultats.....	44
II-4-1-1- Etalonnage et calcul des facteurs de réponse.....	44
II-4-1-2- Conversion du réactif CH ₄	45
II-4-1-3- Activité catalytique.....	46
II-4-1-4- Activité intrinsèque.....	46
Bibliographie.....	47

CHAPITRE III

Caractérisation des catalyseurs

III- Caractérisation des catalyseurs.....	48
III-1- Réductibilité des catalyseurs métalliques supportés.....	49

III-1-1- réductibilité des catalyseurs Pd/Al ₂ O ₃	50
a- Effet de la teneur en métal noble.....	50
b- Effet de la température de calcination.....	53
III-1-2- réductibilité des catalyseurs 1%Pd/36NiO-Al ₂ O ₃	54
a- Effet de l'ajout de Nickel.....	54
b- Effet de la température de calcination du support modifié par le nickel.....	55
III-2- Dispersion des catalyseurs et aire de surface métallique.....	56
III-2-1- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par chimisorption de l'hydrogène et titrages H ₂ -O ₂	58
III-2-1-1- Pd/Al ₂ O ₃	58
a- Effet de la teneur en métal noble (Pd).....	58
b- Effet de la température de réduction.....	60
c- Effet de la température de calcination.....	61
III-2-1-2- Pd/NiO-Al ₂ O ₃	63
a- Effet de la teneur en nickel.....	63
b- Effet de la température de réduction sur les catalyseurs 1Pd36NiA ₈₀₀	64
c- Effet de la température de calcination du support NiA sur les propriétés des catalyseurs 1Pd36NiA.....	65
III-3- Thermodésorption en température programmée.....	66
III-3-1- Caractérisation des catalyseurs Pd/Al ₂ O ₃	66
III-3-2- Caractérisation des catalyseurs Pd/NiO-Al ₂ O ₃	69
III-4- Chimisorption d'oxygène à 500°C (O _{C500}).....	70
III-5- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	71
III-6- Etude structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	78
Conclusion.....	81
Bibliographie.....	83

CHAPITRE IV
Oxydation du méthane

IV- Oxydation du méthane.....	85
IV-1- Test catalytique.....	85
IV-1-1- Conditions opératoires.....	85
a- Conditions d'analyse.....	85
b- Conditions de réaction.....	85
IV-2- Oxydation du méthane sur les supports seuls.....	86
IV-2-1- Evolution de la conversion totale du méthane en fonction du temps de travail des deux supports.....	86
IV-3- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/Al ₂ O ₃ et Pd/NiO-Al ₂ O ₃	87
IV-3-1- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/Al ₂ O ₃	87
IV-3-1-1- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs PdA en fonction du temps.....	87
IV-3-1-2- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs PdA en fonction de la température.....	89
IV-3-2- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/NiO-Al ₂ O ₃	91
IV-3-2-1- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs 1PdNiA la en fonction du temps de travail.....	91
IV-3-2-2- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs 1PdNiA en fonction de la température.....	93
IV-4- Evolution de l'activité intrinsèque en fonction du temps.....	95
IV-5- Discussion.....	98
Conclusion.....	101
Bibliographie.....	102
Conclusion générale.....	104

*INTRODUCTION
GENERALE*

INTRODUCTION GENERALE :

Les préoccupations environnementales sur la pollution atmosphérique provoquée par le trafic automobile sont de plus en plus liées avec la santé publique. Ainsi, les réglementations fixant les émissions maximales autorisées deviennent de plus en plus contraignantes. Afin de parfaire la combustion des gaz émis à la sortie du moteur avant leur rejet dans l'atmosphère, l'équipement d'un convertisseur catalytique dit à « trois-voies » permet de compléter la combustion hors du moteur par oxydation d'oxyde de carbone (CO) et des hydrocarbures imbrûlés en dioxyde de carbone (CO₂) et en vapeur d'eau (H₂O), et en réduisant les oxydes d'azote (NO_x) en azote (N₂).

La combustion du gaz naturel pour les sources dites fixes ou stationnaire (turbines à gaz, chaudières) est plus propre que la combustion des carburants alternatifs. L'utilisation du gaz naturel comprimé (CNG) comme carburant est une solution efficace car il est constitué principalement de méthane (à 90-95%) et il contient moins de produits soufrés, moins de NO_x et moins d'hydrocarbures lourds. Néanmoins la combustion du méthane peut être incomplète. Les émissions de traces de méthane dans l'atmosphère risquent donc d'être réglementées dans le futur. Nous pouvons rappeler que le pouvoir de réchauffement (effet de serre) du méthane est 21 fois plus important que celui du dioxyde de carbone [1, 2]. La solution recherchée pour satisfaire les futures normes a été l'oxydation catalytique du méthane résiduel en dioxyde de carbone. Les catalyseurs les plus actifs pour cette réaction sont les solides à base de palladium (Pd) et de platine (Pt) [3 – 5].

L'activité de ces catalyseurs lors de la réaction d'oxydation du méthane dépend principalement de la nature du support [6, 7], des impuretés [8, 9], et des additifs [10, 11].

L'objectif de ce travail se situe dans ce cadre. Il s'agit en effet d'étudier le comportement catalytique du palladium déposé sur un support couramment utilisé en catalyse, l'alumine (Al₂O₃) dans la réaction d'oxydation du méthane. De ce fait,

nous avons utilisé une série de catalyseurs métalliques supportés Pd/Al₂O₃ et Pd/NiO-Al₂O₃ avec différentes teneurs en palladium et en nickel.

Des techniques de caractérisation adaptées (chimisorption et titrages de molécules sondes H₂-O₂, TPR, TPD, MEB et diffraction des rayons X (DRX)) seront mises en œuvre afin de renforcer la plupart des conclusions avancées dans ce travail.

Un premier chapitre bibliographique permettra de préciser l'intérêt de l'utilisation du palladium dans le convertisseur catalytique et de rappeler les principaux résultats obtenus pour l'oxydation catalytique du méthane sur ce métal.

Les diverses techniques expérimentales, ainsi que les méthodes de calcul utilisées dans ce travail, feront l'objet du second chapitre.

Le troisième chapitre, comportera les différents résultats concernant les caractérisations physico-chimiques de nos catalyseurs.

Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats de la réactivité de nos catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/NiO-Al₂O₃ vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthane.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Bibliographie:

- [1] M. A. Deluchi, R. A. Johnston, D. Sperling, S A E Paper N°. 881656.
- [2] B. Hillemann, Chem. Eng. New, 67 (1989) 25.
- [3] P. Forzatti, G. Groppi, Catal Today, 54 (1999) 165.
- [4] M. Ferrandon, J. Caro, S. Jaras, E. Bjornbom, Appl Catalysis., A: General 180 (1999)141.
- [5] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today, 47 (1999) 95.
- [6] K. Eguchi and H. Arai, Appl. Catal. A: General, 222 (2001) 359.
- [7] T. G. Kang, J. H. Kim, S. G. Kang, ,G. Seo., Catal. Today, 59 (2000) 87.
- [8] P. Hurtado, H. Sastre, F .V .Diez., Appl.Catal. A: General 259 (2004) 41.
- [9] M. Jones, V. A. Dupont, R. Brydson, D. J. Fullerton, N. S. Nasri, A. B. Ross, A. V. Westwood, Catal. Today. 81 (2003) 589.
- [10] C-B. Wang, C-M. Ho, H-K. Lin and H-C. Chiu, Fuel, 81 (2002) 1883.
- [11] L. S. Escondon, S. Ordóñez, F. V. Diez, H. Sastre, Catal. Today, 78 (2003) 191.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

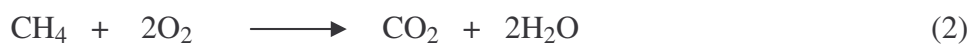
De nos jours, la pollution atmosphérique suscite une attention particulière des différents gouvernements. Des recherches intensives ont été entreprises depuis plusieurs dizaines d'année afin de limiter la pollution de l'air provoquée par le trafic automobile surtout dans les agglomérations.

Cette pollution est à l'origine de plusieurs problèmes : la formation de brouillard au-dessus des agglomérations, la destruction de la couche d'ozone et le réchauffement de la planète liés à l'effet de serre.

L'utilisation de convertisseurs catalytiques dit à « trois voies » est une solution efficace pour l'élimination des principaux polluants. Des contraintes liées à l'utilisation du moteur à essence et au vieillissement qui en résulte limitent malheureusement les performances de ces convertisseurs. Il est donc impératif que ce système de dépollution soit encore plus efficace et surtout que son activité reste élevée au cours du temps.

La combustion du gaz naturel pour les sources dites fixes ou stationnaire (turbines à gaz, chaudières) est plus propre que la combustion des carburants alternatifs. L'utilisation du gaz naturel comprimé (CNG) comme carburant est une solution efficace car il contient moins de produits soufrés, moins de NO_x et moins d'hydrocarbures lourds. Néanmoins la combustion du méthane, constituant majoritaire du (CNG) peut être incomplète. Les émissions de traces de méthane dans l'atmosphère risquent donc d'être réglementées dans le futur. Nous pouvons rappeler que le pouvoir de réchauffement (effet de serre) du méthane est 21 fois plus important que celui du dioxyde de carbone [1,2]. La solution recherchée pour satisfaire les futures normes a été l'oxydation catalytique du méthane résiduel en dioxyde de carbone. Les catalyseurs les plus actifs sont les solides à base de palladium (Pd) et de platine (Pt) [3–5].

Des études ont montré que le palladium est le métal le plus approprié pour la décomposition directe du NO [6], aussi bien que la combustion du méthane [7,8] :



Pour cela, on a choisit d'utiliser le catalyseur Pd/Al₂O₃ qui peut promouvoir les réactions (1) et (2).

Dans cette partie bibliographique, nous décrivons le principe de fonctionnement d'un convertisseur catalytique, nous analyserons la littérature concernant la réaction d'oxydation catalytique du méthane, plus particulièrement sur Pd/Al₂O₃. Nous examinerons l'effet des additifs, ainsi que l'effet du support et des impuretés sur ses propriétés catalytiques lors de l'oxydation du méthane.

I-1- Généralités sur les convertisseurs catalytiques :

I-1-1- La pollution automobile :

Les principaux types de polluants qui rentrent dans la composition des gaz d'échappement sont : les hydrocarbures (HC), les oxydes d'azote (NO_x), et le monoxyde de carbone (CO). Quelques autres polluants sont émis en quantités moindres par les moteurs, notamment le soufre, le plomb, le phosphore, les huiles et les fines particules constituées de composés organiques ou inorganiques [9].

Constituants	% en volume	Constituants	% en volume
CO ₂	10 – 13,5	CO	0,1 – 6
H ₂ O	10 – 12	N ₂	70 – 80
O ₂	0,2 – 2	H ₂	0,3 – 2
NO _x	0,04 - 4	HC	0,5 - 1

Tableau I-1: Composition moyenne des gaz d'échappement [9].

Afin de limiter la pollution engendrée par l'automobile, l'équipement d'un convertisseur catalytique est obligatoire sur tout véhicule à essence.

I-1-2- Le convertisseur catalytique :

1-2-1- Composition :

La phase active d'un convertisseur catalytique (figure I-1) est composée de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) déposés sur alumine poreuse de grande surface spécifique (proche de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) généralement modifiée par de l'oxyde de cérium à des teneurs de 10 à 20 %, et en proportions moindres par des oxydes de lanthane et d'alcalino-terreux. Cette phase est enduite sur une cordiérite façonnée sous la forme d'un monolithe en nid d'abeilles (figure I-2).

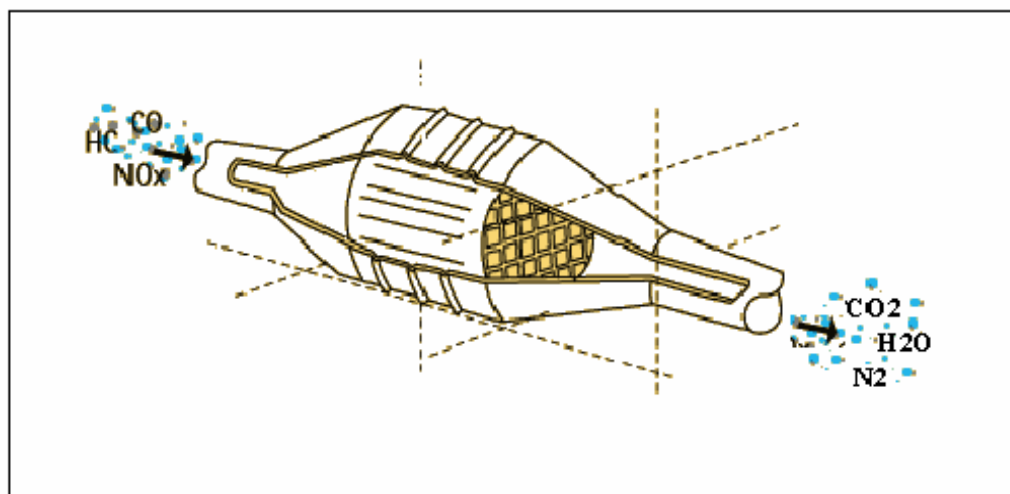


Figure I-1 : Schéma d'un convertisseur catalytique.

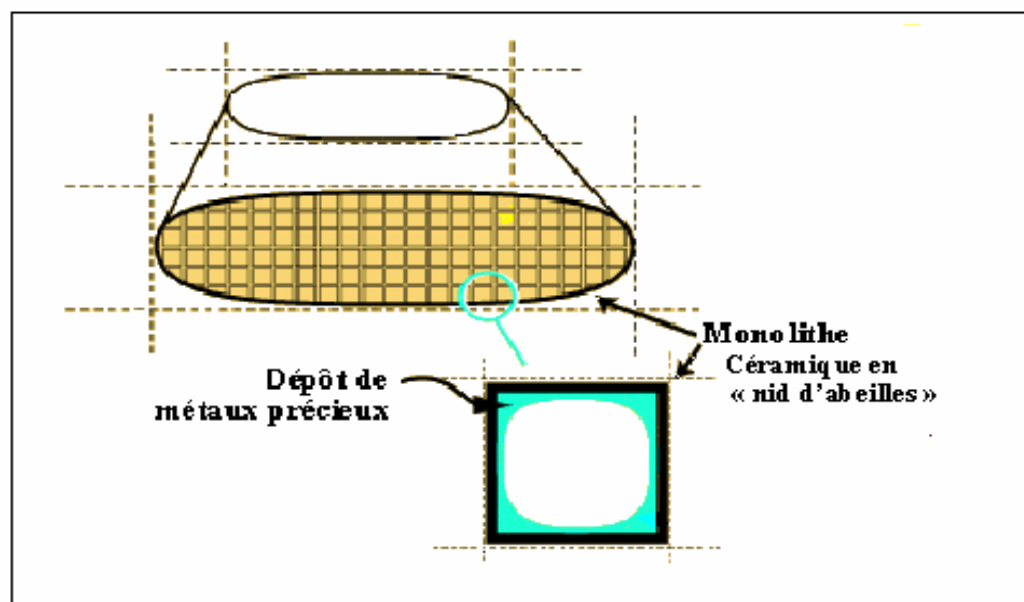


Figure I-2 : Schéma général d'un Monolithe

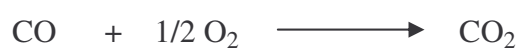
I-1-2-2- Objectifs :

Le rôle des catalyseurs à trois-voies est de réaliser simultanément la réduction des oxydes d'azote [10-12] :



Ces réactions sont catalysées par le rhodium qui est plus sélectif que le platine et le palladium.

L'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures [13-14] :



Pour la première réaction le platine et le palladium sont les plus actifs et pour la deuxième réaction l'activité du palladium, platine et rhodium dépend de la nature de l'hydrocarbure.

I-1-3- Intérêt du palladium :

La majorité des convertisseurs catalytiques présente un système platine-rhodium, mais il y a un intérêt croissant à développer des catalyseurs à base de palladium pour deux raisons majeures :

- En raison de son faible coût et de son abondance par rapport au platine et au rhodium.
- L'amélioration continue de la qualité des carburants, contenant significativement moins de plomb et de produits soufrés. En effet, le Palladium est reconnu pour être plus sensible au plomb que le Platine [10, 15] à cause de la formation d'alliage massique ou de solution solide entre le palladium et le plomb [16]. La présence de SO₂ induit une limitation de la fenêtre Air/Fuel pour les catalyseurs à base de Palladium dû à un empoisonnement des réactions d'oxydation [17, 18] et de la réduction des oxydes d'azote (NO_x) [19] (Le rapport stœchiométrique à l'entrée du moteur est obtenu pour Air/Fuel=14.6 [17, 18]).

I-2- La réaction d'oxydation du méthane :

I-2-1- Le rôle des métaux nobles :

L'oxydation du méthane sur le platine fut un des premiers processus connus en catalyse hétérogène [20]. Par la suite, d'abondants travaux ont été effectués sur le méthane, en raison de son abondance dans le gaz naturel [21].

En 1961, Anderson et al. [22], réalisent l'oxydation du méthane sur une liste de matériaux (oxydes, métaux, métaux supportés). Le platine et le palladium supportés sur alumine sont plus actifs que les catalyseurs oxydes. Le palladium est toutefois plus actif que le platine.

Firth et Holland ont réalisé cette réaction sur le palladium, platine [23], rhodium et iridium [24] supportés sur alumine. Les énergies d'activation de la réaction sont reportées dans le tableau (I. 1)

Catalyseurs	Ir [24]	Pd [23]	Pt[23]	Rh [24]
Ea (Kj. mol ⁻¹)	71	92	100	113

Tableau I.1: Energies d'activation pour l'oxydation du méthane.

Ces auteurs reportent que l'ordre partiel de la réaction par rapport au méthane est de 1 et celui par rapport à l'oxygène est de 0 pour tous les métaux. L'oxygène s'adsorbe donc plus fortement que l'hydrocarbure. L'équation de la vitesse de conversion peut donc s'écrire:

$$r = K \cdot p_{\text{CH}_4}^1 \cdot p_{\text{O}_2}^0$$

Les auteurs supposent que sur tous les métaux étudiés, l'énergie d'activation de la réaction est liée à l'énergie de la liaison métal-oxygène du métal oxydé.

I-2-2- Mécanisme réactionnel :

La compréhension du mécanisme d'oxydation catalytique des hydrocarbures a fait l'objet de nombreux travaux. Margolis [25], en 1963, a répertorié les résultats des principaux travaux effectués jusqu'alors, il apparaît que les principaux produits de réaction sont CO₂ et H₂O. Un mécanisme de l'oxydation du méthane sur le palladium, (valable pour les autres métaux nobles), a été proposé par Cullis et al. [26, 27] (figure I-3). Ces auteurs s'appuient sur les travaux de Kemball [28, 29], montrant que l'oxydation du méthane s'effectue par rupture d'une liaison C-H, pour former un radical méthyle ou méthylène, légèrement positif, adsorbé et labile.

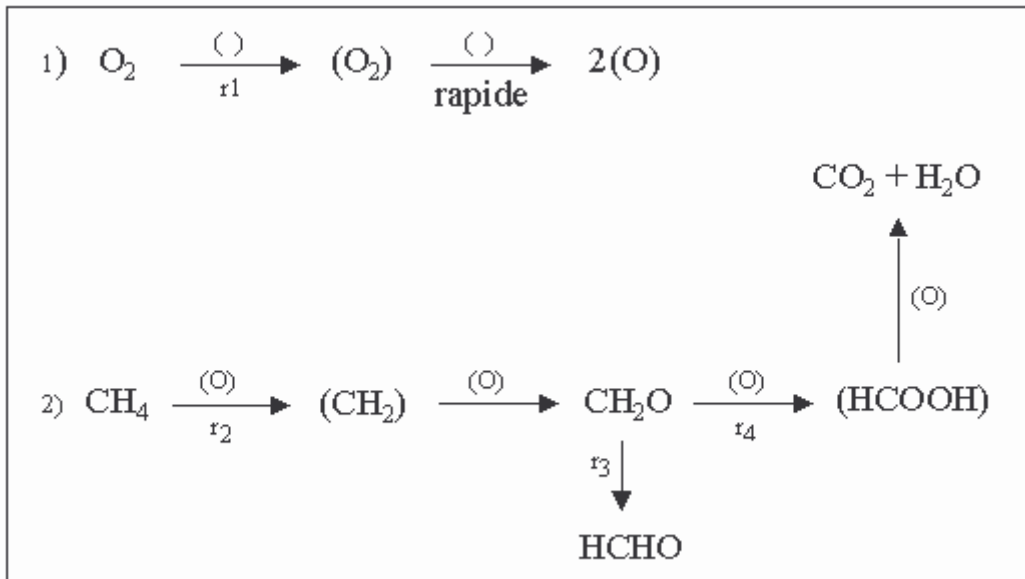


Figure I-3: Mécanisme de l’oxydation du méthane sur Pd / Al₂O₃ selon Cullis et al [26, 27].

() : Site d’adsorption.

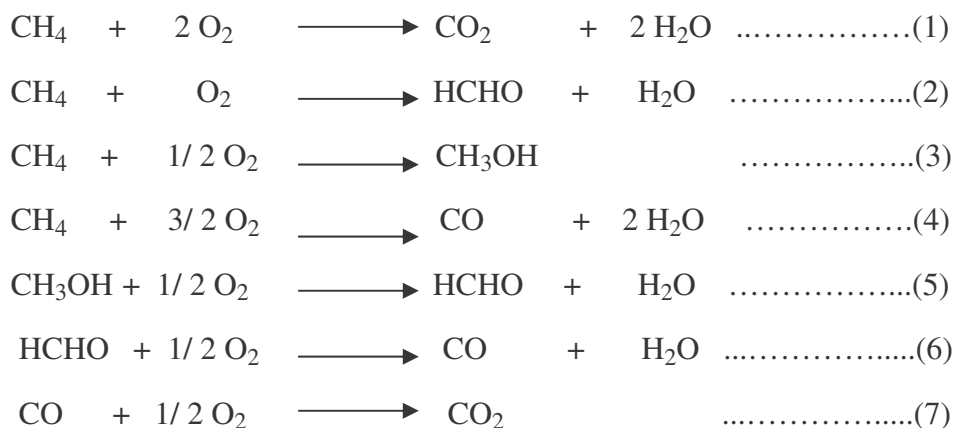
Golodets [30] a repris et discuté ce mécanisme en 1983, il a posé que la vitesse de la réaction était:

$$r = K_2 \cdot P_{CH_4} \cdot \theta$$

θ : recouvrement en oxygène de la surface du catalyseur.

K_2 : constante de vitesse de la réaction.

Le mécanisme de l’oxydation du méthane sur Pd/Al₂O₃ selon Golodets [30], se fait par sept voies indépendantes :



I-2-3- Effets des produits de la réaction (H₂O et CO₂):

En absence d'eau, les catalyseurs au palladium ont une plus grande activité en oxydation du méthane, et l'addition de 10% en volume de vapeur d'eau au milieu réactionnel affecte énormément l'activité catalytique [31].

Cullis et al. [32, 33], ont mené leurs études afin d'examiner l'effet des produits de la réaction d'oxydation du méthane sur l'activité catalytique des catalyseurs Pd/Al₂O₃. Ils ont montré que l'eau est un inhibiteur de la réaction, car il se produit une réaction entre PdO et H₂O conduisant à un hydroxyde inactif Pd(OH)₂. Card et al. [34] ont d'ailleurs montré que cet hydroxyde se décompose en PdO à 247°C sous azote. Donc cet effet vapeur est essentiellement réversible [35, 36]. D'autres auteurs ont constaté qu'il y avait une compétition entre H₂O et le méthane à s'adsorber sur les sites actifs du catalyseur Pd/Al₂O₃ [37-41].

Kikuchi et al. [35], ont étudié l'influence de la vapeur d'eau à basse température sur des catalyseurs supportés sur oxydes comme Pd/Al₂O₃, Pd /SnO₂ et Pd/Al₂O₃-36NiO en oxydation du méthane. Ils ont constaté que l'activité catalytique de Pd/SnO₂ et Pd/Al₂O₃-36NiO reste constante sous une grande concentration en vapeur d'eau, contrairement à celle de Pd/Al₂O₃ qui diminue quand la concentration en H₂O augmente, car ce dernier catalyseur a la valeur la plus négative d'enthalpie d'adsorption d'H₂O. Par contre, CO₂ n'a pas un grand effet sur les performances des catalyseurs dans la combustion du méthane [36]. Ribeiro et al. [40], ont réalisé l'oxydation d'un mélange de 2 % vol CH₄ / Air et ont déterminé les ordres partiels en H₂O et CO₂. Ils sont de -1 pour H₂O et 0 pour des teneurs en CO₂ inférieures à 0,5 % vol et -2 au-delà, il y a donc inhibition par CO₂ à haute conversion. Ces auteurs n'ont toutefois pas interprété la chimie de surface de cette inhibition. Ces résultats ont été confirmés par Burch et al. [38, 42, 43], ainsi que par Ahlstrom-Silversand et Odenbrand [44].

I-3- Structure du catalyseur Pd/Al₂O₃ et activité catalytique en oxydation du méthane :

I-3-1- Principaux résultats obtenus :

Hicks et al. [45] et D. Roth et al. [46], ont étudié l'effet de la structure du catalyseur Pd/Al₂O₃ sur la réaction d'oxydation du méthane, ils ont montré que l'activité augmente avec la taille des particules. Ces résultats ont été interprétés à l'aide des travaux de Chen et Ruchenstein [47, 48, 49], et de Jacobs et Schreyers [50], qui ont étudié par microscopie électronique la réaction de l'oxygène sur des cristaux de palladium supportés. Hicks et al. [46] ajoutent que l'importance de l'oxydation augmente lorsque la taille des cristallites diminue et suggèrent ainsi l'existence de deux types de particules :

- ✚ une couche oxyde active dispersée sur des cristallites de palladium métallique.
- ✚ et des petites particules en contact étroit avec le support alumine ayant un oxygène trop stable et peu actif (ces particules peuvent être assimilées à des petites particules d'oxyde PdO).

Cette représentation a été également proposée par de nombreux auteurs [51- 56]. Lieske et Volter [51] ont présenté deux formes d'oxydes présents sur Pd/ γ -Al₂O₃ qui se distingue par leur réductibilité sous hydrogène :

- ✚ Une forme facilement réductible attribuée à la structure cristalline PdO.
- ✚ Un oxyde plus stable dû à une forte interaction entre l'oxyde de palladium et le support alumine conduisant à un complexe de surface bi-dimensionnel.

Selon Otto et al. [52], cette interaction métal-support n'est apparente que lorsque la concentration en palladium est faible donc lorsque la dispersion est grande.

Pour Hoost et Otto [53], ce complexe stable serait un composé PdO_x riche en oxygène en interaction forte avec l'alumine. Ils ont éliminé l'hypothèse d'un aluminate de palladium isolé. Enfin, et en accord avec tous les autres auteurs, Burch et al. [43] ont montré que le palladium métallique seul est peu réactif puisqu'il chimisorbe fortement l'oxygène [43], mais une fois qu'on a franchi la barrière d'énergie menant à l'oxyde de

palladium, on a un matériau actif chimisorbant faiblement l'oxygène. De plus ces auteurs ont montré que la plus grande activité en oxydation du méthane à 300°C est obtenue pour le catalyseur 4% Pd/Al₂O₃ dont la surface de palladium est oxydée à l'équivalence de 3 à 4 monocouches d'oxygène.

I-3-2- Stabilité thermique de l'oxyde de Palladium :

Ho et al. [55], ont suivi par analyse thermo-gravimétrique et différentielle, l'oxydation de cristallites de palladium supporté sur alumine par le dioxygène dans un domaine de température allant de l'ambiante à 527°C. Ils rapportent que cette oxydation se fait en trois étapes consécutives qui sont l'adsorption de surface à des températures inférieures à 27°C, suivie de la pénétration de l'oxygène dans les sous-couches entre 27°C et 527°C et de la formation complète de l'oxyde massif au-delà.

Farrauto et al. [56], ont montré sur PdO/ Al₂O₃ traité sous air, que si l'on augmente la température au-dessus de 750°C, l'oxyde devient instable et se décompose pour donner dans un premier temps du palladium oxydé supporté par le métal, puis uniquement le palladium métallique, des résultats similaires ont été obtenus par Berg et al [57].

