

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ 20 AOÛT 1955-SKIKDA**



FACULTÉ DES SCIENCES  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

## **Mémoire de Master**

Filière : Chimie – Spécialité : Chimie organique

Présenté par :

**BOUDEKHANA Meriem**  
**MATMED Rim**

# **Synthèses et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs à base de Nickel**

Soutenu le : 07/07/2022

Devant le jury :

Dr	W.YAHYA	MCA	Université Skikda	Présidente
Dr	N.MELAIS	MCB	Université Skikda	Examinatrice
Pr	R. BENRABAA	Pr	Université El-Tarf	Directeur
Dr	M.HALSSI	MCB	Université Skikda	Co-Directeur

**Année Universitaire 2021/2022**

# *Remerciements*

En premier lieu, nous remercions le bon **Dieu** le tout puissant qui nous a donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à notre directeur de ce mémoire, Pr. Rafik BENRABAA pour ses orientations, ses conseils avisés, sa générosité, à ses connaissances et nous le remercions aussi pour le temps qu'il nous a consacré.

Comme nous voudrions également remercier notre co-directrice de ce travail M<sup>me</sup> HALASIM pour sa inestimable aide et soutien.

Nous voudrions remercier M<sup>me</sup> YAHIA qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury de mémoire. Nous tenons aussi à remercier M<sup>me</sup> MELAIS pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Ce modeste travail est réalisé au sein du laboratoire de chimie et analyse des eaux dans l'institut Algérienne du Pétrole « IAP Skikda ». Nous voudrions à remercier vivement le Directeur de L'IAP de Skikda M. A. LAHIOUEL, ainsi que le Chef de département GRP M. Z. MEZEDJRI. Nos sincères remerciements à M. S. BOUDELIOUA, Chef section des laboratoires à l'IAP Skikda pour ses aides durant la réalisation de notre travail.

Sans oublier à remercier M. L. NACER, Enseignant Chercheur au niveau de l'IAP, pour les conseils et les encouragements.

Nos remerciements sont adressés à l'ensemble du staff du département de chimie de l'Université de Skikda.

A la fin, on remercie toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Dédicace

*Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu .*

*Rien dans ce monde n'est plus précieux que l'amour de mes proches.*

***Je dédie ce modeste travail** A celle qui m'a donné la vie ,le symbole de tendresse ,qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite ,a **ma mère** qui nous as quitté le 24/11/2017, je prie dieu de l'accueillir dans son vaste paradis.*

*A **mon père** Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.*

*A **mon mari** qui a partagé avec moi les moments les plus beaux et les plus difficiles de ma vie, Aucun mot ne pourrait exprimer ma gratitude, mon amour et mon respect.*

*A mes enfants **Tasnime** et **Ranime** le plus beau cadeau que dieu m'a donné ,la source de mes effort, Je vous souhaite tout le bonheur du monde ,je vous aime mes chères.*

*A mes frères **Bilel, Sayf** et **Yucef** pour leurs encouragements .*

*A mon cher neveu **Zayd** que dieu le garde et le protège pour ses parents .*

*A ma belle mère Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie.*

*A ma binôme **RYM** .*

*A mes collègue de travail de **l'IAP SKIKDA**.*

*A toute la promo « **chimie organique 2022** » .*

*A toutes les personnes qui m'aiment loin ou proche.*

**MERJEM**



# Dédicace

*Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.*

*J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts à :*

*Mon cher père*

*Ma chère mère*

*Mes sœurs Gallia, Zina, Mounira, Imane, Amani*

*Mes frères Mohamed Hossam, Faiz*

*Mes nièces et neveux*

*Mon binôme Meriem*

*Mes amies Amira, Nadja, Sara, Khawla*

*Mon encadreur pr. Benrabaa M Rafik*

*Mon Co-encadreur M<sup>me</sup> HALASI Manel*

*Et à toute la promo chimie organique 2022*

*Rim*



## Résumé

L'objectif de ce travail est de synthétiser et caractériser des catalyseurs à basse de nickel. Pour cela, des catalyseurs type NiFe et NiCr ont été élaborés par la méthode de coprécipitation puis calcinés à 500°C. Les propriétés physico-chimiques des systèmes synthétisés ont été suivies par : la Spectroscopie Infrarouge, la Diffraction des Rayons X (DRX), la méthode BRUNAUER –EMMET-TELLER (BET), Spectroscopie laser Raman (SLR). La formulation à base du Fe présente une surface importante par rapport à celle du Cr. Un mélange biphasique contenant de la phase spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour NiFe-500 et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour NiCr-500 et l'oxyde libre NiO a été confirmé par DRX et SLR.

Mot clé : Catalyseurs, Coprécipitation, Caractérisation.

## Abstract

The objective of this work is to synthesize and characterize nickel-based catalysts. For this purpose, NiFe and NiCr type catalysts were elaborated by the coprecipitation method and then calcined at 500°C. The physico-chemical properties of the synthesized systems were monitored by: Infrared Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), BRUNAUER -EMMET-TELLER (BET) method, Laser Raman Spectroscopy (LRS). The Fe-based formulation has a large surface area compared to the Cr-based formulation. A two-phase mixture containing NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phase for NiFe-500 and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for NiCr-500 and the free oxide NiO was confirmed by XRD and SLR.

**Key word:** Catalysts, Coprecipitation, Characterization

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير وتوصيف المحفزات القائمة على النيكل. ولهذا تم تطوير محفزات من نوع NiFe و NiCr بطريقة الترسيب المشترك ثم تحميصها عند 500 درجة مئوية. تم مراقبة الخواص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة المصنعة بواسطة: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، قياس مساحة السطح و الحد من درجة الحرارة، مطيافية رامان بالليزر تحتوي الصيغة المعتمدة على Fe على مساحة سطح اكبر مقارنة بمساحة Cr تم تأكيد خليط ثنائي الطور يحتوي على طور الإسبنيل NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> لـ NiFe-500 و NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> لـ NiCr-500 وأكسيد حر NiO بواسطة XRD و SLR

الكلمة الرئيسية: المحفزات، التساقط المشترك، التوصيف .



# *Sommaire*

# Table des matières

---

**REMERCIEMENT**

**LISTE DES TABLEAUX**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES ABREVIATIONS**

**RESUME**

**Introduction générale.....1**

## **Chapitre I : Généralités sur les catalyseurs**

Introduction .....	4
I. Historique.....	4
II. Définition de la catalyse .....	6
III. Types de catalyse.....	6
III.1. Catalyse homogène .....	6
III.2. Catalyse hétérogène .....	7
III.2. Catalyse enzymatique .....	7
IV. Propriétés fondamentales des catalyseurs .....	9
IV. 1. Activité catalytique.....	9
IV. 2. Sélectivité du catalyseur .....	9
IV. 3. Stabilité catalytique .....	10
V. Différentes étapes du cycle catalytique .....	10
VI. Les paramètres influençant les propriétés catalytiques .....	11
VI.1. Influence de la méthode de préparation.....	11
VI.2. Influence du support .....	11
VI.3. Influence du support sur l'activité des catalyseurs.....	11
VII. Désactivation des catalyseurs .....	11
VIII. Domaine d'application .....	12
VIII. Classification des catalyseurs .....	12
VIII.1. Catalyseurs massiques .....	12
VIII.2. Catalyseurs supportés .....	13
Conclusion.....	14
Références bibliographiques.....	15

## Table des matières

---

### Chapitre II : Techniques Expérimentales

Introduction .....	17
II.1. Les méthodes de préparation des catalyseurs .....	17
II.1.1. La méthode céramique .....	17
II.1.2. Les méthodes de chimie douce .....	17
II.1.2.1. La méthode d'imprégnation .....	18
II.1.2.2. La méthode sol-gel .....	18
II.1.2.3. La méthode de Co-précipitation .....	18
II.2. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs .....	19
II.2.1. Diffraction des rayons X(DRX) .....	20
II.2.1.1. Principe de la technique .....	20
II.2.1.2. Appareillage .....	21
II.2.2. Mesure de la surface spécifique par B.E.T .....	22
II.2.2.1 Principe de la technique .....	22
II.2.2.2 Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	23
II.2.3. Spectrométrie Raman Laser .....	24
II.2.3.1. Principe de la technique .....	24
II.2.3.2. Structure d'un spectromètre Raman.....	25
II.2.4. La Spectroscopie Infrarouge (IRTF).....	25
Références bibliographiques.....	27

### Chapitre III : Résultats et discussion

Introduction .....	29
III.1. La synthèse des catalyseurs à base de Nickel .....	29
III.1.1. Description du protocole expérimental.....	30
III.1.2. Rôle du séchage dans la préparation des catalyseurs .....	32
III.1.3. Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs .....	33
III.2. Résultats et discussions .....	33
III.2.1. Mesure des aires spécifiques par B.E.T.....	33
III.2.1. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	35
III.2.3. Analyse par Spectroscopie Laser Raman .....	36
III.2.4. Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier .....	38
Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>41</b>

## Liste des abréviations

---

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : oxyde d'aluminium

**MgO** : L'oxyde de magnésium

**La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde de lanthane(III)

**DRX** : Diffraction des Rayons X.

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**B.E.T** : Brunauer.Emmet.Teller.

**SLR** : Spectroscopie Laser du Raman.

**pH** : Potentiel hydrogène.

**d<sub>hkl</sub>** : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å.

**θ** : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés.

**λ** : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å.

**n** : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.

**hkl** : indice de BRAGG.

**P<sub>0</sub>** : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

**C** : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

**V<sub>a</sub>** : volume de gaz adsorbé à la pression P.

**V<sub>m</sub>** : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche. Mono moléculaire complète.

**S** : L'aire spécifique.

**Fe** : Fer

**Ni** : Nickel

**Cr** : Chrome

**Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O** : Nitrate de nickel hexa hydrate

**Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9 H<sub>2</sub>O** : Nitrate de fer

**Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>9H<sub>2</sub>O** : Nitrate de chrome

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Carbonate de sodium

**C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH** : Ethanol

## Listes des figures

---

<b>Figure I.1 :</b>	Les barrières d'énergie d'une réaction catalysée .....	5
<b>Figure I.2 :</b>	Schéma simplifié de la catalyse homogène.....	7
<b>Figure I.3 :</b>	Schéma simplifié de la catalyse hétérogène.....	7
<b>Figure I.4 :</b>	Schéma simplifiée de la catalyse enzymatique.....	8
<b>Figure I.5 :</b>	Différentes étapes d'une réaction catalytique.....	10
<b>Figure II.1 :</b>	Illustration de la loi de Bragg.....	20
<b>Figure II.2 :</b>	Schéma simplifié de Principe de la diffraction des rayons X.....	21
<b>Figure II.3 :</b>	Schéma d'un diffractomètre.....	22
<b>Figure II.4 :</b>	Types d'isothermes en fonction de volume de gaz absorbé en cm <sup>3</sup> /g de solide.....	23
<b>Figure II.5 :</b>	Schéma de principe d'un spectromètre Raman.....	25
<b>Figure II.6 :</b>	Schéma d'un spectrographe IR.....	26
<b>Figure III.1 :</b>	Etapes de préparation des catalyseurs.....	30
<b>Figure III.2 :</b>	Schéma du montage de Co précipitation utilisé pour la préparation des catalyseurs.....	31
<b>Figure III.3 :</b>	Montage de Co précipitation.....	31
<b>Figure III.4 :</b>	Montage réactionnel illustrant l'étape de mûrissement.....	32
<b>Figure III.5 :</b>	Montage représentant l'étape de mûrissement au laboratoire.....	32
<b>Figure III.6 :</b>	Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon NiFe calciné à 500 °C.....	34
<b>Figure III.7 :</b>	Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon NiCr calcinés à 500 °C.....	34
<b>Figure III.8 :</b>	Diffractogramme du catalyseur NiFe-500.....	35
<b>Figure III.9 :</b>	Diffractogramme du catalyseur NiCr-500.....	36
<b>Figure III.10 :</b>	Spectres Raman du catalyseur NiFe-500.....	37
<b>Figure III.11 :</b>	Spectres Raman du catalyseur NiCr-500.....	37
<b>Figure III.12 :</b>	Résultat d'analyse par spectroscopie infra-rouge pour NiFe-500....	38
<b>Figure III.13 :</b>	Résultat d'analyse par spectroscopie infra-rouge pour NiCr-500....	39

*Introduction*  
*Générale*

## Introduction générale

---

Le développement industriel permanent et l'accroissement continu et rapide de la population mondiale entraînent un recours de plus en plus important aux ressources énergétiques fossiles telles que : le pétrole et le gaz naturel. Cette surconsommation de ces ressources énergétiques entraîne une forte pollution de l'environnement (eau, sol, atmosphère). L'amélioration de la qualité de l'air devient un enjeu majeur pour la préservation de la santé et de l'environnement [1].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les métaux de transition sous diverses formes et différents états d'oxydation occupent une place particulière qui s'explique par leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur, par exemple, à celui des métaux nobles. Les catalyseurs issus de ces métaux de transition sont sous forme d'oxydes mixtes et interviennent dans de nombreux secteurs économiquement très importants comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmaco-chimie, l'environnement, ... etc.

