

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -  
X•⊙V•εX •κIε Γ:κ:|∧ :|∧•X - X:⊙ε⊙t -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أولحاج  
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

*DEPARTEMENT DE CHIMIE*

**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de Master*

**En CHIMIE**

***Spécialité : Chimie des Matériaux***

Par: M<sup>elle</sup> **LAIDI Rachida**

M<sup>r</sup> **BOUKHELF Youcef**

**Sujet :**

***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)***

*Soutenu publiquement le 22/10/2018, devant le jury composé de :*

**Mr. K. SBARGOUD**

**MCB, Université de Bouira**

**Président**

**Mr. L. BERRICHE**

**MAA, Université de Bouira**

**Examineur**

**M<sup>me</sup>. K. LANASRI**

**MAA, Université de Bouira**

**Examinatrice**

**Mr. A. BESTANI**

**MAA, Université de Bouira**

**Promoteur**

## **Remerciements**

---

*Nous remercions **الله** de nous avoir prêté vie, santé et volonté pour achever ce travail.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire de procédé pour matériaux, énergie, eaux, environnement (LPM3E) de la faculté des sciences et des sciences appliquées de l'université de Bouira sous la direction de Monsieur **BESTANI Amar**.*

*Nous remercions chaleureusement Monsieur **BENABBAS Abderrahim**, Professeur à l'UAMOB, de nous avoir accueillis au sein de son laboratoire pour réaliser nos expériences relatives à ce mémoire.*

*Nos remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur **BESTANI Amar**, Maitre assistant classe A, d'avoir accepté de nous encadrer, pour avoir inspiré et suivi avec intérêt ce travail, pour son efficacité et ses conseils scientifiques, ses qualités humaines. Nous le remercions aussi de nous avoir fait profiter de son expérience scientifique, pour son soutien moral et son caractère activant.*

*Nos remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur **SBARGOUD Kamal**, Maitre de conférences classe B à l'UAMOB, de nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire. Qu'il trouve ici l'expression de nos profondes reconnaissances.*

*Nous remercions particulièrement Monsieur **BERRICHE Lakhdar**, Maitre-assistant classe A à l'UAMOB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous remercions chaleureusement aussi Madame **LANASRI Kahina**, Maitre Assistante Classe A à l'UAMOB, de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Nos chaleureux remerciements vont également à nos amis (es) et collègues de la faculté des sciences et des sciences appliquées (UAMOB) pour leur aide et leur soutien.*

---

---

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à:*

*A ma très chère mère et mon très cher père الله يرحمهم ويسكنهم فسيح جنانه يا رب*

*mes très chères frères «Slimane, Said, Mohamed, Hammouche et Essaid.» et*

*ma sœur «Fathema.» que je l'ai souhaité une vie pleine de succès*

*A mes très chères neveux « Soufian, Yani et Aksil» mes nièces «Lysia et Sara»*

*A tous (es) mes enseignants (es)*

*Et à toutes les personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé*

*A tous ma promotion de 2016 – 2017 et 2017 – 2018*

*LAIDI Rachida*

---

# *Sommaire*

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### Etude Bibliographique

I-1.1. Introduction.....	3
I-1.2. Catalyse homogène.....	3
I-1.2. 1. Exemple de catalyseur de type homogène : .....	3
I-1.3. Catalyse hétérogène.....	3
I-1.3.1. Exemple de catalyseur de type hétérogène.....	4
I-1.3.2. Mécanisme de la catalyse hétérogène.....	4
I-1.4.1. Exemple de catalyseur de type enzymatique : L'enzyme «anhydrase carbonique».....	4
I-1.4. La catalyse enzymatique.....	4
I-2. Propriétés fondamentales des catalyseurs.....	5
I-2.1. Activité catalytique.....	5
I-2.2. Sélectivité du catalyseur.....	5
I-2.3. Stabilité catalytique.....	5
I.3. Types de catalyseurs.....	5
I-3.1. Catalyseurs supportés.....	5
I-3.1.1 Exemple de supports : $\text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	6
I-3.1.1.a. L'oxyde de lanthane.....	6
I-3.1.1.b. L'oxyde d'aluminium (l'Alumine).....	6
I-3.1.2. Inconvénients des catalyseurs supportés.....	6
I-3.2. Catalyseurs de structures bien définies.....	7
I-3-2-a) Les catalyseurs de structures pérovskite.....	7
I-3-2-b) Les catalyseurs de structures spinelles.....	8
I-3.2.1. Avantages des catalyseurs de structures bien définies.....	8
I-4) Les réactions catalytiques.....	9
I-4-1) Les réactions de reformages.....	9
I-4.1.a. Vaporeformage du méthane.....	9
I-4.1.b. Oxydation partielle du méthane.....	9
I-4.1.c. Le reformage autotherme (ATR).....	10
I-5) Les méthodes de préparation des catalyseurs.....	10

I-5-1) La méthode céramique .....	10
I-5-2) Les méthodes de chimie douce .....	10
I-5-2-1) La méthode d'imprégnation .....	11
I-5-2-2) La méthode sol-gel .....	11
I-5-2-3) La méthode de co-précipitation .....	11
I-6) Les paramètres influençant les propriétés catalytiques .....	12
I-6-1) Influence de la méthode de préparation .....	12
I-6-2) Influence du support .....	12
I-6-3) Désactivation des catalyseurs .....	12
I-6-2-1) Influence du support sur l'activité des catalyseurs .....	12
I-6. L'objectif de ce travail .....	13
Références Bibliographiques .....	14

## CHAPITRE II

### Techniques Expérimentales

II-1) Produits chimiques utilisés .....	16
II-2. Les méthodes de préparation des catalyseurs .....	16
II-2.1. La méthode d'imprégnation .....	16
II-2.2. La méthode sol-gel .....	17
II-3. Rôle du séchage dans la préparation des catalyseurs .....	17
II -4. Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs .....	17
II-5) Les Techniques physico-chimiques de caractérisations utilisées .....	18
II-5-1) Caractérisation par la spectroscopie infrarouge .....	18
II-5-1-2) Type d'appareil .....	18
II-5-2) Caractérisation par Diffraction de rayon X (DRX) .....	19
II-5-3) Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	20
II-5-3.1) Principe de la méthode et préparation de l'échantillon .....	20
II-5-3-1) Interaction électron-matière .....	21
II-5-3-2) Électrons secondaires .....	21
II-5-3-3) Électrons rétrodiffusés .....	22
II-5-3-4) Électrons Auger .....	22
II-5-3-5) Type d'appareil .....	23

Références Bibliographiques .....	24
-----------------------------------	----

### CHAPITRE III

#### Résultats et Discussions

III -1) Préparation des catalyseurs .....	25
III -1-1) Préparation des catalyseurs supportés .....	25
III-1.2. Préparation des catalyseurs de structures bien définies .....	27
III-2. Caractérisations des catalyseurs préparés .....	30
III-2.1. Analyse des catalyseurs par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	30
III-2.1.1. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	32
III-2.1.2. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	32
III-2.1.3. Analyse du catalyseur 10 %Ni/45 %La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -45% CeO <sub>3</sub> par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	33
III-2.1.4. Analyse du catalyseur La(Ni-Ce)O <sub>3</sub> par Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	34
III-2.2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX).....	35
III-2.2.1. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX).....	35
III-2.2.2. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX).....	36
III-2.2.3. Analyse du catalyseur 10 % Ni / 45% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 45%CeO <sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX).....	38
Références Bibliographiques .....	43
Conclusion Générale .....	44

**[Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>** : Complexe métallique

**10% Ni / (45% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45% CeO<sub>3</sub>)** : Catalyseur à base de nickel supporté sur un support mixte de l'oxyde de Lanthane et l'oxyde de cérium

**5% Ni-5% Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Catalyseur à base de nickel et cérium supporté sur l'oxyde d'aluminium

**5% Ni-5% Ce/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Catalyseur à base de nickel et cérium supporté sur l'oxyde de lanthane