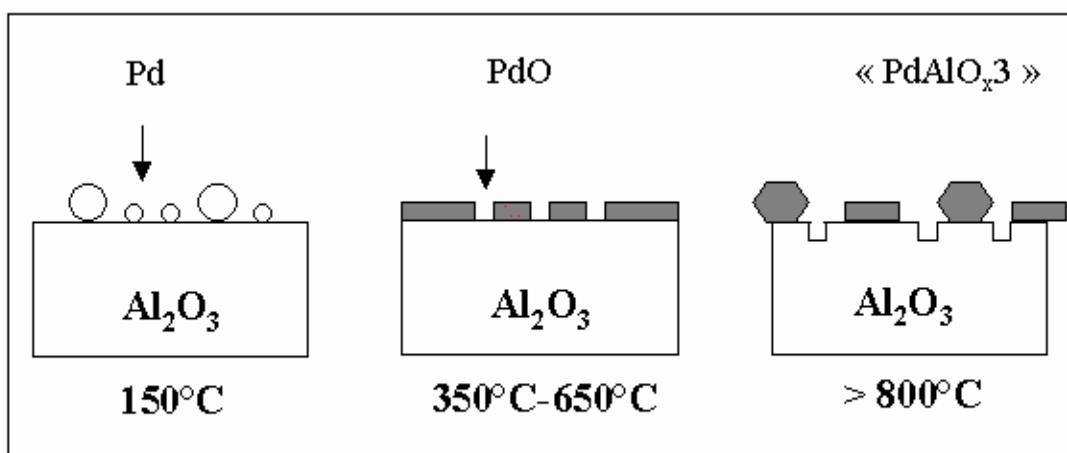


Figure I-4: Représentation schématique du comportement des particules de Palladium supportées sur alumine, en fonction de la température [58].

I-4- Effets des impuretés et du support sur l'activité catalytique :

I-4-1- Effet du chlore résiduel :

Les précurseurs du palladium ou du platine utilisés jusqu'à présent sont soit des chlorures soit des nitrates, des acétylacétonates ou des sels de complexes tétraamine non chlorés. Des disparités sont fréquemment rencontrées entre des catalyseurs synthétisés à partir de précurseurs chlorés ou non chlorés. La présence de chlore résiduel issu de la préparation du catalyseur semble ainsi jouer un rôle néfaste dans sa réactivité.

Simone et al. [59], ont trouvé que les catalyseurs préparés avec $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ donnent une activité supérieure à celle des catalyseurs préparés avec des solutions de chlorure de palladium. La réduction par l'hydrogène à 400°C des catalyseurs contenant du chlore suivie d'un lavage à l'eau distillée permet une augmentation de l'activité du catalyseur en oxydation du méthane.

Barbier et al. [60,61] et Marécot et al. [62], rapportent que le chlore empoisonne l'activité du métal par formation d'espèces oxychlorures stables. L'effet poison du chlore est plus marqué sous conditions oxydantes, et cet effet diminue après plusieurs cycles d'oxydation successifs par le biais de l'élimination du chlore par l'eau formée pendant l'oxydation des hydrocarbures.

I-4-2- Effet de soufre :

L'ajout de soufre aux catalyseurs a également été étudié, du fait de la présence de 0,1 à 1 ppm de SO_2 dans les résidus de la combustion du gaz naturel [63]. De plus, le soufre est le poison qui cause la plus grande désactivation pour les catalyseurs métalliques, spécifiquement pour le palladium [64].

Les composés sulfurés SO_2 et H_2S ont un effet similaire sur les catalyseurs aux métaux nobles, ces deux composés causent un empoisonnement partiel et irréversible sur la combustion du méthane [31, 36].

Selon Burch et Hays [42], le PdO réagit fortement avec SO_2 , conduisant à une surface de palladium sulfatée inactive pour la réaction de cassure de la liaison C-H, à la différence du platine qui est beaucoup plus résistant [65, 31]. L'effet de la concentration de SO_2 (entre 15-65 ppm) et de la température ($350\text{-}550^\circ\text{C}$) sur la

désactivation du catalyseur commercial Pd/ Al₂O₃ utilisé dans l'oxydation du méthane a été étudié par Ordóñez et al. [66]. Ils ont constaté qu'à une température donnée, une conversion constante est atteinte pour toutes les concentrations en SO₂; le taux de désactivation augmente lorsque la concentration en SO₂ dans le milieu réactionnel augmente. La désactivation est causée par la formation de sulfates de palladium à la surface du catalyseur, moins actifs que l'oxyde de palladium [63, 66, 67, 68].

La nature du support influence la vitesse d'empoisonnement des catalyseurs au palladium, qui devient rapide sur les support non sulfatés comme SiO₂ et beaucoup plus lente sur les support sulfatés comme Al₂O₃ [63, 69]. Enfin, Jones et Dupont [70], ont étudié l'influence d'une petite quantité de composés sulfatés sur des catalyseurs aux métaux nobles supportés sur alumine dans la combustion du méthane. Ils déduisent que la réduction sous hydrogène à basse température peut restaurer l'activité de ces catalyseurs et l'ordre de réussite de la régénération est le suivant : Rh>Pd>>Pt.

I-4-3- Effet de la nature du support :

Cullis et Willat [71], ont étudié l'oxydation du méthane sur le Pd/ γ - Al₂O₃, Pd/ α - Al₂O₃, Pd/ThO₂ et Pd/TiO₂. Ils ont montré que la nature du support joue un rôle dans la capacité du métal à adsorber l'oxygène et dans la stabilité de l'oxyde résultant. L'oxydation du palladium déposé sur Al₂O₃ est moins importante que celle sur TiO₂. Ce dernier catalyseur est pour cette raison, le moins actif en oxydation du méthane.

Muto et al. [72], ont réalisé l'oxydation du méthane sur des catalyseurs au palladium supportés sur Al₂O₃, SiO₂ et SiO₂/ Al₂O₃. Les auteurs ont relié l'activité avec la dispersion du métal. Ils ont constaté que moins le métal interagit avec le support, meilleure est son activité en oxydation des alcanes.

Eguchi et Arai [73], ont constaté que les catalyseurs Pd/SnO₂ présentent d'excellentes activités en oxydation du méthane, mis à part leur faible surface spécifique comparé aux catalyseurs conventionnels Pd/ Al₂O₃.

I-5- Effets d'additifs :

I-5-1- Ajout de métaux :

Kang et al. [74], ont démontré que les catalyseurs préparés avec un ajout de titane présentent une augmentation de l'activité catalytique et de la stabilité du palladium. Cet effet bénéfique est lié à l'interaction entre le titane et le palladium qui supprime la décomposition du PdO à haute température. Wang et al. [75], ont d'ailleurs constaté que l'activité catalytique du Pd/Al₂O₃ augmente considérablement avec l'ajout de titane à basse température (T° <700°C). La chimisorption d'hydrogène et les mesures BET démontrent que l'alumine modifiée par le titane peut modifier les caractéristiques du support pour obtenir une plus grande dispersion du palladium, et les techniques TPD et TPR ont démontré que l'ajout de Titane au catalyseur Pd/Al₂O₃ peut renforcer la liaison Pd-O et ainsi augmenter son activité catalytique dans la combustion du méthane. Selon Escandon et al. [76], l'ajout de 0,5% en poids de Vanadium au catalyseur 1% Pd/Al₂O₃ modifie ses propriétés et améliore sa stabilité thermique ainsi que son activité en oxydation du méthane. Cependant en présence de poison (SO₂), ces catalyseurs bimétalliques ne présentent pas une meilleure performance que ceux non modifiés.

Widjadja et al. [77] ont étudié l'activité des catalyseurs au palladium supportés sur alumine modifiée (Pd/ Al₂O₃ -MO_x : M=Co, Cr, Cu, Fe, Mn et Ni). L'activité catalytique décroît avec ces additions excepté pour le Co et le Ni. A des teneurs spécifiques, l'addition de Co et Ni donne d'excellentes activités en oxydation du méthane. De même Reyes et al. [70], ont confirmé que l'addition de Cu augmente l'activité du catalyseur Pd/Al₂O₃ durant l'oxydation du méthane.

Qi et al. ont étudié les propriétés catalytiques du palladium supporté sur MgO/ γ Al₂O₃ dans l'oxydation du CO [78] et du méthane [79], la meilleure activité a été obtenue avec le 1,95%Pd /0.2% MgO-Al₂O₃ dans le cas de l'oxydation du méthane.

Sekizawa et al. [80], ont étudié l'influence de l'ajout d'oxydes de métaux de transition sur l'activité des catalyseurs Pd/ Al₂O₃ en oxydation du méthane. L'ajout d'oxyde de chrome, de manganèse et de fer diminue la surface spécifique des catalyseurs ainsi que la dispersion du palladium, ce qui entraîne une baisse de l'activité

catalytique, une exception a été obtenue pour les catalyseurs Pd/NiO-Al₂O₃ calcinés à basse température malgré une chute de la surface spécifique avec la teneur en oxyde de nickel. L'activité maximale est obtenue pour le 1%Pd/36NiO-Al₂O₃, ce qui est attribué à une augmentation de la dispersion du palladium (mesuré par DRX) sur ce support comparé à l'alumine pure.

Une étude complémentaire a été faite sur le Pd/mAl₂O₃-nNiO à différentes compositions de NiO confirme les résultats précédents [81,82]. Cependant le palladium supporté sur NiO pur donne une plus petite activité comparé au Pd/ Al₂O₃. NiO est un additif favorable à la combustion, puisqu'il permet de compenser la chute d'activité catalytique à haute température, liée à la décomposition de l'oxyde de palladium.

Cette compensation a été également obtenue par les auteurs [80, 82] avec un support hexaaluminate (Sr_{0,8} La_{0,2} X Al₁₁ O₉, X-Mn).

I-5-2- Ajout d'oxyde de Cérium :

L'addition d'oxyde de cérium (CeO₂) aux catalyseurs déposés sur alumine a fait l'objet de nombreux travaux en raison de ses deux états d'oxydation. CeO₂ a l'avantage d'être un système oxydo-réducteur suffisamment rapide pour stocker l'oxygène pendant les phases pauvres (riches en O₂) et de les restituer durant les phases riches (pauvre en O₂). Ainsi, il améliore les performances des catalyseurs de post-combustion sous conditions riches en oxydant le monoxyde de carbone et les hydrocarbures [14]. Cependant son addition a un effet négatif sur l'oxydation des alcanes [13, 83, 84, 85] puisqu'il a tendance à promouvoir la formation d'oxyde massique de palladium [83], qui est moins actif que les espèces PdO_x de surface sur les cristallites de palladium [45, 83].

I-6- Effets de la préparation :

La méthode de préparation des catalyseurs a une très grande influence sur leur activité. Lee et Trimm [86, 87] ont reporté que pour les catalyseurs en platine et en palladium, un prétraitement avec l'hydrogène augmente l'activité catalytique en

oxydation du méthane, par contre un prétraitement avec l'oxygène diminue l'activité catalytique.

I-7- Effet de la teneur en métal :

A cause du coût élevé des métaux nobles, il est important de connaître pour qu'elle teneur en métal l'activité est maximale. Lee et Trimm [86] ont étudié l'effet de la teneur en métal sur des catalyseurs au palladium et au platine.

Pour une teneur en platine inférieure à 1,4 % en poids, le taux d'oxydation est presque constant, au-delà de 1,4 % jusqu'à 5 % en poids le taux augmente puis il diminue si la teneur est supérieure à 10% en poids. Donc une augmentation dans la teneur en palladium ou en platine (entre 2,7-10 % en poids) augmente le taux de l'oxydation du méthane.

Bibliographie :

- [1] M. A. Deluchi, R. A. Johnston, D. Sperling, S A E Paper N^o. 881656.
- [2] B. Hillemann, Chem. Eng. New., 67 (1989) 25.
- [3] P. Forzatti, G. Groppi, Catal Today., 54 (1999) 165.
- [4] M. Ferrandon, J. Caro, S. Jaras, E. Bjornbom, Appl Catalysis., A : General 180 (1999) 141.
- [5] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal Today., 47 (1999) 95.
- [6] Y. J. Huang, H. P. Wang, C. T. Yeh, C. Y. Peng, Chemosphere 39 (1999) 2279.
- [7] T. V. Chouldhary, S. Banerjee, V. R. Chouldhary, Appl Catal. A., 234 (2002) 1.
- [8] D. Ciuparu, M. R. Lyubovski, E. Altman, L. D. Pfefferle, A. Datye, Catal. Rev., 44 (2002) 593.
- [9] P. Degobert, dans « automobile et pollution », Edition Technip, Paris, (1992).
- [10] J.T.Kummer, Prog. Energ. Combust. Sci., 6 (1980) 177.
- [11] M. Shelef and H.S. Gandhi, Ind. Energ. Chem. Prod. Res. Dev., 11 (1972) 393.
- [12] J. C. Schlatter and K. C. Taylor, J. Catal., 49 (1977) 42.
- [13] Y. F. Yu Yao, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19 (1980) 293.
- [14] Y. F. Yu Yao, J. Catal., 87 (1984) 152.
- [15] W. Burton Williamson, D. Lewis, J. Perry, H. S. Gandhi, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23 (1984) 531.
- [16] T. Mallat, Z. Bodnar, S. Szabo and J. Petro, Appl. Catal., 69 (1991) 85.
- [17] H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, Ind. Eng. Chim. Prod. Res. Dev., 24 (1983) 387.
- [18] R. K. Herz, J. B. Kiela and J. A. Sell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22 (1983) 387.
- [19] H. S. Gandhi and M. Shelef, Appl. Catal., 77 (1991) 175.
- [20] H. Davy, Phil. Trans. Roy. Soc., London 1 (1817) 45.
- [21] J. Saint-Just, J. M. Basset, J. Bousquet et G. A. Martin, La Recherche, 21 (1990) 730.
- [22] R. B. Anderson, K. C. Stein, J. J. Feenan and L. J. E. Hofer, Ind. Eng. Chem., 53 (1961) 809.
- [23] J. G. Firth, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 2566.
- [24] J. G. Firth and H. B. Holland, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 1121.
- [25] L. Ya. Margolis, Adv. Catal., 14 (1963) 429.

- [26] C. F. Cullis, D. E. Keene and D. L. Trimm, *J. Catal.*, 19 (1970) 378.
- [27] C. F. Cullis, D. E. Keene and D. L. Trimm, *Trans. Faraday Soc.*, 67 (1971) 864.
- [28] C. Kemball, *Proc. Roy. Soc., A* 217 (1953) 376.
- [29] C. Kemball, *Adv. Catal.*, 11 (1959) 223.
- [30] G. I. Golodetsn Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 15 (1983) 453.
- [31] P. Gelin, L. Urfels, M. Primet and E. Tena, *Catal. Today* 83 (2003) 45.
- [32] C. F. Cullis, T. G. Nevell and D. L. Trimm, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, 68 (1972) 1406.
- [33] C. F. Cullis, T. G. Nevell. *Proc. Roy. Soc. Ser. A.*, 349 (1976) 523.
- [34] R. J. Card, J. L. Schmitt and J. M. Simpson, *J. Catal.*, 79 (1983) 13.
- [35] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, *Appl. Catal. A.*, 232 (2002) 23.
- [36] P. Hurtado, S. Ordóñez, H. Sastre and F. V. Diez., *Appl. Catal. B: Environmental*, 47 (2004) 85.
- [37] R. Burch, *Catal. Today.*, 35 (1997) 27.
- [38] R. Burch, F. J. Urbano, P. K. Loader, *Appl. Catal. A* 123 (1995) 173.
- [39] J. C. Van Giezen, F. R. Van Den Burg, J. L. Kleinen, A. J. Van Dillen, J.w. Geus, *Catal. Today.*, 47 (1999) 287.
- [40] F. H. Riberio, M. Chow, R. A. D. Betta, *J. Catal.* 146 (1994) 537.
- [41] D. Roth, P. Gelin, M. Primet, E. Tena, *Appl Catal. A.*, 203 (2000) 37.
- [42] R. Burch and M. J. Hayes, *J. Mol. Catal. A: Chemical.*, 100 (1995) 13.
- [43] R. Burch, P. K. Loader and F. J. Urbano, *Catal. Today*, 27 (1996) 243.
- [44] A. F. Ahlström-Silversand and C. U. I. Odenbrand, *Appl. Catal. A*, 153 (1997) 157.
- [45] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young and R. G. Lee, *J. Catal.*, 122 (1990) 280.
- [47] D. Roth, P. Gelin, H. Kaddour, E. Garbowski, M. Primet, E. Tena., in press (2006).
- [47] E. Ruckenstein and J. J. Chen, *J. Catal.*, 70 (1981) 233.
- [48] J. J. Chen and E. Ruckenstein, *J. Phys., Chem.*, 85 (1981) 1606.
- [49] E. Ruckenstein and J. J. Chen, *Colloid Interface Sci.*, 86 (1982) 1.
- [50] J. W. M. Jacobs and D. Schryvers, *J. catal.*, 103 (1987) 436.
- [51] H. Lieske and J. Volter, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 1841.

- [52] K. Otto, L. P. Haack and J. E. de Veries, *Appl. Catal. B*, 1(1992).
- [53] T. E. Hoost and K. Otto, *Appl. Catal. A*, 92 (1992) 39.
- [54] L. P. Haack and K. Otto, *Catal. Lett.*, 34 (1995) 31.
- [55] Y. S. Ho, C. B. Wang and C. T. Yeh, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 112 (1996) 287.
- [56] R. J. Farrauto, M. C. Hobson, T. Kennely and E. M. Waterman, *Appl. Catal. A*, 81 (1992) 227.
- [57] M. Berg, E. M. Johansson, S. G. Jaras, *Catal Today.*, 59 (2000) 117.
- [58] N. M. Rodriguez, S. G. Oh, R. A. Dalla-Betta and R. T. K. Baker, *J. Catal.*, 157 (1995) 676.
- [59] D. O. Simone, T. Kennely, N. L. Brungard and R. J. Farrauto, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 87.
- [60] J. Barbier, D. Bahloul and R. Szymanski, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3 (1988) 478.
- [61] J. Barbier, D. Bahloul and P. Marecot, *Catal. Lett.*, 8 (1991) 327.
- [62] P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent and J. Barbier, *Appl. Catal. B*, 3 (1994) 283.
- [63] L. J. Hoyos, H. Praliaud and M. Primet, *Appl. Catal. A*, 98 (1993) 125.
- [64] C. P. Hubbard, K. Otto, H. S. Gandhi and K. Y. S. Ng, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 41.
- [65] P. Hurtado, H. Sastre, F. V. Diez., *Appl. Catal. A: General* 259 (2004) 41.
- [66] C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, J. R. Katzer, *Adv. Catal.* 31 (1982) 135.
- [67] M. Shelef, K. Otto, N. C. Otto, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 311.
- [68] J. A. Lampert, M. Shahjahan Kazi, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 211.
- [69] M. Jones, V. A. Dupont, R. Brydson, D. J. Fullerton, N. S. Nasri, A. B. Ross, A. V. Westwood, *Catal. Today.* 81 (2003) 589.
- [70] C. F. Cullis and B. M. Willatt, *J. Catal.*, 83 (1983) 267.
- [71] K. I. Muto, N. Katada and M. Niwa, *Appl. Catal. A*, 134 (1996) 203.
- [72] K. Eguchi and H. Arai, *Appl. Catal. A: General*, 222 (2001) 359.
- [73] T. G. Kang, J. H. Kim, S. G. Kang, G. Seo., *Catal. Today*, 59 (2000) 87.
- [74] C-B. Wang, C-M. Ho, H-K. Lin and H-C. Chiu, *Fuel*, 81 (2002) 1883.
- [75] L. S. Escondon, S. Ordóñez, F. V. Diez, H. Sastre, *Catal. Today*, 78 (2003) 191.
- [76] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today*, 47 (1999) 95.
- [77] H. Qi, T. Bai, L. An, *React. Kinet. Catal. Lett.* 54 (1995) 131.
- [78] H. Qi, L. An, H. Wang, *Appl. Catal. A*, 140 (1996) 17.
- [79] K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Widjadja, M. Machida and H. Arai, *Catal. Today*, 28

- (1996) 245.
- [80] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today*, 35 (1997) 197.
- [81] P. G elin, M. Primet., *Appl. Catal. B: Environnemental*, 39 (2002) 1.
- [82] K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi and H. Arai, *J. Catal.*, 142 (1993) 655.
- [83] Se. H. Oh, P. J. Mitchell, and R. M. Siewert, *J. Catal.*, 132 (1991) 287.
- [84] J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, W. G. Graham, R. K. Belitz and H. S. Gandhi, *J. Catal.*, 114 (1988) 23.
- [85] R. F. Hicks, C. Rigano and B. Pang, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 271.
- [86] J. H. Lee, D. L. Trimm., *Fuel. Proc. Tech.* 42 (1995) 339.
- [87] S-K Ihm, Y-D Jun, D-C Kim, K-E Jeong, *Catal Today* 93 (2004) 149.

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II- PREPARATION DES CATALYSEURS :

Il est bien établi que les propriétés spécifiques des catalyseurs et notamment leur stabilité et leur résistance mécanique sont fortement liées aux conditions de leur préparation [1, 2] et à la nature du précurseur utilisé [3]. Il apparaît en effet que la maîtrise du nombre d'opérations et leur enchaînement permet d'obtenir un catalyseur fini et actif [4, 5]. La préparation de nos catalyseurs est basée sur la technique d'imprégnation, qui consiste à mettre en contact le support avec la solution contenant le sel métallique précurseur. Ce choix tient du fait que cette technique de préparation regroupe un ensemble d'opérations unitaires qui conduisent au terme de la préparation au meilleur catalyseur possible [6].

II-1- Préparation des supports :

II-1-1-Alumine:

Le support de base que nous avons utilisé est une alumine- γ industrielle fournie par la société Rhône-Poulenc dont les spécifications sont reportées dans le tableau II-1 :

Nom commercial	GFS 400
Structure	Gamma Cubique
Principales impuretés (ppm)	Na : 80 Fe : 120 Si : 300-400
Granulométrie initiale	Extrudés 1,2 à 2 mm
Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	210

Tableau II-1 : Caractéristiques de l'alumine employée.

Les extrudées d'alumine sont broyées au mortier puis tamisées dans le but d'obtenir une granulométrie comprise entre 0,1 et 0,25 mm. Cette opération est suivie

d'une calcination à 550°C sous air pendant 4 heures (montée en température : 10°C/min avec un débit d'air de 30 cm³/mn), afin d'éliminer éventuellement les carbonates, les sulfates et les nitrates pouvant exister à la surface de ce dernier.

II-1-2- Nickel-alumine:

L'alumine préalablement calcinée est imprégnée par une solution aqueuse de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (à 98% de pureté, fournie par la société « Fluka »). L'échange ionique entre le précurseur et le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est très rapide et total (décoloration rapide de la solution).

La solution surnageante est ensuite évaporée sur bain de sable sous une agitation périodique. Le produit ainsi obtenu est séché à l'étuve toute la nuit à 120°C, puis calciné sous air à 550 ou 800°C pendant 4 heures (montée en température : 10°C.min⁻¹ avec un débit d'air de 30 cm³/mn).

Le montage permettant d'effectuer toutes les calcinations (supports et catalyseurs métalliques) est représenté par la figure II.1.

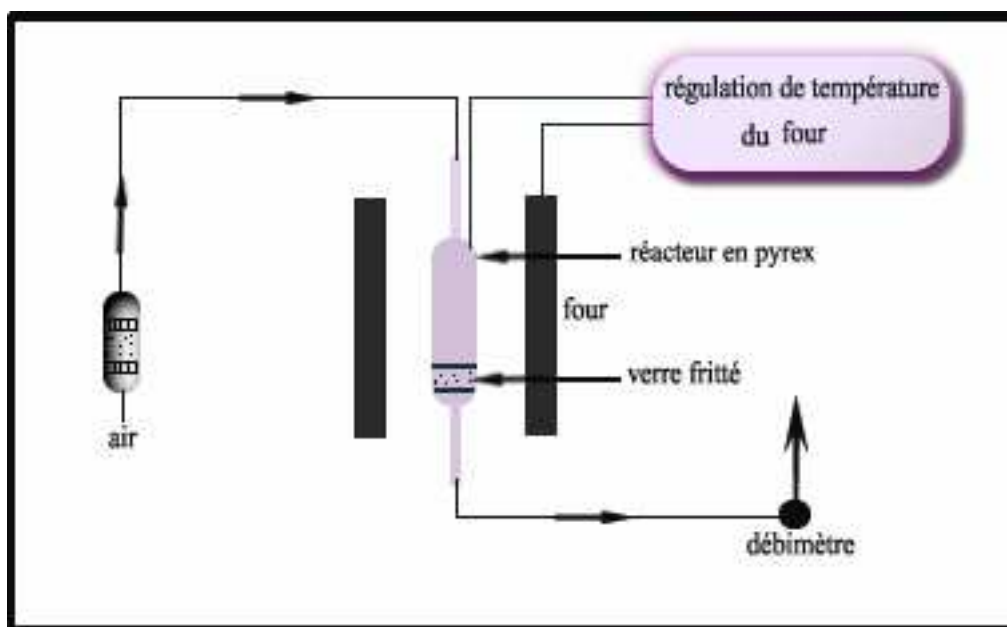


Figure II-1 : Schéma du montage de calcination.

II-2- Préparation des catalyseurs métalliques supportés :

II-2-1- Les catalyseurs palladium-alumine :

Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation du support alumine par une solution aqueuse d'acétate de palladium **Pd** (CH_3CO_2)₂ (98% de pureté, fournie par la société « Aldrich »).

Le mode de préparation est identique à celui de la préparation du support modifié. L'échantillon est calciné à 450°C (ou à 350, 650 et 800°C à fin d'étudier l'effet de la température de calcination).

Les catalyseurs ainsi préparés contiennent : 1, 3, 5 et 6% en poids en palladium.

II-2-2- Les catalyseurs Palladium/nickel-alumine :

Le support nickel-alumine déjà préparé est imprégné par une solution aqueuse d'acétate de palladium (1% en poids en palladium), avec des teneurs en nickel de 5, 30, 36, 40% en poids, suivant la même procédure que celle utilisée lors de la modification du support.

L'échantillon ainsi obtenu, est calciné à 450°C sous air (montée en température : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un débit d'air de $30\text{ cm}^3/\text{mn}$).

Les différentes étapes de préparation sont regroupées dans les figures II-2 et II-3 :

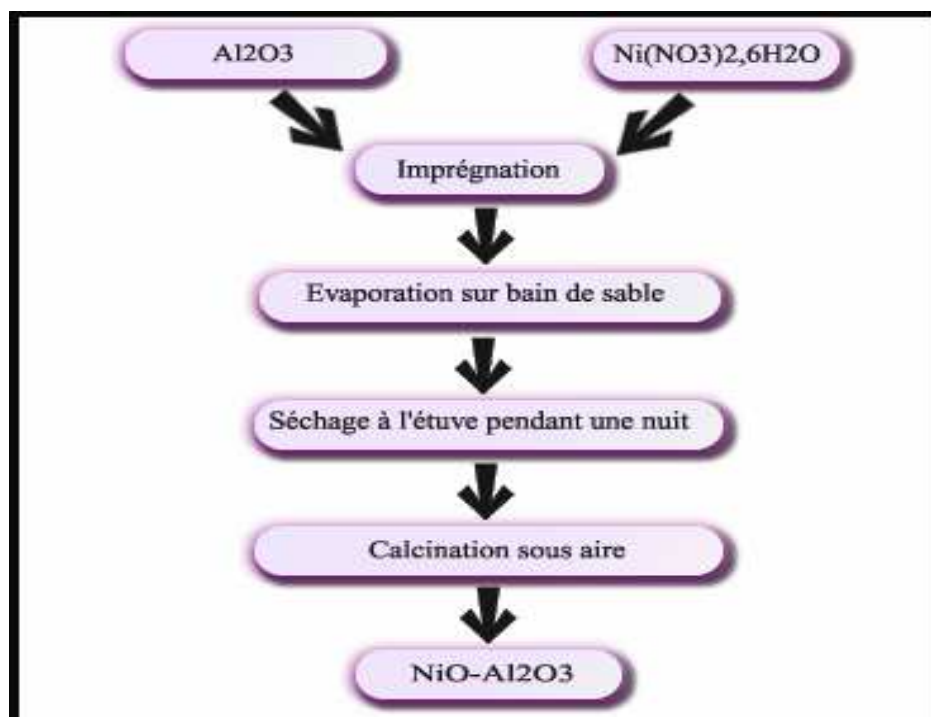


Figure II-2 : Méthode de préparation du support modifié NiO-Al₂O₃.