Cette grande variété d'applications est justement liée à leurs caractéristiques chimiques qui leur permettent d'intervenir aussi bien en catalyse acide, qu'en catalyse basique ou en catalyse d'oxydoréduction [2].

Dans le but de rechercher de nouveaux types de catalyseurs plus actifs, sélectifs et stables d'une part, pour répondre aux exigences réactionnelles, des nouveaux solides à base de métaux de transition sont largement développés et étudiés actuellement [1]. Le nickel est l'élément privilégié à cause de sa bonne activité et son coût relativement bas. Cependant, les catalyseurs à base de nickel présentent l'inconvénient de se désactiver au cours du temps par la formation de coke, ce dernier est favorisé par le frittage de l'espèce active. Afin d'y remédier à ce problème, le développement de nouveaux matériaux où le nickel est incorporé dans des structures bien définies, a été suggéré [3].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation physico-chimiques des catalyseurs massiques à base du Nickel. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs permettent d'interpréter d'une façon profonde l'activité catalytique du catalyseur élaboré.

## Introduction générale

---

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Nous présentons dans le premier chapitre une étude bibliographique regroupant des généralités sur la catalyse. Le deuxième chapitre est consacré en premier lieu aux méthodes de préparation des catalyseurs. Ensuite nous dédions ce chapitre à la présentation des différentes techniques physico-chimiques utilisées pour l'identification des catalyseurs préparés tel que la Spectroscopie Infrarouge, la Diffraction des Rayons X (DRX), la méthode BRUNAUER – EMMET-TELLER (BET), Spectroscopie laser Raman (SLR). Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus et leurs interprétations. Nous terminerons ce travail par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

## Références Bibliographiques

---

- [1] :A.GOUASMIA, Etude de la reaction d'oxydation de monoxyde de carbone sur des catalyseurs massiques et suportés sur  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$  ?Université 20 Aout 1955-Skikda ,2017-2018,p(1).
- [2] :R.RADJI, Synthèse d'une nouvelle phase HDL et son oxyde :application en catalyse ,Université Mohamed Boudiaf-Oran,2014-2015,p(1).
- [3] :R.LAIDI, Etude structurale et texturale des catalyseurs à base du Nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution à la conversion catalytique des hydrocarbures),UniversitéAkli Mohamed Oulhadj-Bouira,2018,p(1).

# *Chapitre I*

*Généralités sur les catalyseurs*

## Introduction

Que serait notre monde sans la catalyse ? Que cette question soit examinée sous l'angle de la vie ou sous celui de notre société moderne, les réponses sont identiques. Sans le pouvoir fascinant qu'ont les catalyseurs d'accélérer fortement la vitesse des réactions sans être consommés et par conséquent de rendre suffisamment rapides les réactions biochimiques aux basses températures des organismes vivants, la vie serait impossible. Il en serait de même pour notre société moderne si l'homme n'était pas parvenu à domestiquer ce pouvoir, le mettant au service de l'industrie chimique, lui permettant de fabriquer de très nombreux produits en quantité importante et à coût modéré. D'abord limitée à la production de composés inorganiques de base (acide sulfurique, ammoniac, acide nitrique, etc.), la catalyse a progressivement étendu le champ de l'industrie chimique, jouant un rôle essentiel dans des domaines aussi divers que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la chimie de spécialités, la chimie fine, la polymérisation, la dépollution ...etc.

La science de la catalyse peut maintenant être considérée comme mature, ce qui ne l'empêche pas de continuer à innover, tant au niveau des concepts que des applications. À travers le développement de nouveaux catalyseurs, de nouvelles technologies pour leur préparation et leur mise en œuvre, cette capacité d'innovation devrait permettre de relever les grands défis de l'avenir que constituent la protection de l'environnement, l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, la valorisation de nouvelles sources carbonées (biomasse) [1].

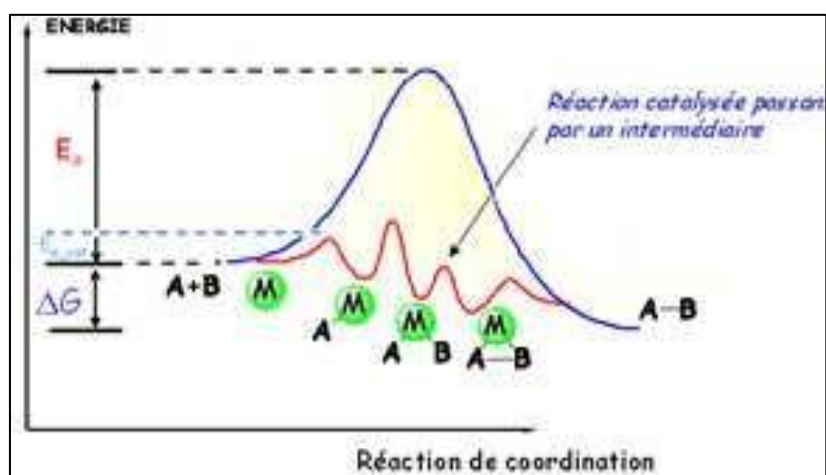
## I. Historique

Le terme catalyse est entré dans le langage courant et dans quelques applications qui font partie de la vie quotidienne (four à nettoyage par catalyse, pot d'échappement catalytique,...). Le mot fut introduit par le danois Jöns Jakob Berzélius en 1836 pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de différentes réactions chimiques découvertes au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ce mot étymologiquement est adapté du grec καταλύω qui signifie dissolution, décomposition. Dès 1814, Kirchhoff rapporte l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides. En 1817, Humphry Davy découvre que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz issu du charbon permet de chauffer à blanc le métal.

En 1824, Henry rapporte l'empoisonnement d'un catalyseur : l'éthylène inhibe la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène sur du platine. En 1845, Grove montre qu'un filament

de platine est également un bon catalyseur pour la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. En 1871, le procédé Deacon utilise un catalyseur à base de brique en argile imprégnée de sels de cuivre pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore. Peu de temps après, en 1877, Lemoine démontre que la décomposition de l'acide iodhydrique en dihydrogène et diode atteint le même point d'équilibre à 350°C, que la réaction soit menée avec ou sans catalyseur (platine). Cette propriété est confirmée deux ans plus tard par Berthollet avec l'estérification des acides organiques et l'hydrolyse des esters dont l'équilibre de réaction reste identique avec ou sans catalyseur [2].

La catalyse définit tout processus qui permet d'accélérer une réaction chimique par le biais d'un catalyseur. Il est couramment sous forme liquide ou solide, il fournit des sites actifs dont l'interaction avec les réactifs et les produits à transformer permet d'abaisser les barrières d'énergie à franchir pour obtenir les produits de réaction (Figure I.1) [3].



**Figure I.1 :** Les barrières d'énergie d'une réaction catalysée [3]

Le principe central de la catalyse réside dans le fait que, certes, les sites actifs sont impliqués dans les étapes intermédiaires de la réaction, mais qu'ils sont régénérés à la fin du processus, retrouvant ainsi leurs caractéristiques initiales. Le catalyseur n'est donc pas consommé lors de la réaction : il peut ainsi être utilisé en quantité limitée et agir avec efficacité sur de longues périodes sans nécessité d'être remplacé. Les enjeux de la catalyse sont de réaliser des transformations cinétiquement trop lentes, de réduire le nombre d'étapes de synthèse (gain de temps, de coût, ...), d'activer des molécules inertes comme certains gaz et de permettre une induction asymétrique dans une réaction chimique [4].

## II. Définition de la catalyse

Le mot catalyse signifie la cinétique d'une réaction chimique sans toucher à sa thermodynamique. Il a été montré par plusieurs chercheurs que les réactions catalytiques se décomposent en général en plusieurs étapes définissant un mécanisme réactionnel. La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère ou oriente une réaction chimique par sa seule présence, cette substance est appelée catalyseur dont elle est utilisée en quantité beaucoup plus faible que les réactifs du départ. En général, il n'apparaît pas dans le bilan de la réaction globale. Le catalyseur comporte généralement un support, oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, et une phase métallique (phase active). Au cours de la réaction, le catalyseur hétérogène adsorbe les réactifs, passe par un état intermédiaire et retrouve son état initial une fois les produits sont désorbés [5,6]. On distingue trois types de catalyses : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

## III. Types de catalyse

Les différents types de catalyse sont couramment identifiés selon deux classifications : La première concerne l'état des constituants (réactifs et catalyseur) : nous distinguons la catalyse homogène (tous les constituants sont de phase identique, souvent liquide), la catalyse hétérogène (qui implique deux phases distinctes, généralement un catalyseur solide et des réactifs en phase gaz ou liquide) et de manière plus spécifique la catalyse enzymatique (lorsque le catalyseur est une enzyme).

La seconde classification se base sur la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel : nous parlons alors, de manière non exhaustive, de catalyse acido-basique, de catalyse d'oxydo-réduction, de catalyse nucléophile ou encore de catalyse par transfert de phase [4].

### III.1. Catalyse homogène

Dans la catalyse homogène, le catalyseur est liquide ou en solution comme les réactifs et les produits. Actuellement, cette catalyse n'est utilisée que lorsqu'une grande sélectivité (stéréochimie par exemple) est nécessaire.

Les grands procédés sont l'hydrogénation des alcènes peu encombrés, l'hydroformylation, la synthèse de l'acide acétique (procédé Monsanto) et les polymérisations d'alcènes chiraux (polypropylène par exemple) (Figure I.2) [4].

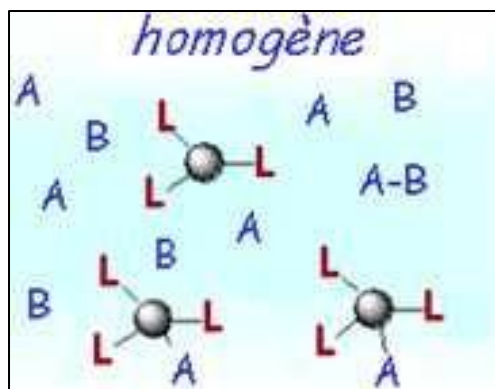


Figure I.2 : Schéma simplifié de la catalyse homogène [4].

### III.2. Catalyse hétérogène

Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est solide alors que les réactifs et produits sont liquides ou gazeux. Ce type de réaction est essentiellement régi par la surface spécifique du catalyseur. Ainsi le but recherché est d'avoir des matériaux poreux avec une surface de pores la plus grande possible ou des métaux finement divisés. Actuellement, la catalyse hétérogène représente environ 95% des procédés industriels, notamment pour la facilité de séparation des produits et du catalyseur. Les grands procédés industriels en catalyse hétérogène sont le craquage, la déshydrogénation (reforming) et la déhydro-sulfurisation des coupes du pétrole, les hydrogénations, les oxydations et les polymérisations d'alcènes (Figure I.3) [4].

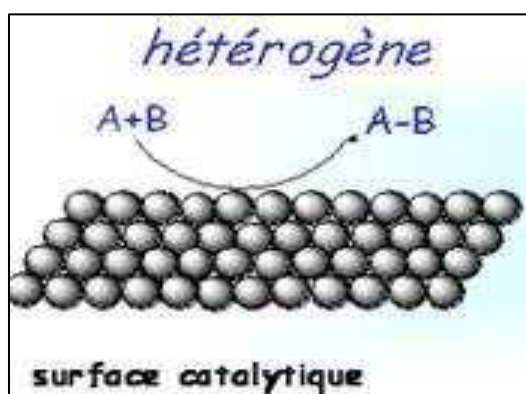


Figure I.3 : Schéma simplifié de la catalyse hétérogène [4].

### III.2. Catalyse enzymatique

La catalyse enzymatique est un cas particulier de la catalyse où le catalyseur est une enzyme. Ce sont des catalyseurs très sélectifs en raison de leur structure spatiale. Seuls les réactifs disposant d'une forme adaptée pourront se fixer sur le catalyseur et réagir. Les

caractères de la catalyse enzymatique (influence de la concentration du catalyseur, etc...) sont les mêmes que ceux de la catalyse homogène (Figure I.4) [7,8].