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

**Ba** : Baryum

**Ca** : Calcium

**CaTiO<sub>3</sub>** : Pérovskite

**Ce** : Cérium

**CH<sub>3</sub>COOH** : Acide acétique

**CH<sub>3</sub>OH** : Méthanol

**Co** : Cobalt

**CO** : Monoxyde de carbone

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone

**Cr** : Chrome

**Cu** : Cuivre

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**Fe** : Fer

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

**H<sub>2</sub>** : Dihydrogène

**CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>** : Ethylène

**H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** : Acide carbonique

**H<sub>2</sub>O** : Molécule d'eau

**La** : Lanthane



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

**M** : Masse molaire

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**Mn** : Manganèse

**Nd** : Néodyme

**Ni** : Nickel

**O<sub>2</sub>** : Dioxygène

**Pd** : Palladium

**Pr** : Praséodyme

**Pt** : Platine

**Pt(s)** : Platine solide

**Rh** : Rhodium

**Sr** : Strontium

**V** : Vanadium

**ΔH°** : Enthalpie Standard

*Introduction*  
*Générale*

La catalyse est une science pluridisciplinaire qui apparaît pour la première fois au début du XIX<sup>ème</sup> siècle. En 1835, J. J. Berzelius a introduit le nom « catalyse », issue des noms grecs : Lysein (casser) et Kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques est nettement progressée avec le développement de méthodes de mesures des vitesses des réactions et avec les travaux de S. A. Arrhenius [1,2]. La catalyse est définie comme étant l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intact à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs.

La catalyse a connu de réels développements considérables dans le domaine industriel, la première application concernant la synthèse de l'ammoniaque, a été étudiée en 1910 (Haber, 1868 - 1934, prix Nobel en 1919) [3]. De même, dans le domaine pétrolier, la première unité catalytique apparaît vers 1927 (Hydrogénation) suivi des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrogénation et finalement de reformage catalytique (platforming, UOP, 1950) [4].

Plusieurs systèmes catalytiques ont été étudiés dans les réactions de reformage du méthane. Ils sont principalement à base de métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) et à base de métaux de transition (Ni, Fe, Co). Parmi ces métaux, 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 catalyseurs supportés et de structures bien définies, a été suggéré.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation, la caractérisation des catalyseurs supportés des catalyseurs massiques à base du Nickel et de terres rares. Des oxydes à différents caractères tel que ;  $Al_2O_3$  (caractère acide) et  $La_2O_3$  (caractère basique) et  $CeO_3$  (caractère basique), ont été utilisés comme des supports dans la préparation des catalyseurs imprégnés à base du Nickel et de Cérium. De même ; les nitrates d'Aluminium, les nitrates de Cérium et celles du Lanthane sont aussi utilisées pour la préparation des catalyseurs de structure bien définie (massique) et ceci pour identifier les différentes phases ainsi que les différentes structures qui seront formées lors de la calcination de ces catalyseurs à différentes températures dont l'objectif est de proposer un meilleur oxyde qui favorise une

meilleure structure du catalyseur qui sera utilisée pour la production dans la conversion des hydrocarbures en d'autres produits exploitables à l'échelle industrielle.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les types des catalyseurs, leur préparation par différents procédés ainsi que les principaux catalyseurs utilisés dans les réactions de reformage du méthane.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs et les techniques physico-chimiques de caractérisation structurales et texturales utilisées dans ce travail.

Les résultats issus des différentes analyses physico-chimiques des systèmes préparés et leurs discussions feront l'objet du troisième chapitre.

---

### **Références Bibliographiques**

[1] : G. C. Bond « General introduction to catalysis by platinum group metals » Chemistry of platinum group metals, Elsevier, 59 (1991) 32.

[2] : A. Comte, « Birth of the catalytic concepts », catalysis letters, 67 (2000) 1-4.

[3] : J. Tyndall, « Development of the industrial relevance of catalysis and its physicochemical basis », catalysis letters, 67 (2000) 5-13.

[4] : P. Leprince, « Procédés de transformation », Editions Technip (1998) Paris code ISBN 9782710807797.

# *Chapitre I*

## *Etude Bibliographique*

## Introduction

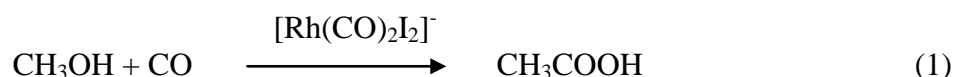
Le mot catalyse signifie la cinétique d'une réaction chimique sans toucher à sa thermodynamique. Il a été montré par plusieurs chercheurs que les réactions catalytiques se décomposent en général en plusieurs étapes définissant un mécanisme réactionnel. La catalyse est l'action par laquelle une substance 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 [1,2]. On distingue trois types de catalyses : la catalyse homogène, la catalyse hétérogène et la catalyse enzymatique.

### I-1.2. Catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et forme une seule phase avec les réactifs. Il est engagé lors de la première étape de la réaction, puis régénéré sous sa forme initiale à la fin de cette réaction. Il n'apparaît donc pas dans le bilan global de la réaction. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par rapport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [3].

#### I-1.2. 1. Exemple de catalyseur de type homogène

Le complexe  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  est généralement utilisé dans le procédé « Monsanto » de formation d'acide acétique. La réaction consiste en l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone (CO) entre le carbone et l'oxygène du méthanol en présence du complexe métallique :



### I-1.3. Catalyse hétérogène

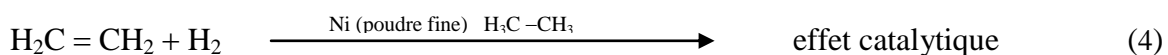
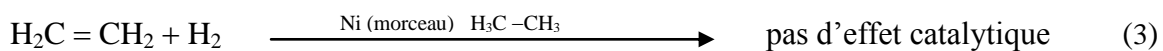
La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse [4]. Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée.

### I-1.3.1. Exemples de catalyseur de type hétérogène

La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide [5].



La réaction d'**hydrogénation de l'éthylène** peut aussi être catalysée par le Nickel sous forme de poudre fine.



### I-1.3.2. Mécanisme de la catalyse hétérogène

Le catalyseur dans ces conditions agit par sa surface; il retient (adsorbe) les réactifs par les pores de surface par **physisorption** (*le réactif en phase gazeuse s'adsorbe à la surface du catalyseur (dans les pores) par des liaisons en faible énergie de type Van Der Waals*) ou **chimisorption** (*le réactif s'adsorbe, dans ce cas, à la surface du catalyseur et forme de véritables liaisons chimiques, plus fortes que dans le cas de la physisorption*) [6]. Ceci facilite la mise en contact des espèces réactives. Une fois toutes les liaisons sont formées, la molécule produite se détache par une simple agitation thermique. Le catalyseur est d'autant efficace que sa surface spécifique (surface par unité de masse) est grande.

### I-1.4. La catalyse enzymatique

Le catalyseur dans ce cas est une enzyme; une protéine élaborée par un organisme vivant. Ce type de catalyse s'apparente à la fois à la catalyse homogène (le catalyseur et les réactifs du milieu biologique ne forment qu'une seule phase aqueuse) et à la catalyse hétérogène (par le mode d'action : présence de site actif).

#### I-1.4.1. Exemple de catalyseur de type enzymatique : L'enzyme «anhydrase carbonique»

Cette enzyme est de la famille des lyases, son rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction d'hydratation du  $\text{CO}_2$  pour former de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) :



Cette enzyme, présente dans toutes nos cellules, est une protéine constituée d'une chaîne de 264 acides aminés. La présence d'un atome de zinc dans le milieu réactionnel est nécessaire pour son activité [7].

## **I-2. 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 :

### **I-2.1. 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 travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [8].

### **I-2.2. 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.

### **I-2.3. 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 [9].

## **I.3. Types de catalyseurs**

### **I-3.1. Catalyseurs supportés**

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support par une solution métallique. Le support inorganique sert d'ossature qui disperse la phase active, il est



constitué de grains de tailles d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, caractérisé généralement d'une grande surface spécifique. Pour les catalyseurs supportés, c'est la phase active qui va activer une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [10].