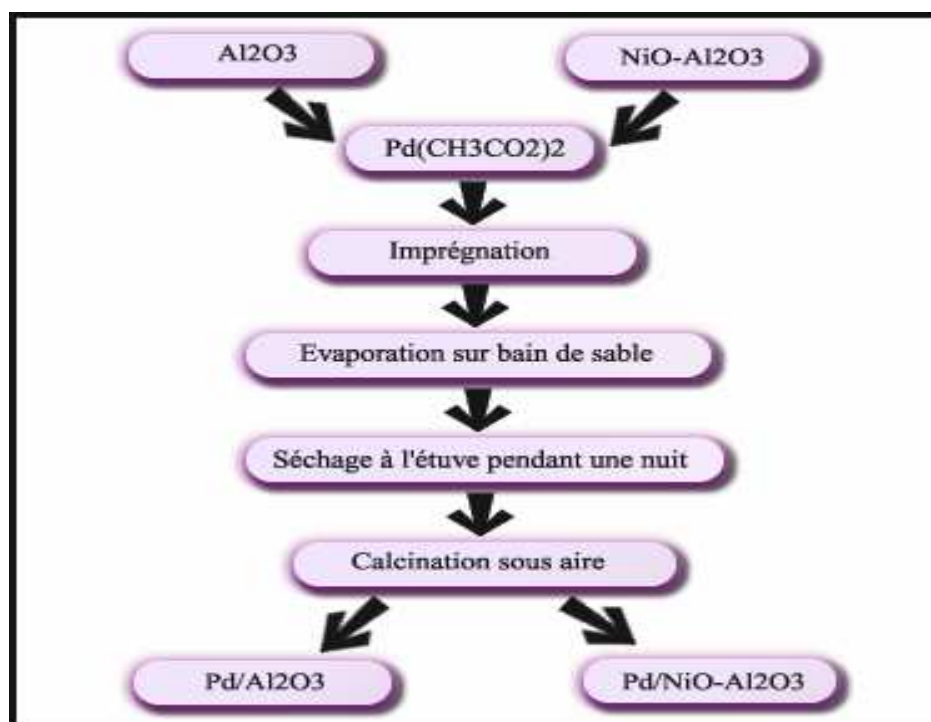


Figure II-3 : Méthode de préparation des catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/NiO-Al₂O₃.

II-2-3- Nomenclature :

Pour simplifier l'écriture des formules chimiques de nos catalyseurs, la nomenclature suivante est adoptée :

$x\text{PdA}$ et $1\text{Pd}y\text{NiA}$ où x représente la teneur en poids en palladium, y représente la teneur en poids en nickel, Pd est le métal palladium, A est le support alumine et NiA représente le support modifié nickel-alumine.

Les tableaux II-2 et II-3 regroupent les différents catalyseurs préparés :

Catalyseur	% Pondéral en Pd	Nomenclature
1% Pd/Al ₂ O ₃	1	1PdA
3% Pd/Al ₂ O ₃	3	3PdA
5% Pd/Al ₂ O ₃	5	5PdA
6% Pd/Al ₂ O ₃	6	6PdA

Tableau II-2 : Catalyseurs déposés sur alumine.

Catalyseur	% Pondéral en Pd	% Pondéral en Ni	Nomenclature
1% Pd/5NiO-Al ₂ O ₃	1	5	1Pd5NiA
1% Pd/30NiO-Al ₂ O ₃	1	30	1Pd30NiA
1% Pd/36NiO-Al ₂ O ₃	1	36	1Pd36NiA
1% Pd/40NiO-Al ₂ O ₃	1	40	1Pd40NiA

Tableau II-3 : Catalyseurs modifiés par le nickel.

Les catalyseurs **1Pd36NiA₅₅₀** et **1Pd36NiA₈₀₀** sont les catalyseurs à base de palladium déposés sur nickel-alumine dont le support est calciné à 550 et 800°C respectivement.

II-3- Caractérisation physico-chimique des catalyseurs :

La maîtrise des conditions de préparation des catalyseurs est indispensable pour s'affranchir des phénomènes qui en découlent. Cependant, la connaissance de la structure, la texture et la composition des divers constituants du catalyseur s'avèrent essentielles.

Afin de mieux définir les solides sur lesquels les essais catalytiques ont été faits, les techniques physico-chimiques suivantes ont été utilisées :

- Chimisorption de l'hydrogène et titrages H_2-O_2 .
- Thermodésorption programmée de l'hydrogène (TPD).
- Chimisorption de l'oxygène à 500°C (O_{C500}).
- Réductibilité en température programmée (TPR).
- Diffraction des Rayons-X (DRX).
- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

II-3-1- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par la méthode chromatographique pulsée :

II-3-1-1- Mesure de l'aire métallique accessible :

Un système catalytique métal-support est généralement caractérisé par sa dispersion qui est égale au rapport du nombre d'atomes de métal localisés à la surface des particules (N_s) sur le nombre total d'atomes de métal (N_T).

Pour avoir accès à N_s , on utilise l'adsorption de composés qui se chimisorbent sélectivement sur le métal. L'adsorption doit être limitée à la surface et ne pas concerner les couches profondes de la particule métallique. Enfin, la stœchiométrie de l'adsorption doit être connue et ne pas dépendre de la taille des particules, afin de pouvoir déduire N_s à partir de la quantité adsorbée.

Dans le cas des métaux nobles supportés, l'oxygène et l'hydrogène répondent généralement aux critères précédents. L'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène est

donc susceptible de donner accès à la surface métallique accessible au gaz. Les mesures ont été effectuées par chromatographie pulsée.

a- Dispositif expérimental :

Le montage expérimental en chromatographie pulsée utilisé pour les caractérisations de nos catalyseurs métalliques, est présenté par la figure II-4.

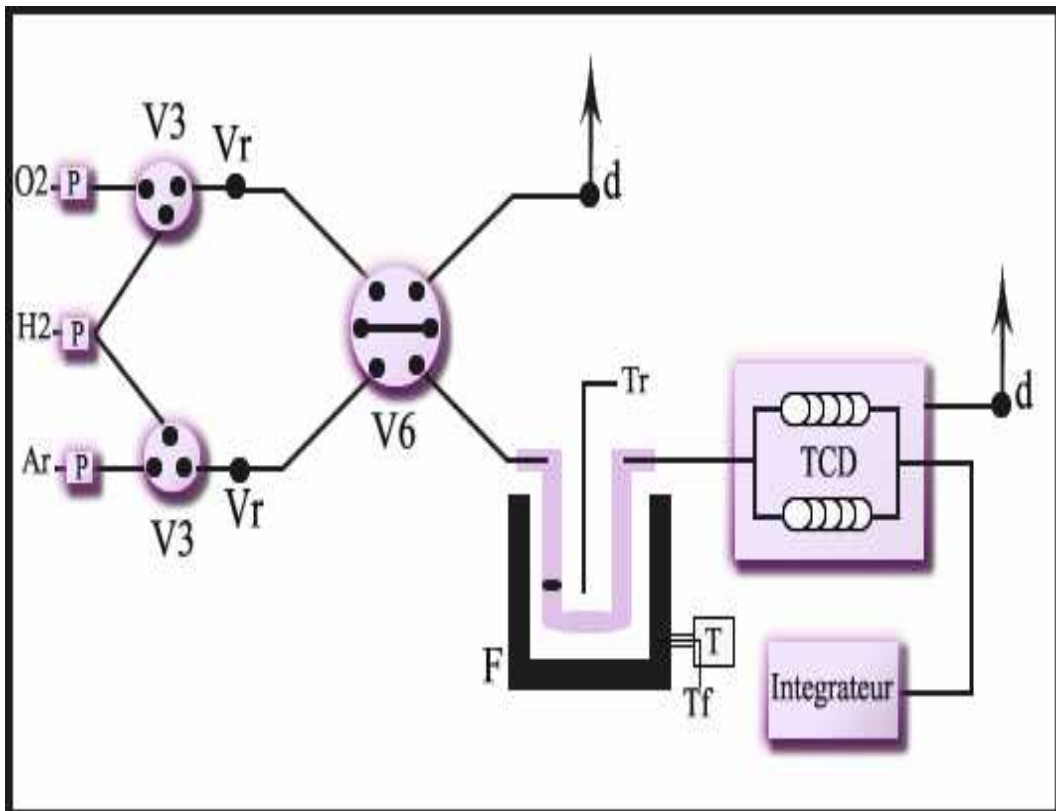


Figure II-4: Schéma général du réacteur chromatographique pulsé.

d: Débitmètre à bulle de savon.

V3: Vanne de commutation trois voies.

Vr: Vanne d'arrêt.

P: Cartouche de purification des gaz.

F: Four.

Tf, Tr: Sonde de lecture de température.

T: Thermocouple.

V6: Vanne à 6 voies.

b- Système de distribution des gaz :

Les gaz utilisés, de grande pureté, sont fournis par Air Liquide :
Ar (N60), H₂ (N55), O₂ (N55).

Les gaz réactifs et vecteurs sont introduits dans un réacteur dynamique à lit fixe par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique à six voies (**V6**) munie d'une boucle d'injection dont le volume est de (0,325 cm³) déterminée par étalonnage suivant la méthode décrite par D. Duprez [7].

Une vanne à trois voies (**V3**) permet de sélectionner le gaz vecteur (Ar) ou (H₂) pour la réduction en continu. La sélection du gaz réactif passant dans la boucle est assurée par une autre vanne à trois voies (**V3**). La régulation des débits est effectuée au moyen de vannes à aiguilles (**Vr**) et de débitmètre à bulles de savon (**d**).

c- L'enceinte réactionnelle :

Le réacteur (**R**) est un tube en U, en pyrex ou en quartz, au fond duquel est placé l'échantillon de catalyseur. La température du four (**F**) au sein duquel est placé le réacteur est réglée par un régulateur programmeur **MINICOR (MORECI)**. Deux sondes de lecture de température au chromel-alumel, respectivement placées entre les résistances du four (**Tf**) et dans un puits thermométrique fixé au réacteur au niveau du lit catalytique (**Tr**) assurent avec précision la régulation et la lecture de la température.

d- Le système analytique :

La séparation des gaz à la sortie du réacteur est assurée par une colonne remplie de tamis 5A de 1,5 m de long permettant la séparation de l'hydrogène et l'oxygène et piégeant l'eau formée lors des réactions de titrage. L'analyse est effectuée à température ambiante. Les gaz, ainsi séparés, sont envoyés dans un détecteur à catharomètre (**TCD**) de type **INTERSMAT**. L'intensité du courant est de 100 mA. Le détecteur est relié à un enregistreur- intégrateur waters 746 data module.

II-3-2- Chimisorption et titrage des molécules sondes :

Un échantillon de catalyseur (200 mg) est réduit in-situ à 500°C sous H₂ pendant 1 heure (30 cm³.mn⁻¹). Après 1 heure de dégazage sous argon (30 cm³.mn⁻¹) à la même température, le catalyseur est refroidi à température ambiante avant les mesures de chimisorption et titrages. Celles-ci sont effectuées par injection de pulses du gaz considéré (H₂ ou O₂) dans l'argon utilisé comme gaz vecteur.

Les étapes de chimisorption et de titrages sont représentées dans la figure II.5:

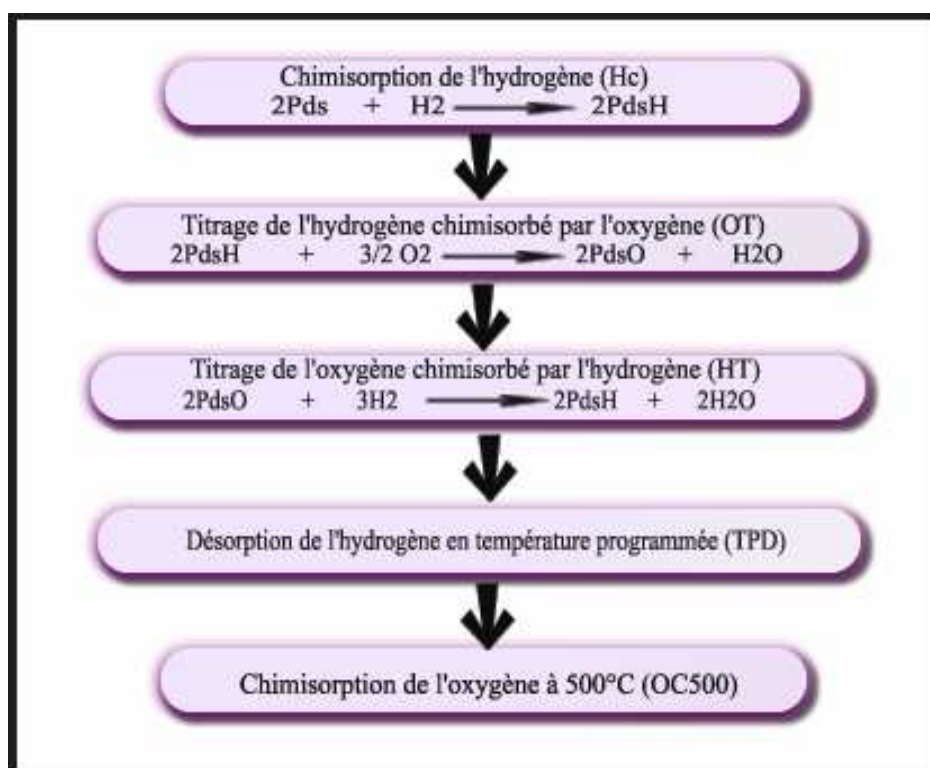


Figure II-5: Etapes de caractérisations des catalyseurs métalliques.

Pour toutes les manipulations qui suivent, les débits des gaz sont réglés à 30 cm³.mn⁻¹ pour l'argon (gaz vecteur) et 5 cm³.mn⁻¹ pour l'oxygène ou l'hydrogène (gaz d'analyse).

II-3-2-1- Chimisorption d'hydrogène (H_c) :

La chimisorption se fait par injection de pulses d'hydrogène dans l'argon, jusqu'à saturation (H_{C1}) (1 pulse = 0.325 cm³). Après 10 minutes de dégazage sous argon, une seconde série de pulses est réalisée afin de déterminer la quantité d'hydrogène chimisorbée réversiblement (H_{C2}). La quantité d'hydrogène réellement chimisorbée est alors donnée par la différence :

$$H_c = H_{C1} - H_{C2}$$

La chimisorption d'hydrogène sur les métaux du groupe VIII obéit à l'équation (1) :



Où Ms représente un atome de métal de surface.

II-3-2-2- Titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O_T) :

Après dégazage sous argon pendant 10 minutes, l'hydrogène chimisorbé est titré par injection d'une série de pulses d'oxygène jusqu'à saturation. Le titrage se fait selon la réaction (2) :



D'où $O_T = y + x/2$

II-3-2-3- Titrage de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène (H_T) :

Cette mesure est effectuée après une purge de 10 minutes sous argon, l'oxygène chimisorbé est titré par l'hydrogène jusqu'à saturation. Le titrage se fait selon la réaction (3) :



D'où $H_T = 2y + x = 2O_T$

II-3-2-4- Thermodésorption programmée d'hydrogène (TPD) :

A la suite d'une chimisorption d'hydrogène (H_C) ou d'un titrage (H_T), on effectue généralement une désorption en température programmée à raison de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. On peut ainsi mettre en évidence plusieurs états d'adsorption de l'hydrogène caractérisés par leurs températures de désorption. De plus, la TPD peut nous apporter des informations relatives à la diversité des sites notamment du point de vue de l'énergie de la liaison hydrogène avec les sites de surface, grâce à l'analyse des différents pics de thermodésorption en fonction de la quantité d'hydrogène du pic et de sa température d'apparition [8].

II-3-2-5- Chimisorption de l'oxygène à 500°C (O_{C500}):

Après la thermodésorption de l'hydrogène, la prise d'oxygène à 500°C permet de déterminer la quantité de métal réduit, en admettant que cette oxydation soit totale selon l'équation (4) :



Où M représente un atome de métal de surface ou de volume.

Le taux de réduction est alors donné par l'équation :

$\% R = 100. \frac{O_{C500}}{y. \text{ nombre totale d'atomes de métal}}$

D'après les résultats de la littérature [9, 10, 11], l'oxydation du palladium en PdO est totale à 500°C, ce qui correspond à une valeur de $y = 1$. Une estimation de la quantité de palladium contenu dans le catalyseur sera ainsi évaluée.

II-3-2-6- Réductibilité en température programmée :

Le montage de réduction en température programmée (TPR) est le même que celui utilisé pour la chimisorption de l'hydrogène (figure II.4).

L'échantillon à analyser est placé dans le réacteur et balayé par un gaz inerte (Ar) à température ambiante. On injecte alors à intervalles de temps réguliers (toutes les deux minutes), des quantités connues d'hydrogène au gaz inerte balayant en permanence le réacteur. Simultanément, la température est augmentée linéairement en fonction du temps à raison de 5°C par minute jusqu'à 500°C. La consommation d'hydrogène en fonction de la température décrit un pic qui permet de déterminer la température optimale de réduction ainsi que le taux de réduction de la phase métallique.

Un exemple de chromatogramme schématisant toutes les étapes précédentes est présenté dans la figure II-6 :

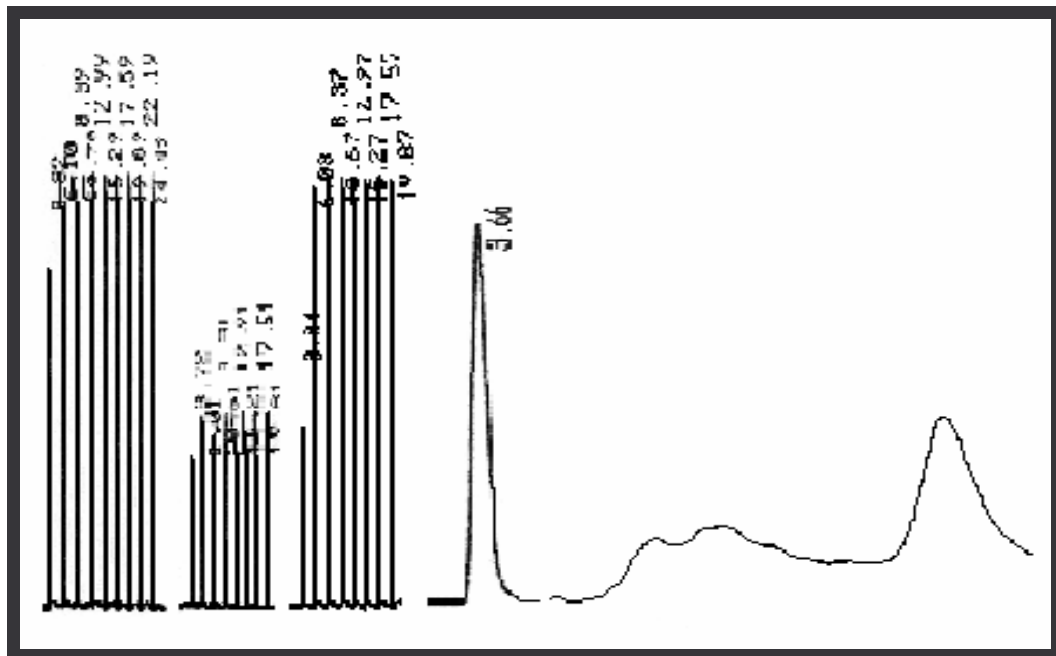


Figure II-6 : Chromatogramme- type du catalyseur 1PdA.

II-3-3- Exploitation des résultats :**II-3-3-1- Détermination de la dispersion :**

A partir de la quantité d'hydrogène ou d'oxygène adsorbée Q_{CHIM} , on détermine la dispersion du métal à la surface du support.

En admettant que les gaz utilisés soient parfaits, la quantité totale de réactif chimisorbée est alors calculée à partir de la formule (5).

$$Q_{\text{CHIM}} = 2 \times \left(n - \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{h_M} \right) \frac{P \times V_B}{m \times R \times T} \quad (5)$$

Où : n : nombre de pulses injectés.

h_i : hauteur du pic i .

h_M : hauteur du pic à saturation (hauteur constante).

R : constante des gaz parfaits.

m : masse du catalyseur en gramme.

V_B : volume de la boucle d'injection (vanne à 6 voies).

P : Pression atmosphérique.

T : Température de la boucle d'injection en degré Kelvin.

Ainsi la dispersion sera égale à :

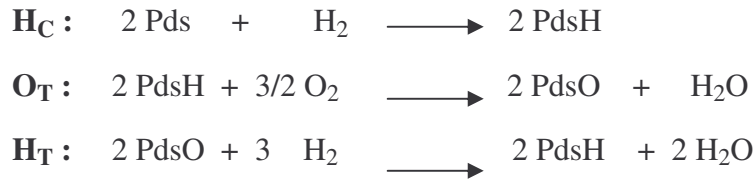
$$D (\%) = \frac{Q_{\text{CHIM}} \times M}{\alpha \times X} \times 100 \quad (6)$$

M : masse molaire du métal en gramme.

X : teneur en métal.

α : nombre d'atomes d'hydrogène ou d'oxygène adsorbé par site métallique (stœchiométrie d'adsorption).

Pour le calcul de la dispersion et de l'aire métallique globale, la stœchiométrie suivante est adoptée :



Où Pds est un atome de palladium de la surface du catalyseur.

En se référant à ces équations, la dispersion s'écrit :

$$D\% = \begin{cases} \frac{H_C}{N_t} * 100 \text{ à partir de } H_C. \\ \frac{O_T}{1,5.N_t} * 100 \text{ à partir de } O_T. \\ \frac{H_T}{3.N_t} * 100 \text{ à partir de } H_T. \end{cases}$$

Où N_t est le nombre d'atomes de palladium imprégnés sur le catalyseur.

- **Étalonnage de la boucle d'injection :**

Afin de connaître la quantité de gaz injecté, un étalonnage est nécessaire pour déterminer le volume de la boucle de la vanne d'injection (vanne à six voies). L'étalonnage est réalisé par comparaison de deux injections, l'une par pulse et l'autre en continu selon la figure 1. Pour cela, on dispose d'un mélange de gaz qui contient 10% d'hydrogène dans l'azote. On injecte un pulse de mélange (l'azote étant le gaz vecteur dans les deux branches du détecteur) et on note la surface du pic correspondant. Dans une deuxième expérience, l'azote étant toujours le gaz vecteur, on remplace le gaz vecteur dans l'une des branches du catharomètre par le mélange et on note la déviation « h » obtenue sur l'enregistreur. On montre que le volume de la boucle est :

$$\boxed{V_B = d_{GV} \cdot \frac{S}{h \times V_{papier}}} \quad (7)$$

V_B : volume de la boucle en cm^3 .

d_{GV} : débit du gaz vecteur en cm^3/mn .

S : surface du pic en mm^2 .

h : déviation en mm lors de l'injection en continu du mélange.

V : vitesse du papier en mm/mn .

La surface du pic S et la déviation h sont ramenées à la même atténuation du détecteur. Après avoir effectué plusieurs essais, on trouve pour la boucle d'injection que nous avons utilisé :

$$\boxed{V_B = (0,325 \pm 0,005) \text{ cm}^3} \quad (8)$$

II-3-3-2- Estimation de la taille des particules métalliques :

A partir des valeurs de la dispersion, la taille des particules métalliques (d) peut se calculer en admettant l'hypothèse de Hughes [12], selon laquelle les particules sont assimilées à des cubes dont une surface est en contact avec le support et les cinq autres faces exposées :

$$\boxed{d \text{ (A}^\circ\text{)} = 5 \cdot 10^6 \cdot \frac{M}{\rho \cdot D \cdot S}} \quad (9)$$

avec: M : masse molaire du métal ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $106,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ρ : masse volumique du métal ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) : $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

S : Surface d'une mole de métal ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : $47438 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [13]

D : dispersion du métal (%).

D'où :

$$\boxed{d \text{ (A}^\circ\text{)} = \frac{935}{D}} \quad (10)$$

II-3-3-3- Détermination de l'aire métallique :

Le nombre d'atomes de surface d'un métal (Ns) conduit à l'aire métallique (A) de l'échantillon [14], si l'on connaît l'aire moyenne occupée par l'atome de métal (M). Cette aire moyenne est en général calculée à partir de données cristallographiques en supposant une équipartition des plans les plus denses (100), (110) et (111) à la surface des particules [15]. Ainsi, le palladium a en moyenne $1,27 \cdot 10^{19}$ atomes/ m^2 ce qui équivaut à un encombrement d'un atome de palladium égal à $7,87 (A^\circ)^2$. L'aire métallique est donc obtenue à partir de la relation suivante :

$$A (m^2 \cdot g^{-1}) = 10^{-20} \cdot \frac{N \cdot \sigma \cdot D}{M \cdot 100} \quad (11)$$

N : nombre d'avogadro.

σ : encombrement d'un atome de rhodium en $(A^\circ)^2$.

D : dispersion du métal en %.

M : masse molaire du palladium en gramme.

II-3-4- Diffraction des Rayons X :

Des mesures de diffraction de Rayons X sont réalisées afin d'obtenir des informations relatives à la structure cristalline des différents catalyseurs utilisés.

a- Principe :

Un faisceau de Rayons X de longueur d'onde λ est diffracté par un cristal lorsque certaines conditions géométriques sont satisfaites. Ces conditions s'expriment par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (12)$$

Où d est la distance réticulaire (distance entre les plans hkl) et θ est l'angle entre le faisceau incident et le plan hkl .

A l'aide de la relation (1) et connaissant λ , et θ nous pouvons déterminer les distances réticulaires (d) ainsi que les plans hkl et procéder à l'identification de nos phases.

b-Appareillage:

Les mesures de diffraction de rayons X sont réalisées sur un diffractomètre de poudre type Goniomètre (Philips PW-1729) qui conserve les conditions de réflexion entre une source linéaire, un plan de référence et un détecteur local (fente d'analyse). Pour cela, le porte échantillon plan, repéré par θ et le bras du détecteur repéré par 2θ tournent autour d'un même axe, dans la même direction, et avec le rapport de vitesse $1/2$. Dans ce montage, la focalisation est conservée dans la mesure où le plan tangent et le cercle de focalisation peuvent être confondus. La focalisation est rigoureuse, si l'échantillon avait la courbure du cercle de focalisation.

c- Exploitation des diffractogrammes :

Un composé cristallisé dans une certaine structure présente toujours le même diagramme de diffraction, en conséquence, les diffractogrammes obtenus sur les échantillons, sont interprétés par comparaison avec les diffractogrammes des solides de référence (base de données JCPDS).

II-3-5- Microscopie Electronique à Balayage :

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique d'analyse, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un solide.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique.

En catalyse, l'utilisation du microscope électronique est très avantageuse, car elle permet une estimation de la distribution et de la taille des particules métalliques, qui ne peut être déterminée par les méthodes chimiques, ainsi que l'observation des changements morphologiques subis lors des prétraitements.

a-Appareil utilisé :

Microscope Philips XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de Rayons X par dispersion d'énergie.

b- Principe de base :

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé (figure II.7).