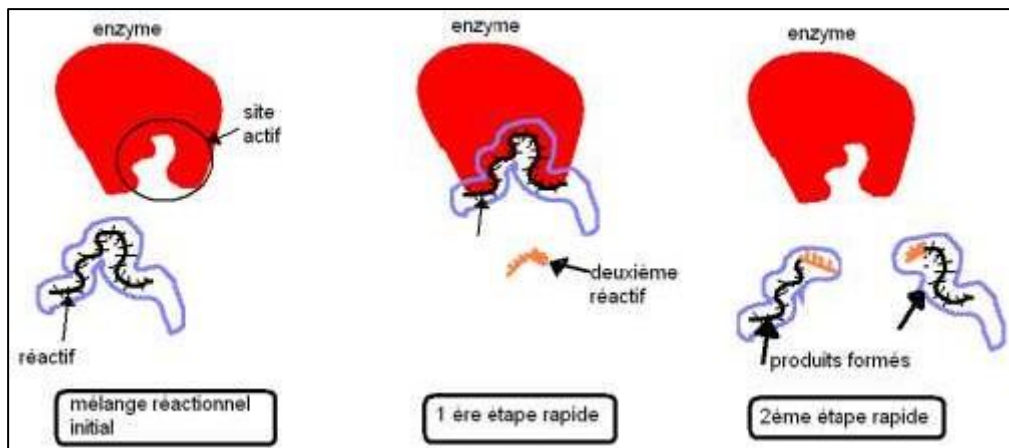


Figure I.4: Schéma simplifiée de la catalyse enzymatique [6].

La catalyse peut être aussi classée en fonction du mécanisme mis en jeu. Ainsi nous pouvons rencontrer :

#### ➤ Catalyse acido-basique

Le terme de catalyse acido-basique est employé lorsqu'une réaction est accélérée en présence d'ions  $H^+$  ou en présence d'ions  $HO^-$

En toute rigueur, il faut distinguer la catalyse acido-basique spécifique, mettant en jeu les ions  $H^+$  et  $HO^-$  de la catalyse acido-basique générale, où, dans ce cas, la réaction est accélérée en présence d'acides et/ou de bases faibles [4].

#### ➤ Catalyse d'oxydo-réduction

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Ainsi, l'ion  $Cu^{2+}$  catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire.

Le transfert de plusieurs électrons peut être réalisé. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent [4].

#### ➤ Catalyse nucléophile

Des réactions de substitution nucléophile peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium où l'ion iodure très peu lié au lithium est, certes, un bon nucléophile, mais aussi un très bon Nucléofuge. Il sera donc

déplacé par le nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur [4].

➤ **Catalyse par transfert de phase**

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces qui se trouvent dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par une fonction hydroxyle sont réalisables, alors que la base est en phase aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur transporte l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporte le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse. Une règle essentielle est que chaque phase doit respecter l'électro neutralité, si un cation change de phase, un anion doit en changer simultanément (ou un cation doit passer en même temps dans l'autre direction) [9].

## IV. Propriétés fondamentales des catalyseurs

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

### IV. 1. Activité catalytique

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce à la présence d'un catalyseur. Elle est représentée, en général, par le taux de conversion globale du réactif. Elle dépend de plusieurs facteurs : la composition chimique du catalyseur, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [10].

### IV. 2. Sélectivité du catalyseur

Il est bien connu qu'un catalyseur est utilisé pour activer une réaction chimique. Il peut aussi activer d'autres réactions secondaires. En général, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut orienter une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création de composés intermédiaires. La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentrations des réactifs, température). On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites [11].

### IV. 3. Stabilité catalytique

Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution des propriétés catalytiques des catalyseurs. En outre, un catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque des réactifs et des produits formés et comme généralement les réactions catalytiques sont réalisées à haute température, le catalyseur utilisé perd sa stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif (agglomération des particules métalliques en agrégats) ou par colmatage de ces sites actifs [12].

### V. Différentes étapes du cycle catalytique

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide.

Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

1. Transfert des réactifs vers la surface du solide ;
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
3. Interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
4. Désorption des produits de la surface catalytique ;
5. Transfert des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique dont l'ensemble constitue la transformation chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseurs et à l'intérieur de ce grain [13].

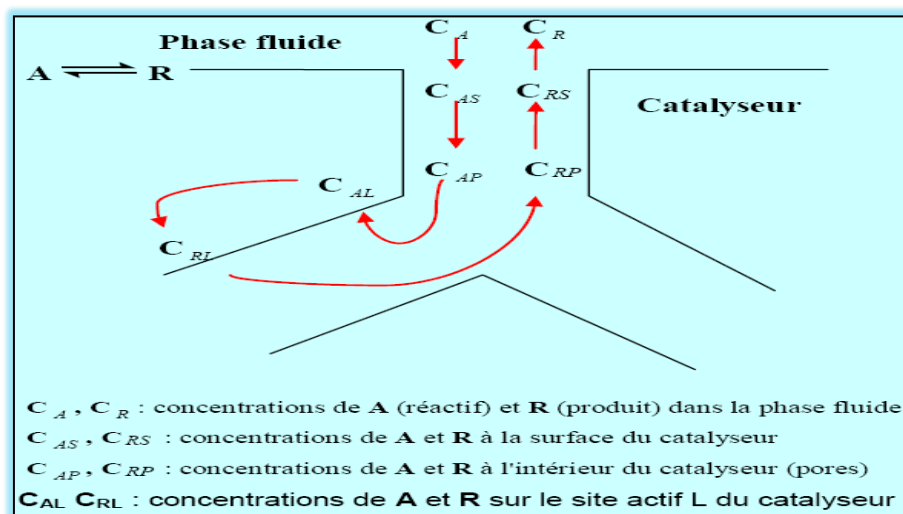


Figure I.5 : Différentes étapes d'une réaction catalytique [14].

## VI. Les paramètres influençant les propriétés catalytiques

### VI.1. Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour leur activité et la stabilité catalytique, de nombreuses études ont été réalisées dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs) [15] ; il a été démontré que la Co-précipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés, mais la différence entre ces deux méthodes, est que les catalyseurs obtenus par imprégnation ont une grande résistance thermique et les plus adaptés pour assurer la bonne dispersion de la phase active [11].

### VI.2. Influence du support

La nature d'un support est fortement liée à sa surface spécifique et ces propriétés acido-basiques, ces caractéristiques sont spécifiques à chaque support, et influent sur les performances catalytiques des catalyseurs à cause des interactions métal-support. Le choix d'un support adéquat est imposé par la nature de la réaction à étudier [16]. Ainsi, le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique [11].

### VI.3. Influence du support sur l'activité des catalyseurs

De nombreux travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité et la stabilité mécanique et thermique d'un catalyseur, ainsi que sa résistance au dépôt du carbone. Il a été constaté que la structure du support a une importante influence sur l'activité catalytique dans la réaction de reformage sec du méthane par le CO<sub>2</sub>. Généralement, le support le plus utilisé dans la réaction de reformage sec du méthane est celui de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17], et autres supports comme ; MgO [18] et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [19], ont été aussi utilisés [11].

## VII. Désactivation des catalyseurs

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs ; d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due, soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet ; le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui

s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur, ou par un dépôt de coke (dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation), qui peut étouffer le catalyseur [11].

### VIII. Domaine d'application

La catalyse et les catalyseurs interviennent dans un grand nombre de processus industriels :

L'industrie de pétrole et la fabrication des polymères. il jouent un rôle crucial pour la valorisation de l'énergie, la dépollution (pots catalytiques, traitement de l'eau, traitement de l'air, combustion), la santé et les médicaments.

Outre ses applications traditionnelles en chimie et en pétrochimie, la catalyse hétérogène joue un rôle majeur pour la préservation de l'environnement. Elle permet de réduire la demande en énergie par l'optimisation des procédés et de minimiser la formation de déchets non valorisables.

Elle est l'outil indispensable pour le traitement des gaz et particules toxiques émis dans l'atmosphère par les activités anthropogéniques et le traitement des effluents toxiques tels que les composés organiques volatils et les oxydes d'azote. Elle participe de plus en plus à la dépollution et au recyclage des eaux industrielles, contribuant à la protection des milieux naturels [20].

### VIII. Classification des catalyseurs

On distingue les catalyseurs massiques, uniquement constitués d'une phase active, des catalyseurs supportés, composés d'une phase active déposée sur un support. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion (fraction d'atomes en surface) de l'agent actif. Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants.

#### VIII.1. Catalyseurs massiques

Les catalyseurs massiques se caractérisent par l'homogénéité de composition de la surface du solide et de la partie « interne », le volume. En conséquence, leur formulation contient le ou les groupes fonctionnels impliqués dans la réaction. Ces solides ont généralement une porosité et une surface spécifique faible, ce qui limite le contact avec le réactif. Cette dernière propriété n'est d'ailleurs pas nécessairement pénalisante pour la vitesse macroscopique de réaction.

### VIII.2. Catalyseurs supportés

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) servant d'ossature qui contient la phase active. Plus précisément, il est constitué de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, ayant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Généralement constitué de composants actifs et d'un support de catalyseur.

Généralement c'est un corps solide poreux ayant une surface interne importante, il constitué de :

- ❖ **La substance active :** Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants ;
- ❖ **Le promoteur :** est une substance active qui sert à augmenter les performances du catalyseur (activité et sélectivité) et/ou améliorer sa stabilité. Le promoteur seul peut ne pas avoir des propriétés catalytiques. On distingue deux catégories de promoteurs :
  1. **Les promoteurs texturaux :** sont des substances qui agissent par effet physique, ils n'affectent pas l'énergie d'activation des réactifs lors de l'acte catalytique ;
  2. **Les promoteurs structuraux :** sont des substances qui agissent par effet chimique, ils modifient la composition chimique du catalyseur ainsi que sa structure électronique. Ce type de promoteur modifie l'énergie d'activation de la réaction.

- ❖ **Le support**

Est un matériau qui ne possède pas d'activité catalytique mais qui offre la possibilité de disperser l'agent actif pour accroître la surface de contact. Le support améliore les propriétés mécaniques et augmente son efficacité. Il doit posséder une aire spécifique importante et une porosité convenable. Il doit être mécaniquement et thermiquement stable pour supporter les conditions de la réaction et de la régénération. Il est utilisé pour :

1. Augmenter la surface spécifique ; par l'addition de la surface de la phase active avec la surface du support et par conséquent augmentation du rendement de la réaction ;
2. Améliorer les propriétés mécaniques et catalytiques des catalyseurs (résistance).
3. Il peut intervenir pour limiter les empoisonnements ;
4. Il peut jouer le rôle d'un dispersant en empêchant la croissance de microcristaux ;
5. Les supports des catalyseurs doivent répondre à des exigences physiques d'une part (texture, résistance mécanique) et chimiques d'autre part, notamment s'ils doivent être portés à haute température en présence d'air ou de vapeur d'eau lors de la régénération.

Les supports les plus employés sont :

- L'alumine ;
- Les argiles ;
- La silice ;
- Le charbon actif ;
- Les silico-aluminates ;
- Les oxydes céramiques.

## Conclusion

La catalyse hétérogène présente l'avantage de permettre la séparation des réactifs et produits du catalyseur solide et qui, par conséquent, est utilisée dans la plupart des procédés chimiques industriels en continu ou en discontinu.

Le catalyseur est (presque) toujours nécessaire dans les procédés industriels car il permet de travailler à plus basse température, plus vite (augmentation de la vitesse de réaction) et mieux (notion de sélectivité dans un produit donné). Par exemple, au cours du raffinage (3.109 t/an de pétrole brut raffiné) 80 % des molécules d'hydrocarbure ont l'occasion d'être au contact d'un catalyseur pendant leur séjour en raffinerie.

## Références bibliographiques

---

- [1] : M. GUISET, « Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles », Techniques de l'ingénieur, J1200V2, 2012.
- [2] : A.ROBERTSON,J. B. Platinum MetalsRev. 1975, 19, 64-69.
- [3] : F.PURCEL, J. C. InorganicChemistry, Holt-Saunders International Editions, London, 1985, pages : 793, 855-953, 1026
- [4] :Y.RIADI, « Catalyse en synthèse organique, Valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse palado-catalysée de nouveaux dérivés pyrimidiniques».Université Orléans et Université Hassen II Mohamadia Casablanca, 2013.p(9)
- [5] : Y.CHAUVIN, J.C.VEDRINE, Table ronde : catalyses hétérogène et homogène, les enjeux industriels, L'actualité chimique, 1996-1997 pp 58-61.
- [6] : B. ZERENEZHAD, «Aninvestigation on the most important influencing parameters regarding the selection of the proper catalysts for clause SRU converters», Journal of industrial and engineering chemistry, 2009 15(2): p 143-147.
- [7] : Chemistry Explained, Chemistry Encyclopedia
- [8] : Types of Catalysis From a website provided by Jim Clarke, retired Head of Chemistry and then Head of Science at Truro School in Cornwall, United Kingdom
- [9] : J. ANGENAULT, La Chimie - Dictionnaire Encyclopédique - Dunod, 1995. (b) Définition de la catalyse, wikipedia.org.
- [10] : P. BRUN, « catalyse et catalyseurs en chimie organique », Edition Masson ET CIE, Paris1970.
- [11] : Y.BOUKHELF, R.LAIDI, « Etude structurale et texturale des catalyseurs à base de nickel et de terres rares préparés par imprégnation et sol-gel (contribution catalytique des hydrocarbures)», Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, 2018, p (5,12)
- [12]: S. CHETTIBI, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation, thèse de doctorat, université de Constantine, (2007).
- [13] : D, CORNET, «Catalyse Hétérogène», Génie des procédés, Techniques de l'ingénieur, France, 2006, 2.
- [14] : JF. Le page, Catalyse De Contact, Edition Technip.