### **I-3.1.1 Exemple de supports : $\text{La}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$**

#### ***I-3.1.1.a. L'oxyde de lanthane***

L'oxyde de lanthane est connu pour sa grande labilité à absorber les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et de  $\text{CO}_2$  pour donner des systèmes complexes d'hydroxycarbonates ou oxydes de lanthane hydratés et carbonatés en surface. Le mécanisme d'hydratation et de carbonatation fait toujours l'objet d'un grand nombre de recherches [11]. La réactivité élevée de l'oxyde de lanthane vis à vis de la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a été considérée comme l'une des clés permettant l'interprétation des propriétés singulières des catalyseurs métalliques sur support d'oxyde de lanthane, qui pourrait jouer un rôle crucial sur l'efficacité catalytique du système métal/ $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ce phénomène n'a jamais été observé dans le cas de la silice et de l'alumine [12].

#### ***I-3.1.1.b. L'oxyde d'aluminium (l'Alumine)***

L'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est souvent employée comme support en catalyse. L'un des principaux domaines de son utilisation, on cite : la catalyse à trois voies (oxydation du monoxyde de carbone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote) [13]. L'alumine n'est pas utilisée en tant que catalyseur car elle n'a pas des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de ces réactions, mais elle a des propriétés particulières qui en font d'elle un support idéal pour de telles applications. Tout d'abord, l'alumine est stable thermiquement ( $< 1000^\circ\text{C}$ ). Ce support possède une aire spécifique importante grâce à des procédés de synthèse particulière telle que la voie sol-gel. Cette importante surface spécifique permet une bonne dispersion des composants actifs du catalyseur, même pour des teneurs élevées. Elle présente également une grande surface de contact catalyseur/gaz, ainsi qu'une capacité accrue d'absorption d'eau. Pour ces raisons, l'alumine est un support privilégié dans la réaction du reformage [14] montrant que l'alumine serait un support hydrophile présentant une mobilité d'OH tout à fait intéressante à partir de  $400^\circ\text{C}$ . C'est un très bon support de vaporeformage des hydrocarbures à des températures n'excédant pas  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ .

### **I-3.1.2. Inconvénients des catalyseurs supportés**

La durée de vie des catalyseurs supportés est toutefois limitée par diverses causes, soit un empoisonnement de leur surface par des substances qui empêchent les molécules qui doivent réagir de s'approcher des centres actifs. Soit, du fait qu'ils sont souvent utilisés à haute

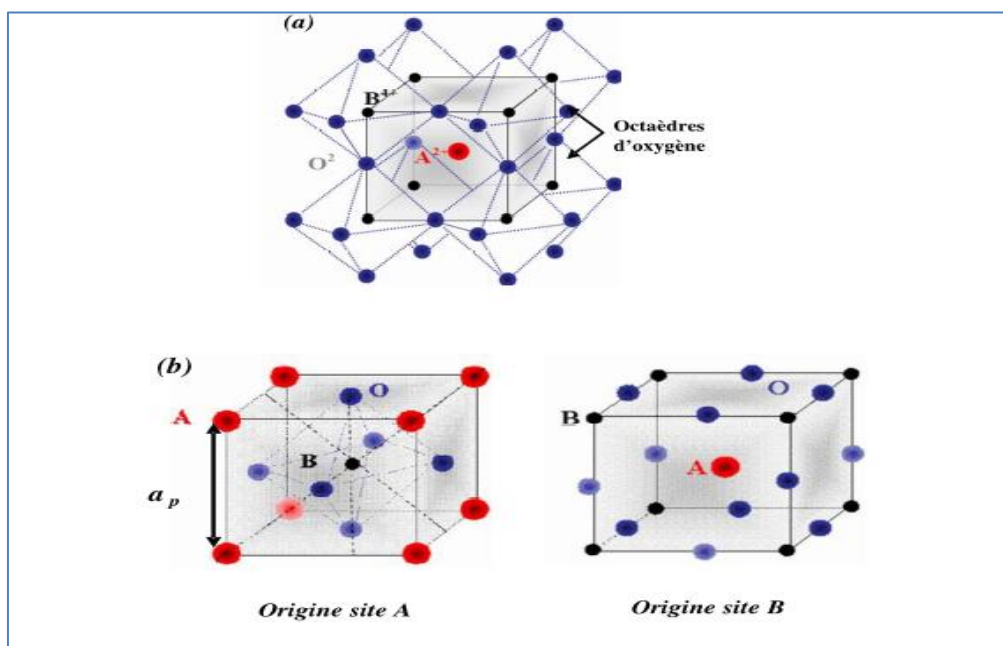
température, le frittage des grains, c'est-à-dire leur agglomération, réduisant ainsi l'aire spécifique, et en général, l'activité catalytique.

### I-3.2. Catalyseurs de structures bien définies

L'insertion du métal dans une structure bien définie peut augmenter aussi bien la dispersion de l'espèce active que les interactions métal-support. Les structures, les plus couramment utilisées comme catalyseurs dans la transformation des hydrocarbures et présentant initialement une distribution homogène de la phase active sont: la structure pérovskite ( $ABO_3$ ) [15] et la structure spinelle  $AB_2O_4$ [16].

#### I-3-2-a) Les catalyseurs de structures pérovskite

Les pérovskites forment l'une des principales familles d'oxydes cristallins. Leur nom provient du minéral  $CaTiO_3$  qui représente une structure cristalline analogue. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par Gustav Rose, qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, Lev Aleksevich Von Pérovskite. La maille d'une pérovskite a une symétrie cubique [17], de formule générale  $ABO_3$ . Dans cette formule, les cations A symbolisent les atomes du métal, de la série du lanthane (La, Ce, Pr et Nd) et les métaux alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr...etc) qui occupent les sites dodécaédriques de coordinance 12, les cations B symbolisent les atomes des métaux de transition (Co, Fe, Ni, Mn, Cr, Cu et V) ou des métaux nobles (Pt, Pd et Rh) qui occupent les sites octaédriques de coordinance 6 [18] figure (I.1).



**Figure I.1:** - Arrangement des octaèdres dans la maille idéale pérovskite  $ABO_3$  (a)  
- Maille élémentaire de la pérovskite simple cubique  $ABO_3$  (b) [19]

### I-3-2-b) Les catalyseurs de structures spinelles

La structure spinelle représente des oxydes métalliques de formule générale  $AB_2O_4$ , ils ont une symétrie cubique appartient au groupe d'espace  $Fd3m$  [20]. Cette structure est construite à partir de l'arrangement cubique compact d'ions d'oxygène à l'intérieur duquel, les cations se distribuent parmi les sites octaédriques (site B) et les sites tétraédriques (site A) de la figure(I.2). Chaque maille élémentaire de formule générale  $A_8B_{16}O_{32}$  est constituée de 8 motifs unitaires  $AB_2O_4$  ou A et B représentent des cations métalliques de valences différentes et qui sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques respectivement selon la figure ci-dessous.

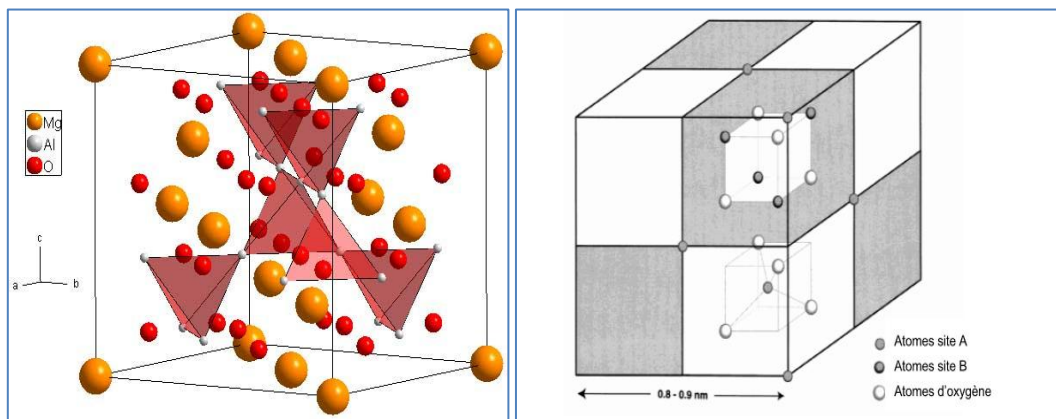


Figure I.2 :représentation de la structure spinelle [20]

#### I-3.2.1. Avantages des catalyseurs de structures bien définies

L'insertion de l'espèce active dans des structures bien définies présente plusieurs avantages :

- l'espèce active est répartie de manière assez homogène dans la structure, donc bien dispersée, ce qui crée un phénomène de dilution.
- l'espèce active est en interaction forte avec la structure, donc moins mobile qu'à la surface d'un support classique.
- la structure sert de réservoir à l'espèce active qui peut s'activer progressivement par une réduction in situ conduisant à l'obtention de sites métalliques bien dispersés. Cette bonne dispersion est le résultat de fortes interactions existant entre les différents éléments de la structure.