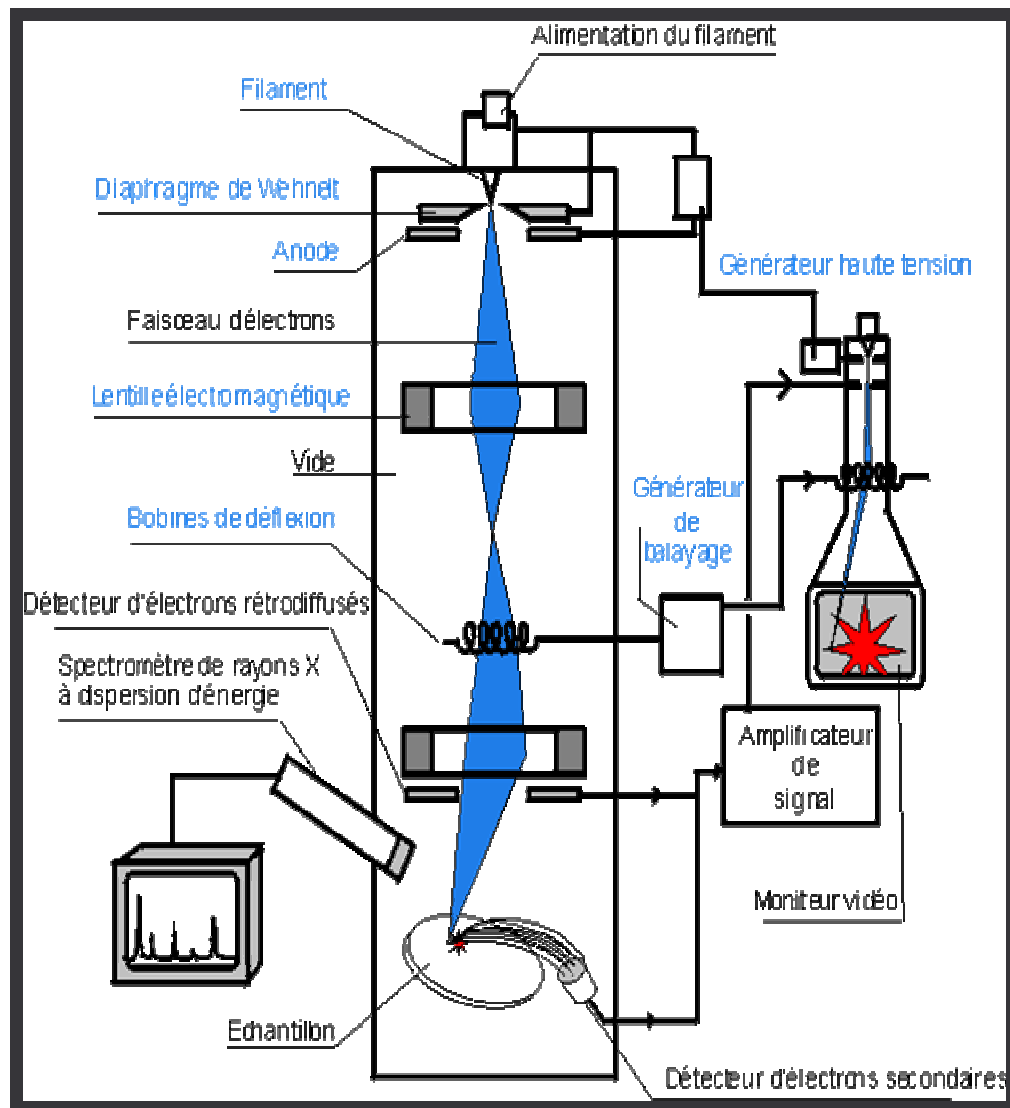


Figure II.7: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

II-4- Test Catalytique :

Afin de mieux cerner l'évolution des propriétés et performances catalytiques de nos solides pour la réaction d'oxydation du méthane à la pression atmosphérique, un montage catalytique a été mis en œuvre, le schéma de ce montage est décrit dans la figure II-8.

a- Le dispositif expérimental :

Le schéma du montage réactionnel est présenté par la figure suivante :

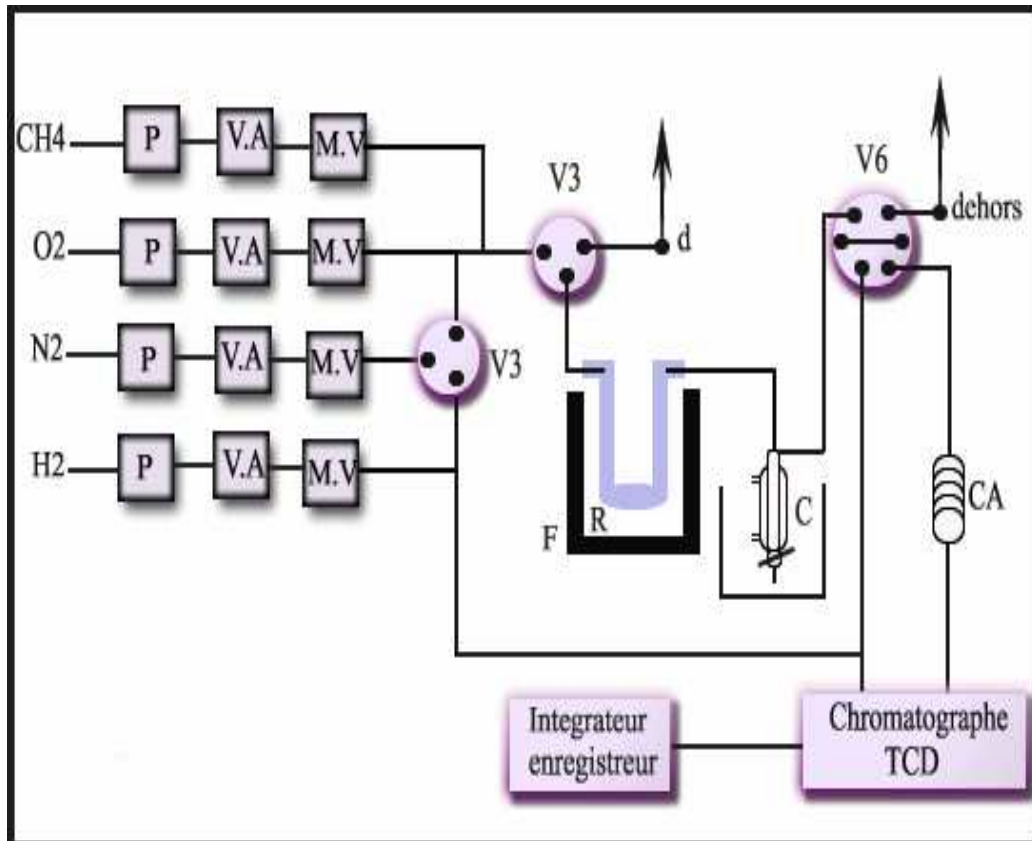


Figure II-8 : Schéma du montage réactionnel.

d : Débitmètre à bulle de savon.

P : piège.

V.A : Vanne d'arrêt.

M.V: Microvanne.

V6 : Vanne d'injection automatique à six voies.

V3: Vanne à trois voies.

R : Réacteur.

F : Four.

C : Condenseur.

CA : Colonne tamis 5A.

b- Système de distribution des gaz :

L'azote, l'hydrogène et l'oxygène, arrivant au chromatographe ou au réacteur ont été filtrés avec des pièges contenant du charbon actif, des zéolithes 4 et 5A et du

silicagel afin d'éliminer les traces d'impuretés et l'humidité. Le méthane, le CO et le CO₂ sont de qualité très pur.

Un ensemble de vannes à trois voies (**V3**) permet de sélectionner les gaz (N₂, H₂, O₂ et CH₄). Après passage dans le réacteur et condensation de l'eau, les gaz de réaction (N₂, O₂ et CH₄) sont envoyés pour analyse à l'aide d'une vanne d'injection automatique (**V6**) munie d'une boucle d'injection dont le volume est de 0,325 cm³.

La régulation des débits est effectuée au moyen de vannes à aiguilles (**Vr**) et de débitmètre à bulles de savon (**d**).

c- L'enceinte réactionnelle :

Le réacteur (**R**) est un tube en U, en pyrex, au fond duquel est placé l'échantillon de catalyseur. La température du four (**F**) au sein duquel est placé le réacteur est réglée par un régulateur programmeur **MINICOR (MORECI)**. Deux sondes de lecture de température au chromel-alumel, respectivement placés entre les résistances du four (**Tf**) et dans un puits thermométrique fixé au réacteur au niveau du lit catalytique (**Tr**), assurent avec précision la régulation et la lecture de la température. Les vapeurs d'eau provenant de la réaction CH₄/O₂ sont condensées à la sortie du réacteur dans un piège à froid.

Afin d'éviter toute condensation des réactifs et des produits, les canalisations sont chauffées à l'aide de cordons chauffants.

d- Le système analytique :

A la sortie du réacteur, les effluents de la réaction sont envoyés automatiquement et directement pour analyse à l'aide d'une vanne à 6 voies dans un chromatographe muni d'un détecteur à catharomètre (**TCD**) de type **INTERSMAT** et d'une colonne remplie Porapak Q de 4 mètres de long.. L'intensité du courant est de 190 mA. Le détecteur est relié à un enregistreur- intégrateur waters 746 data module.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- ✚ Température de la colonne : 30°C.
- ✚ Température de l'injecteur : 50°C.
- ✚ Température de détecteur : 50°C.
- ✚ Débit du gaz vecteur dans le chromatographe (H₂) : 1 l/h.
- ✚ Débit total du mélange réactionnel est de 100 ml/min.

II-4-1- Exploitation des résultats :

II-4-1-1- Etalonnage et calcul des facteurs de réponse :

Pour l'étalonnage nous disposons des gaz suivants :

Bouteilles	Composition (%)
CH ₄	100
O ₂	100
N ₂	100
CO ₂	100

Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le tableau suivant :

Gaz	Surface 1	Surface 2	Surface 3	S _i (moy)
CH ₄	50178	47476	46909	48187
O ₂	67786	68371	68565	68240
N ₂	350229	348507	347242	348659
CO ₂	128799	128080	127417	128098

Le facteur de réponse d'un composé *i* est la réponse du chromatographe vis-à-vis de ce composé, on le définit par :

$$K_f(i) = X_i (\%) / S_i (\text{moy})$$

Avec :

X_i : Pourcentage volumique du constituant (i) dans le mélange étalon.

$S_i (\text{moy})$: Surface moyenne de pic du composé (i) donné par l'intégrateur.

$K_f(i)$: Facteur de réponse du constituant (i).

i : CH₄, O₂, N₂, CO₂.

Les valeurs des facteurs de réponse $K_f(i)$ sont données dans le tableau suivant :

Constituant	$X_i (\%)$	$S_i (\text{moy})$	$K_f(i)$
CH ₄	100	48187	$2.07 \cdot 10^{-3}$
O ₂	100	68240	$1.46 \cdot 10^{-3}$
N ₂	100	348659	$0.28 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	100	128098	$0.78 \cdot 10^{-3}$

II-4-1-2- Conversion du réactif CH₄:

La conversion du méthane est donnée par la relation suivante :

$$\text{Conv} (\text{CH}_4) = \frac{n_{\text{CH}_4 \text{ entrant}} - n_{\text{CH}_4 \text{ sortant}}}{n_{\text{CH}_4 \text{ entrant}}} \cdot 100 = \frac{A_{\text{CH}_4 \text{ entrant}} - A_{\text{CH}_4 \text{ sortant}}}{A_{\text{CH}_4 \text{ entrant}}} \cdot 100$$

$n_{\text{CH}_4 \text{ entrant}}$, $n_{\text{CH}_4 \text{ sortant}}$: nombre de moles respectifs de CH₄ entrant et sortant du réacteur.

$A_{\text{CH}_4 \text{ entrant}}$, $A_{\text{CH}_4 \text{ sortant}}$: aires respectives analysées par CPG du CH₄ entrant et sortant du réacteur.

II-4-1-3- Activité catalytique :

L'activité A [15] est exprimée en nombre de moles de méthane transformées par unité de masse de métal noble et par unité de temps :

$$A = \frac{P \cdot 273 \cdot D_T \cdot TT}{1.298.22400 \cdot m} \text{ (mole} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mét)} \quad (13)$$

P : Pression partielle du méthane en (atm).

D_T : Débit total en (ml/S) mesuré à 25°C.

TT : Taux de transformation du méthane en CO₂.

m : masse du métal noble en g.

II-4-1-4- Activité intrinsèque:

A partir de la valeur de l'activité et des expériences d'adsorption permettant d'estimer le nombre de sites métalliques accessibles, on peut déterminer le l'activité intrinsèque du catalyseur (turnover) T. Cette dernière mesure le nombre de molécules de CH₄ transformées par site actif et par unité de temps [15].

$$T = \frac{A \cdot M \cdot 100}{D} \text{ (S}^{-1}\text{)} \quad (14)$$

A : Activité (mole. $\text{S}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mét}$).

M : Masse molaire du métal noble (g).

D : Dispersion du métal noble exprimée en %.

Bibliographie :

- [1] C. Marcilly, Actes 2^{ème} coll. Franco- Marhreb. Catal., Sidi Fredj, 1-5 Juin (1992), Tome1.
- [2] J. H. Lee, D. L. Trimm., Fuel. Proc. Tech. 42 (1995) 339.
- [3] André L. Guimaraes, Lidia C. Dieguez and Martin Schmal., Anals of the Brazilian Academy of Sciences, 76 (4) (2004) 825.
- [4] A. Saadi, Thèse de Magister, USTHB, (1998).
- [5] K. Shimomura K. Ogawa K, Oba M and Kotera Y. L., J. Catal, 52 (1978) 191.
- [6] J. Silvestre-Alberto, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez - Reinoso, and J. A. Anderson, J. Catal., 223 (2004) 179.
- [7] D.Duprez, j. Chim. Phys., n°6, 80 (1983) 487.
- [8] R. Kramer et M. André., J. Catal, 58 (1979) 287.
- [9] R. Burch, P. K. Loader and F. j. Urbano, Catal. Today, 27 (1996) 243.
- [10] Y.-S. Ho, C.-B. Wang and C.-T. Yeh, J. Mol. Catal.A:Chemical, 112 (1996) 287.
- [11] R. Burch and F. J. Urbano, Appl. Catal. A, 124 (1995) 121.
- [12] T. R. Huges, R. H. Houston and R. P. Sieg, 135th Nat. meeting. Am. Chem. Soc. Div. Petrol., Cmen., Preprints, 4 (1959) C33.
- [13] J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, (1975) 296.
- [14] G. Prelazzi, M. Cerboni and G. Leofanti., J. Catal. 181 (1999) 73.
- [15] E. Rogement, thèse de doctorat, Claude Bernard-Lyon (1996).

Chapitre III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

III- CARACTERISATION DES CATALYSEURS :

Nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de palladium déposé sur alumine.

Pour la première série, nous avons fait varier la teneur en métal palladium (1, 3, 5 et 6% en poids). Dans la deuxième série le support Al_2O_3 du catalyseur 1PdA a été modifié par le nickel avec les teneurs (5, 30, 36, 40% en poids en Ni). Ces deux séries nous permettent d'étudier l'influence de la teneur en palladium ainsi que l'effet de l'ajout de nickel sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques de nos solides. Le tableau III-1 regroupe les différents catalyseurs préparés.

Catalyseurs	% Pondéral en Pd	% Pondéral en Ni
1PdA	1	0
3PdA	3	0
5PdA	5	0
6PdA	6	0
1Pd5NiA	1	5
1Pd30NiA	1	30
1Pd36NiA	1	36
1Pd40NiA	1	40

Tableau III-1 : Catalyseurs préparés.

Les catalyseurs 1Pd36NiA₅₅₀ et 1Pd36NiA₈₀₀ sont calcinés à 550 et 800°C respectivement.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation de cette série de catalyseurs par :

- Réductibilité en température programmée (TPR).
- Capacité chimisorptive pour l'hydrogène et l'accessibilité de la phase active mesurée par titrage ($\text{H}_2\text{-O}_2$).
- Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD).
- Chimisorption d'oxygène à 500°C (Oc_{500}).

- Diffraction des Rayons X (**DRX**).
- Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**).

III-1- Réductibilité des catalyseurs métalliques supportés:

La réduction en température programmée (**TPR**) est une technique qui est très utilisée dans les laboratoires pour la caractérisation des catalyseurs métalliques supportés [1 -8]. Elle permet de suivre la réduction d'un catalyseur en fonction de la température. La quantité d'hydrogène consommée, ainsi que la température à laquelle a lieu cette consommation, sont caractéristiques du catalyseur étudié. La TPR permet de déterminer la nature des espèces métalliques présentes à la surface du solide.

Les profils de réduction en température programmée (TPR) sont très sensibles à de nombreux paramètres opératoires (externes) : débit de gaz, vitesse de montée de la température, la quantité d'hydrogène injectée en continu ou en pulse.

Dans ce travail tous les résultats ont été obtenus dans les mêmes conditions opératoires :

- Débit du gaz vecteur Ar ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$).
- Montée en température ($5^\circ\text{C}/\text{min}$).
- Injection d'hydrogène (1pulse toutes les deux minutes).

Cette technique a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes parmi lesquels nous citons :

- Les alliages [1 -3] dans certains cas de catalyseurs bimétalliques.
- Les interactions fortes métal-support ou la présence d'une phase oxyde diffuse pour les catalyseurs prétraités sous atmosphère oxydante à des températures élevées [4-8].
- Ainsi que l'état de dispersion de la phase métallique [8].

III-1-1- Réductibilité des catalyseurs Pd/Al₂O₃:

a- Effet de la teneur en métal noble:

La caractérisation par réduction en température programmée est effectuée sur le montage chromatographique pulsé (décrit précédemment dans le chapitre II).

La figure III-1 donne l'évolution des courbes de thermoréduction des catalyseurs 1PdA, 3PdA, 5PdA et 6PdA.

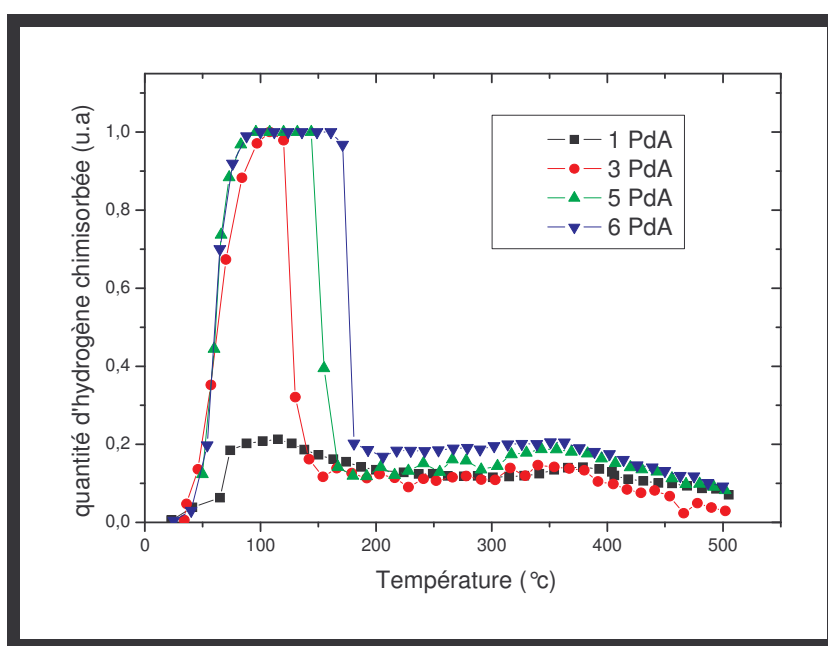


Figure III-1 : Profils TPR des catalyseurs 1PdA, 3PdA, 5PdA et 6PdA.

L'examen des profils de réduction obtenus montre que tous les catalyseurs Pd/Al₂O₃ présentent un pic principal de réduction. Les catalyseurs 1PdA, 5PdA et 6PdA présentent des bandes de consommation d'hydrogène comprise entre : (74 -138°C), (96 -144°C) et (100 – 161°C) respectivement. Cependant, le catalyseur 3PdA présente un pic bien défini avec un maximum de consommation d'hydrogène à la température 108°C. Ces pics sont attribués à la réduction de la phase PdO. Une légère consommation d'hydrogène est également observée entre 357 et 400°C.

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par C. L. Pieck et al. [9] et ceux trouvés par F. B. Noronha et al. [10, 11] qui ont constaté la présence d'un seul pic de réduction à 120°C et à 133°C sur les catalyseurs 0,8% et 0,92%Pd/Al₂O₃

respectivement, ces pics ont été attribués à la réduction de PdOxCly. Cependant, E. Diaz et al. [12] et C-B. Wang [13] ont observés un seul pic principal aux environs de 30°C, attribué à la réduction de l'oxyde de palladium selon la réaction suivante :



Cette différence dans la température de réduction est probablement liée à la différence des conditions de préparation et de prétraitements des catalyseurs et à la teneur en palladium utilisée.

La figure III-2 présente un chromatogramme-type de thermoréduction programmée du catalyseur 1PdA réduit à 500°C.

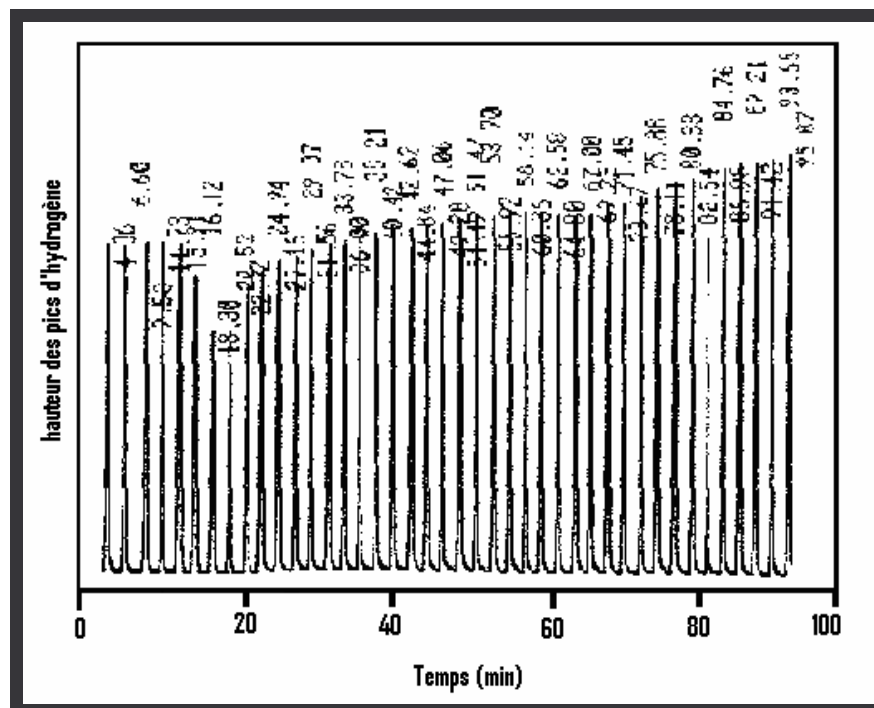


Figure III-2 : Chromatogramme-type de thermoréduction programmée du catalyseur 1PdA.

La figure III-3 présente la réductibilité des catalyseurs 1PdA et 6PdA suivie jusqu'à 800°C.

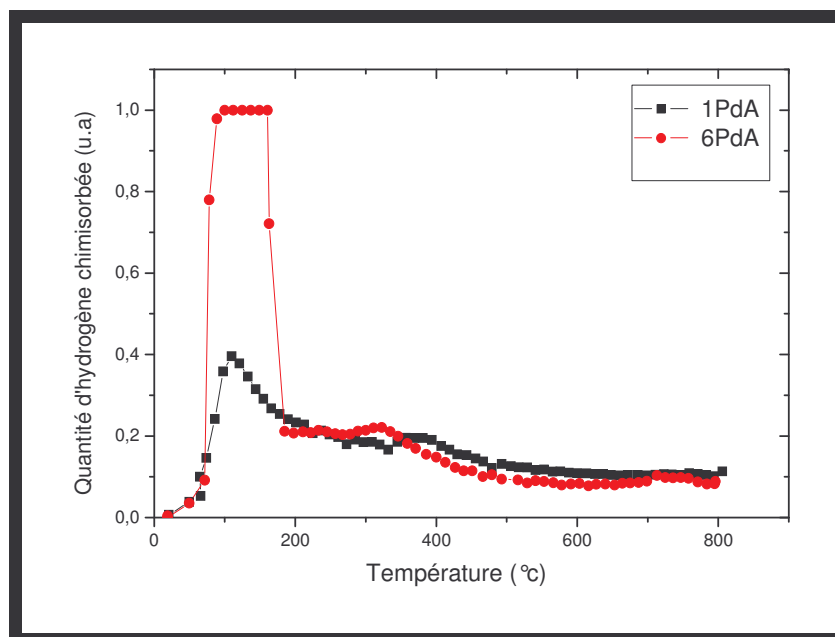


Figure III-3 : Profils TPR des catalyseurs 1PdA et 6PdA.

L'analyse des résultats obtenus montre que les catalyseurs peuvent être réduits en une seule ou plusieurs étapes de réduction, cela dépend de plusieurs facteurs [14] :

- ✚ L'hétérogénéité des solides catalytiques.
- ✚ La présence d'une phase bien dispersée en interaction avec le support [15].
- ✚ La présence d'espèces à réduire de natures différentes ou engagées dans des phases distinctes.

Les profils TPR des catalyseurs 1PdA et 6PdA présentent deux pics de consommation d'hydrogène, le pic principal apparaît entre 99 et 176°C, il correspond à la réduction de l'oxyde de palladium, et le second pic est beaucoup plus petit, il apparaît entre 357 et 400°C, celui-ci peut être attribué à la réduction de palladium restant lié au support sous forme d'acétates.

b- Effet de la température de calcination :

Les figures III-4 et III-5 donnent l'évolution des courbes de thermoréduction des catalyseurs 1PdA et 6PdA obtenus après calcination à différentes températures (350, 450, 600 et 800°C).

Les catalyseurs 1PdA et 6PdA, présentent un pic principal situé entre 95 et 130°C et entre 62 et 161°C respectivement, suivis d'un second pic à une température plus élevée.

Il apparaît que le pic principal de réduction de palladium est légèrement sensible à la température de calcination. Cependant, nous constatons que le second pic observé entre 366 et 384°C diminue lorsque la température de calcination augmente. Ceci est plus marqué dans le cas des catalyseurs 1PdA. Cette diminution indique le passage de palladium sous forme acétate (complexe de surface) à la forme oxyde, qui est réduite à plus basse température, au fur et à mesure que la température de calcination augmente. En effet la forme oxyde est plus facile à réduire que le complexe de surface.

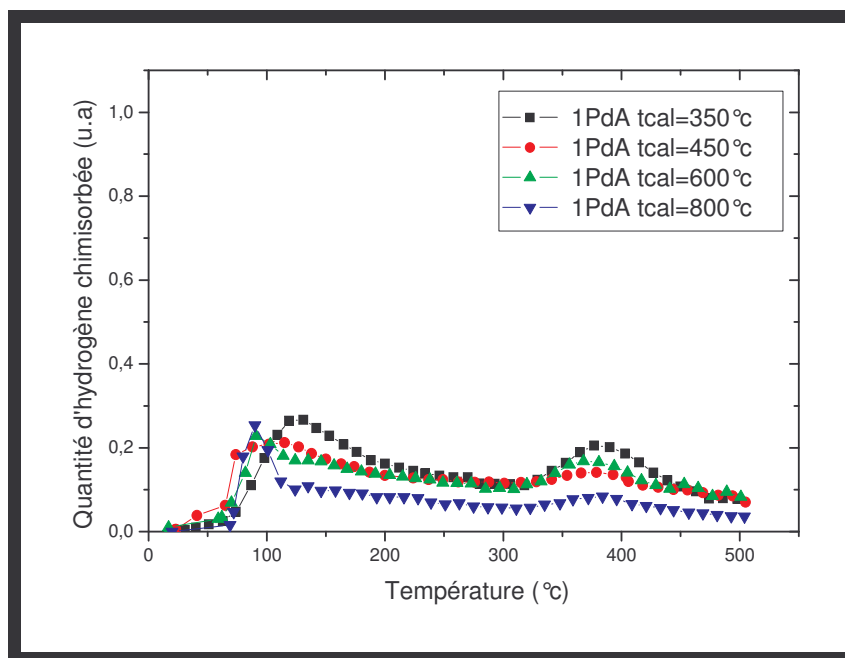


Figure III-4: Profils TPR des catalyseurs 1PdA.

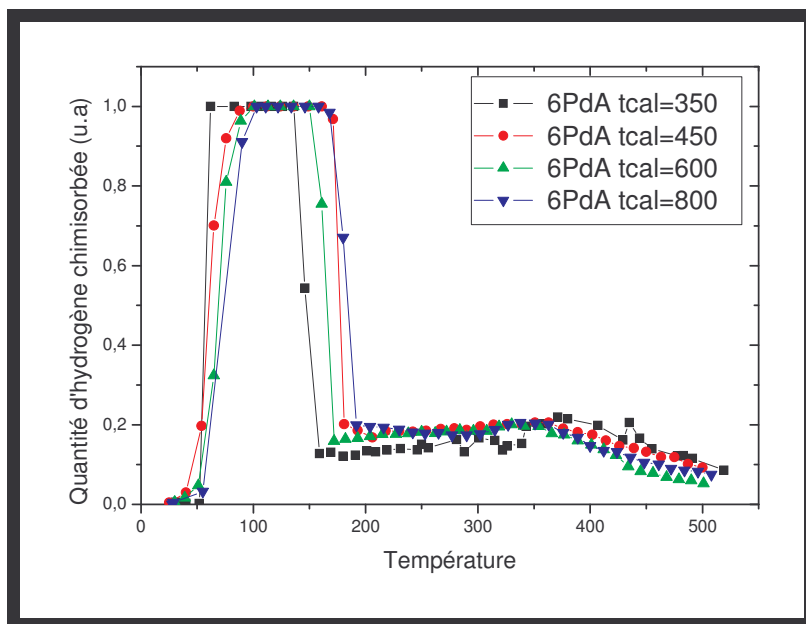


Figure III-5 : Profils TPR des catalyseurs 6PdA.

III-1-2- Réductibilité des catalyseurs 1%Pd/36NiO-Al₂O₃ :

a- Effet de l'ajout de Nickel :

La figure III-6 regroupe les profils TPR des catalyseurs 1PdA et 1Pd36NiA₅₅₀.

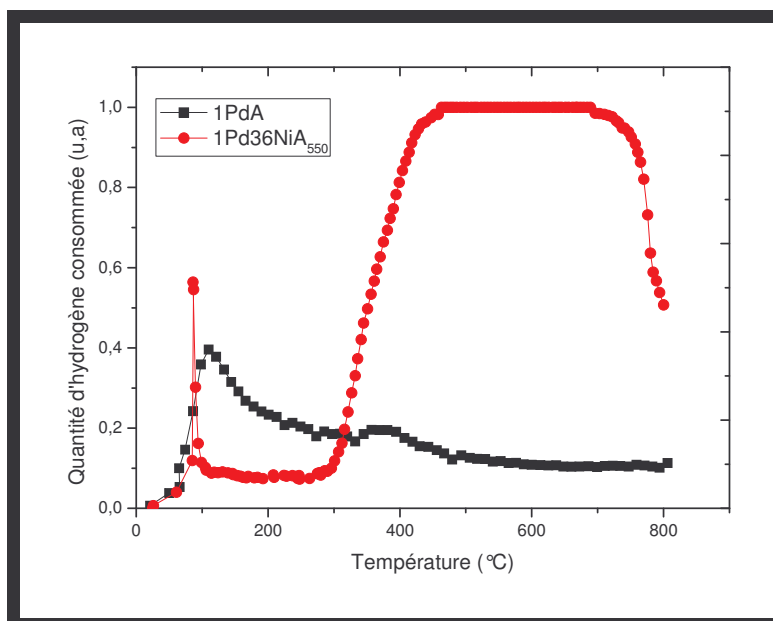


Figure III-6 : Profils TPR des catalyseurs 1PdA et 1PdA36NiA₅₅₀.