## Références bibliographiques

---

[15] : N. SALHI, A.C.ROGER, A. KIENNEMANN, S. Libs:M.M. Bettaharcatal,today 113,187 (2006).

[16]: J. ZHANG, CHANG, ZHOUR, Applcatal Agen 210 (2001)45.

[17]: J.MONA, S.N.KALE, A.B. GAIKWAD, A.VADIVEL-MURUGAN, V.RAVI, Mat. Lett, 60.1425(2006).

[18] : V. CALVINO–CASILDA, R. MARTIN-ARANDA, I. SOBCRAK, M. ZIOLEK, Appl. Catal. A. 303, 121 (2006).

[19] : M. CHEN, H. ZHENG, C.SHI, R. ZHANG, Synthesés of nanoparticle Ce-Mg-O mixedoxide as efficient support for methaneoxidation ,J. Mol-catal.A: chem.-237(2005).

[20]: P, GALLEZOT. La catalyse hétérogène : un outil clé pour le développement durable, Actualité chimique, 2011, 353-354

# *Chapitre II*

## *Techniques Expérimentales*

## Introduction

Il existe plusieurs techniques qui peuvent fournir une mine d'informations sur la catalyse hétérogène, permettant une caractérisation détaillée de ces matériaux potentiellement compliqués. Ces techniques peuvent aider les chercheurs à réaliser le développement de produits de la manière la plus efficace, la plus économique et la plus respectueuse de l'environnement.

Ce chapitre est consacré en premier lieu à présenter les méthodes de préparation des catalyseurs. Ensuite nous dédions ce chapitre à la présentation des différentes techniques physico-chimiques utilisées pour l'identification des catalyseurs préparés tel que la Spectroscopie Infrarouge (IR), la Diffraction des Rayons X (DRX), la méthode BRUNAUER –EMMETTELLER (BET) et la Spectroscopie Laser du Raman (SLR).

### II.1. Les méthodes de préparation des catalyseurs

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention des catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux catalytiques : la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

#### II.1.1. La méthode céramique

La méthode céramique est utilisée pour les préparations industrielles et l'établissement des diagrammes de phases, ainsi que l'étude cristallographique. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général ; des oxydes ou des carbonates métalliques, puis calciner la poudre obtenue à température de cristallisation du composé.

Ainsi ; la préparation est d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitement thermique sont nombreuses. Cependant ; le grand coût énergétique, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

#### II.1.2. Les méthodes de chimie douce

Ces méthodes proposent un mélange à l'échelle moléculaire de différents cations par un passage en solutions de sels métalliques, à très basses températures ; ceci permet d'obtenir des phases cristallines plus homogènes. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont :

- La méthode d'imprégnation ;

- La méthode sol-gel ;
- La Co-précipitation.

### II.1.2.1. La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à développer selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux. Elle consiste à effectuer un mouillage d'un support, généralement un oxyde réfractaire stable avec une solution de sel métallique appelée précurseur de la phase active, suivi d'un séchage et d'une calcination.

### II.1.2.2. La méthode sol-gel

Est une méthode de synthèse et d'élaboration des matériaux catalytiques à partir d'un précurseur moléculaire en solution. Cette méthode consiste à gélifier une solution, et permet ainsi d'obtenir des espaces de plus en plus condensés qui forment un gel, et de créer progressivement un réseau d'oxyde tridimensionnel par un traitement thermique de séchage et de calcination [1].

Les agents de complexation des métaux dans cette méthode, sont généralement les polys phosphates ou bien les acides carboxyliques (l'acide citrique). Pour les précurseurs, on distingue deux voies [2] :

- A. La voie organique :** dans laquelle, le précurseur est un alcoxyde dissous dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est la quantité d'eau ajoutée.
- B. La voie aqueuse :** où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH.

### II.1.2.3. La méthode de Co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles, la Co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles des grains nanométriques [3].

C'est la technique la plus utilisée pour des productions industrielles. La Co-précipitation à partir d'une solution est l'une des procédés les plus anciens pour la préparation des poudres d'oxydes. Elle consiste en la préparation d'une solution aqueuse contenant le cation désiré, puis la mélanger avec une solution contenant l'agent précipitant.

Le précipité est ensuite séparé du liquide par filtration, lavage, séchage et puis décomposition thermiquement pour aboutir au produit voulu [4].

Avec cette méthode deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit

l'obtention directe de l'oxyde attendu, soit l'obtention des précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde attendu.

La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

Afin de maîtriser la morphologie, la taille et la distribution de tailles des particules à l'issue de la Co-précipitation, il est nécessaire de maîtriser les vitesses des quatre étapes cinétiques intervenant lors de la Co-précipitation d'un solide.

Ces étapes sont :

- La génération d'un précurseur apte à se condenser ;
- La naissance de germes par condensation ;
- La croissance de germes par condensation également ;
- Le vieillissement des particules.

Gouverner la cinétique de ces étapes peut se faire en contrôlant les paramètres : pH, concentration, température... [5].

#### **Avantages et inconvénients de la Co-précipitation**

La méthode de Co-précipitation est une méthode largement utilisée, car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. En plus, cette méthode a d'autres avantages comme la diffusion facile des réactifs, la bonne homogénéité. Cependant, elle présente aussi des inconvénients comme la difficulté de contrôler la stœchiométrie qui provient des produits de solubilité différents des réactifs. En pratique, on utilise le milieu basique concentré pour précipiter les ions réactifs. En outre, pour éviter l'hétérogénéité locale ou le changement de pH, les réactifs sont toujours à faible concentration et ajoutés goutte à goutte au milieu basique agité par un agitateur magnétique [6].

## **II.2. Techniques de caractérisation physico-chimique des catalyseurs**

Cette partie est consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisation des catalyseurs, Ces techniques sont :

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Mesure de la surface spécifique par BET ;
- Spectroscopie infrarouge (IRTF) ;
- Spectroscopie laser Raman (SLR).

## II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

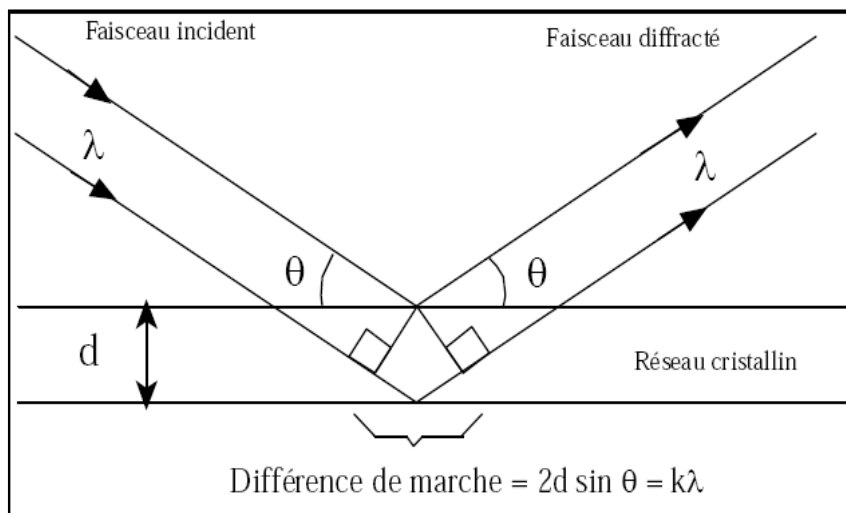
### II.2.1.1. Principe de la technique

Les mesures de diffraction des rayons X, appliquées aux poudres, ont pour but de connaître la structure cristalline des matériaux. Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallines des solides [7].

La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos solides.

- **Loi de Bragg**

L'utilité majeure de la diffraction est la technique de diffraction des rayons X. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques dans les réseaux cristallins des solides. La technique sert à obtenir des informations à propos des distances inter atomiques et des dimensions et structures de la cellule unitaire [8].



**Figure II.1:** Illustration de la loi de Bragg [8].

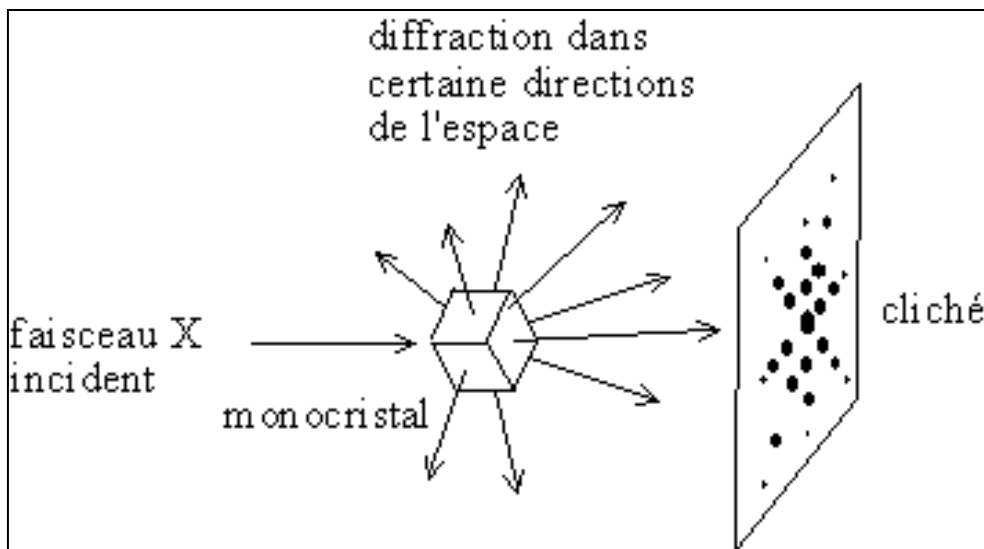
Un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  frappant une couche d'atomes avec un angle  $\theta$  sera réfléchi avec le même angle  $\theta$ . Mais les rayons X ne doivent pas nécessairement frapper la première couche. Pour que le faisceau diffracté soit en phase, la différence entre la longueur des chemins doit être un nombre intégral de longueurs d'onde selon la figure II.1.

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé. Elle est basée sur la relation de Bragg [9]:

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

- $d_{hkl}$  : la distance interréticulaire entre deux plans réticulaires de familles (hkl) ; elle est exprimée en Å.
- $\theta$  : angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté et de valeur variante. Il s'exprime en degrés.
- $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement monochromatique, exprimée en Å.
- $n$  : nombre entier représentant l'ordre de diffraction de Bragg.
- $hkl$  : indice de BRAGG.

L'intensité des raies et l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) sont donnés directement sur un enregistreur. L'utilisation de la loi de BRAGG nous permet d'obtenir les distances interréticulaires ( $d_{hkl}$ ) [10]. Le principe simplifié est le suivant : un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg. L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus.



**Figure II.2** : schéma simplifié de Principe de la diffraction des rayons X [11].

La mesure de diffraction des rayons X, appliquée aux poudres, a pour but de connaître la structure cristalline des matériaux. Cette technique permet l'identification de phase, la détermination de maille ainsi que la taille moyenne des particules (métalliques) [10].

### II.2.1.2. Appareillage

L'appareillage de diffraction X est essentiellement composé de trois parties importantes :

La source de rayon, l'échantillon et le détecteur.