Ces propriétés devraient donc permettre de limiter la formation de gros agrégats de l'espèce active et par conséquent de diminuer la formation de coke.

#### I-4) Les réactions catalytiques

Les réactions catalytiques sont fréquentes dans l'industrie chimique et en particulier en pétrochimie. L'oxydation catalytique partielle d'hydrocarbures correspond à un processus de catalyse hétérogène où le catalyseur est ajouté sous forme solide.

##### I-4-1) Les réactions de reformages

Les catalyseurs utilisés en reformage des hydrocarbures, sont à base des métaux de transitions (Ni, Fe et Co...etc) ou de métaux nobles (Pt, Pd, Rh, Ru et Ir) [21], qui sont généralement des catalyseurs supportés. Le reformage du méthane est généralement réalisé en présence de catalyseurs à base de nickel et de métaux nobles [22]. Les catalyseurs à base de nickel sont plus actifs mais aussi les plus sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre remarquablement de la nature et de la composition du support [23]. Pour des raisons économiques, le nickel supporté sur alumine est employé en industrie comme catalyseur de la réaction de reformage du méthane en présence de la vapeur d'eau, pour produire les gaz de synthèse [24].

##### I-4.1.a. Vaporeformage du méthane

Cette réaction consiste à transformer le méthane en gaz de synthèse (mélange de H<sub>2</sub> et CO) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur à base de nickel [25]. Cette transformation se passe généralement à haute température (840 à 920°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars), selon la réaction suivante :



Bien qu'il soit fortement endothermique ( $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = +206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ce procédé reste très employé pour la production d'hydrogène. Le rapport H<sub>2</sub>/CO obtenu est élevé (>2) et peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène, notamment dans l'hydrotraitement des fractions diesel pour la diminution des composés aromatiques ou pour le fonctionnement des piles à combustibles [26]. Les catalyseurs les plus utilisés pour cette réaction sont à base de nickel. Il a été observé que le catalyseur NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> montre une grande activité et stabilité contre le frittage pour la réaction de reformage du méthane à la vapeur.

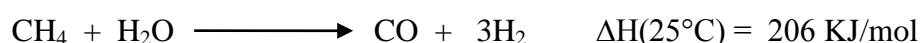
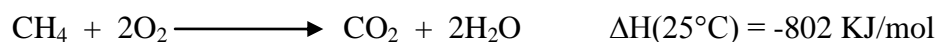
##### I-4.1.b. Oxydation partielle du méthane

Le procédé d'oxydation partielle du méthane n'est généralement pas utilisé pour la production d'hydrogène, cependant, il est favorisé pour des applications en chimie (rapport H<sub>2</sub>/CO égal à 2), notamment la synthèse des alcools et des aldéhydes.



#### I-4.1.c. Le reformage autotherme (ATR)

Le reformage autotherme est une combinaison des deux procédés précédents ; le vaporeformage ( $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) et l'oxydation partielle ( $\text{CH}_4/\text{O}_2$ ). L'oxydation partielle est exothermique, il y'a dégagement de chaleur qui est utilisée ensuite par le vaporeformage (réaction endothermique) ; dans ce procédé, le mélange se fait avec la vapeur d'eau [27] :



Pour la synthèse, il est recommandé d'utiliser une pression entre 40-50 bars et un rapport  $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0.55-0.6$  plus faible. Le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  peut varier de 2,3 à 3,5 selon le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  et la pression partielle de ces gaz [28].

### I-5) 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.

#### I-5-1) 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 thermiques sont nombreuses. Cependant ; le grand coût énergétique, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

#### I-5-2) 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

#### **I-5-2-1) 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.

#### **I-5-2-2) 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 [29].

Les agents de complexation des métaux dans cette méthode, sont généralement les poly phosphates ou bien les acides carboxyliques (l'acide citrique). Pour les précurseurs, on distingue deux voies [30] :

- 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.

#### **I-5-2-3) La méthode de co-précipitation**

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stœchiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque) [31], suivie d'un lavage et filtration du précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active.

## **I-6) Les paramètres influençant les propriétés catalytiques**

### **I-6-1) 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) [32] ; 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.

### **I-6-2) 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 [33]. Ainsi, le support facilite la formation de fines particules métalliques, permet une meilleure dispersion de la phase active et offre une grande surface spécifique.

#### **I-6-2-1) 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> [34], et autres supports comme ; MgO [35] et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36], ont été aussi utilisés.

### **I-6-3) 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 undépôt de coke (dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation), qui peut étouffer le catalyseur.

**I-6. L'objectif de ce travail**

Ce travail, a pour objectif l'étude structurale et texturale des catalyseurs à base du nickel et de terres rares (Cérium et Lanthane) dans le but d'une contribution à la conversion des hydrocarbures en d'autres produits exploitables à l'échelle industrielle. Pour cela ; il consiste à la préparation et à la caractérisation de deux types de catalyseurs, supportés et massiques, par différentes méthodes d'analyse (FTIR, DRX et MEB).



- [1] : Y.Chauvin; J.C.Vedrine « Table ronde : catalyses hétérogène et homogène, les enjeux industriels ». L'actualité chimique, 1996 ; 1997 pp 58-61.
- [2] : ZereNezhad, B, An investigation 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 .
- [3] : D. Astruc, chimie organométallique, EDP Sciences, Grenoble 2000.
- [4] : Bacon G. E, the scattering of neutron by atoms, clarendon Press, 1975.
- [5] : C. Minot, La catalyse, Texte de la 236e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 août 2000. Paris
- [6] : A.Deneuve, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2010).
- [7] : M.Cécile DE CIAN, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2002)
- [8] : P. BRUN 'catalyse et catalyseurs en chimie organique' Edition Masson ET CIE, Paris 1970.
- [9] : S. Chettibi, thèse de doctorat, (2007), université de Constantine « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ».
- [10] : Z.Henache, Thèse de Magister, (UMMO) Tizi-Ouzou (2011).
- [11] : C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault et J. M. Tatibouët, Appl. Catal. A., 248 (2003) 143.
- [12] : M. A. Sainz, A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti et A. Caballero, Materials Chemistry and Physics, 86 (2004) 399.
- [13] : X. Courtois, V. Perrichon, M. Primet, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 429-436.
- [14] : D. Duprez, *Studies in Surface Science and Catalysis* 112 (1997) 13-28.
- [15] : C. Batiot-Dupeyrat, G. Valderrama, A. Meneses, F. Martinez, J. Barrault et J. M. Tatibouët, Appl. Catal. A., 248 (2003) 143.
- [16] : M. A. Sainz, A. D. Mazzoni, E. F. Aglietti et A. Caballero, Materials Chemistry and Physics, 86 (2004) 399.
- [17] : Thèse présentée à la Faculté des études supérieures de l'université Laval pour l'obtention du grade de maître de conférence en sciences, 1997.
- [18] : F. S. Galasso "structure properties and preparation of perovskite-type compounds", pergamonpress, 1969 pp.207.
- [19] : Sickafus A-Sudfeld, D. Wojezykowski, K, jutzi, P et Reiss, G. Journal of Society 82, 3279-3292 (1999). "Structure of spinel".