On remarque que le profil TPR du catalyseur 1Pd36NiA₅₅₀ présente un pic mince de réduction se situant à 86°C et une large bande de consommation d'hydrogène entre 300 et 800°C. Il est clair que la présence de nickel en forte teneur (36% en poids) influe sur la réductibilité du palladium. En comparant les deux profils TPR, nous avons attribué le pic mince à la réduction de la fraction de palladium en interaction directe avec le support alumine. Il apparaît que la fraction de palladium en interaction avec le nickel est plus importante et nécessite une température de réduction plus élevée, sachant que l'imprégnation des deux métaux a été successive ; nous avons imprégné le nickel puis le palladium. Ainsi, nous avons attribué la large bande de consommation d'hydrogène à la réduction de l'oxyde de nickel (NiO) et à la réduction de l'oxyde de palladium (PdO) en interaction avec la phase NiO.

b- Effet de la température de calcination du support modifié par le nickel :

Les profils de réduction en température programmée des catalyseurs 1PdA, 1Pd36NiA₅₅₀ et 1Pd36NiA₈₀₀ sont reportés dans la figure III-7. Pour ces deux derniers catalyseurs le nickel déposé sur alumine a été calciné à 550 et 800°C respectivement.

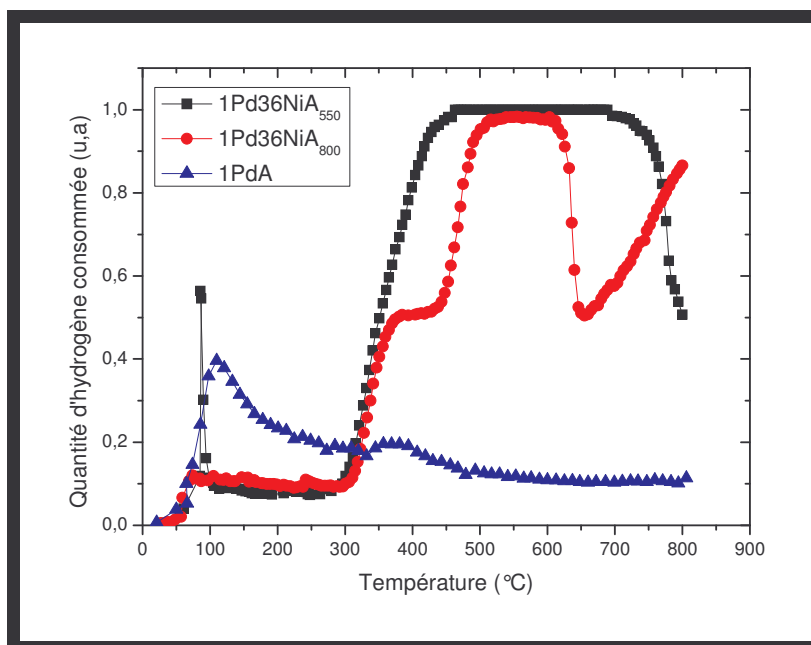


Figure III-8 : profils TPR des catalyseurs 1Pd36NiA.

Le catalyseur 1Pd36NiA₈₀₀ présente 4 pics de réduction. Le premier se situe à 74°C, il est attribué à la réduction du palladium en interaction avec l'alumine. Le second apparaît sous forme d'épaulement vers 385°, il correspond fort probablement à la réduction du palladium en interaction avec le nickel. Le troisième est un large pic situé entre 511 et 585, celui-ci est attribué à la réduction de l'oxyde de nickel, et au delà de 700°C apparaît le quatrième pic qui n'est pas totalement défini, car la TPR n'a été menée que jusqu'à 800°C seulement. Ce pic est attribué à la réduction d'une phase oxyde de nickel diffuse dans l'alumine. Elle est sous forme d'aluminate (NiAl₂O₄) appelée Spinelles [16]. Celle-ci est formée en général après calcination du nickel à haute température [17] et cette phase oxyde diffuse n'est réductible qu'au-delà de 700°C [18].

Noronha et al. [11], ont caractérisé le catalyseur 0,94% Pd/12,36%NiO-Al₂O₃, ils ont souligné la présence de trois pics de réduction situés à 158, à 456, et à 706°C, le premier pic l'ont attribué à la réduction de l'oxyde de palladium et du nitrate de nickel, le second à la réduction des espèces Ni²⁺ superficielles, et le troisième pic à la réduction des aluminates de nickel. Des résultats similaires ont été obtenus par J. Zielensky [19] et de Brokx et al. [20].

J. Zielensky a attribué le pic à basse température à la réduction de l'oxyde de nickel sans interaction avec le support, et les pics observés à haute température à la réduction du nickel en interaction plus ou moins forte avec le support jusqu'à l'aluminate de nickel.

III-2- Dispersion des catalyseurs et aire de surface métallique :

On distingue deux types de techniques pour la mesure de la surface des particules métalliques :

- ✚ Des techniques physiques comme la microscopie électronique et la diffraction des Rayons-X.
- ✚ Des techniques chimiques, basées sur la quantité de gaz chimisorbé à la surface des particules métalliques.

Dans certains cas, les techniques classiques de microscopie électronique pour la détermination de la taille des particules sont inopérantes par manque de contraste entre le support et le métal. De plus pour des métaux bien dispersés, et sous l'effet du faisceau

électronique, la dispersion du métal peut diminuer par frittage des particules métalliques [21].

La diffraction des Rayons X est la plus connue des techniques cristallographiques mais, elle est souvent limitée pour plusieurs raisons, parmi lesquelles :

- Les réflexions des différentes phases peuvent être superposées, c'est le cas des catalyseurs Pt/Al₂O₃ [22].
- Le manque de contraste, possible, entre les bandes de diffractions et le fond continu pour une faible concentration en métal, un faible écart entre les nombres atomiques du métal et du support ou encore pour une taille de particule trop petite (limite de détection $\approx 25\text{\AA}$) [22].

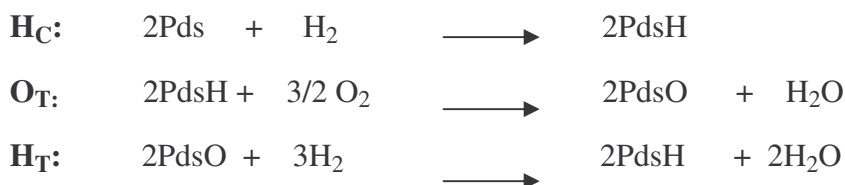
Par contre, la technique basée sur la chimisorption sélective d'un gaz comme H₂, O₂ ou CO est largement utilisée dans les laboratoires de catalyse [23-25]. Ce succès résulte du fait que cette technique donne accès directement à la surface active et les résultats sont précis et reproductibles, lorsque le protocole de prétraitement et d'adsorption (température, pression ...) est rigoureusement respecté. De plus cette technique ne nécessite pas un appareillage complexe et onéreux. Cependant, il est recommandé, particulièrement lorsqu'on étudie un nouveau type de catalyseurs, de comparer les résultats obtenus avec ceux issus d'une technique physique.

La méthode chimique la plus adéquate pour mesurer l'accessibilité métallique est la chimisorption de l'hydrogène à température ambiante. Cependant, l'utilisation des supports acides (zéolithes, alumine, ...) [26] ou facilement réductibles (TiO₂, ZnO, ZrO₂, ...) [27, 28] permet une migration de l'hydrogène par phénomène de « Spillover », avec pour conséquence, une quantité d'hydrogène adsorbée excédentaire, ce qui peut limiter la validité des mesures. Dans ce cas, il est recommandé, pour les métaux nobles tel que le palladium, de confirmer cette mesure par titration de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O_T) [25, 29]. Sachant cependant, que pour les supports pouvant stocker de l'oxygène tels que CeO₂, la méthode de titrage par O₂ n'est pas valable [22].

Le principe de cette méthode consiste à réduire l'échantillon « in situ » dans un réacteur en forme de U. Après un temps de dégazage adéquat, la chimisorption

d'hydrogène (H_C) ainsi que les titrages par l'oxygène (O_T) et par l'hydrogène (H_T) sont effectués, selon le mode opératoire indiqué dans la partie expérimentale.

Nous rappelons les stoechiométries de chimisorption et de titrages adoptés :



Où : H_C représente la chimisorption de l'hydrogène, O_T le titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène, et H_T le titrage de l'oxygène par l'hydrogène.

III-2-1- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par chimisorption de l'hydrogène et titrages H_2-O_2 :

III-2-1-1- Pd/Al₂O₃ :

a- Effet de la teneur en métal noble (Pd) :

Afin d'étudier l'effet de la teneur en métal noble sur les quantités chimisorbées et sur la dispersion du métal, nous avons fait varier la teneur en poids en palladium (1%, 3%, 5% et 6%). Tous ces catalyseurs ont été réduits à 500°C.

La dispersion des catalyseurs PdA et 1PdNiA est définie comme étant le rapport du nombre d'atomes de palladium localisés à la surface des particules (Pd_s = palladium accessible) sur le nombre total d'atomes du métal. Celle-ci a été déduite des valeurs de chimisorption d'hydrogène (H_C).

Les quantités d'hydrogène et d'oxygène (μ mole d'atomes H ou O/ g de catalyseur) consommées lors des chimisorptions et titrages H_2-O_2 , la dispersion de la phase métallique, la taille moyenne des particules ainsi que l'aire métallique accessible sont regroupés dans le tableau III-1.

Catalyseurs	Q _{HC} μ mole/g cata	Q _{OT} μ mole/g cata	Q _{HT} μ mole/g cata	D _{HC} (%)	d (Å°)	A (m ² /g)
1PdA	58,2	65,4	118,1	61,9	15,1	276,0
3PdA	128,0	132,0	301,0	45,4	20,6	202,2
5PdA	155,4	168,5	383,4	33,1	28,2	147,4
6PdA	145,3	153,5	329,7	25,7	36,2	114,8

Tableau III-1: caractéristiques des catalyseurs PdA.

L'analyse des résultats obtenus montre que les quantités d'hydrogène et d'oxygène consommées par les catalyseurs augmentent lorsque la teneur en métal augmente jusqu'à 5% en poids en Palladium, au delà, ces quantités diminuent. Apparemment, les particules métalliques formées à partir des teneurs supérieures à 5% en poids sont tellement grosses que le nombre de sites métalliques accessibles diminue, et par conséquent les quantités d'hydrogène et d'oxygène adsorbées diminuent.

Par ailleurs, la dispersion du palladium calculée à partir de H_C est inversement proportionnelle à la teneur en métal (Figure III-9), de même, pour l'aire de la surface métallique qui en déduit, tandis que la taille moyenne des particules augmente. Ces résultats sont en accord avec la littérature [30].

Ces résultats sont confirmés par le calcul des tailles des particules par Microscopie Electronique à Balayage dont les résultats seront présentés sur le tableau III-9.

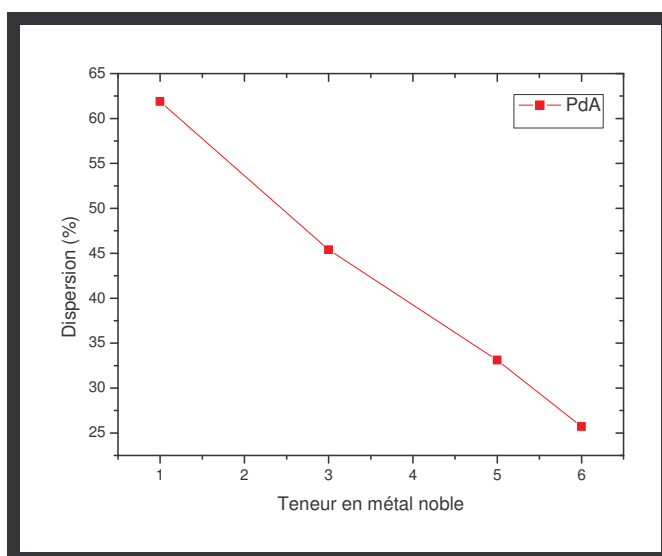


Figure III-9 : Variation de la dispersion en fonction de la teneur en Palladium

b- Effet de la température de réduction :

Afin d'étudier l'effet de la température de réduction sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs Pd/Al₂O₃ à 1% et 6% en poids, nous avons réduit ces catalyseurs à différentes températures ($T_R = 350, 500, 650$ et 800°C).

Nous reportons dans le tableau III-2 les quantités d'hydrogène et d'oxygène prises par les catalyseurs, la dispersion ainsi que la taille moyenne des particules.

Catalyseurs	T_R ($^\circ\text{C}$)	Q_{HC}	Q_{OT}	Q_{HT}	% D_{HC}	d (A°)
1PdA	350	82,3	92,7	149,0	87,6	10,6
	500	58,2	65,5	118,1	61,9	15,1
	650	37,1	54,9	76,5	39,6	23,7
	800	11,6	9,4	46,2	12,3	75,7
6PdA	350	177,1	173,2	344,0	31,4	29,8
	500	145,3	153,5	329,7	25,8	36,2
	650	134,3	117,3	257,1	23,8	39,2
	800	107,6	43,5	113,7	19,1	49,0

Tableau III-2: Caractéristiques des catalyseurs 1PdA et 6PdA réduits à différentes températures.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les quantités d'hydrogène et d'oxygène prises par les catalyseurs lors des chimisorptions et titrages H₂-O₂ diminuent lorsque la température de réduction augmente quelque soit la teneur en métal noble utilisée. Cependant on observe une augmentation de la taille des particules métalliques avec l'augmentation de la température de réduction.

Ce phénomène est attribué au frittage qui est très favorisé à haute température de réduction. Ce qui explique l'augmentation de la taille des particules avec la température.

L'effet de frittage est plus marqué sur les catalyseurs 1PdA, puisqu'il est constitué principalement de particules de petites tailles qui peuvent s'agglomérer au profit des grosses particules. Ces résultats confirment ceux déjà trouvés par de nombreux auteurs [31]. L'interaction forte métal-support (SMSI) est probable aussi, néanmoins elle est très limitée sur l'alumine. Le phénomène SMSI est plutôt favorisé sur les supports facilement réductibles tels que TiO₂, CeO₂, ... [32].

La figure III-10 montre que la dispersion est meilleure lorsque le catalyseur est réduit à basse température notamment pour le 1PdA alors qu'elle varie très peu pour le 6PdA.

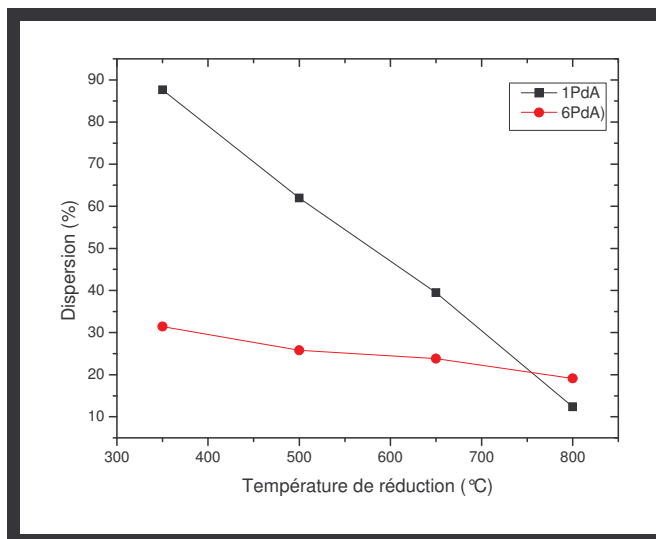


Figure III-10 : Variation de la dispersion en fonction de la température de réduction.

c- Effet de la température de calcination :

Nous avons étudié l'effet de la température de calcination sur les propriétés de chimisorption des catalyseurs 1PdA et 6PdA. Pour cela nous avons calciné ces échantillons à différentes températures ($T_c = 350, 450, 600$ et 800°C).

Les résultats de la chimisorption H_C et des titrages O_T , H_T de ces catalyseurs sont donnés dans le tableau III-3. L'aire métallique accessible et la taille moyenne des particules calculée à partir de la dispersion sont également présentées.

Catalyseurs	Tc (°C)	Q _{HC}	Q _{OT}	Q _{HT}	% D _{HC}	d (Å°)	A(m ² /g)
1PdA	350	82,2	78,8	159,8	87,5	10,7	390,0
	450	58,2	65,5	118,1	61,9	15,1	276,0
	600	50,3	48,5	103,3	53,6	17,4	238,7
	800	39,1	33,9	77,1	41,5	22,5	185,0
6PdA	350	202,0	214,6	456,3	35,8	26,1	159,6
	450	145,4	153,5	329,7	25,7	36,2	114,8
	600	125,2	92,9	206,6	22,1	42,3	98,4
	800	94,2	76,9	185,5	16,7	55,9	74,4

Tableau III-3 : Caractéristiques des catalyseurs 1PdA et 6 PdA calcinés à différentes températures.

Ces résultats nous permettent de constater une diminution des quantités d'hydrogène et d'oxygène prises lors des chimisorptions et titrages H₂-O₂ lorsque la température de calcination augmente quelque soit le catalyseur utilisé. En conséquence, Il est induit une diminution de la dispersion (figure III-11) et une augmentation de la taille des particules.

Ces résultats peuvent s'interpréter de deux manières :

- ✚ Soit par la formation d'un oxyde stable après calcination à haute température.
- ✚ Ou par un enfouissement de l'oxyde de palladium dans l'alumine en formant ainsi une phase diffuse stable non réductible à température modérée, ce qui fait diminuer le nombre de sites métalliques accessibles.

Notons que la deuxième interprétation est plus favorisée dans nos conditions [33].

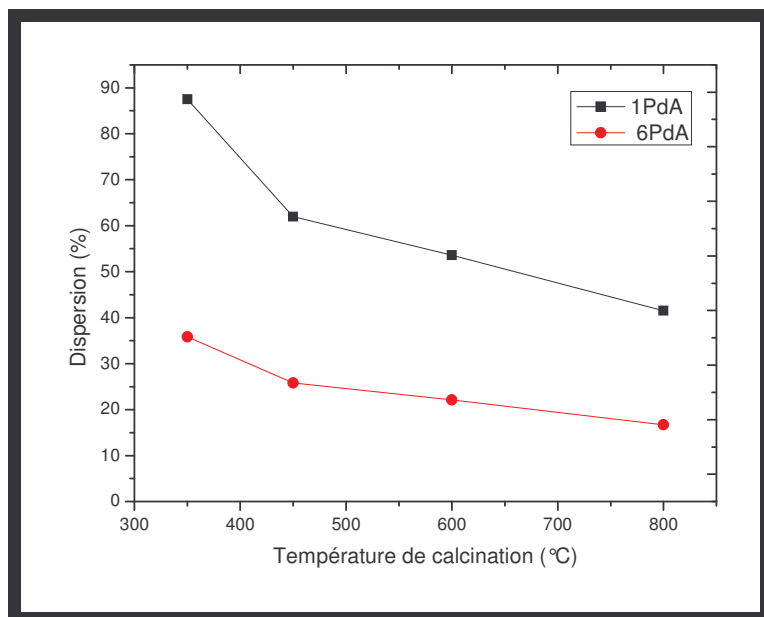


Figure III-11 : Variation de la dispersion en fonction de la température de calcination.

La figure III-11 montre que la dispersion diminue lorsque la température de calcination augmente quelque soit le catalyseur utilisé [33].

III-2-1-2- Pd/NiO-Al₂O₃ :

a- Effet de la teneur en nickel :

Afin de voir l'effet de l'ajout de nickel sur les quantités chimisorbées et sur la dispersion du métal dans les catalyseurs 1PdA réduits à 500°C, nous avons fait varier la teneur en nickel rajouté (5, 30, 36 et 40% en poids).

Les caractéristiques des catalyseurs : 1Pd5NiA, 1Pd30NiA, 1Pd36NiA et 1Pd40NiA sont données dans le tableau III-4.

Catalyseurs	Q _{HC}	Q _{OT}	Q _{HT}	%D _{HT}	d (A°)
1PdA	58,2	65,5	118,1	41,9	22,3
1Pd5NiA ₅₅₀	32,1	153,1	39,5	14,0	66,8
1Pd30NiA ₅₅₀	182,2	667,3	21,0	7,4	126,3
1Pd36NiA ₅₅₀	350,8	735,8	39,9	14,1	66,3
1Pd40NiA ₅₅₀	276,4	817,1	39,4	14,0	66,8

Tableau III-4 : Caractéristiques des catalyseurs PdNiA.

On remarque que les quantités d'hydrogène chimisorbées (H_C) augmentent lorsque la teneur en nickel augmente jusqu'à 36% en poids en nickel puis elle diminue au delà, en revanche, la quantité d'oxygène de titrage (O_T) augmente quand la teneur en nickel augmente, pendant que la quantité d'hydrogène de titrage (H_T), reste faible et constante, sachant que l'oxygène chimisorbé sur le nickel est stable et non titrable par l'hydrogène à température ambiante [16].

Donc, l'addition de Ni influe sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs au palladium (chimisorption, dispersion, taille des particules....).

Par ailleurs, la chute de Q_{HT} de 118 pour 1PdA à 39 (μ mole d'atomes H / g de catalyseur) en présence de nickel est dû soit à la diminution de la dispersion du palladium, soit à l'interaction PdO-NiO après le titrage O_T qui pourrait modifier les propriétés de titrage H_T pour le palladium. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par de nombreux auteurs [34, 35].

b- Effet de la température de réduction sur les catalyseurs 1Pd36NiA₈₀₀ :

Pour voir l'effet de la température de réduction sur les propriétés du catalyseur 1Pd36NiA₈₀₀, nous avons réduit le catalyseur à différentes températures (Tr = 350, 500, 650 et 800°C).

Le tableau III-5 donne les valeurs des quantités d'hydrogène chimisorbées (H_C) et d'oxygène et d'hydrogène de titrage (O_T et H_T) ainsi que la dispersion et la taille moyenne des particules métalliques.

T (°C)	Q_{HC}	Q_{OT}	Q_{HT}	Am	% D_{HT}	d (Å°)
350	51,7	148,2	23,5	14,1	8,3	37,4
500	71,1	288,3	15,6	9,4	5,5	56,2
650	207,9	561,2	7,2	4,3	2,5	122,0
800	326,0	607,1	7,4	4,4	2,6	119,4

Tableau III-5: Caractéristiques du catalyseur 1Pd36NiA réduit à différentes températures.

On constate que la quantité d'hydrogène chimisorbée et d'oxygène consommé lors du titrage O_T augmentent lorsque la température de réduction augmente. Ceci est dû à l'augmentation du taux de réduction du nickel avec la température de réduction. Nous remarquons également que la quantité d'hydrogène prise lors de titrage H_T est beaucoup plus faible par rapport à la quantité d'oxygène prise pendant le titrage O_T , quelque soit la température de réduction. L'explication la plus plausible est que l'oxygène est chimisorbé irréversiblement sur le nickel, le titrage par l'hydrogène (H_T) est impossible à température ambiante [16]. Ainsi, la quantité d'hydrogène Q_{HT} prise aurait servi uniquement au titrage de l'oxygène adsorbé sur le palladium. Cependant, Q_{HT} diminue avec la température de réduction entre 350 et 650°C puis elle se stabilise entre 650 et 800°C, ce qui est attribué vraisemblablement au frittage des particules de palladium.

c- Effet de la température de calcination du support modifié NiA sur les propriétés des catalyseurs 1Pd36NiA :

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur les propriétés des catalyseurs 1Pd36NiA, nous avons calciné à 550 et 800°C le support NiO-Al₂O₃.

Les résultats de caractérisation de ces catalyseurs par chimisorption et titrages de molécules sondes H₂-O₂ sont reportés dans le tableau III-6.

Catalyseurs	T _c (°C)	Q _{HC}	Q _{OT}	Q _{HT}	%D _{HT}	d(A°)
1Pd36NiA ₅₅₀	550	350,8	735,8	39,9	14,1	22,0
1Pd36NiA ₈₀₀	800	71,1	288,6	15,6	5,5	56,3

Tableau III-6 : Caractéristiques des catalyseurs 1Pd36NiA, NiA calciné à 550 et 800°C.

L'analyse des résultats obtenus montre que les quantités d'hydrogène et d'oxygène consommées ainsi que la dispersion diminuent dramatiquement lorsque la température de calcination du support 36NiA passe de 550 à 800°C. En conséquence, la taille des particules augmente. Ceci est dû fort probablement à la formation d'une phase oxyde de nickel (NiAl₂O₄) diffuse dans la masse du support et qui serait difficile à réduire à 500°C. Ce qui fait diminuer les quantités d'hydrogène et d'oxygène chimisorbées. D'autre part, l'interaction Pd- NiAl₂O₄ probable aurait modifié les propriétés de chimisorption et de titrage H_T du palladium. Pour cela, la dispersion du palladium aurait diminué. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par K. Sekizawa et al [36].

III-3- Thermodésorption en température programmée :

A la suite d'un titrage, le catalyseur est chauffé in situ sous argon jusqu'à 500°C à raison de 20°C.min⁻¹. On peut ainsi mettre en évidence plusieurs états d'adsorption de l'hydrogène caractérisés par leurs températures de désorption.

III-3-1- Caractérisation des catalyseurs Pd/Al₂O₃:

Les profils de désorption d'hydrogène à la surface des catalyseurs Pd/Al₂O₃ avec des teneurs en poids en palladium de 1, 3, 5 et 6% sont reportés dans la figure III-12.

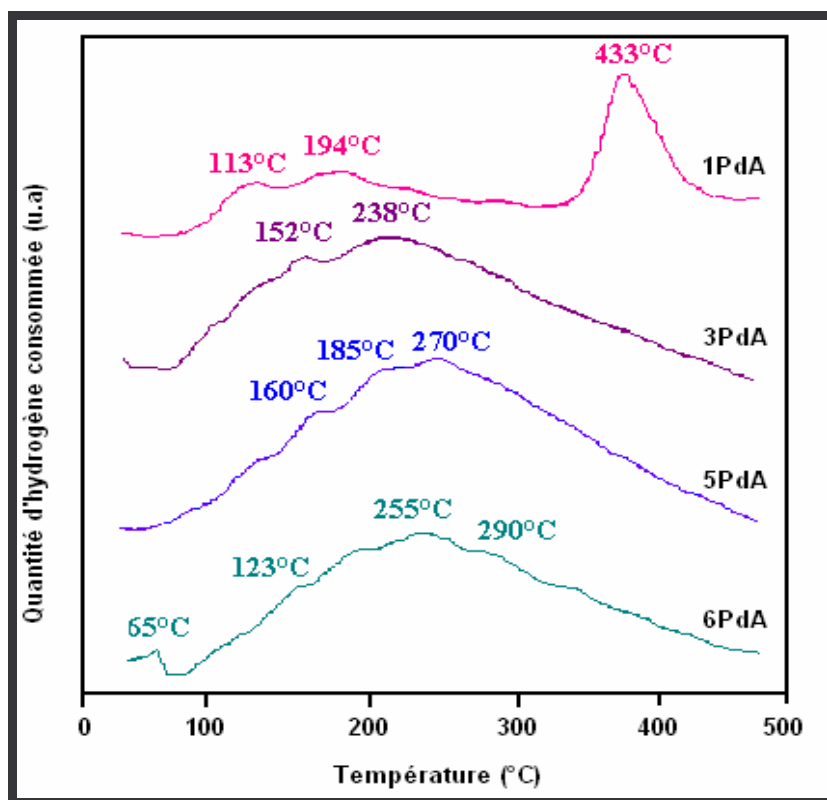


Figure III-12 : Spectres de thermodésorption des catalyseurs PdA.

Pour l'échantillon de référence 1PdA, on note la présence d'une bande de désorption d'hydrogène entre (95 et 350°C) représentant deux maximums d'adsorption vers 113 et 194°C. La surface de cette bande de désorption et la température du maximum augmentent en fonction de la teneur en métal noble jusqu'à 5% en poids (tableau III-6), au delà elles diminuent. En effet pour des teneurs en métal plus élevées les particules métalliques deviennent plus grosses (constituées de plusieurs couches de métal) ce qui fait diminuer le nombre de sites métalliques accessibles à l'hydrogène. Ainsi, nous avons attribué cette bande à l'hydrogène désorbé de la phase métallique (Pd).