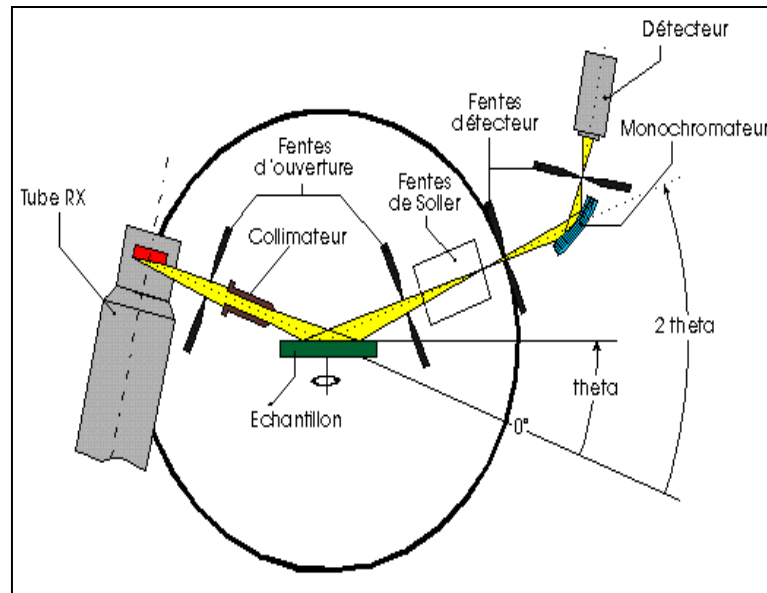


Figure II.3 : Schéma d'un diffractomètre [12].

## II.2.2. Mesure de la surface spécifique par B.E.T

### II.2.2.1 Principe de la technique

La méthode de BET permet de mesurer la surface spécifique d'un catalyseur. Brunauer, Emmet et Teller admettent que, bien que tout point sur la surface d'un solide ait la même affinité pour le gaz, la coexistence de diverses couches de différentes épaisseurs est possible [13].

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores du solide estimée par gramme de catalyseur. Sa détermination est réalisée par la méthode B.E.T qui consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide.

L'isotherme d'adsorption est déterminée en considérant la quantité du gaz adsorbé par l'échantillon préalablement conditionné, comme une fonction de la pression à la température de l'azote (77K).

L'échantillon, placé dans une cellule, est préalablement dégazé sous vide (généralement à 200°C durant toute la nuit). Le solide est ensuite refroidi avant d'être placé dans l'enceinte de l'analyseur de surface. Cette adsorption est régie par la loi [10] :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a (1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C \times (P/P_0)}$$

Où :

- **P** : pression d'équilibre d'adsorption.

- $P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.
- $C$  : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.
- $V_a$  : volume de gaz adsorbé à la pression  $P$ .
- $V_m$  : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche. Mono moléculaire complète.

On procède au tracé de la transformée linéaire B.E.T en portant  $(P/P_0) / V_a (1-P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$ . Avec :  $0.05 < P/P_0 < 0.35$ .

On obtient une droite de pente  $C - 1 / V_m \times C$  (avec  $C - 1 / C$  voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est  $1 / V_m \times C$ .

L'aire spécifique ( $S$ ) du catalyseur est donnée par la relation suivante, ramenée à un gramme de ce catalyseur.

$$S = \sigma N V_m / 22414$$

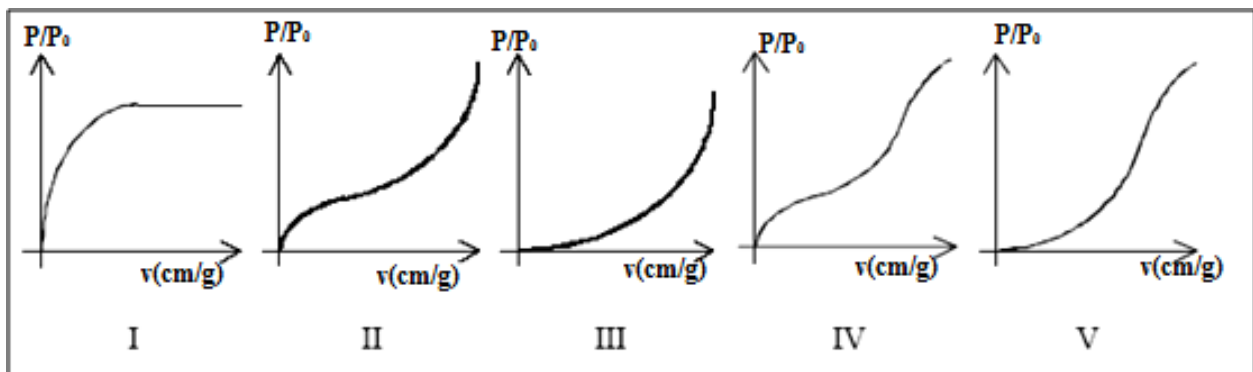
Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer  $S$ .

Avec :

- $\sigma$  : L'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ( $16.2 \text{ \AA}^2$ ).
- $N$  : nombre d'Avogadro.
- $V_m$  : exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- $S$  : exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### II.2.2.2 Les différents types d'isothermes d'adsorption

Brunauer a classé les différentes isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide selon cinq principales familles notées de I à V et représentés dans la figure II.4 [14].



**Figure II.4 :** Types d'isothermes en fonction de volume de gaz absorbé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  de solide.

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau ; établie selon la dimension des pores ; c'est-à-dire selon le type de porosité.

Il est couramment admis que :

- Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux :  
C'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5nm.
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux :  
C'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50nm.
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives des solides mésoporeux :  
C'est à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50nm.

### II.2.3. Spectrométrie Raman Laser

#### II.2.3.1. Principe de la technique

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser [15]. Sous l'effet de l'excitation, la molécule ou le cristal diffuse la lumière dans toutes les directions de l'espace, laquelle est composée de deux types de rayonnement [16] :

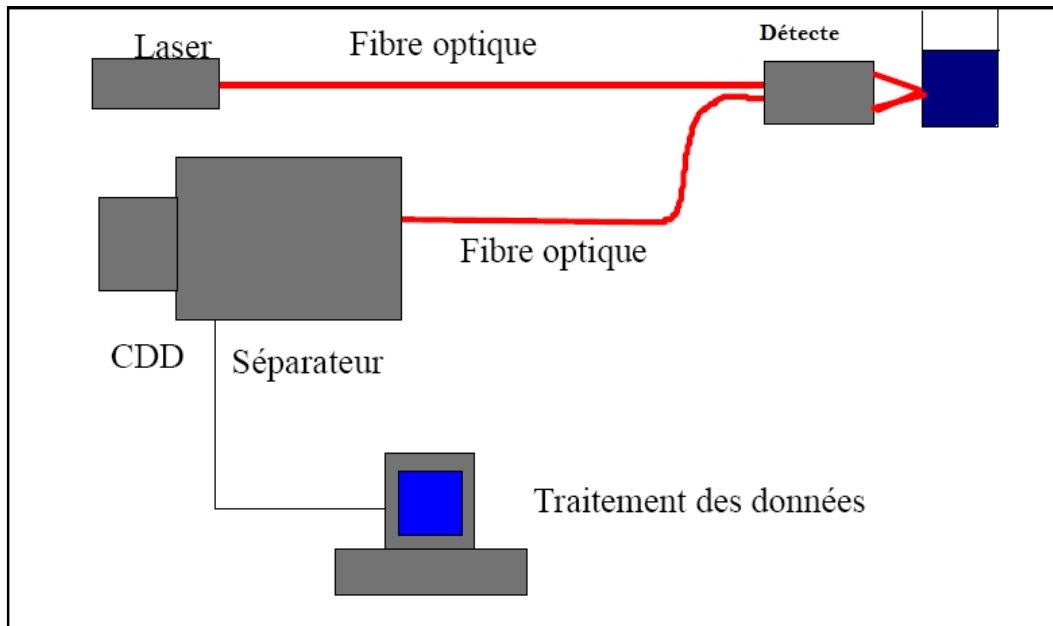
- ❖ Un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion Rayleigh. Les photons incidents et diffusés ont la même énergie.
- ❖ Un rayonnement diffusé inélastiquement. Ce dernier se compose de deux contributions : la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. La fréquence des photons diffusés est décalée vers les basses fréquences par rapport à la fréquence de la lumière excitatrice de (-V) pour la diffusion Raman Stokes et vers les hautes fréquences de (+V) pour la diffusion Raman anti-Stokes.

La diffusion Raman provient du transfert d'une partie de l'énergie de la lumière Laser excitatrice aux molécules de l'échantillon ; sous forme d'énergie de vibration. Les molécules de l'échantillon analysé réémettent des photons de moindre énergie que ceux ayant servi à les exciter. La différence d'énergie entre les photons absorbés et les photons réémis est constante. Les spectres Raman sont dans la zone spectrale 140-1400  $\text{cm}^{-1}$  [14].

Cette méthode d'analyse présente deux intérêts majeurs. Comme toute observation visuelle, elle est non-destructrice et ne demande aucune préparation de l'échantillon.

### II.2.3.2. Structure d'un spectromètre Raman

Le spectromètre Raman est constitué selon la figure II.9 : les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [15].



**Figure II.5 :** Schéma de principe d'un spectromètre Raman [15].

Les informations apportées par la spectroscopie Raman sont relativement étendues [15] :

- Identification de phases ou de composés chimiques ;
- Caractérisation des matériaux ;
- Détermination de la structure moléculaire ;
- Etude des systèmes amorphes et cristallins.

### II.2.4. La Spectroscopie Infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation structurale des molécules. Il permet de déterminer la nature des liaisons chimiques composant une molécule, de plus son utilisation est simple et non destructrice [17].

Le domaine spectral de l'IR s'étend de  $12500$  à  $10\text{ cm}^{-1}$  environ, ou  $0,8$  à  $1000\text{ }\mu\text{m}$ .

Il est divisé en trois régions :

- **IR Proche** :  $\lambda = [0.8-2.5]\text{ }\mu\text{m}$  et  $\nu = [12500-4000]\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine des harmoniques ;

- **IR Moyen** :  $\lambda = [2.5-50] \mu\text{m}$  et  $\nu = [4000-200] \text{cm}^{-1}$  correspond au domaine de vibration et de rotation ;
- **IR Lointain** :  $\lambda = [50-1000] \mu\text{m}$  et  $\nu = [200-10] \text{cm}^{-1}$ .

La région la plus utilisée pour la détermination structurale est :

$\lambda = [2.5-25] \mu\text{m}$  et  $\nu = [4000-400] \text{cm}^{-1}$ , dans ce domaine : la molécule vibre et/ou tourne.

Le spectrographe IR est composé des pièces suivantes :

Une source de rayonnement, un échantillon, des fentes, un monochromateur, un détecteur, un amplificateur et un enregistreur.

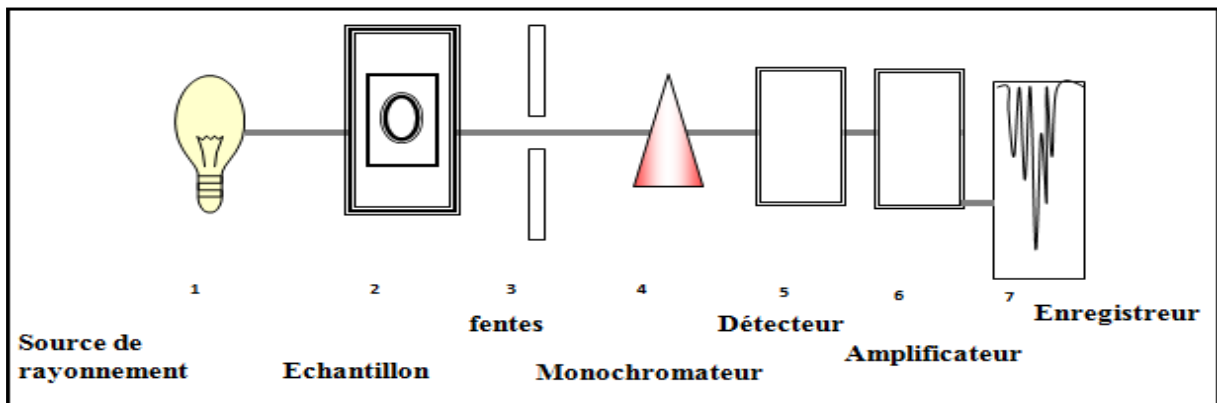


Figure II.6: Schéma d'un spectrographe IR [17].