- [20] : Finger. L. W, Hazen, R. M. et Hofmeister, A. M. Physics and chemistry of Minerals 13,215(1986). "High-Pressure Crystal Chemistry of Spinel ( $MgAl_2O_4$ )and magnetite( $Fe_3O_4$ ): Comparaisons with silicate spinelle".
- [21] : S. Menad, P. Ferreira-Aparicio, O-Cherif, A-Guerrero-Ruiz, I. Rodrigue Ramos, Catal, Lett, 29 (2003). 63.
- [22] : K.Bachari, R.Bouarab, O.Cherifi, J.Soc. Alger. Chim., 11 (2001) 85.
- [23] : R.Bouarab, S.Menal, D.Halliche, O.Cherifi, M.M.Bettahar, Stud. Surf , Sci. Catal. 119 (1998) 717.
- [24] : J. R. Rostrup-Nielsen, in : J. R. Anderson, M.Boudart(Eds), Catalysis, Science and Technology, Springer, Berlin, 5(1999).
- [25] : G. Bourbonneux, Chapitre « Production d'hydrogène » dans « Procédés de transformation »
- [26] : H. Provendier, Thèse de Doctorat, U.L.P (Strasbourg)-France (1999).
- [27] : J. P. Arlie, J. P. Cario, ph. Corty, A. Forestiere et P. Travers, Proc, 6<sup>th</sup>. Int. SymonacoholFel.Tech. Ottawa Canada 2 (1984) 92.
- [28] : D. Dissanayake, M. P. Rosynek, K. C. C.KHZRAS et J. H Lnsford, Jcatal 132 (1991) 117.
- [29] : Phalipur.j.une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie céramique 1987,n81,n2,p11-18.
- [30] : T. Gardner, J. Spivey, A. Campos. J. Hissam. E. Kugler, A. Roy,cataltoday 157(2011)1-4.
- [31] : Y. Tanaka, T.Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi; Appl. catal. A. 279,59(2005).
- [32] : N.Sahli.C. Petit,A.C.Roger ,A. Kiennemann,S. Libs:M.M. Bettaharcatal,today 113,187 (2006).
- [33] : Xuz, Liy. ZhangJ, Chang ,Zhou R, Duan Z Applcatal Agen 210 (2001)45.
- [34] : J.Mona,S .N. Kale,A.B. Gaikwad,A.Vadivel- Murugan,V. Ravi, Mat. Lett, 60.1425(2006).
- [35] : V. Calvino-Casilda, R. Martin-Aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, Appl. Catal. A. 303, 121 (2006).
- [36] : M.Chen, H. Zheng,C.Shi,R. Zheng, Synthesés of nanoparticle Ce-Mg-O mixedoxide as efficient support for methaneoxidation ,J. Mol-catal.A: chem.-237(2005).

# *Chapitre II*

## *Techniques Expérimentales*

Ce chapitre est consacré en premier lieu à la présentation des produits chimiques utilisés dans ce travail. En second lieu, nous exposerons les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs ensuite les techniques physico-chimiques de caractérisation structurales et texturales utilisées dans ce travail tel que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la Diffraction des Rayons X (DRX), et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

### II-1) Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans la préparation de nos catalyseurs sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Les produits chimiques utilisés

Produits	Formule brute
Nitrate de nickel hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de cérium hexahydrate	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrate de lanthane hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Oxyde de lanthane	$\text{La}_2\text{O}_3$
Oxyde de cérium	$\text{CeO}_3$
Oxyde d'aluminium	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Ammoniaque	$\text{NH}_4\text{OH}$

### II-2. Les méthodes de préparation des catalyseurs

Nous avons utilisé deux méthodes pour la préparation de nos catalyseurs :

- La méthode d'imprégnation.
- La méthode de sol-gel.

#### II-2.1. La méthode d'imprégnation

Nous avons synthétisé nos catalyseurs par la méthode d'imprégnation. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active (solution de sel précurseur). L'opération principale de cette préparation est le mouillage du support solide par les sels précurseurs de la phase active en suspension dans l'eau, suivie d'un séchage et de la calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la texture du catalyseur [1].

### **II-2.2. La méthode sol-gel**

Le principe de la méthode sol-gel consiste à préparer un gel (solide riche en liquide retenu dans sa masse) où la phase solide est constituée par un réseau polymérique tridimensionnel. Ce réseau résulte de l'hydrolyse contrôlée suivie de la condensation de précurseurs organiques d'éléments métalliques dissous dans un solvant. Les réactifs sont généralement des alcoxydes ou des carboxylates dissous dans le solvant organique correspondant. Le gel obtenu peut être directement calciné ou séché lentement pour former un solide. La complexité à maîtriser tous les paramètres liés à la préparation, et le coût élevé des alcoxydes ou des carboxylates sont les principaux inconvénients de cette méthode.

### **II-3. 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 finales 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.

### **II -4. Rôle de la calcination dans la préparation des catalyseurs**

Ce traitement thermique, jusqu'à 1200°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). Une agglomération des particules du précurseur, ainsi qu'une réaction oxyde-support peuvent se produire par migration. Les cations résultants de la décomposition du précurseur pendant ce traitement peuvent former des liaisons avec les anions du support. L'insertion des ions actifs dans le support, mène à la formation de composés d'interaction métal-support, tels que les aluminates dans le cas d'un support en alumine. Ces aluminates sont plus stables que les oxydes et exigent des hautes températures pour les réduire. 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 ségrégation d'un des deux composants peut se produire.

## II-5) Les Techniques physico-chimiques de caractérisations utilisées

### II-5-1) Caractérisation par la spectroscopie infrarouge

Un spectre infrarouge est un spectre d'absorption du rayonnement infrarouge qui peut être utilisé pour identifier les composés purs ou pour détecter ou identifier les impuretés. Il peut être utilisé aussi pour l'identification des fonctions chimiques que contient une molécule. La région IR du spectre électromagnétique peut être divisée en trois domaines principaux [1].

- 1- le proche IR (région harmonique) dont le nombre d'onde varie de 4000 à 12500  $\text{cm}^{-1}$ .
- 2- IR moyen (région de vibration rotation) dont le nombre d'onde varie de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .
- 3- IR lointain (région de rotation) dont le nombre d'onde varie de 10 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La région la plus importante en analyse se situe entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Quand une substance chimique est irradiée par un faisceau infrarouge, cette substance émet un faisceau électromagnétique dont l'intensité est généralement plus faible que l'intensité du faisceau incident. Cette diminution d'intensité traduit le fait que la substance absorbe certaines fréquences infrarouges caractéristiques de sa composition moléculaire. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des liaisons dans les molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

### II-5-1-2) Type d'appareil

Nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier FT/IR 4200 de type JASCO (figure II.1). La surface est un filament au Ni/Cr, bobiné sur une plaque réfractaire muni d'un interféromètre de type MICHELSON, placé entre la source et l'échantillon.

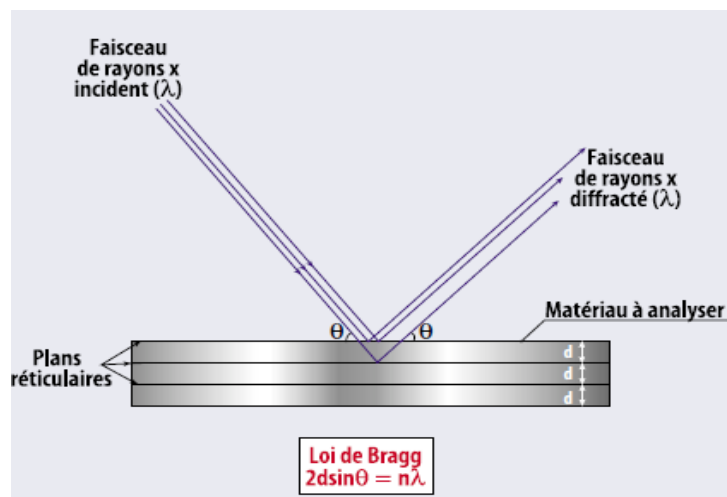


**Figure II.1 :** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FT/IR 4200 de type JASCO

### II-5-2) Caractérisation par Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés [2].

Le principe de cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser [3], la technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan, tandis que le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi et ainsi de suite (figure II.2).