En plus de cette bande de désorption, le catalyseur 1PdA présente un pic de désorption d'hydrogène à une température plus élevée, ($T_{\max} = 433^{\circ}\text{C}$). Ce pic est attribué à l'hydrogène adsorbé sur le support Al_2O_3 par Spillover [37]. Ce pic disparaît lorsque la teneur en métal augmente, apparemment, la forte teneur en métal aurait bloqué les sites accepteurs de l'hydrogène de Spillover situés sur le support.

Catalyseurs	T _{dés} (°C)	Q _{dés} (μ mole d'atm/g cata)
1PdA	194, 433	9,61
3PdA	238	20,74
5PdA	270	27,95
6PdA	255	21,65

Tableau III-6 : Température de maximum de désorption et quantités d'hydrogène désorbées.

▪ **Effet de la température de réduction :**

Afin de déterminer l'effet de la température de réduction sur les quantités d'hydrogène désorbées par les catalyseurs 1PdA et 6PdA, nous avons fait varier la température de réduction ($T_R = 350, 500, 650$ et 800°C). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Catalyseurs	T _R (°C)	Q _{dés} (μ mole d'atm/g cata)
1PdA	350	14,5
	500	9,6
	650	2,3
	800	négligeable
6PdA	350	25,7
	500	21,6
	650	17,5
	800	11,5

Tableau III-7 : Quantités d'hydrogène désorbées à différentes températures de réduction.

Les résultats montrent que les quantités d'hydrogène désorbées diminuent lorsque la température de réduction augmente. Ceci est attribué au frittage des particules métalliques. Cependant, l'effet de la température de réduction est plus marqué sur le catalyseur 1PdA. L'explication la plus plausible est que le frittage des particules

métalliques est plus accentué sur 1PdA, étant donné que la taille moyenne des particules métalliques est plus faible par rapport à celle du 6PdA.

III-3-2- Caractérisation des catalyseurs Pd/NiO-Al₂O₃ :

Nous avons étudié l'ajout de nickel sur les quantités d'hydrogène désorbées par les catalyseurs 1PdNiA avec les teneurs 5, 30, 36 et 40% en poids en nickel.

Les spectres obtenus sont regroupés sur la figure III-13.

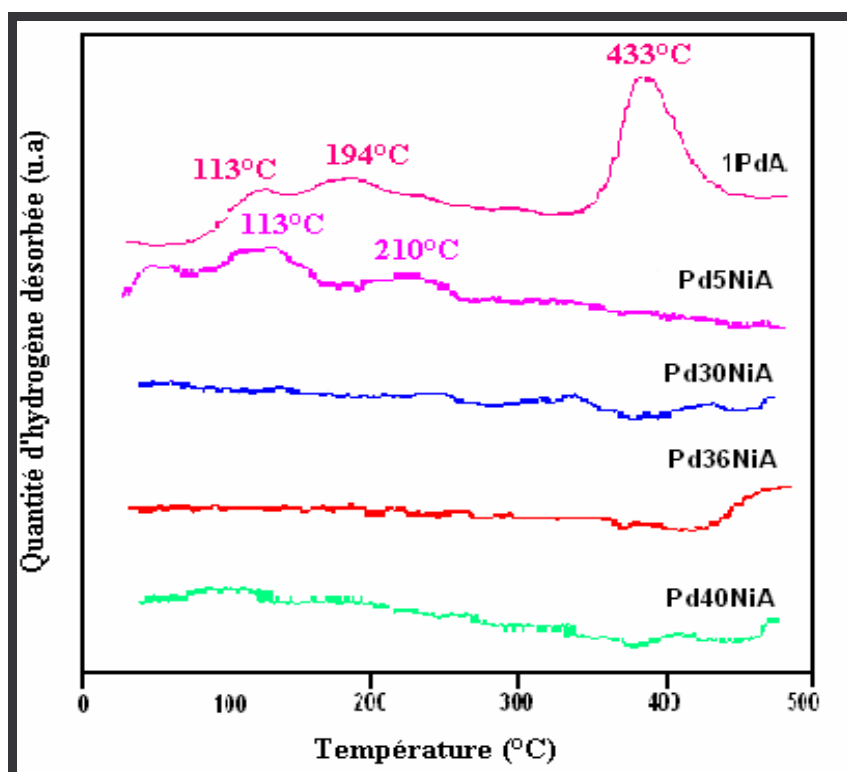


Figure III- 13: Spectres de thermodésorption des catalyseurs 1PdNiA.

On remarque que la bande de désorption de l'hydrogène attribuée au palladium disparaît lorsque la teneur en nickel est supérieure à 5% en poids. Il est clair que l'interaction Palladium-Nickel a fortement altéré les propriétés adsorption/désorption du palladium. Par ailleurs, le pic attribué à l'hydrogène de Spillover disparaît même dans le cas du catalyseur 1Pd5NiA. Ceci est dû soit au blocage des sites accepteurs de Spillover par le nickel, soit à une modification des propriétés physico-chimiques de ces sites.

III-4- Chimisorption d'oxygène à 500°C (O_{c500}) :

Les résultats de la caractérisation des différents catalyseurs Pd/Al₂O₃ par chimisorption d'oxygène à 500°C (O_{c500}) ainsi que le taux de réduction du palladium calculé à partir de O_{c500} sont reportés dans le tableau III-8.

Echantillons	O _{c500} (μ mole d'atm/g cata)	R (%)
1PdA	120,4	128
3PdA	294,8	104
5PdA	545,4	116
6PdA	677,7	120

Tableau III-8 : Caractéristiques des catalyseurs PdA.

En général, les résultats de chimisorption d'oxygène à 500°C sur les catalyseurs neufs correspondent approximativement aux teneurs effectives en métal des catalyseurs. L'oxydation du palladium est quasi totale à cette température [38]. Cette méthode peut donc donner de précieux renseignements sur les teneurs en palladium. Donc le nombre d'atomes d'oxygène chimisorbés à 500°C est directement lié au nombre d'atomes de palladium oxydables.



Les résultats trouvés montrent que le taux de réduction du métal dépasse toujours 100%, ce qui est attribué à l'oxydation des acétates résiduels à la surface du catalyseur, provenant du sel précurseur utilisé lors de la préparation de nos catalyseurs.

III-5- Analyse par Microscopie Electronique à Balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB) a le gros avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface de nos catalyseurs. L'étude d'un cliché permet de visualiser la forme et les dimensions des particules et de donner une description morphologique et structurale de nos solides.

Afin de mettre en évidence les changements morphologiques qui se sont manifestés sur nos solides, nous avons caractérisé nos échantillons par Microscopie Electronique à Balayage.

Les figures III-14 et III-15 représentent les clichés et les spectres des catalyseurs 1PdA et 6PdA respectivement.

L'analyse du spectre donné par le MEB concernant le catalyseur 1PdA, confirme la présence de ses constituants qui sont : Pd, Al et O. avec une intensité relativement plus importante pour l'aluminium. Les mêmes observations sont remarquées sur le spectre du catalyseur 6PdA.

Les tableaux III-1 et III-2 représentent les pourcentages massiques des catalyseurs 1PdA et 6PdA. Nous remarquons que le pourcentage en poids en palladium est de 1.6% pour le 1PdA et de 5,43% pour le 6PdA. Ces valeurs sont très proches de celles utilisées lors de la préparation de nos catalyseurs qui sont 1 et 6% en poids en palladium respectivement.

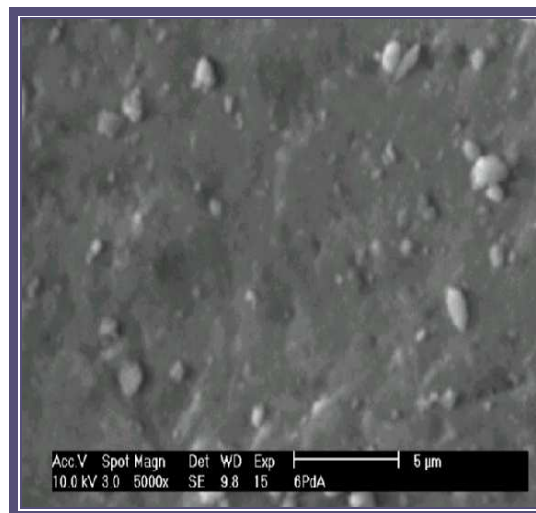
Les micrographies relatives au catalyseur 1PdA réduit à 500°C (figures III-14 (a, b, c)) révèlent la présence de particules de tailles variables, cependant celles du catalyseur 6PdA présente de nombreux entassements qui sont de plus en plus importants lorsque la teneur en métal augmente. Ce résultat est en accord avec la diminution de la dispersion à forte teneur en métal. On observe aussi des grains plus clairs correspondant au métal palladium qui est déposé sur l'alumine qui est elle d'une couleur plus sombre.



(a)



(b)



(c)

Figure III-14 (a, b, c) : Micrographies de l'échantillon 1PdA.

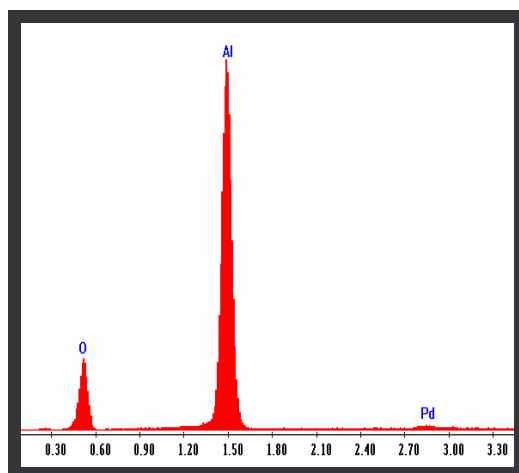


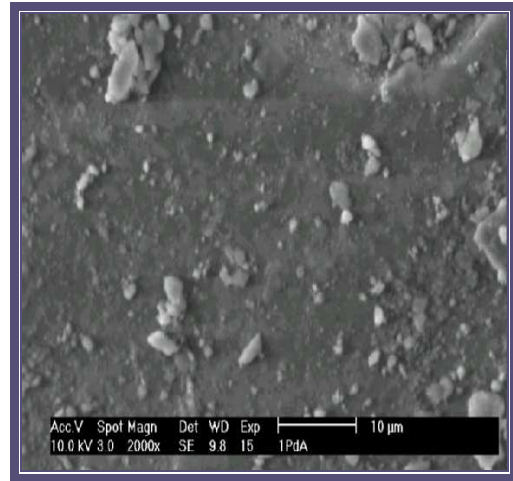
Figure III-14-d : Analyse élémentaire du catalyseur 1PdA.

Eléments	Wt%
O	45.60
Al	52.80
Pd	1.60

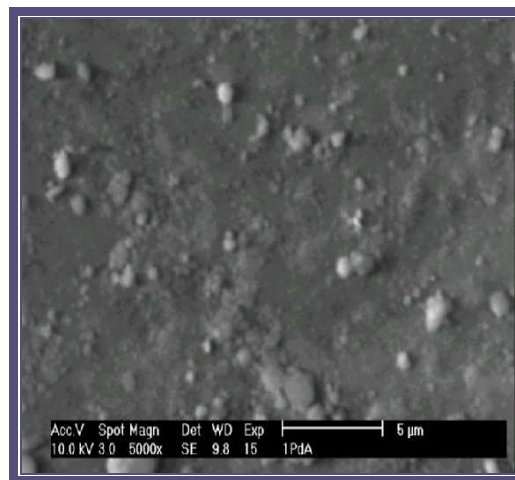
Tableau III-1 : Analyse du catalyseur 1PdA.



(a)



(b)



(c)

Figure III-15 (a, b, c) : Micrographies de l'échantillon 6PdA.

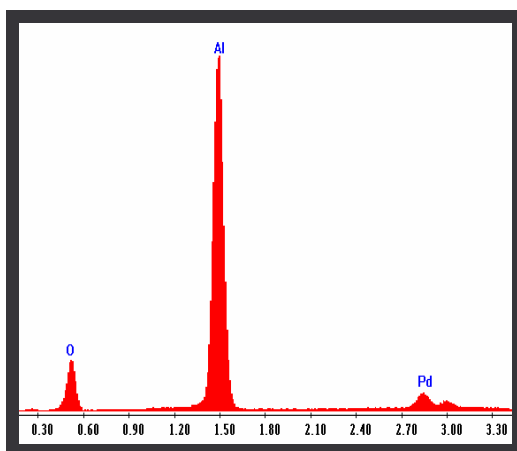


Figure III-15-d : Analyse élémentaire du catalyseur 6PdA.

Eléments	Wt%
O	39.26
Al	52.52
Pd	5.43

Tableau III-2 : Analyse du catalyseur 6PdA.

Les figures III-16, III-17 et III-18 regroupent les micrographies et les résultats de l'analyse élémentaire des catalyseurs 1Pd36NiA calcinés et réduits à différentes températures.

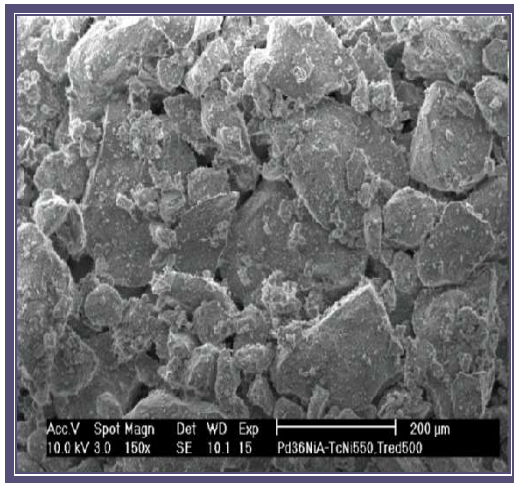
Sur les spectres des ces catalyseurs, on observe la présence des éléments palladium, aluminium, oxygène et le nickel.

Les micrographies relatives à tous les catalyseurs 1Pd36NiA révèlent la présence de grains sous forme d'agrégats.

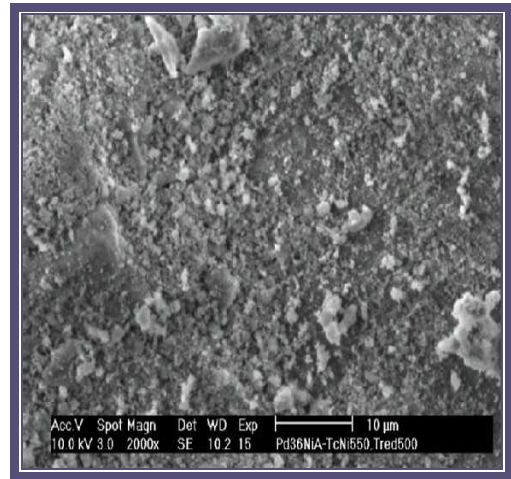
L'analyse élémentaire des catalyseurs 1Pd36NiA réduits et calcinés à différentes températures, montre que le pourcentage en poids en palladium est proche de 1, et que le pourcentage en poids en nickel est proche de 36%. Ces valeurs sont proches de celles utilisées lors de la préparation.

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par J. Zhang [39].

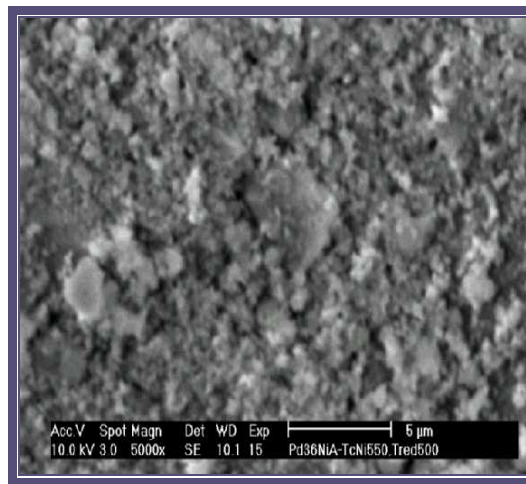
Les figures suivantes regroupent les micrographies et les résultats de l'analyse élémentaire des catalyseurs 1Pd36NiA calcinés et réduits à différentes températures :



(a)



(b)



(c)

Figure III-16 (a, b, c) : Micrographies de l'échantillon 1Pd36NiA₅₅₀.

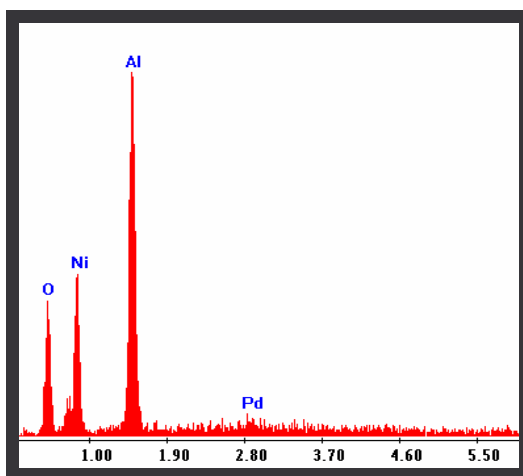
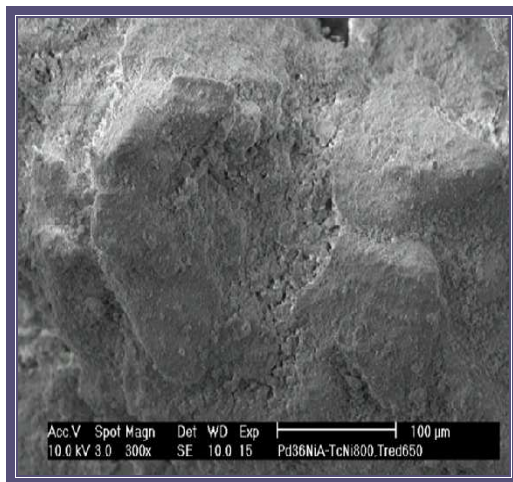


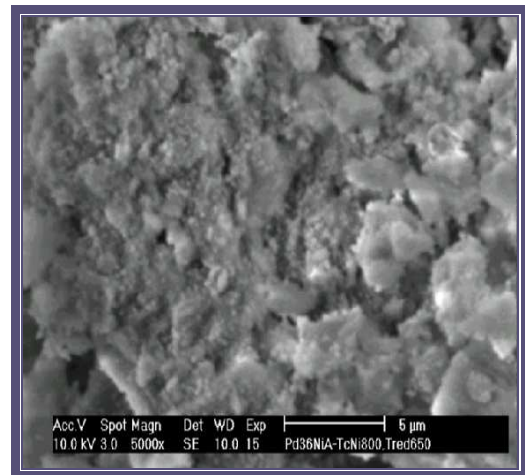
Figure III-16-d : Analyse élémentaire du catalyseur 1Pd36NiA₅₅₀.

Eléments	Wt%
O	29.40
Al	23.86
Pd	1.23
Ni	35.49

Tableau III-3 : Analyse du catalyseur 1Pd36NiA₅₅₀.



(a)



(b)

Figure III-16 (a, b) : Micrographies de l'échantillon 1Pd36NiA₈₀₀ réduit à 500°C.

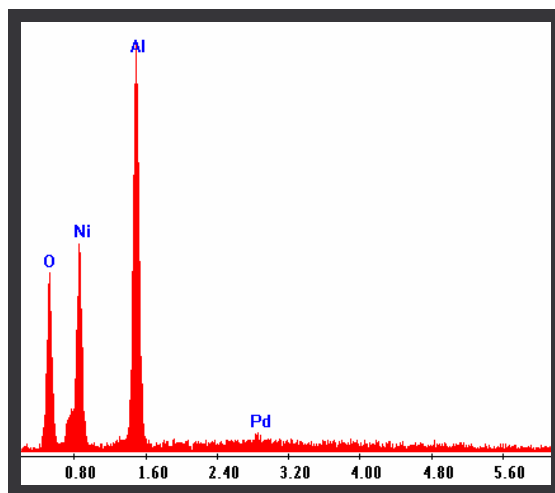
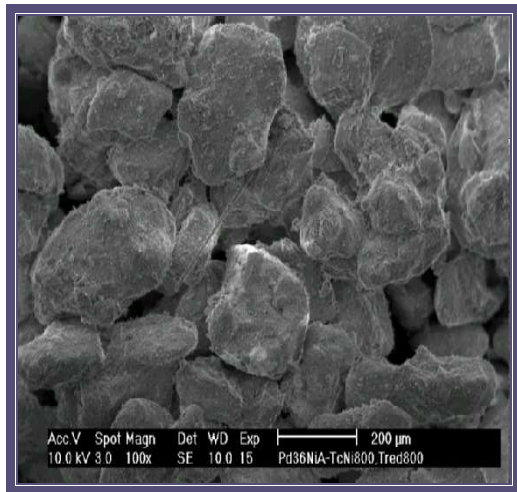


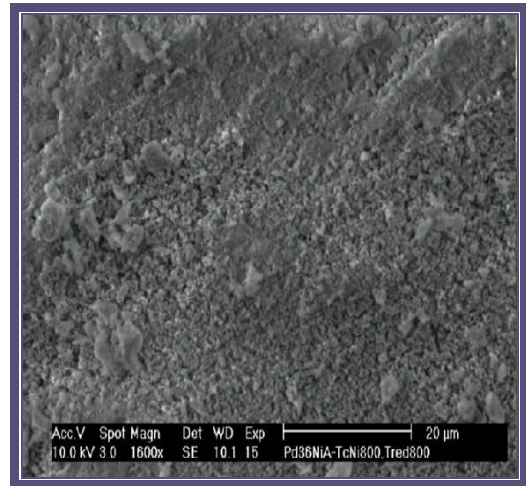
Figure III-16-d : Analyse élémentaire du catalyseur
1PdA36NiA₈₀₀

Eléments	Wt%
O	16,26
Al	18,17
Pd	0,96
Ni	35,98

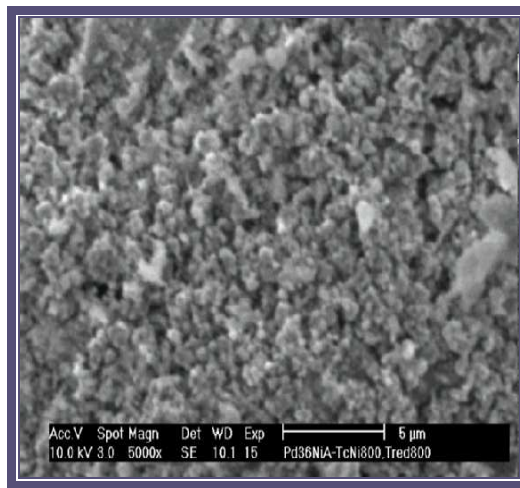
Tableau III-4 : Analyse du catalyseur
1PdA36NiA₈₀₀



(a)



(b)



(c)

Figure III-17 (a, b, c) : Micrographies de l'échantillon 1Pd36NiA₈₀₀ réduit à 800°C.

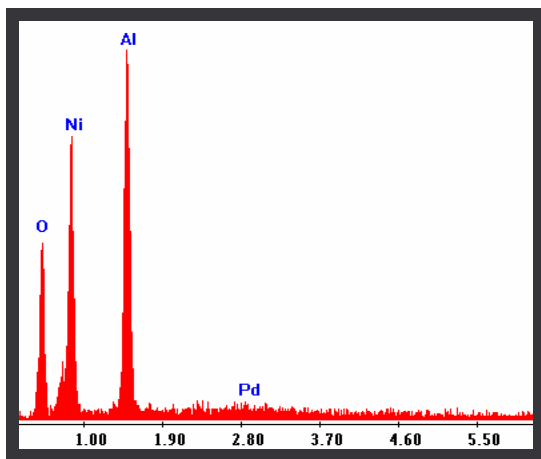


Figure III-17-d : Analyse élémentaire du catalyseur 1PdA36NiA₈₀₀

Eléments	Wt%
O	19,62
Al	19,97
Pd	1,02
Ni	36,54

Tableau III-5 : Analyse du catalyseur 1PdA36NiA₈₀₀

● Calcul des tailles des particules par Microscopie Electronique à

Balayage :

Nous avons utilisé la technique de caractérisation par microscopie électronique à balayage pour le calcul des tailles moyennes des particules des catalyseurs 1PdA et 6PdA réduits à 500°C. Nous avons comparé ces résultats à ceux trouvés par chimisorption d'hydrogène. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-9.

Catalyseurs	Taille des particules d_{HC} (Å°)	Taille des particules d_{MEB} (Å°)
1PdA	15,1	16,8
6PdA	36,2	37,4

Tableau III-9 : Comparaison des tailles des particules.

Nous remarquons que les tailles des particules calculées par microscopie à balayage et par chimisorption d'hydrogène sont très proches. Donc il y a une très bonne corrélation entre les deux méthodes.

Sous une forme agrégat, les diamètres des grains des catalyseurs 1Pd36NiA n'ont pas pu être déterminés.

III-6- Etude structurale des catalyseurs par diffraction des Rayons X :

La diffraction des Rayons X réalisée sur poudres permet de mettre en évidence la nature des phases cristallisées au sein d'un échantillon ainsi que la taille de ses cristallites.

Pour voir l'effet de la température de réduction sur les propriétés physico-chimiques de nos solides, nous avons réduits les catalyseurs 1PdA et 6PdA à différentes températures (500, 800°C). Les échantillons sont ensuite caractérisés par DRX.

L'analyse de l'échantillon préréduit 1PdA n'a pu détecter que le support (γ -Al₂O₃). Ce qui est probablement dû à un manque de contraste pouvant provenir de la faible concentration en métal (1% en poids), ou de la taille trop réduite des particules.

Les diffractogrammes des catalyseurs 6PdA sont présentés dans les figures suivantes :

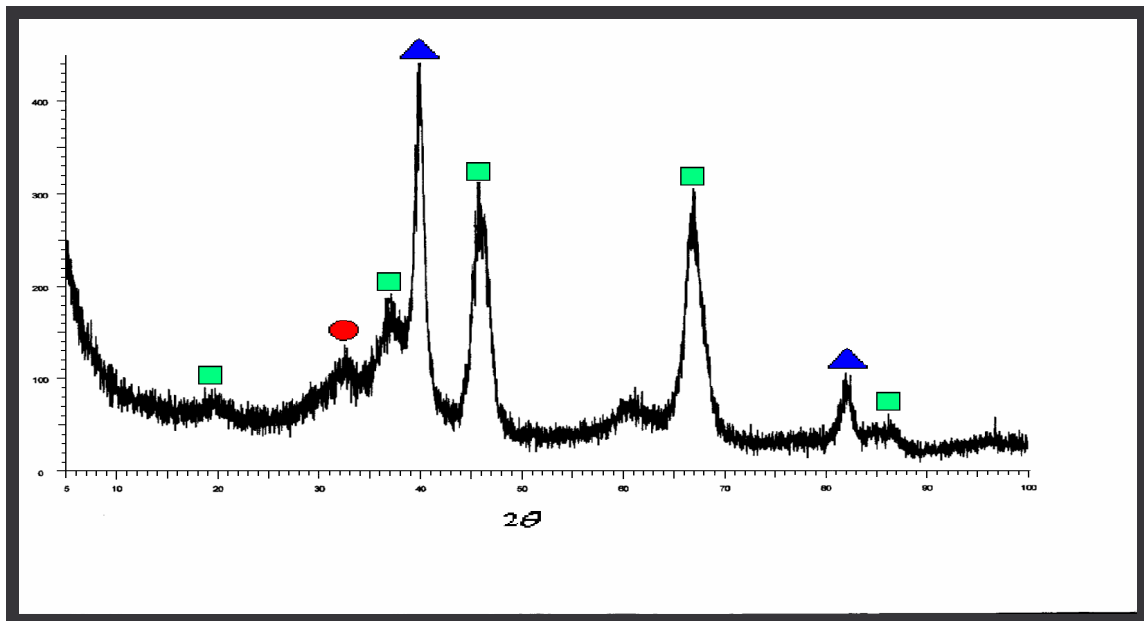


Figure III-18 : Spectre DRX du catalyseur 6PdA réduit à 500°C.