## Références bibliographiques

---

- [1] :J. PHALIPUR, « une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie céramique », 1987, n81, n 2,p11-18.
- [2]:T. Gardner, J. SPIVEY, A. CAMPOS. J. HISSAM. E. KUGLER, A. ROY,cataltoday 157(2011)1-4.
- [3]:P. HOHENBERG, W. KOHN, Phys. Rev. 136 3864 (1964).
- [4]:J. P. PERDEW, J. A. CHEVARY, S. H. VOSKO, K. A. PEDERSON, M. R. SINGH, D. J. C. FIOLOHAIS, «Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of thgeneralized gradient approximation for exchange and correlation», Phys. Rev. B 46, 6671-668, (1992).
- [5]:W. KOHN, L. J. SHAM, Phys. Rev. 140 A1133 (1965).
- [6] : A. BOULASSEL, « Synthèse par coprécipitation et caractérisation de nanopoudre de l'oxyde de zinc .Etude de l'effet de dopage et de la température de calcination ».Université de jijiel,2012.p,p(44).
- [7] : N.THANH BINH, « Synthèse Par La Méthode Des Sels Fondus De Solutions Solides Ceo2-Sno2 De Grande Surface Et Étude De Leurs Propriétés Redox, DEA ». Université De Claude Bernard LYON, Chimie Inorganique, 2002, 7.
- [8] : Axe, Méthodes Spectrométriques D'analyse et de Caractérisation, Généralité, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Centre SPIN, Génie des Procédés, 1999, 40.
- [9] :J.P., EBERHART, « Analyse Structurale Et Chimique Des Matériaux », Ed. Dunod ,1989.
- [10] : F. AOUDJIT, « Synthèse Et Caractérisation Des Catalyseurs Xerogel Et Aerogel A Base De Molybdene Et De Tingstene Et Leur Application Dans L'isomérisation Des Parrafines C5 Et C6, Magistère », Université De M'hamedBougueraBoumerdès, Génie Des Procédé Chimique Et Pharmaceutique, 15 Janvier 2008, 45.
- [11] :[Http://Ead.Univangers.Fr/~Jaspard/Page2/COURS/8module11csg/4confbiophysique/3preshtmlbiophys/2Figures/4Cristallo/1Cristallographie.Htm](http://Ead.Univangers.Fr/~Jaspard/Page2/COURS/8module11csg/4confbiophysique/3preshtmlbiophys/2Figures/4Cristallo/1Cristallographie.Htm).
- [12] :[Http://Www.Etudes.Ecp.Fr/Physique/Illustrations/Diffraction/Animsite.Htm](http://Www.Etudes.Ecp.Fr/Physique/Illustrations/Diffraction/Animsite.Htm).
- [13] : C. CHITOUR «Physico-chimie Des Surface », Office Des Publications Universitaires Ben-Aknoun (Alger), 09-92, Volume 2, 166.
- [14] : S. BARAMA, « Développement Et Synthèse De Deux Séries De Catalyseurs A Base De Bentonite Et D'oxydes Mixtes. Application A La Déshydrogénation Oxydante Du Méthane ». Doctorat, Université Des Sciences Et De La Technologie, HOUARI BOUMEDIENE, Chimie Organique Appliquée, 12 juin 2011, 53.
- [15] : Axe, techniques spectrométries Spectroscopie Raman Ecole des Mines de Saint-Etienne, des Procédés centre SPIN, Génie des Procédés, 1999,4.

## Références bibliographiques

---

[16] : O. LANCRY, « Etude Par Microspectrometrie Raman De Matériaux Et De Composants Microélectroniques A Base De Semi-Conducteurs III-V Grand Gap », Doctorat, Université Des Sciences Et Technologies De Lille, Optique Et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère, 04Décembre 2009, 26.

[17] :R. BENRABAA « Cours de Spectroscopie », Université de 20 Août 1955, Skikda, 2011.

[18] : S. SAKRANE, « Préparation caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur argile »,Université Ferhat Abbes Sétif,2014,p(34).

# *Chapitre III*

*Résultats  
et  
Discussions*

## Introduction

Dans ce chapitre, on présentera les deux parties pratiques que nous avons réalisées : la synthèse des catalyseurs et leurs caractérisations.

La première partie consiste à la préparation de nos systèmes catalytiques, par la suite, la deuxième partie sera focalisée à la caractérisation physico-chimique des échantillons synthétisés par des différentes techniques :

- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Spectroscopie laser du Raman (SLR) ;
- Analyses structurales par la spectroscopie infra rouge (IRTF) ;
- Mesure des aires spécifiques par B.E.T.

### III.1. La synthèse des catalyseurs à base de Nickel

Dans notre série de travail, nous allons préparer deux catalyseurs via la méthode de co précipitation (CP) à un pH de précipitation basique.

Notre choix est porté sur la coprécipitation grâce à la facilité du mode de travail, la disponibilité du matériel nécessaire pour les préparations, les douces conditions de travail (basse température et pression) et l'obtention des phases cristallines plus homogènes.

Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse.

Le premier élément doit être bivalent ( $M^{2+}$ ) et le second trivalent ( $M^{3+}$ ).

Les étapes de préparation des solides [Ni-M] sont résumées dans la figure III.1 et les produits utilisés sont classés dans le tableau suivant :

**Tableau III.1.** Les produits utilisés durant les préparations.

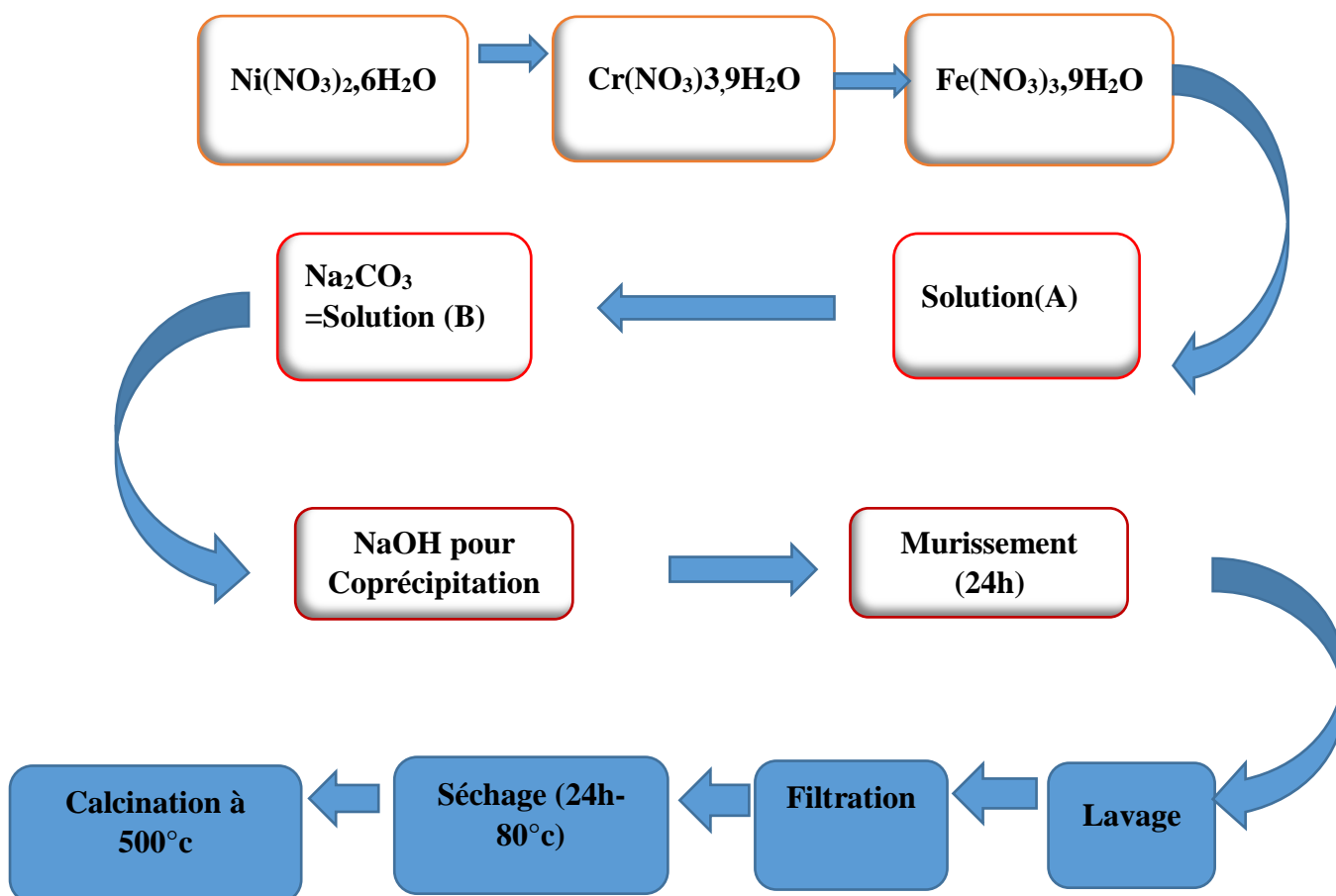
Produits	Formule brute	Masse molaire
Nitrate de nickel hexa hydrate	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290.7949 g/mol
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	403.9972 g/mol
Nitrate de chrome	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	400.15g/mol
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997 g/mol
Carbonate de sodium	$Na_2CO_3$	105,9888 g/mol
Ethanol	$C_2H_5OH$	46,07 g/mol

### III.1.1. Description du protocole expérimental

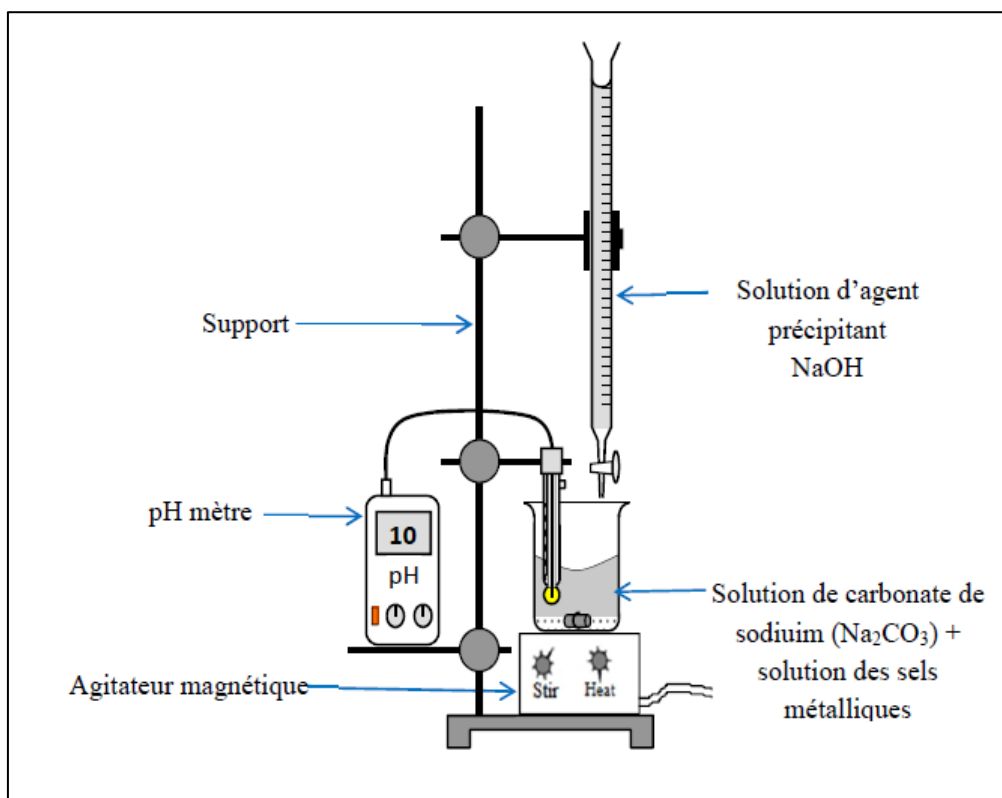
Pour chaque synthèse deux solutions sont préparées : solution (A) qui contient des sels métalliques divalents et trivalents [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] et [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] et [ $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], respectivement en proportions calculées, et une solution de carbonate de sodium notée solution (B) ; le solvant utilisé est l'eau distillée.

La solution (A) est ajoutée goutte à goutte à la solution (B) à température ambiante et sous agitation. Pour le réglage du pH de la solution, on ajout l'agent précipitant (NaOH) jusqu'à l'obtention du pH recherché. Ensuite, le mélange est porté à reflux à  $T \approx 80^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Après refroidissement, le précipité est passé par une série de lavage/filtration (le lavage se fait plusieurs fois avec de l'eau distillée et ensuite avec l'éthanol) jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ...etc.). Après, le précipité est séché dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12h puis broyé dans un mortier en agate. Puis traité thermiquement à  $500^\circ\text{C}$  pendant 4h. Les catalyseurs synthétisés sont nommés : NiFe-500 et NiCr-500.