**Figure II.2 :** réflexion des rayons X entre deux plans réticulaires.

Nos mesures ont été effectuées sur un diffractomètre D8- Advance, Bruker-Siemens de type Philips P analytique (figure II.3). Les rayons X incidents proviennent de l'émission  $K_{\alpha}$  d'une anticathode du cuivre, de longueur d'onde  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  filtrée par un monochromateur en graphite fonctionnant sous 45 kV – 40 mA.



**Figure II.3 :** Diffractomètre de type Philips P

L'identification des différentes phases de nos solides a été effectuée par comparaison des positions et des intensités de différentes raies de diffractions obtenues, à celles disponibles dans la base de données regroupant les fiches de référence JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards).

### **II-5-3) Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ [4].

#### **II-5-3.1) Principe de la méthode et préparation de l'échantillon**

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction rayonnement-matière [5]. Le rayonnement est un faisceau d'électrons secondaires qui possède une énergie  $< 50\text{eV}$  (faible) et des électrons rétrodiffusés issus d'un bombardement de l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 KV [6].

Le signal obtenu est ramifié par un photomultiplicateur, puis visualisé à l'écran [7]. Le phénomène de visualisation traditionnellement observé à l'écran s'explique, par la croissance du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue [8].



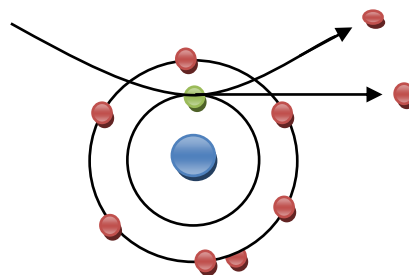
Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope environnemental de marque Philips. Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est de  $10^{-3}$  Pa. Les poudres à analyser sont maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone.

### II-5-3-1) Interaction électron-matière

En microscopie optique classique, c'est la lumière visible qui réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique à balayage, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui viennent frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière, dont est constitué l'échantillon.

### II-5-3-2) Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron lié à la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier (figure II.4). L'électron éjecté est appelé 'électron secondaire'. Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires, ces électrons possèdent généralement une faible énergie cinétique (environ 50 eV).



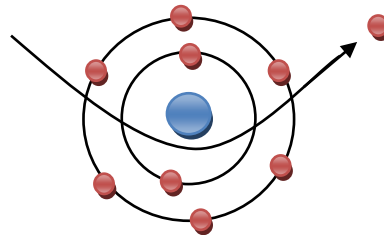
**Figure II.4 :** réflexion des électrons secondaires

Les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface dont les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Cependant, grâce à leur faible énergie cinétique, il est très facile de les dévier avec une faible différence du potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de  $40 \text{ \AA}$  pour un faisceau de  $30 \text{ \AA}$  de diamètre, ces

électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase (électrons rétrodiffusés).

### II-5-3-3) Électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec les noyaux d'atomes de l'échantillon (Figure II.5). Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.



**Figure II.5** : image d'un électron rétrodiffusé

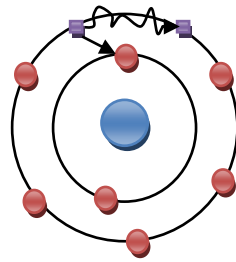
Ces électrons récupérés, ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement forte, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase.

### II-5-3-4) Électrons Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté, ce dernier se trouve dans un état excité. La désexcitation peut se produire par deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger).

Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X (figure II.6). Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.



**Figure II.6 :** image pour un électron Auger

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie, ils sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie.

#### **II-5-3-5) Type d'appareil**

Les images des catalyseurs préparés ont été réalisées par un microscope électronique à balayage, de marque Philips FEI quanta 200 (figure II.7).



**Figure II.7 :** microscope électronique à balayage

- [1] : A. M. Showkat; Y. P. Zhang; M. S. Kim; A. Iyenger; G. Kakarla; Ra . Reddy; K. P. Lee;  
Analysis of Heavy Metal.Toxic Ions by Adsorption ontoamino.Chem.Soc.2007,28.
- [2] : Sinha R.S,and Okamoto M.P Q olymer (Layerd silicate nanocomposites :a review from  
preparation to processing,Prog.Poly-Sci) 28:1539-1641 (2003).
- [3] : J. L. Marigner,thèse de doctorat d'état,Orsay (1987). ' ADSORPTION DU NICKEL SUR  
LES OXYDES METALLIQUES'.
- [4] : J. Faerber, « Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde  
électronique », Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS); 2004.
- [5] : D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi. M. M. Benttahir, catal today.29(1996)373.
- [6] : Benadda Amel ; thèse de doctorat "Catalyseurs à base de molybdène pour le réformage  
des hydrocarbures" USTHB 2004.
- [7] : D. David, R. Caplain »Méthodes usuelles de caracterisation des surfaces » Ed. Eyrolles:  
avril 1998.
- [8] : Jones ; A : Mcnicol, B. D. Chemical Industries series, Vol.24. Marcel Dekker (1986).

# *Chapitre III*

## *Résultats et Discussions*

Les travaux de recherche dans le domaine de catalyse, affirment que pour préparer des catalyseurs, il faut utiliser des techniques de préparation qui doivent répondre à certaines conditions : l'existence de la phase active et sa dispersion à la surface du catalyseur, ceci augmente l'activité et surtout la stabilité catalytique au cours du temps. Le choix de la méthode joue un rôle important pour l'activité et la stabilité catalytique [1]. Dans ce travail nous avons choisi deux méthodes de préparation « imprégnation et sol-gel » des différents catalyseurs à base de nickel et des terres rares déposés sur différents supports, puis nous avons opté une étude structurale et texturale pour chaque type de catalyseurs « supporté et de structure bien définie » en se basant sur les résultats de caractérisation par les techniques physicochimiques citées dans le chapitre II. Pour la préparation des catalyseurs supportés, trois supports ont été utilisés ; l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). Les catalyseurs de structure bien définie, ont été préparés par la méthode sol-gel en présence de l'ammoniac et de l'acide citrique.

### III -1) Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs que nous avons préparés sont à base de nickel (5% et 10% en poids) et de cérium (5% en poids), supportés sur différents oxydes métalliques. Des catalyseurs supportés ont été préparés par la méthode d'imprégnation basée sur l'incorporation de 5% de  $\text{Ni}^{2+}$  et 5% de  $\text{Ce}^{2+}$  en solution aqueuse dans les pores des supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ), ainsi que l'incorporation de 10% des ions  $\text{Ni}^{2+}$  dans les pores des supports ( $\text{CeO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). Les catalyseurs massiques (pérovskite et/ ou spinelle), par contre, ont été préparés par la méthode sol-gel qui consiste à former des complexes à partir d'un solvant organique et des ions de métaux Ni, La et Ce, ceci permet d'avoir une bonne dispersion de ces ions métalliques dans la structure du catalyseur.

#### III -1-1) Préparation des catalyseurs supportés

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs supportés ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs, elle comporte les étapes suivantes : dissolution, agitation, vaporisation, séchage et calcination.

Des catalyseurs supportés, 20g de (5% Ni-5% Ce/ $\text{La}_2\text{O}_3$ ), 20g de (5% Ni-5% Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et 18g de (10% Ni / (45%  $\text{La}_2\text{O}_3$  -45%  $\text{CeO}_2$ ), ont été préparés par la méthode d'imprégnation suivant le protocole expérimental ci-dessous:

Des quantités (voir le calcul ci-dessous) des sels précurseurs  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ont été dissoutes dans un volume d'eau distillée déterminé préalablement. Cette solution est utilisée pour imprégner des supports d'oxydes de  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_3$  sous agitation, ceci permet aux métaux (Nickel et Cérium) de s'adsorber dans les pores de ces oxydes. Le mélange est maintenu sous agitation régulière à une température de  $80^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'un solide qui est séché dans une étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 12 heures ensuite calciné à deux températures différentes ; soient à  $600$  et à  $800^\circ\text{C}$  (pendant 6 heures) avec une montée de température égale à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Cette calcination consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde et éliminer les nitrates. La méthode de calcul et les quantités du précurseur et du support utilisé sont les suivantes :