■ : Al₂O₃ ● : PdO ▲ : Pd

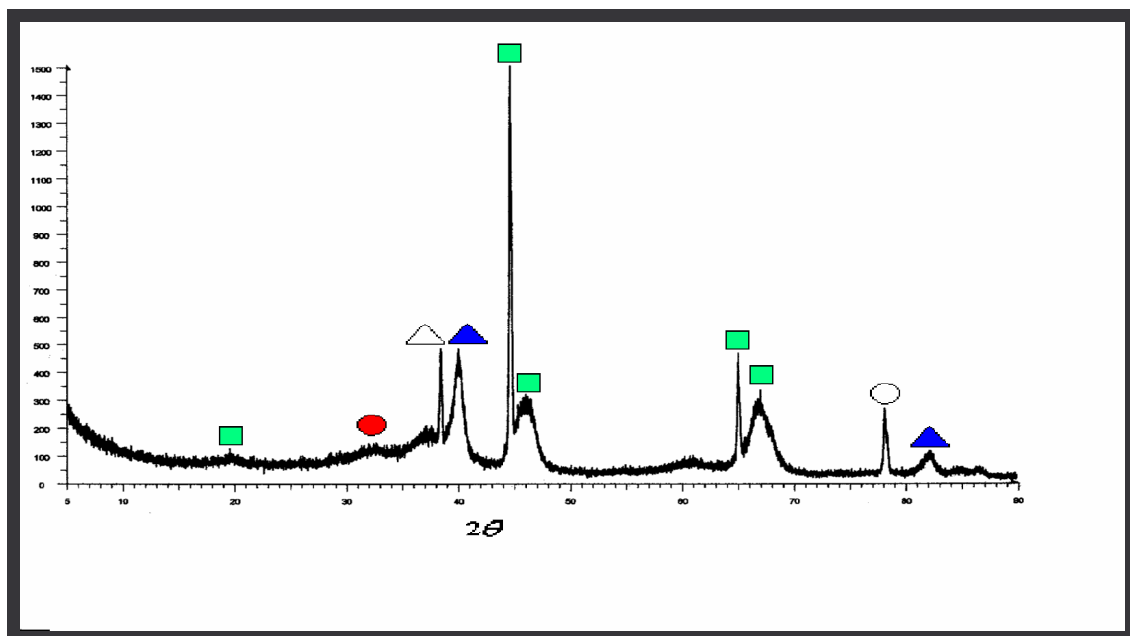


Figure III-19 : Spectre DRX du catalyseur 6PdA réduit à 800°C.

■ : Al₂O₃ ● : PdO ▲ : Pd △ : Al₆Pd ○ : Al₃Pd₂

Pour les catalyseurs 6PdA réduits à 500°C, nous constatons la présence de raies attribuées au support alumine, au palladium métallique et à la phase PdO. Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par T. Maillet et par K. Persson et al. [38, 40].

Pour l'échantillon réduit à 800°C, les réflexions dues au support alumine et aux phases Pd, PdO sont détectées. De plus, l'alumine interagit avec le palladium pour former les phases Al_6Pd et Al_3Pd_2 .

Le spectre DRX du catalyseur 1Pd36NiA₅₅₀ est présenté par la figure III-20 :

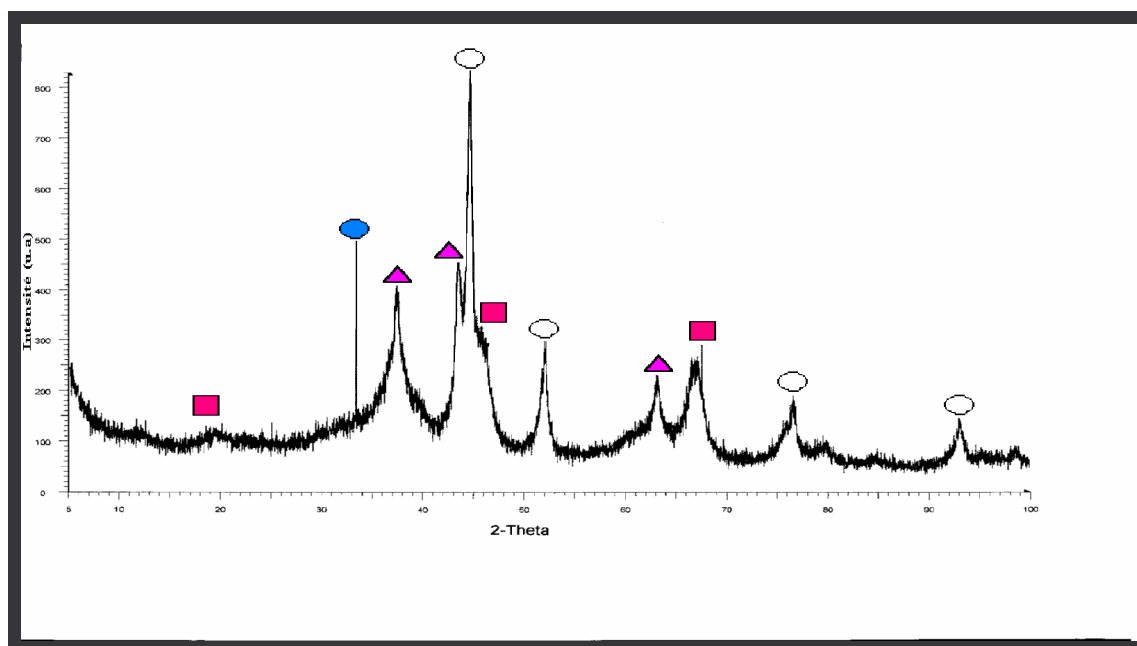


Figure III-20 : Spectre DRX du catalyseur 1Pd36NiA₅₅₀.

■ : Al_2O_3 ▲ : NiO ● : PdO ○ : Ni

Nous constatons la présence des raies attribuées au support alumine et à l'oxyde de palladium. De plus des réflexions dues au nickel et à l'oxyde de nickel sont détectées.

Conclusion:

L'étude des catalyseurs Pd/Al₂O₃ par réduction en température programmée (TPR) montre la présence d'un pic principal de réduction situé entre 74-161°C attribué à la réduction de l'oxyde de palladium. Une légère consommation d'hydrogène à des températures plus élevées (357-400°C) a été également observée, celle-ci est attribuée à la réduction du palladium restant lié au support sous forme d'acétates.

En présence de nickel, on constate la présence d'un pic mince situé à 86°C attribué à la réduction de la phase PdO et d'une bande large située entre 300 et 800°C attribuée à la réduction de NiO et à la réduction de PdO en interaction avec la phase NiO.

De plus, on remarque l'apparition d'un autre pic quand on calcine le support NiO-Al₂O₃ à 800°C attribué à la réduction de la phase (NiAl₂O₄) diffusée dans ce support.

L'étude de l'effet de la teneur en métal noble par chimisorption et titrages O_T - H_T a montré que les quantités d'hydrogène et d'oxygène chimisorbées par les catalyseurs, ainsi que la taille des particules augmentent lorsque la teneur en métal augmente. En revanche, on note une diminution de la dispersion de la phase métallique, ce qui est probablement dû à la formation de grosses particules.

L'augmentation de la température de réduction diminue l'aptitude des catalyseurs à chimisorber l'hydrogène. Cette diminution est probablement liée à un effet de frittage.

Une diminution des quantités chimisorbées et de la dispersion est observée également lorsque la température de calcination augmente quelque soit le catalyseur utilisé. Ceci est dû à un enfouissement de la phase PdO dans l'alumine.

L'addition du nickel au support alumine influe sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs au palladium où on constate une augmentation des quantités d'hydrogène chimisorbées (H_C) et des quantités d'oxygène de titrage (O_T) lorsque la teneur en nickel augmente. Par ailleurs, une chute de la quantité d'hydrogène de titrage (H_T) de 118 pour 1PdA à 39 (μ mole d'atomes H / g de catalyseur) en présence de nickel est observée, ce qui est dû soit à la diminution de la dispersion du palladium, soit à l'interaction PdO-NiO.

L'étude de l'effet de la température de calcination montre que les quantités d'hydrogène et d'oxygène chimisorbées ainsi que la dispersion diminuent lorsque la température de calcination du support 36NiA augmente. Ceci est dû fort probablement à la formation de la phase oxyde NiAl_2O_4 .

La caractérisation par thermodésorption d'hydrogène (TPD) des catalyseurs PdA montre la présence d'une seule bande de désorption attribuée à l'hydrogène désorbé de la phase métallique (Pd). Sauf pour le catalyseur 1PdA où on constate l'apparition d'un deuxième pic attribué à l'hydrogène adsorbé sur le support par spillover.

Sur les catalyseurs 1PdNiA la bande de désorption d'hydrogène disparaît lorsque la teneur en nickel est supérieure à 5% en poids à cause de la forte interaction Palladium-Nickel.

La quantité d'hydrogène désorbée par les catalyseurs monométalliques augmente lorsque la teneur en métal augmente. Mais elle diminue après réduction à haute température.

L'analyse par chimisorption d'oxygène à 500°C montre que le taux de réduction du métal dépasse toujours 100%, ce qui est attribué à l'oxydation des acétates résiduels à la surface des catalyseurs.

L'analyse par diffraction aux Rayons X montre la présence de raies intenses attribuées au support alumine et aux phases PdO et Pd sur les catalyseurs 6PdA réduits à 500°C. De plus, sur l'échantillon réduit à 800°C le palladium interagit avec le support pour former les phases Al_6Pd et Al_3Pd_2 .

Pour les catalyseurs 1Pd36NiA réduit à 500°C et calciné à 550°C, les réflexions dues à l'alumine et à la phase PdO sont détectées. Les raies caractéristiques de Ni et NiO sont également détectées.

Bibliographie :

- [1] N. Wwogstof et R. Prins, *J. Catal.* 59 (1979) 465.
- [2] P. Marécot, L. Pirault, G. Mobilon, M. Prigent, j. Barbier. *Appl. Catal. B : Environmentals.*, 5 (1994) 57.
- [3] P. Marécot, A. Fakche, L. Pirault, C. Geron, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier *Appl. Catal. B : Environementals.*, 5 (1994) 43.
- [4] R. W. Ms. Cabe, R. K. Usmen, K. Ober, H. S. Ganadhi, *J. Catal.* 151 (1995) 385.
- [5] J. Lemaitre, M. Houalla, *C. R. Acad. Sci.*, 291C (1980) 17.
- [6] A. Lycourghiotis, C. Defosse, F. Delanny, J. lemaitre, B. Delmon., *J. Chem. Soc. Farad. I*, 76, 1677.
- [7] A. Munoz-Paez, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4133.
- [8] J. R. Regalbuto, J. W. Ha., *Catal. Letters.* 29 (1994) 189.
- [9] C. L. Pieck, C. R. Vera, E. M. Peirotti, J. C. Yori., *Appl Catal, A: General.* 266 (2002) 281.
- [10] F. B. Noronha, D. A. G. Aranda, A. P. Ordine, M. Schmal., *Catal. Today.* 57 (2000) 169.
- [11] F. B. Noronha, M. C. Durão, M. S. Batista, L. G., *Appl, catal Today*, 85 (2003) 13.
- [12] E. Diaz, S. Ordoñez, A. Vega, *J. Coca., Microporous and Mesoporous Materials* 70 (2004) 109.
- [13] C-B. Wang, C-. Ho, H-K. Lin, H-C. Chin, *Fuel*, 81 (2002) 1883.
- [14] Suppo-Essayem N. Thèse de doctorat, Université de poitiers (1988).
- [15] Charcosset. H, *Revue de l'institut du pétrole* (1979).
- [16] D. Duprez, *J. Chim. Phys*, n°6, 80 (1983) 487.
- [17] B. Scheffer, P. Molhoek, J. A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 1.
- [18] O. S. Joo, K. D. Jung, *Bull. Kor, Chem. Soc*, 32 (8) (2002) 1149.
- [19] J. Zielensky, *J. Catal .* 76 (1982) 157.
- [20] P. K. de Brox, W. B. A. Wassenberg, J. W. Geus, *J. Catal*, 104 (1987) 86.
- [21] G. Maratra, S. Coluccia, O. Monticelli, G. Vitulli, *Catal. Lett.*, 29 (1994) 105.
- [22] E. Rogemond, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon (1996).
- [23] T. F. Garetto, C. R. Apesteguia, *Appl. Catal.*, 20 (1986) 133.
- [24] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell., *J. Catal.*, 65 (1980) 390.
- [25] G. Prelazzi, M. Cerboni, G. Leofanti, *J. Catal.*, 181 (1999) 73.

- [26] F. S. Modica, J. T. Miller, B. L. Meyers, D. C. Koningsberger., Catal. Today, 21 (1994) 37.
- [27] U. Roland, R. Salzer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (7) (1995) 1091.
- [28] D. L. Hoang, H. Bernt, H. Lieske., Catal. Letters., 31 (1995) 165.
- [29] T. N. Bakuleva, D. Lomot, Z. Karpinski., Polish J. Chem., 69 (1995) 154.
- [30] C-B. Wang, C-T. Yeh, Appl Catal A : General, 209 (2001) 1.
- [31] M. Aoun, Thèse de magister U. S. T. H. B (2005).
- [32] F. Sadi, Thèse de magister U. S. T. H. B (1989).
- [33] M. Ojeda, S. Rojas, F. J. Garcia-Garcia, M. Lopez Granados, P. Terreros, J. L. G. Fierro. Catal. Communications 5 (2004) 703.
- [34] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today, 35 (1997) 197.
- [35] K. Eguchi, H. Arai, A : General, 222 (2001) 359.
- [36] K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Widjadja, M. Machida, H. Arai, Catal. Today, 28 (1996) 245.
- [37] G. Blanchard, H. Charcosset, J. Chem. Phys. 2 (1982) 79.
- [38] T. Maillet, Thèse de doctorat, université de Poitiers (1998).
- [39] J. Zhang, Y. Wang, R. Ma, D. Wu, Appl Catal, A: general, 243 (2003) 251.
- [40] K. Persson, A. Ersson, S. Colussi, A. Trovarelli, S. G. Jaras, Appl. Catal. B : Environmental, 66 (2006) 175.

Chapitre IV

OXYDATION DU METHANE

IV- OXYDATION DU METHANE :

Après avoir caractérisé nos solides catalytiques par les méthodes physico-chimiques décrites précédemment, nous les avons testés en réaction d'oxydation du méthane, les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont :

- L'évolution de la conversion du méthane en fonction du temps de réaction sur les supports et les catalyseurs PdA et 1PdNiA.
- L'évolution de l'activité catalytique en fonction du temps de réaction des catalyseurs PdA et 1PdNiA.
- L'évolution de la conversion du méthane en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs 1PdA et 1Pd36NiA.
- L'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction des catalyseurs 1PdA et 1Pd36NiA.

IV-1- Test catalytique :

IV-1-1- Conditions opératoires :

La réaction d'oxydation du méthane est réalisée sous pression atmosphérique dans les conditions opératoires suivantes :

a- Conditions d'analyse :

- ✚ Température d'analyse: 30°C.
- ✚ Température de l'injecteur : 50°C.
- ✚ Température du détecteur : 50°C.
- ✚ Le débit du gaz vecteur dans la colonne: 1 l/h.

b- Conditions de réaction :

- ✚ La quantité de catalyseur : 100 mg.
- ✚ Le débit du mélange réactionnel : 6 l/h.
- ✚ Température de réaction : 500°C.
- ✚ La composition du mélange réactionnel : 0.8% CH₄, 0.8% O₂, 98,4% N₂.

Avant réaction, le catalyseur est préalablement réduit in situ sous hydrogène à 300°C pendant 1 heure.

Ces conditions ont été choisies pour nous rapprocher au maximum des conditions opératoires habituelles rencontrées dans les convertisseurs.

IV-2- Oxydation du méthane sur les supports seuls :

IV-2-1- Evolution de la conversion totale du méthane en fonction du temps de travail des deux supports :

La réaction d'oxydation du méthane est réalisée sur chacun des deux supports dans les conditions opératoires décrites dans le paragraphe IV-1. Les résultats obtenus sont présentés par la figure IV-1.

La modification du support alumine par le nickel donne une bonne activité. En effet, la conversion du méthane en fonction du temps sur le support alumine est de 0%, alors que celle du support modifié par le nickel (36NiO-Al₂O₃) est stabilisée à 30% après 20 minutes de réaction. Donc l'ajout de nickel au support alumine entraîne une oxydation partielle du méthane.

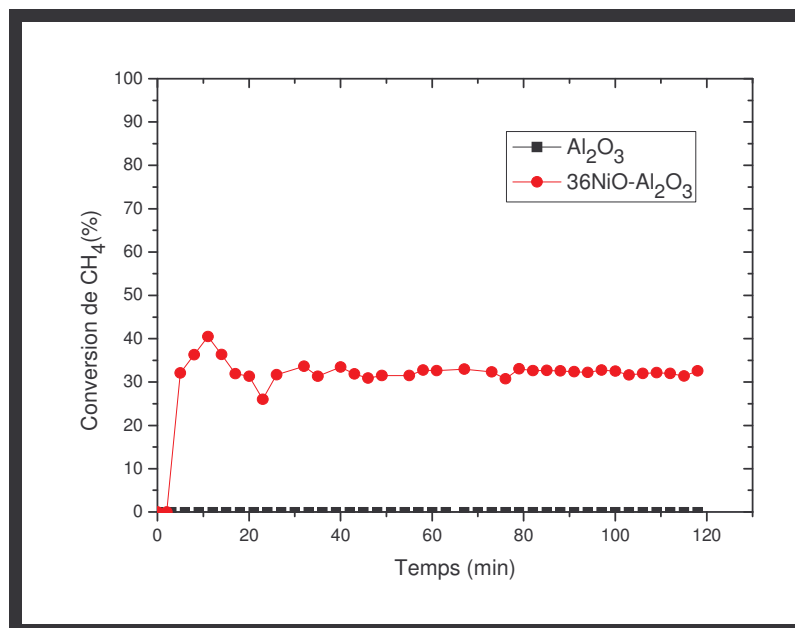


Figure IV-1: Variation de la conversion de CH₄ en fonction du temps sur les supports Al₂O₃ et NiO-Al₂O₃ à 500°C.

IV-3- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/ NiO-Al₂O₃:

Nous avons étudié la réaction d'oxydation du méthane sur une série de catalyseurs Pd/Al₂O₃ avec différentes teneurs en palladium : 1%, 3% et 6% en poids, et une série de catalyseurs 1%Pd/NiO-Al₂O₃ avec différentes teneurs en nickel : 5%, 30%, 36% et 40% en poids.

IV-3-1- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ :

IV-3-1-1- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs PdA en fonction du temps :

Après prétraitement des catalyseurs Pd/Al₂O₃ pendant 1 heure à 300°C sous hydrogène, tous les catalyseurs sont testés en oxydation du méthane à une température de 500°C.

L'activité totale (A) d'un catalyseur est déterminée à un temps de réaction t par la relation suivante :

$$A = \frac{P \cdot 273 \cdot D_T \cdot TT}{1.298 \cdot 22400 \cdot m} \text{ (mole} \cdot \text{S}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ mét)}$$

P : Pression partielle du méthane en (atm).

D_T : Débit total en (ml/s) mesuré à 25°C.

TT : Taux de transformation du méthane.

m : masse du métal noble en g.

Dans toutes nos expériences, la masse du métal palladium est la même et le débit total des réactifs également. Donc, l'activité catalytique suit la même évolution que celle de la conversion du méthane en fonction du temps de réaction.

La figure IV-2 donne l'évolution de la conversion du méthane en fonction du temps de réaction à 500°C.

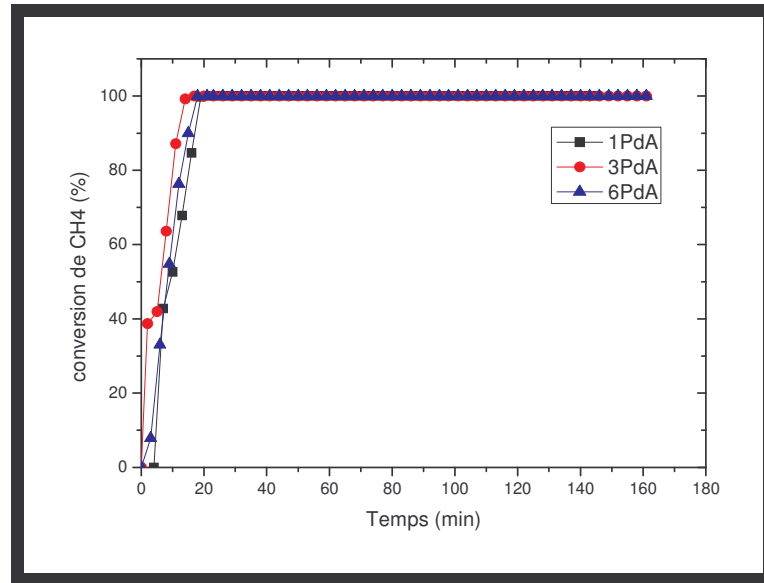


Figure IV-2: Variation de la conversion de CH₄ en fonction du temps sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ à 500°C.

Il faut noter que l'analyse des produits de réaction montre une sélectivité de 100% en CO₂. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par de nombreux auteurs [1, 2].

L'allure des courbes des trois échantillons est très similaire. La conversion augmente régulièrement avec le temps pour atteindre une valeur de 100% après 20 minutes de réaction.

On note que, la conversion initiale en réactif prise après les deux premières minutes de réaction est de 38,7% pour le catalyseur 3PdA et de 7,8% pour le 6PdA. Par contre pour le catalyseur 1PdA, elle est nulle et atteint 42,7% après 6 minutes de réaction.

La conversion du méthane est très élevée dès la 20^{ème} minute de réaction pour l'ensemble des solides catalytiques, ce qui indique que les trois catalyseurs activent le méthane de la même façon.

Une conversion de 100% à une température de 450°C, pendant 9 heures de travail, a été constatée par P. Hurtado et al [3].

Sur les catalyseurs 0.98% Pd/Al₂O₃, C-B. Wang et al [4], ont noté une conversion constante en fonction du temps, qui est de 80% et 100% à 550 et 650°C respectivement.

L'activité élevée observée dès les premières minutes de réaction (figure IV-3) serait liée à la présence d'une quantité importante de sites actifs pour l'ensemble des échantillons. Ce qui indique que la variation de la teneur en palladium entre 1 et 6% en poids a peu d'influence sur le taux de conversion du méthane. Il n'est donc pas nécessaire d'aller au-delà de 1% en poids en palladium.

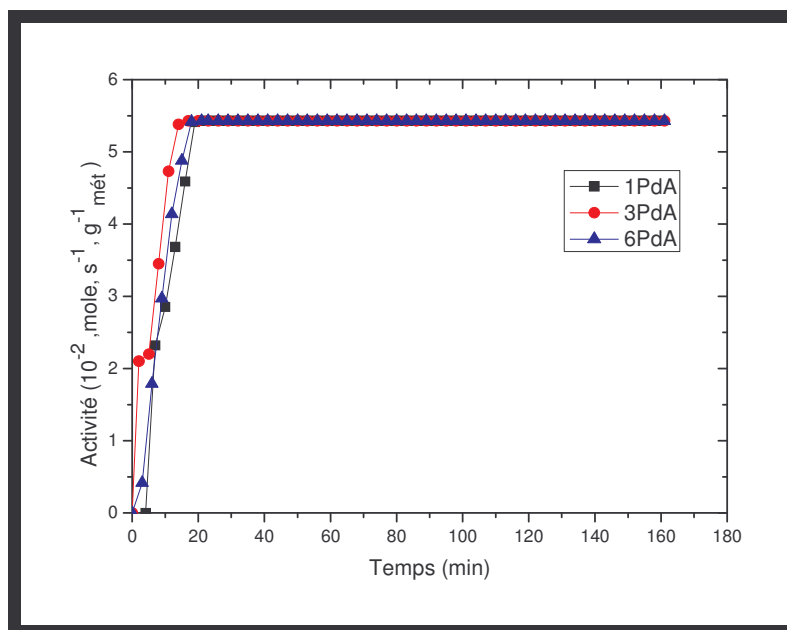


Figure IV-3 : Variation de l'activité en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs PdA.

Les catalyseurs ne manifestent aucune désactivation au cours du temps étudié à la température 500°C. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par P. Gélinaud et al [5].

IV-3-1-2- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs PdA en fonction de la température :

Cette étude a été réalisée sur le catalyseur 1PdA, en faisant varier la température de réaction entre 300 et 500°C. Les résultats concernant le taux de conversion du méthane en fonction du temps aux températures 300, 400, et 500°C sont portés dans la figure IV-4.

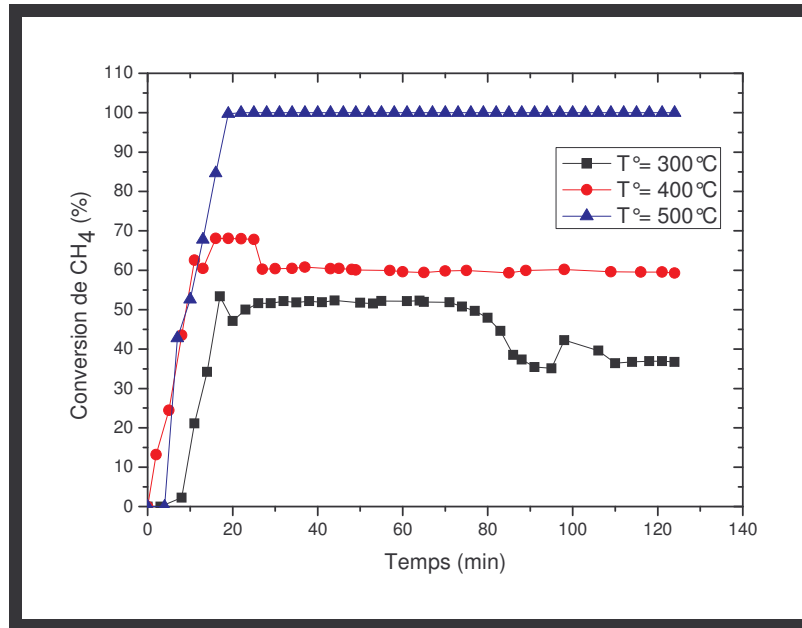


Figure IV-4: Variation de la conversion de CH₄ en fonction du temps sur le catalyseur 1PdA à différentes températures de réaction.

La conversion du méthane en fonction du temps à la température 300°C, atteint 50% après 23 minutes de réaction, puis elle diminue après 80 minutes pour se stabiliser à une conversion de 36%.

A la température 400°C, le taux de transformation global atteint 68% après 13 minutes de réaction, puis il diminue jusqu'à se stabiliser à 59% après 30 minutes de réaction.

L'activité maximale est atteinte à 500°C, où on ne note aucune désactivation et le régime stationnaire à 100% de conversion est atteint après 20 minutes de réaction.

Nous constatons donc que l'activité catalytique est d'autant plus importante que la température de réaction est grande (Figure IV-5).

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par J. M. Jones et al [6], et K. Sekizawa et al [7].

Sur le catalyseur 2%Pd/Al₂O₃, O. Demoulin et al. [8], ont constaté qu'à 400°C, seulement 20% de méthane est converti. Une conversion de 100% n'est atteinte qu'au-delà de 550°C.

P. Hurtado et al. [3], ont noté une conversion de 50% à 300°C, et une conversion de 100% dès 400°C sur le catalyseur commercial 0.5%Pd/Al₂O₃.

Les catalyseurs Pd/SnO₂ présentent de très bonnes activités vis-à-vis de la réaction d'oxydation de méthane, où la conversion atteint 95% à 400°C [9].

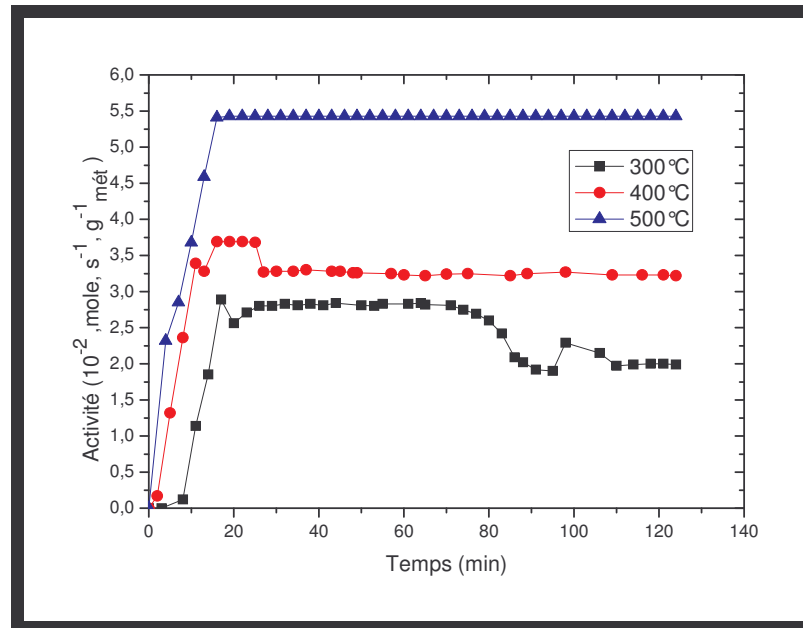


Figure IV-5: Variation de l'activité en fonction du temps de réaction sur le catalyseur 1PdA à différentes températures de réaction.