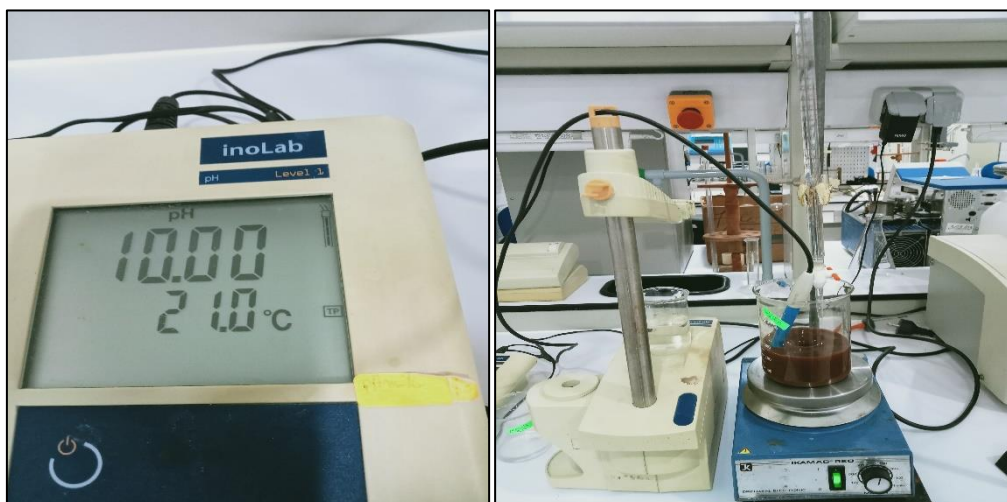
Les étapes de préparation sont schématisées dans la **figure III.1**.



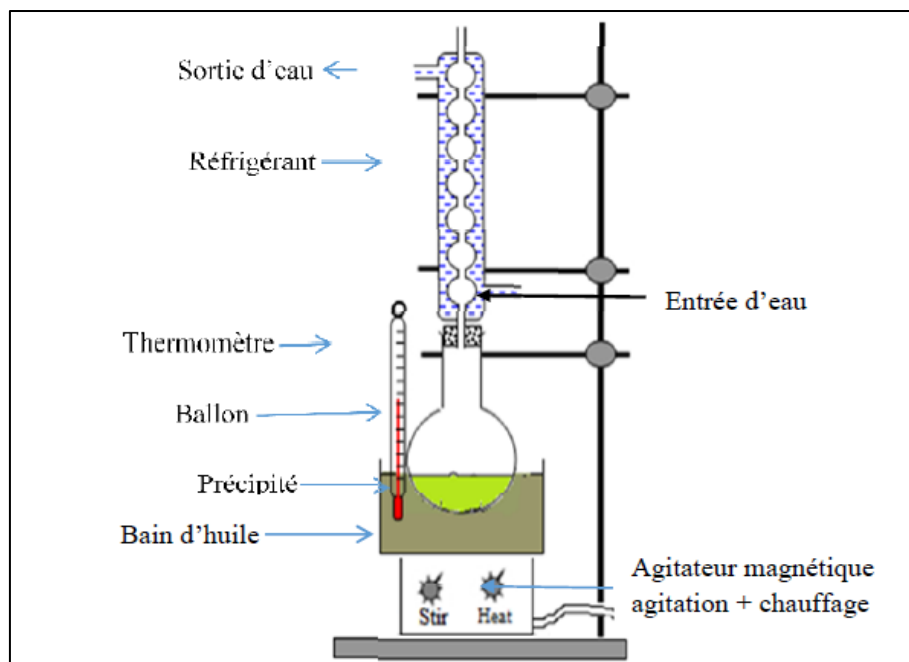
**Figure III.1** : Etapes de préparation des catalyseurs.



**Figure III.2 :** Schéma du montage de co-précipitation utilisé pour la préparation des catalyseurs



**Figure III.3 :** Montage de Co précipitation.



**Figure III.4 :** Montage réactionnel illustrant l'étape de mûrissement.



**Figure III.5 :** Montage représentant l'étape de mûrissement au laboratoire.

### III.1.2. Rôle du séchage dans la préparation des catalyseurs

Le séchage est une étape très importante dans la préparation des catalyseurs, ceci se traduit par un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C.

Selon les systèmes préparés, le choix de temps et de la température du traitement, ainsi que le type d'atmosphère est primordial. Ces conditions affectent vraiment la structure et la texture finale du solide : un très lent temps de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores du solide par évaporation du solvant,

permettant ainsi une diffusion profonde du sel dans les pores du solide.

En revanche, un temps de séchage trop court produit une précipitation rapide due au gradient de température, ce qui attire la solution vers la couche externe des particules.

### III.1.3. Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs

Ce traitement thermique, jusqu'à 500°C se fait en général sous atmosphère oxydante, permettant de décomposer le précurseur catalytique en plusieurs oxydes ou en un oxyde mixte. Ceci permet de purifier le catalyseur en évacuant les produits gazeux (CO<sub>2</sub>, eau).

Dans le cas des catalyseurs métalliques, le contrôle de la température de calcination est plus facile que celui des catalyseurs bimétalliques, car dans ces derniers, une formation de deux oxydes séparés ou une dégrégation d'un des deux composants peut se produire.

## III.2. Résultats et discussions

### III.2.1. Mesure des aires spécifiques par B.E.T

Afin de déterminer la porosité de nos formulations calcinées à 500 °C, les poudres élaborées sont analysées par B.E.T. Le tableau III.2 résume les différents résultats obtenus et les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote sont représentées sur la figure III.6 et figure III.7.

Les valeurs de la surface spécifique mesurées par la technique B.E.T sont de 160 et 74m<sup>2</sup>/g pour NiFe-500 et NiCr-500, respectivement. La formulation à base du Fe présente une surface importante par rapport à celles du Cr (tableau III.2). Les résultats obtenus sont fortement conditionnés par les conditions de synthèse et en particulier le temps d'addition des réactifs, le temps et la température de mûrissement [1].

**Tableau III.2.** Propriétés de surface des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	
			B.E.T	B.J.H
NiFe-500	160	0,39	91	76
NiCr-500	74	0,23	124	107

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenu pour nos systèmes catalytiques sont similaires à celles enregistrées pour les Oxydes [1]. D'après les recommandations IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), l'allure des courbes pour les composés NiFe500 et NiCr500 est de type IV [1] indiquant un caractère mésoporeux prédominant des deux matériaux, avec une taille de pores qui varie entre 2 et 50 nm [2], elle

est caractéristique d'une texture mésoporeuse. Pour tous les systèmes, un phénomène d'hystérésis type H3 très apparent est observé traduisant un modèle de mésopores sous forme de fente où le vide est créé par l'agrégation des particules et attribué aux mésopores ouverts aux deux extrémités. Selon les données de la littérature [3].

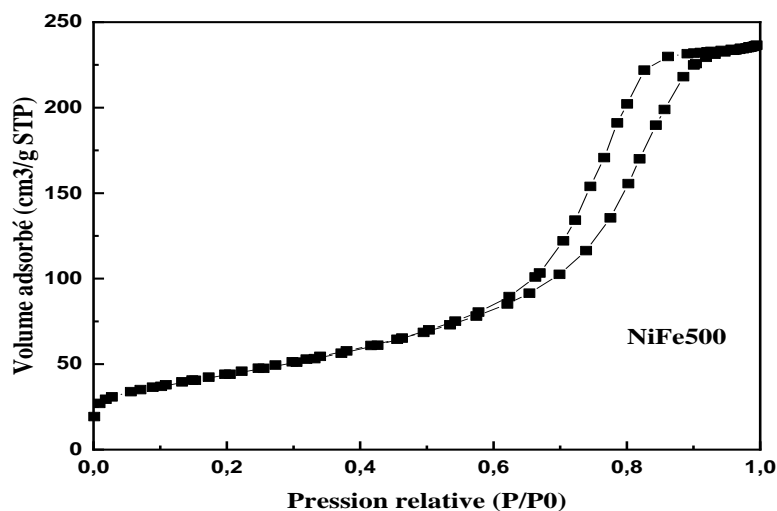


Figure III.6. Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon NiFe calciné à 500 °C.

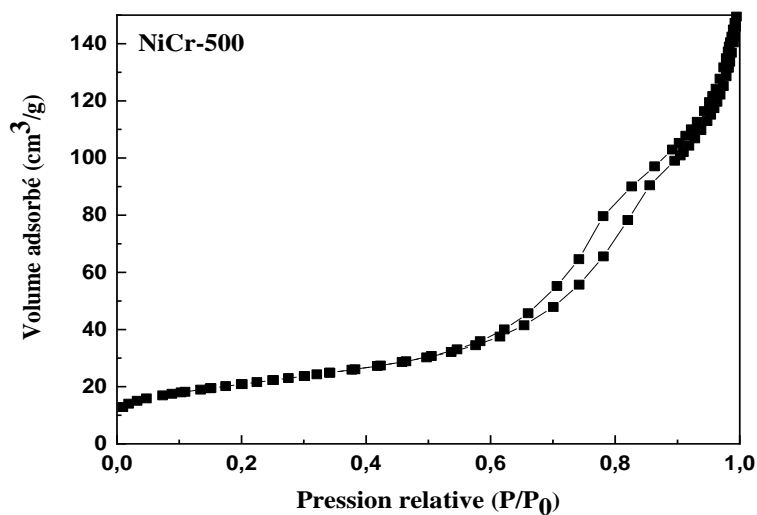


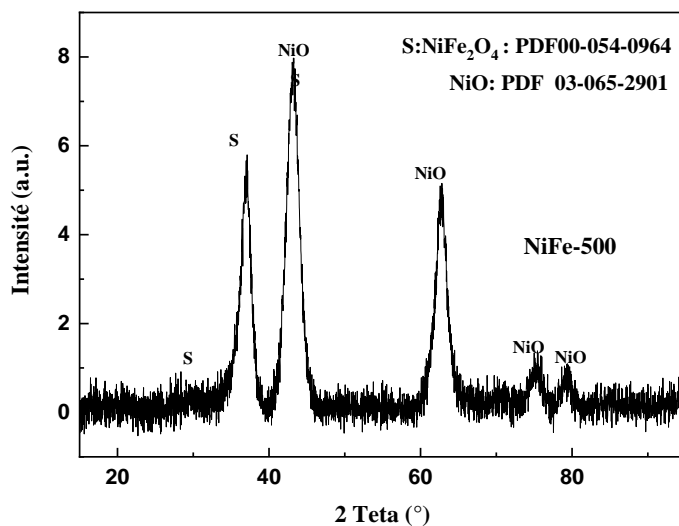
Figure III.7. Isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon NiCr calcinés à 500 °C.

### III.2.1. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre pour les catalyseurs calcinés sont illustrés dans la Figure III.8 et Figure III.9. Ces diffractogrammes montrent la formation d'un mélange d'oxydes.

Pour l'ensemble des catalyseurs calcinés à 500 °C, un mélange biphasique a été observé contenant une phase spinelle  $AB_2O_4$  et un oxyde libre selon la nature des deux métaux choisis lors de la préparation.

Les systèmes deux systèmes (NiFe-500 et NiCr-500), selon la nature du métal trivalent utilisé, les résultats DRX révèlent des diffractogrammes assez similaires (Figure III.8 et Figure III. 9) confirmant la présence d'un mélange biphasique contenant de la phase spinelle  $NiFe_2O_4$  pour NiFe-500 et  $NiCr_2O_4$  pour NiCr-500 et l'oxyde libre NiO, les phases spinelles  $NiFe_2O_4$  et  $NiCr_2O_4$  sont caractérisées par les six raies de diffraction localisées à  $2\theta \approx 18.4^\circ$ ,  $30.2^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $57.61^\circ$  (PDF 00-054-0964) et à  $2\theta \approx 18.43^\circ$ ,  $30.32^\circ$ ,  $35.79^\circ$ ,  $54^\circ$ ,  $57.56^\circ$ ,  $63,03^\circ$ ,  $90,59^\circ$ ,  $95,35^\circ$  (PDF 85-0935), respectivement. Les raies de l'oxyde de nickel sont identifiées par les valeurs  $2\theta \approx 37.42^\circ$ ,  $43.26^\circ$ ,  $62.86^\circ$ ,  $75.49^\circ$ ,  $79,68^\circ$  (PDF 03-065-2901)



**Figure III.8:** Diffractogramme du catalyseur NiFe-500.

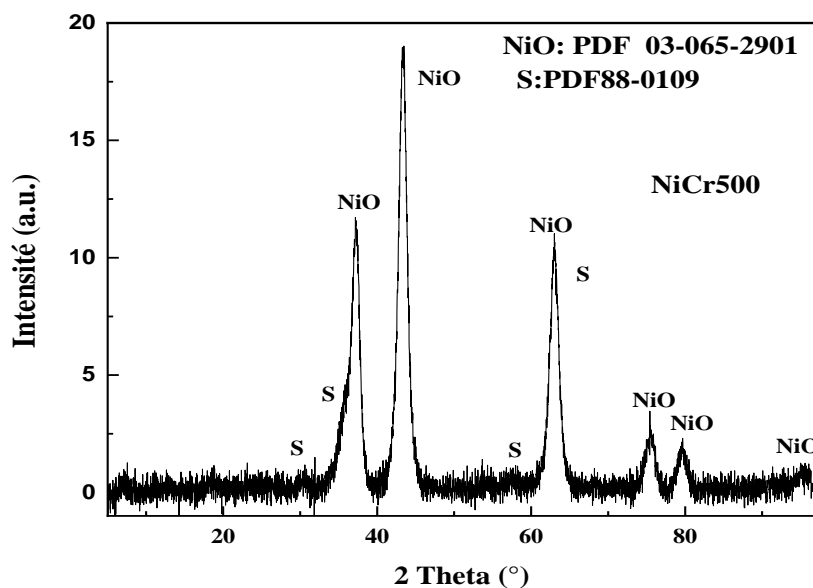


Figure III.9: Diffractogramme du catalyseur NiCr-500.