- **Les quantités de nickel et de cérium utilisées:**

$$\begin{array}{l}
 18 \text{ g de (5\% Ni-5\% Ce/La}_2\text{O}_3) \longrightarrow 100\% \\
 m_{\text{Ce}} \text{ et } m_{\text{Ni}} \longrightarrow 5\% \text{ Ni} \\
 \text{Ceci conduit à } m_{\text{Ni}} = 0.9\text{g et } m_{\text{Ce}} = 0.9\text{g}
 \end{array}$$

- **La quantité du précurseur catalytique  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilisée:**

La quantité de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour avoir 0.74g de Ni est de :

$$\begin{array}{l}
 m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 291 \text{ g/mol} \\
 m_{\text{Ni}} = 0.9 \text{ g} \longrightarrow 58.69 \text{ g/mol} \\
 \implies m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 4.46\text{g}
 \end{array}$$

- **La quantité du précurseur catalytique  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  utilisée:**

La quantité de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour avoir 0.74g de Cérium est de :

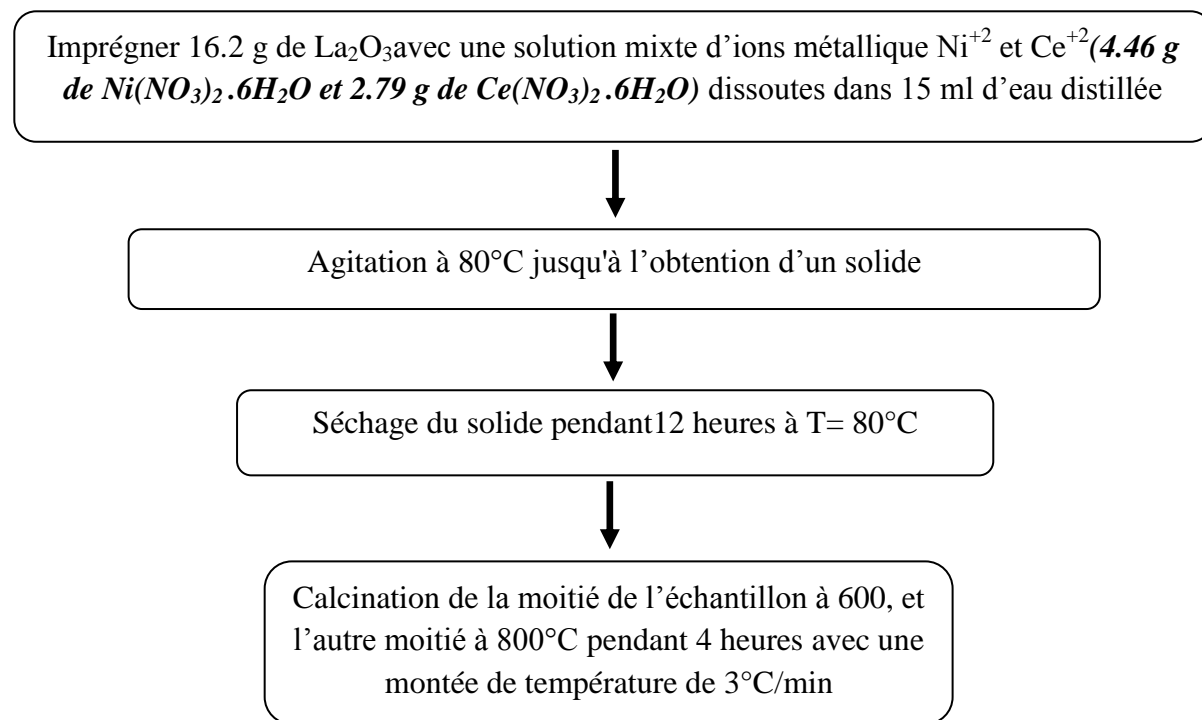
$$\begin{array}{l}
 m_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \longrightarrow 434.12 \text{ g/mol} \\
 m_{\text{Ce}} = 0.9 \text{ g} \longrightarrow 140.12 \text{ g/mol} \\
 \implies m_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2.79 \text{ g}
 \end{array}$$

- **La quantité du support :**

$$\begin{array}{l}
 18 \text{ g de (5\% Ni-5\% Ce/La}_2\text{O}_3) \longrightarrow 100\% \\
 m_{\text{La}_2\text{O}_3} \longrightarrow 90\% \\
 m_{\text{La}_2\text{O}_3} = 16.2 \text{ g}
 \end{array}$$

La masse du catalyseur = 18g = masse de Ni (0.9g) + masse de Ce (0.9g) + masse du support  $\text{La}_2\text{O}_3$  (16.2g).

La même méthode de calcul des quantités des précurseurs et du support a été suivie pour préparer les catalyseurs supportés de **5%Ni-5%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** et **10%Ni/(45%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 45%CeO<sub>3</sub>)**. La Figure ci-dessous illustre les mêmes étapes précédentes de préparation de ces catalyseurs en changeant l'oxyde La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et (45% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 45% CeO<sub>3</sub>).



**Figure III- 1 : étapes de préparation des catalyseurs imprégnés**

### III-1.2. Préparation des catalyseurs de structures bien définies

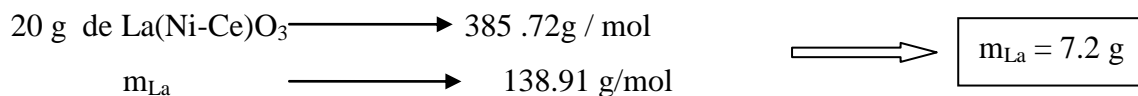
Le catalyseur de structure pérovskite (La(Ni-Ce)O<sub>3</sub>) a été préparé par la méthode sol gel décrite par A. Saberi et coll [2] dont le principe consiste à :

Des quantités de nitrate de lanthane La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, de nitrate de nickel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et de nitrate de cérium Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ont été dissoutes dans 150 ml d'eau distillée. Les ions métalliques qui constituent la solution obtenue, ont été complexés (formation d'un complexe), par l'ajout d'une quantité d'acide citrique (voir le calcul des quantités ci-dessous), pour empêcher la formation des précipités durant le changement du pH. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 1 heure, puis le pH est ajusté à une valeur de 6 par l'ajout de l'ammoniaque NH<sub>4</sub>OH (33%). Ce dernier, est porté sous agitation et chauffage à 80°C jusqu'à la formation d'un gel qui est séché par la suite dans une étuve à 80°C pendant 24 heures, puis broyé et calciné à 600°C et à 800°C pendant 5 heures avec une montée de température de 4°C/min.

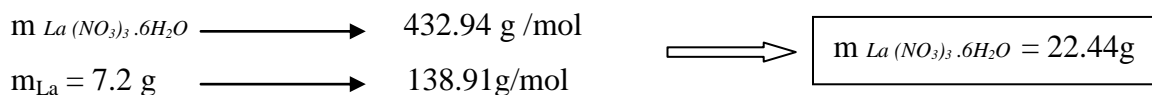


- **Les quantités du nickel, lanthane et de cérium utilisées**

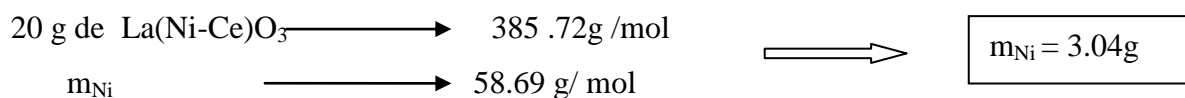
- **La quantité du lanthane**



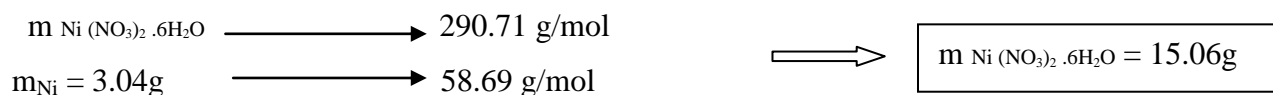
- **La quantité de  $\text{La(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour avoir  $m_{\text{La}} = 7.2 \text{ g}$**