IV-3-2- Oxydation du méthane sur les catalyseurs Pd/NiO-Al₂O₃ :

IV-3-2-1- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs 1PdNiA en fonction du temps de travail :

L'effet de l'ajout de nickel sur les catalyseurs 1PdA en oxydation du méthane a été étudié, les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-6 :

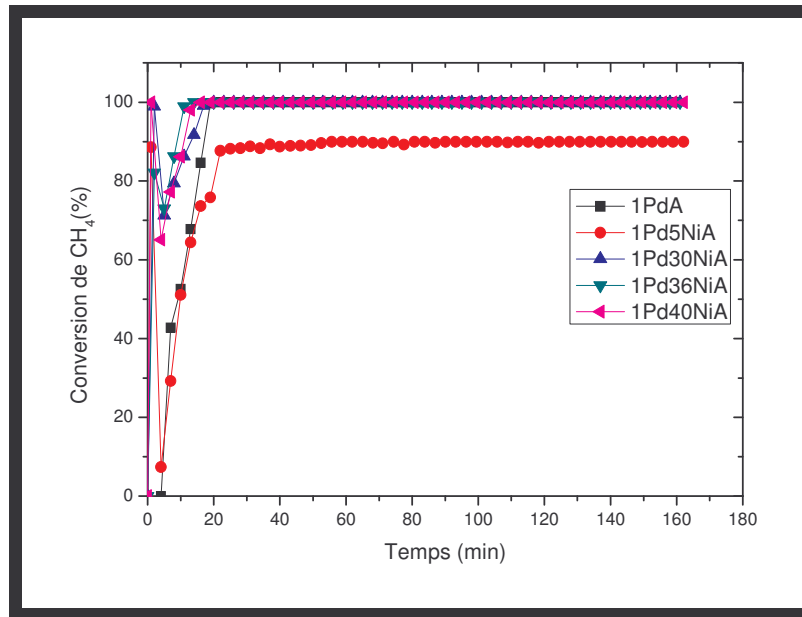


Figure IV-6 Variation de la conversion de CH_4 en fonction du temps sur les catalyseurs 1PdNiA à 500°C .

Globalement, les courbes de l'évolution du taux de transformation global en fonction du temps sont similaires pour tous les catalyseurs. On note une chute d'activité pour tous les catalyseurs après 5 minutes de réaction, cette chute rapidement rattrapée est plus prononcée dans le cas du catalyseur 1Pd5NiA et qui n'est pas observée en absence de nickel et elle correspond à la mise en régime. L'état stationnaire est atteint après 20 minutes de réaction.

Après les 5 premières minutes, l'activité catalytique augmente pour tous les échantillons pour atteindre l'état stationnaire après 10 minutes de réaction pour les catalyseurs 1Pd30NiA, 1Pd36NiA et 1Pd40NiA, et après 20 minutes pour le catalyseur 1Pd5NiA (figure IV-7).

L. S. Escandon et al. [10], on constaté que l'addition de 0.5% en poids de vanadium améliore l'activité et la stabilité des catalyseurs 1% Pd/ Al_2O_3 , où ils ont noté une conversion de 100% dès les premiers instants de la réaction pendant 15 heures de travail.

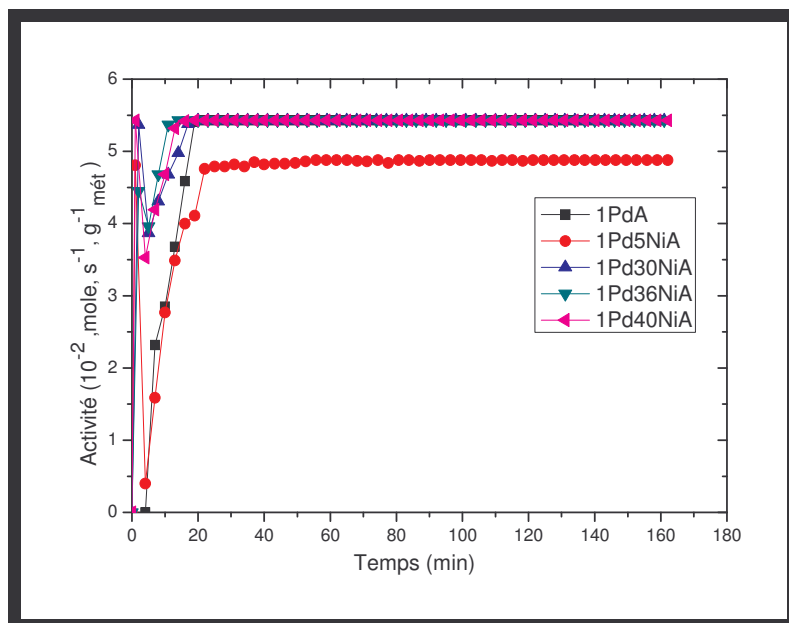


Figure IV-7: Variation de l'activité en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs 1PdNiA à 500°C.

IV-3-2-2- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs 1PdNiA en fonction de la température:

Les résultats concernant le taux de conversion du méthane en fonction du temps aux températures 300, 400, et 500°C sur le catalyseur 1Pd36NiA sont portés dans la figure IV-8.

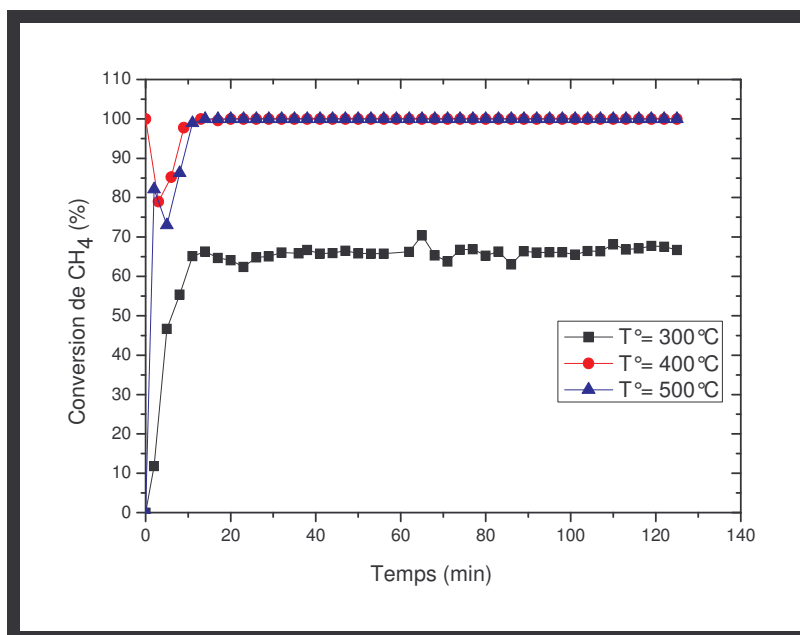


Figure IV-8 : Variation de la conversion de CH₄ en fonction du temps sur le catalyseur 1Pd36NiA à différentes températures.

L'examen des résultats catalytiques obtenus montre que la conversion totale du méthane à la température 300°C se stabilise à 65% après 10 minutes de réaction, par contre la conversion atteint 100% dès 400°C. Alors que pour le catalyseur 1PdA la conversion était de 59% à la même température. Ceci montre que la présence du nickel améliore nettement l'activité du catalyseur 1PdA (figure IV- 9).

Des résultats similaires ont été constatés par C. L. Pieck et al [11], sur des catalyseurs au palladium modifiés par le platine.

Les auteurs K. Eguchi et al. [12] et H. Widjadja et al. [13], ont noté une conversion de 30% à 350°C et une conversion de 90% à 460°C sur les catalyseurs 1%Pd/36NiO-Al₂O₃.

L'ajout de nickel au support Al₂O₃ ralentit la dissociation thermique de la phase active, donc cette dissociation se fait à une température plus élevée, ce qui est probablement due à une très grande interaction entre la phase active et le support 36NiO-Al₂O₃ [12,13].

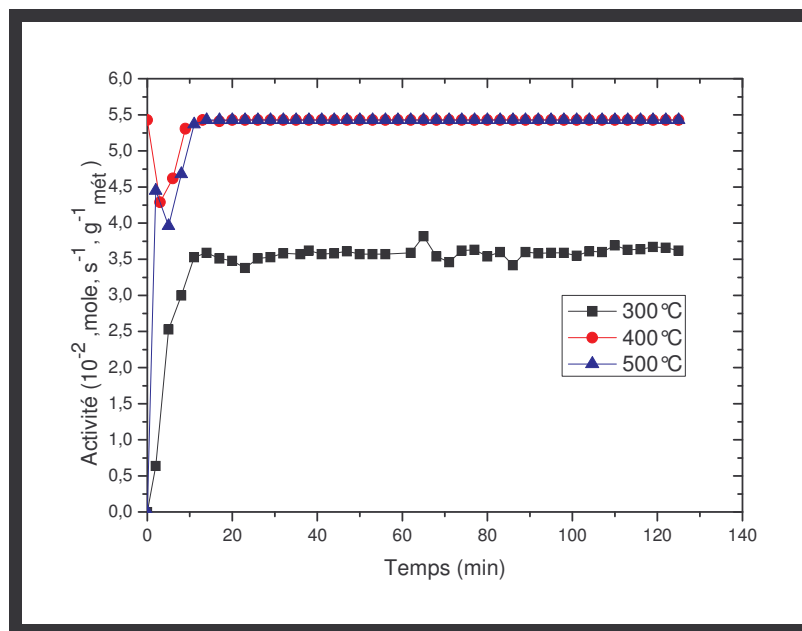


Figure IV-9: Variation de l'activité en fonction du temps de réaction sur le catalyseur 1Pd36NiA à différentes températures de réaction.

La comparaison de l'évolution de la conversion en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs 1PdA et 1Pd36NiA est représentée sur la figure IV-10.

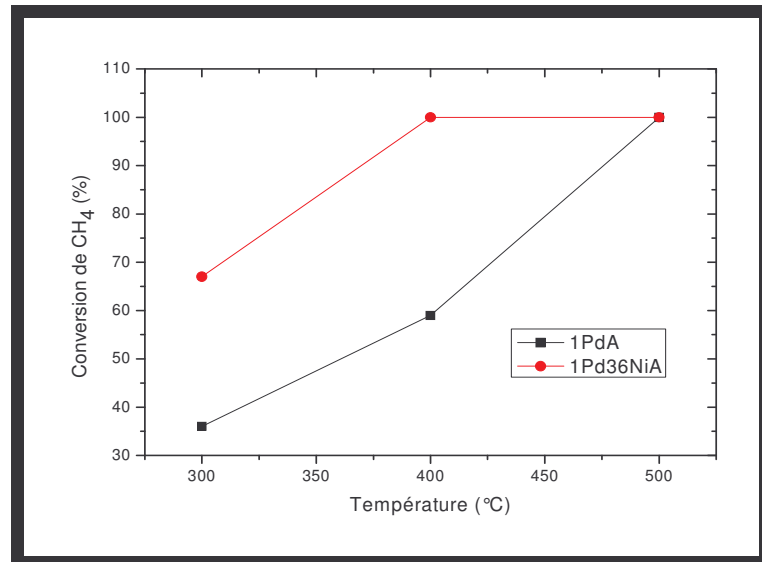


Figure IV-10: Variation de la conversion de CH₄ en fonction de la température sur les catalyseurs 1PdA et 1Pd36NiA.

IV-4- Evolution de l'activité intrinsèque en fonction du temps :

L'activité intrinsèque (turnover frequency) d'un catalyseur mesure le nombre de molécules de méthane transformé rapporté au nombre de moles de sites métalliques accessibles en surface. Elle est calculée par la relation suivante :

$$T = \frac{A.M.100}{D} \quad (S^{-1})$$

A : Activité ($\text{mole} \cdot S^{-1} \cdot g^{-1}_{\text{mét}}$).

M : Masse molaire du métal noble (g).

D : Dispersion du métal noble exprimée en %.

La figure IV-11 met en évidence l'influence de la dispersion du palladium sur l'activité intrinsèque des catalyseurs Pd/Al₂O₃. On remarque une augmentation de l'activité intrinsèque pour tous les catalyseurs après les 20 premières minutes de réaction avant stabilisation.

On remarque également que l'activité intrinsèque est d'autant plus élevée que la dispersion du palladium est faible sachant que la dispersion diminue lorsque la teneur en palladium augmente (figure III-9, chapitre III). Ceci est expliqué par la sensibilité de la réaction à la nature des phases cristallographiques accessibles au réactif et à la formation de grosses particules lorsque la teneur en métal noble augmente.

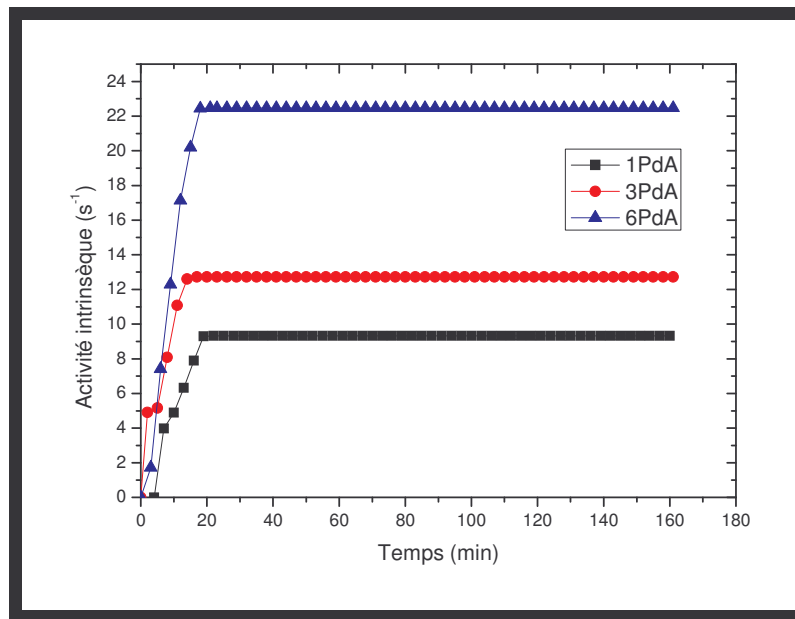


Figure IV-11: Variation de l'activité intrinsèque en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs PdA à 500°C.

La variation de l'activité intrinsèque en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs 1PdNiA est reportée sur la figure IV-12.

Cette figure montre que l'activité intrinsèque du palladium est plus importante en présence de nickel même en faible teneur (5% en poids en Ni). Elle est meilleure pour un taux de nickel de 30% en poids. Ceci pourrait être dû à l'interaction palladium-nickel.

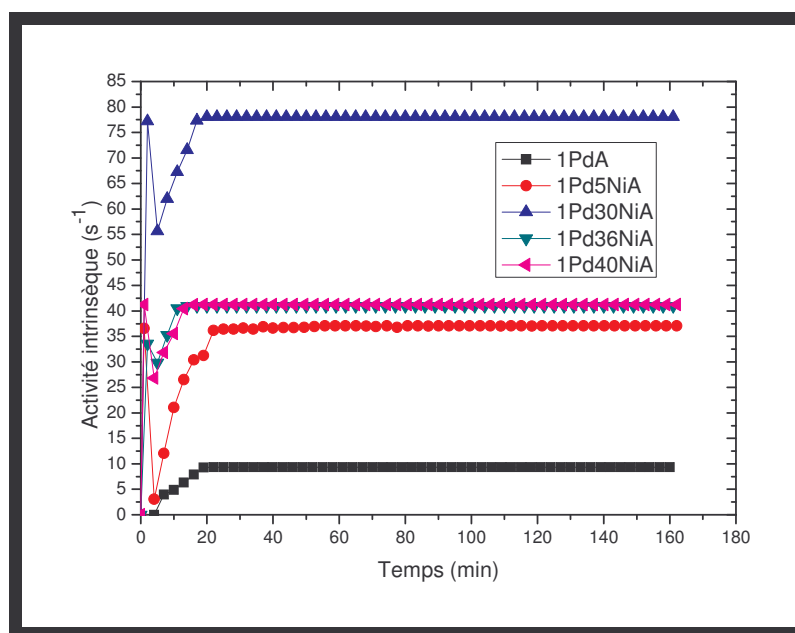


Figure IV-12: Variation de l'activité intrinsèque en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs 1PdNiA à 500°C.

IV-5- Discussion :

Nous avons étudié à 500°C le comportement des catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/NiO-Al₂O₃ en oxydation du méthane.

Cette réaction a été étudiée dans un premier temps sur les supports seuls Al₂O₃ et NiO-Al₂O₃. Le support alumine n'est pas actif en oxydation du méthane tandis que l'ajout de nickel à l'alumine entraîne une oxydation partielle (30% de conversion de méthane).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'effet de la teneur en palladium (% en poids en palladium allant de 1 à 6%) sur les propriétés catalytiques en oxydation du méthane des catalyseurs Pd/Al₂O₃. Ces catalyseurs sont très actifs pour cette réaction. Les résultats montrent que la teneur en palladium a peu d'influence sur la conversion du méthane qui est pratiquement totale. Il n'est donc pas nécessaire d'aller au-delà de 1% en poids en palladium. Cependant, l'activité intrinsèque représentée par le nombre de molécules de méthane transformées rapporté au nombre de sites métalliques accessibles en surface est d'autant plus élevée que la dispersion du palladium est faible ; ceci est expliqué par la sensibilité de la réaction à la nature des sites cristallographiques accessibles au réactif et à la formation de grosses particules lorsque la teneur en métal noble augmente (la dispersion diminue).

L'ajout de nickel au catalyseur 1PdA améliore l'activité catalytique en oxydation du méthane où l'on atteint une conversion de 100% dès 400°C, alors que pour cette même température la conversion n'est que de 59% sur le catalyseur 1PdA.

Il en est de même pour l'activité intrinsèque du catalyseur 1PdA qui est plus importante en présence de nickel même en faible teneur (5% en poids en Ni). Un maximum d'activité intrinsèque est observé pour un taux de nickel de 30%, ce qui est probablement dû à l'interaction palladium-nickel.

L'analyse des produits de réaction montre une sélectivité de 100% en CO₂ malgré les proportions non stœchiométriques des réactifs (0.8% en volume de CH₄ et 0.8% en volume de O₂).

La conversion du méthane en milieu déficitaire en oxygène est un processus en deux étapes: premièrement, oxydation en CO₂ et H₂O jusqu'à consommation totale de l'oxygène (réaction 1) puis vaporeformage du méthane résiduel en H₂ et CO₂ (réaction 2). Sur le palladium, de très petites quantités d'eau sont nécessaires pour convertir totalement le méthane dans le domaine 400-500°C : c'est la raison pour laquelle l'eau produite au premier stade de l'oxydation est capable de terminer la conversion de l'hydrocarbure lorsque l'oxygène a totalement disparu.



Ces réactions sur le méthane ont déjà été observées par Mouaddib et al. [14], Oh et al. [15], ainsi que par T. Maillet [2].

De nombreux auteurs [16-18] ont signalé que la forme oxydée du palladium (PdO) est la plus active pour la réaction d'oxydation du méthane. Nos analyses de caractérisation par DRX confirment la présence d'espèces PdO.

Lorsque le palladium passe à l'état métallique, une chute systématique de l'activité catalytique est observée par certains auteurs [19-21]. La température à laquelle le phénomène se produit est directement liée à la quantité d'oxygène présent dans l'atmosphère gazeuse où se trouve le catalyseur [20, 21] et à la nature de l'hydrocarbure utilisé (entre 300 et 350°C pour le propane et entre 500 et 600°C pour le méthane) [2]. Dans les conditions opératoires choisies, la conversion totale du méthane est donc facilement atteinte notamment en présence de nickel qui permet de baisser la température de réaction à 400°C.

Yu Yao [22] a déterminé les ordres cinétiques par rapport à O₂ et par rapport au méthane. Pour un catalyseur Pd/Al₂O₃, ces résultats sont en moyenne 0 pour l'oxygène et 0.7 pour le méthane.

Des résultats similaires ont été obtenus par Muto et al. [23]. Pour l'oxydation du méthane sur des catalyseurs Pd supportés sur silice, alumine et silice-alumine : les ordres cinétiques reportés par les auteurs varient entre 0 et 0.18 pour O₂ et 0.46 et 0.58 pour CH₄. Ces résultats suggèrent que l'oxygène est plus fortement adsorbé sur le métal que l'hydrocarbure.

L'adsorption d'un alcane se fait par rupture de la plus faible liaison C-H de la molécule pour former un radical alkyl [24, 25]. Or, l'énergie de la liaison C-H diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. La plus forte liaison est celle de la liaison C-H du méthane ($E = 438 \text{ KJ. mol}^{-1}$), le méthane est donc difficilement adsorbé à la surface du catalyseur [26].

De nombreux auteurs ont relié l'activité catalytique à la taille des particules sur des catalyseurs Pd/Al₂O₃ et Pd/NiO-Al₂O₃. Ils ont constaté que les catalyseurs modifiés par le nickel sont plus actifs. En comparant la taille de leurs particules, ils ont noté que celle du catalyseur modifié par le nickel est plus petite que celle du catalyseur monométallique [6, 8, 11].

Conclusion :

Le comportement catalytique du palladium en oxydation du méthane a été étudié.

Le support alumine n'est pas actif en oxydation du méthane. Cependant, l'ajout de 36% en poids en nickel à ce support améliore son activité catalytique en entraînant une oxydation partielle du méthane.

La variation de la teneur en palladium entre 1 et 6% en poids a peu d'influence sur la conversion du méthane qui est pratiquement totale. Il n'est donc pas nécessaire d'aller au-delà de 1% en poids en palladium.

L'activité intrinsèque des catalyseurs Pd/Al₂O₃ est d'autant plus élevée que la dispersion du palladium est faible (que la teneur en palladium est grande), ce qui est expliqué par la sensibilité de cette réaction à la nature des sites accessibles au réactif et à la formation de grosses particules.

Les catalyseurs modifiés par le nickel présentent une meilleure activité en oxydation du méthane où une conversion de 100% est atteinte dès 400°C.

Un maximum d'activité intrinsèque est observé pour le catalyseur 1Pd30NiA, ce qui peut être expliqué par l'interaction palladium- Nickel.

L'analyse des produits de réaction montre une sélectivité de 100% en CO₂ malgré les proportions non stoechiométriques des réactifs de départ, car cette réaction se produirait en deux étapes : une oxydation en CO₂ et H₂O suivie d'un vaporeformage du méthane résiduel par l'eau produite dans la première étape.

Bibliographie :

- [1] P. Gélin, M. Primet, Appl. Catal. B : Environmental 39 (2002) 1.
- [2] T. Maillot, Thèse de doctorat, (1992).
- [3] P. Hurtado, S. Ordóñez, H. Sastre, F. V. Diez, Appl. Catal, B :environmental 47 (2004) 85.
- [4] C-B. Wang, C-M. Ho, H-K. Lin, H-C. Chin, fuel 81 (2002) 1883.
- [5] P. Gélin, L. Urfels, M. Primet and E.Tena, Catal. Today, 83 (2003) 45.
- [6] J. M. Jones, V. A. Dupont, R. Brydson, D. J. Fulletron, N. S. Nasri, A. B. Ross, A. V. K. Westwood, Catal. Today, 81 (2003) 589.
- [7] K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Widjadja, M. Machida, H. Arai, catal. Today, 28 (1996) 245.
- [8] O. Demoulin, I. Seunier, M. Navez, P. Ruiz, Appl. Catal, A : General, 300 (2006) 41.
- [9] R. Kikuchi, S. Maeda, K. Sasaki, S. Wennerström, K. Eguchi, Appl. Catal, A :General 232 (2002) 23.
- [10] L. S. Escandon, S. Ordóñez, F. V. Diez, H. Sastre, Catal. Today 78 (2003) 191.
- [11] C. L. Pieck, C. R. Vera, E. D. Peirotti, J. C. Yori, Appl. Catal, A :General, 226 (2002) 281.
- [12] K. Eguchi , H. Arai, Appl. Catal, A :General 222 (2001) 359.
- [13] H. Widjadja, K. Sekizawa, K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today, 47 (1999) 95.
- [14] N. Mouaddib, C. Feumi-Jantou, E. Garbowski and M. Primet, Appl. Catal. A., 87 (1992) 129.
- [15] Se. H. Oh, P. J. Mitchell and R.M. Siewert, J. Catal., 132 (1991) 287.
- [16] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib and M. Primet, Appl. Catal.A, 109 (1994) 277.
- [17] R. F. Hicks, H. Qi, M. L. Young and R. G. Lee, J. Catal, 122 (1990) 295.
- [18] E. Garbowski and M. Primet, Appl. Catal.A, 125 (1995) 185.
- [19] M. Berg, E. M. Johansson, S. G. Jaras, Catal. Today, 59 (2000) 117.
- [20] D. Ciuparu, L. Pfefferle, Appl. Catal A : General, 209 (2001) 415.
- [21] K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal, 142 (1993) 655.
- [22] Y. F. Yu Yao, Ind, Eng, Chem. Prod. Res. Dev, 19 (1980) 293.
- [23] K. I. Muto, N. Katada, M. Nima, Appl. Catal. A, 134 (1996) 203.

- [24] L. Hiam, H. Wise and S. Chaikin, *J. Catal*, 9, 10 (1968) 272.
- [25] A. Scwartz, L. L. Holbrook and H. Wise, *J. Catal*, 21 (1971) 199.
- [26] W. S. Epling, G. B. Hoflund, *J. Catal*, 185 (1999) 5.

*CONCLUSION
GENERALE*

CONCLUSION GENERALE:

L'étude des catalyseurs à base de palladium déposé sur alumine et sur alumine modifiée par le nickel, dans la réaction d'oxydation du méthane a fait l'objet de notre travail. Ces solides ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques (TPR, Chimisorption et titrage H₂-O₂, TPD, DRX, et par MEB).

L'analyse par réduction en température programmée des catalyseurs Pd/Al₂O₃ montre la présence d'un pic principal situé entre 74-161°C attribué à la réduction de l'oxyde de palladium et d'une légère consommation d'hydrogène à une température plus élevée (357-400°C) attribué à la réduction du palladium restant lié au support sous forme d'acétates.

En présence de nickel, on constate la présence d'un pic mince situé à 86°C attribué à la réduction de PdO et d'une large bande située entre 300 et 800°C attribuée à la réduction de NiO et à la réduction de PdO en interaction avec la phase NiO. De plus, on remarque l'apparition d'un autre pic quand on calcine le support 36NiA à 800°C attribué à la réduction de la phase (NiAl₂O₄) diffusée dans ce support.

Les mesures de chimisorption ont montré que la dispersion de la phase métallique diminue lorsque la teneur en métal et la température de réduction augmentent, ce qui est probablement dû à la formation de grosses particules et au phénomène de frittage. On constate également une diminution de la dispersion quand on augmente la température de calcination. Cela peut être expliqué par un enfouissement de l'oxyde de palladium dans l'alumine.

L'addition de nickel au support alumine influe sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs au palladium (chimisorption, dispersion, taille des particules,...), où on constate une augmentation des quantités d'hydrogène chimisorbées (H_C) et des quantités d'oxygène de titrage (O_T) lorsque la teneur en nickel augmente. Par ailleurs, une chute de la quantité d'hydrogène de titrage (H_T) de 118 pour 1PdA à 39 μ mole d'atomes H / g de catalyseur en présence de nickel est observée, ce qui est dû soit à la diminution de la dispersion du palladium, soit à l'interaction PdO-NiO.

Des diminutions des quantités chimisorbées et de la dispersion sont constatées lorsque la température de calcination augmente. Ceci est dû fort probablement à la formation de la phase oxyde NiAl_2O_4 .

La caractérisation par thermodésorption de l'hydrogène (TPD) des catalyseurs $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ montre la présence d'une seule bande de désorption attribuée à l'hydrogène désorbé de la phase métallique (Pd). En plus de cette bande, le catalyseur 1PdA présente un deuxième pic attribué à l'hydrogène adsorbé sur le support par spillover.

Sur les catalyseurs 1PdNiA, on remarque que la bande de désorption de l'hydrogène attribuée au palladium disparaît totalement lorsque la teneur en nickel est supérieure à 5% en poids à cause de l'interaction palladium-nickel.

L'analyse par diffraction aux Rayons X a permis de mettre en évidence la nature des phases formées au sein de nos catalyseurs.

L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage montre un grossissement des tailles des particules avec l'augmentation de la teneur en palladium. Ce qui confirme les résultats obtenus par chimisorption.

Les catalyseurs $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont très actifs pour la réaction d'oxydation du méthane. La variation de la teneur en palladium a peu d'influence sur l'activité catalytique, il n'est donc pas nécessaire d'aller au-delà de 1% en poids. Tandis que, l'activité intrinsèque de ces catalyseurs augmente quand la dispersion du palladium diminue (la teneur en palladium augmente).

L'ajout de nickel au catalyseur 1PdA améliore son activité catalytique en oxydation du méthane où l'on atteint 100% de conversion dès 400°C.

Un maximum d'activité intrinsèque est observé pour un taux de nickel de 30%, ce qui est probablement dû à l'interaction palladium-nickel.

On note une sélectivité de 100% en CO_2 malgré les proportions non stoechiométriques des réactifs de départ, car cette réaction se produirait en deux étapes : une oxydation en CO_2 et H_2O suivie d'un vaporeformage du méthane résiduel par l'eau produite dans la première étape.