### III.2.3. Analyse par Spectroscopie Laser Raman

Nos échantillons ont été également caractérisés par Spectroscopie Laser Raman. Les informations données par cette technique, dans certains cas, renforcer ou compléter les analyses par diffraction des rayons X.

Les spectres Raman pour les systèmes calcinés NiFe-500 et NiCr-500 sont présentés sur les Figure III.10 et III.11. La formation de la phase spinelle de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dans les échantillons calcinés à 500 °C est confirmée par Spectroscopie Raman dans la région spectrale 200-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

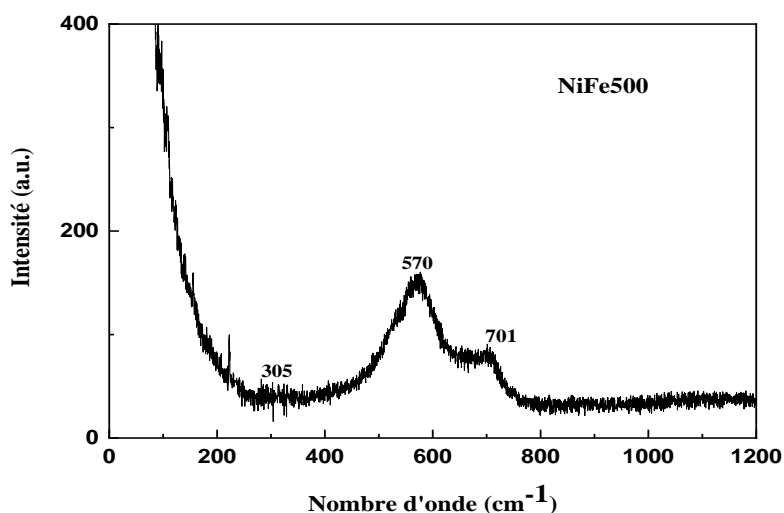


Figure III.10 : Spectres Raman du catalyseur NiFe-500.

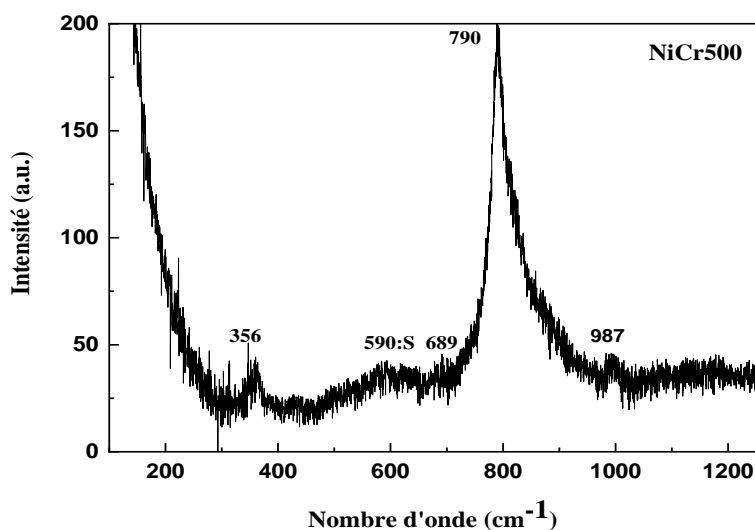


Figure III.11 : Spectres Raman du catalyseur NiCr-500.

Sur les spectres Raman du catalyseur NiFe-500 (Figure III.10), nous avons mis en évidence, en plus des bandes caractéristiques du spinelle observé dans la région spectrale 200-800  $\text{cm}^{-1}$  [4,5], la présence de l'oxyde de nickel par les pics situés à  $\sim 313, 570 \text{ cm}^{-1}$ .

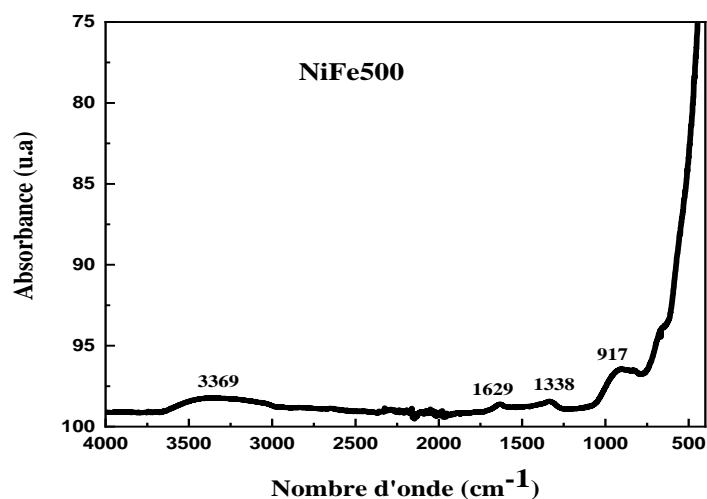
Un mélange de phase composé de  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiO}$ , observé par DRX pour l'échantillon NiCr-500 (Figure III.11), est confirmé par l'analyse SLR par les pics localisés à  $\sim 590, 689 \text{ cm}^{-1}$  pour la structure spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  [5] et à  $\sim 790$  et  $987 \text{ cm}^{-1}$  pour l'oxyde de nickel. L'analyse Raman montre la présence d'une bande de faible intensité vers  $356 \text{ cm}^{-1}$  pour le système NiCr-500 qui peut être corrélée à la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### III.2.4. Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

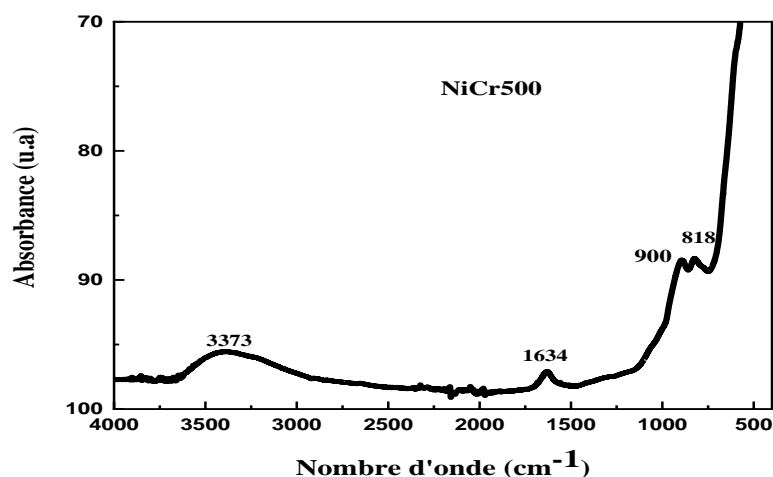
La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger [6].

Les spectres infrarouges ont été réalisés dans le domaine situé entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont confectionnés sous forme de pastilles circulaires constituées d'une masse avoisinant les 0.03 mg de produit reparti dans une masse d'environ 0.97mg de bromure de potassium (KBr) utilisé comme support.

Les spectres infrarouges des catalyseurs calcinés à 500 °C Ni-Fe-500 et Ni-Cr-500 dans la gamme 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  sont représentés sur les Figures III.12 et III.13.



**Figure III.12:** Résultat d'analyse par spectroscopie infra-rouge pour NiFe-500.



**Figure III.13:** Résultat d'analyse par spectroscopie infra-rouge pour NiCr-500.

Les spectres FTIR des catalyseurs calcinés à 500 °C montre principalement :

- L'étirement O-H entre 3300 à 3900  $\text{cm}^{-1}$  ;
- Les liaisons métalliques type M-O (Ni-O, Fe-O et Cr-O) et M-O-M (Ni-O-Fe et Ni-O-Cr) à basse fréquence (entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Conclusion

Les différentes techniques physico-chimiques montrent que la méthode de préparation influe considérablement sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs.

- La mesure des aires spécifiques par la méthode BET montre que la formulation à base du Fe présente une surface importante par rapport à celle du Cr ;
- L'analyse DRX montre la présence d'un mélange biphasique contenant de la phase spinelle  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  pour NiFe-500 et  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  pour NiCr-500 et l'oxyde libre NiO ;
- L'analyse SLR montre la présence d'une bande de faible intensité vers 356  $\text{cm}^{-1}$  pour le système NiCr-500 qui peut être corrélée à la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ;
- L'analyse FTIR montre que :
  - ✓ L'étirement O-H entre 3300 à 3900  $\text{cm}^{-1}$  ;
  - ✓ Les liaisons métalliques type M-O (Ni-O, Fe-O et Cr-O) et M-O-M (Ni-O-Fe et Ni-O-Cr) à basse fréquence (entre 400-600  $\text{cm}^{-1}$ ).

## Références bibliographie

---

- [1]: W. TSAI, C. CHANG, M. LIN, S. CHIEN, H. SUN, M. HSIEH. *Chemosphere*, 45 (2001), p. 51 – 58.
- [2]: K. TAKEHIRA, T. KAWABATA, T. SHISHIDO, K. MURAKAMI, T. OHI, D. SHORO, M. HONDA, K. TAKAKI. *Journal of Catalysis* 231 (2005) 92–104.
- [3]: G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI. *Catal. Today*, 41 (1998) P. 207.
- [4]: A. HAYASHI, H. NAKAYAMA. *Chemistry Letters*, 40 (2011), p. 276-278.
- [5]: J. HYUN- KIM, I. SOON- HWANG. *Nuclear Engineering and Design*, 235 (2005), p. 1029–1040.
- [6] : J. PEREZ-RAMIREZ, S. ABELLO, N. Van der Pers. *Chem. Eur. J.* 13 (2007), P. 870-878.

*Conclusion*  
*Générale*

## Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous avons fait la synthèse de deux catalyseurs massiques (NiFe et NiCr) par la méthode de co-précipitation. L'objectif de cette préparation est l'étude structurale et texturale de ces catalyseurs par des différentes techniques d'analyses physico-chimiques :

- Mesure des aires spécifiques par B.E.T ;
- Diffraction des rayons X (DRX) ;
- Spectroscopie laser du Raman (SLR) ;
- Analyses structurales par la spectroscopie infra rouge (IRTF).

Les résultats issus de différentes méthodes de caractérisations nous ont permis de conclure les points suivants :

- Les valeurs de la surface spécifique déterminées par la méthode B.E.T sont de 74 et 160 m<sup>2</sup>/g pour NiFe-500 et NiCr-500, respectivement. La formulation à base du Fe présente une surface importante par rapport à celle du Cr. Les résultats obtenus sont fortement conditionnés par les conditions de synthèse et en particulier le temps d'addition des réactifs, le temps et la température de mûrissement. Les isothermes enregistrés relèvent un caractère d'une texture mésoporeuse.
- L'analyse DRX pour les deux systèmes (NiFe-500 et NiCr-500) montre la présence d'un mélange biphasique contenant de la phase spinelle NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour NiFe-500 et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour NiCr-500 et l'oxyde libre NiO.
- L'analyse SLR confirme qu'un mélange de phase composé de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiO, pour l'échantillon NiCr-500. Elle met en évidence la présence d'une bande de faible intensité vers 356 cm<sup>-1</sup> pour le système NiCr-500 qui peut être corrélée à la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- L'analyse FTIR des catalyseurs calcinés à 500 °C montre que :
  - ✓ L'étirement O-H entre 3300 à 3900 cm<sup>-1</sup> ;
  - ✓ Les liaisons métalliques type M-O (Ni-O, Fe-O et Cr-O) et M-O-M (Ni-O-Fe et Ni-O-Cr) à basse fréquence (entre 400-600 cm<sup>-1</sup>).

Comme suite à ce modeste travail, nous proposons de compléter les caractérisations par analyse MEB-EDX, XPS et SAA. Les matériaux élaborés feront l'objet d'une application environnementale dans des réactions d'oxydation et/ou réduction.