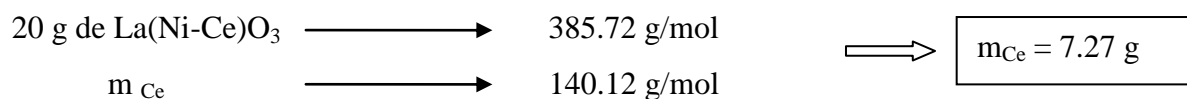
- **La quantité du nickel**



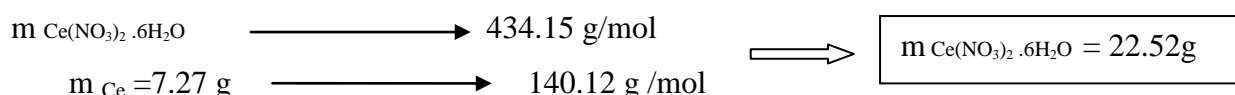
- **La quantité de  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour avoir  $m_{\text{Ni}} = 3.04 \text{ g}$**



- **La quantité du cérium**



- **La quantité de  $\text{Ce(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  nécessaire pour avoir  $m_{\text{Ce}} = 7.27 \text{ g}$**



- **La quantité d'acide citrique nécessaire pour complexer les**

- **ions Ce, Ni et de La**

Pour les quantités de l'acide citrique utilisées (à l'état solide), les calculs sont basés sur sa formule chimique donnée sur la figure ci-dessous et sur le nombre des ions métalliques qui peuvent être liés à la base conjuguée de cet acide :

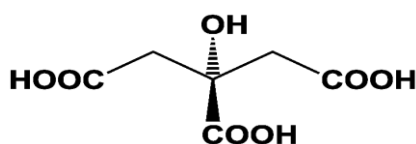
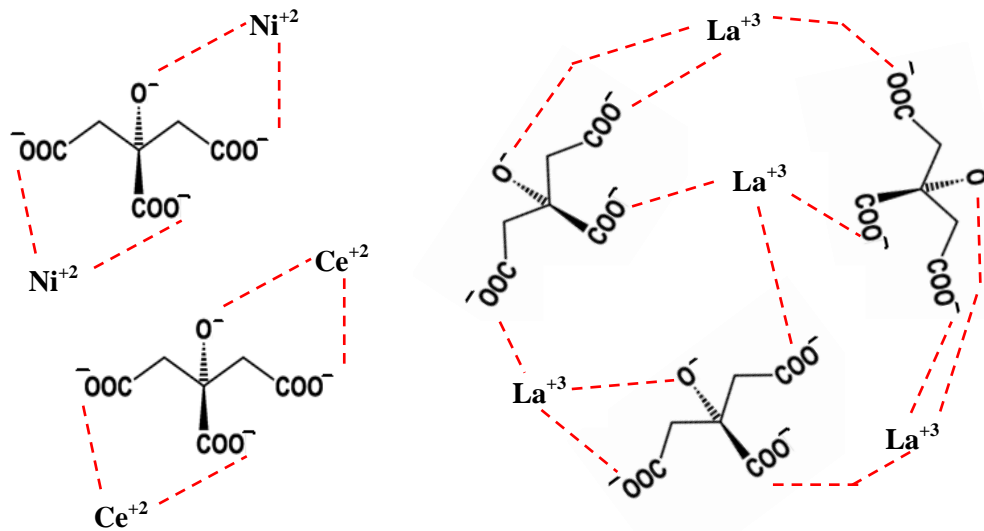


Figure III-2 : formule chimique de l'acide citrique

D'après la structure d'acide citrique, deux moles de nickel  $\text{Ni}^{2+}$  peuvent être captées par une mole d'acide citrique et aussi deux moles de Cérium  $\text{Ce}^{2+}$  peuvent être captées par une mole d'acide citrique. Du même ; quatre moles de lanthane  $\text{La}^{+3}$  peuvent être captées par trois moles d'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , la représentation ci-dessous montre la façon par laquelle ces cations métalliques sont captés par les molécules d'acide citrique après son ionisation en solution aqueuse.



**Figure III-3** : schéma de fixation des cations métalliques par les molécules d'acide citrique

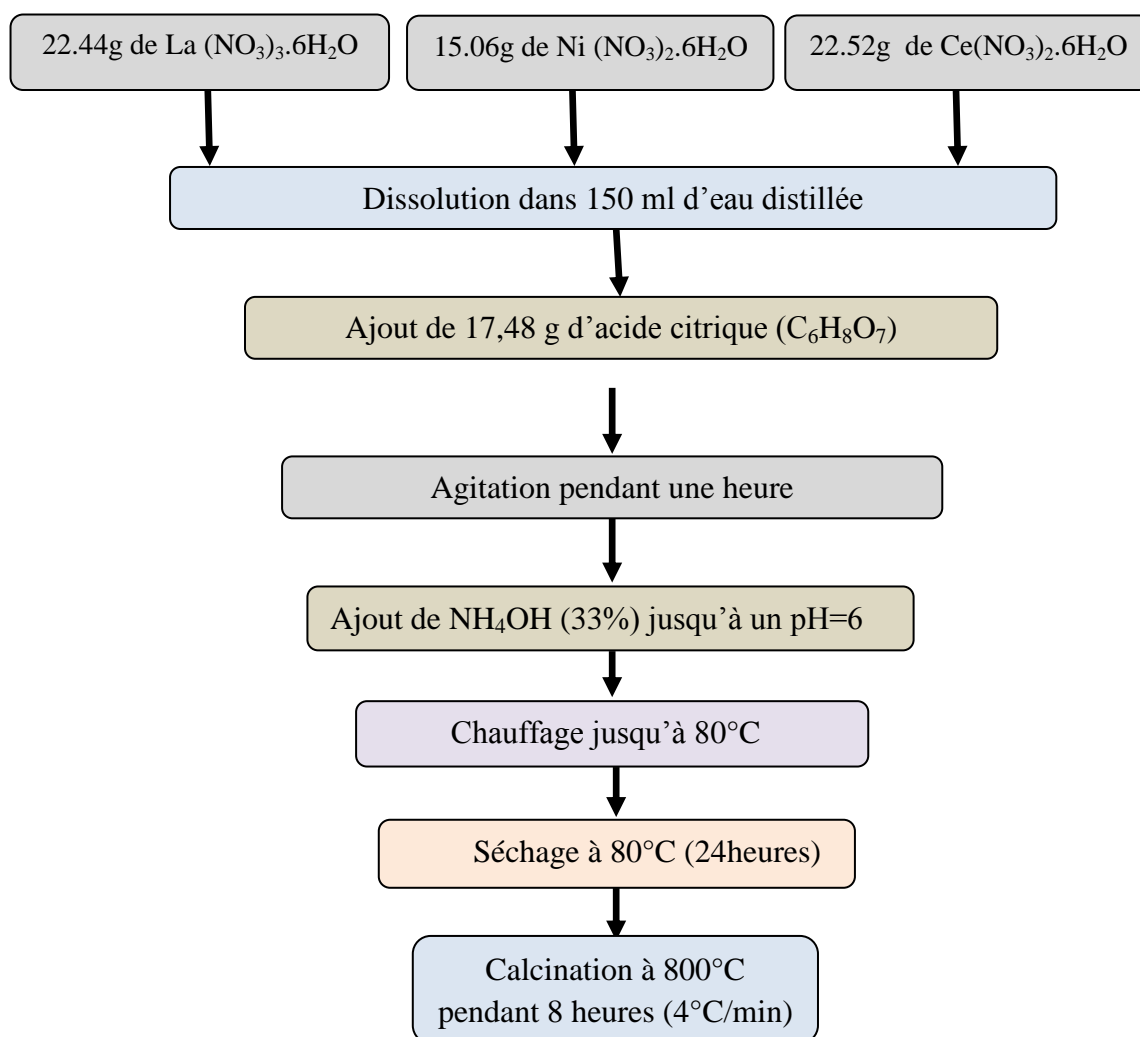
- 1 mol d'acide citrique  $\longrightarrow$  2 moles de nickel
- $n_{\text{acide citrique pour le nickel}} \longrightarrow n_{\text{Ni}} = m_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni}} = 3.04/58.69 = 0.052 \text{ mol}$   
 $\implies n_{\text{acide citrique pour le nickel}} = 0.026 \text{ mol}$
- 1 mol d'acide citrique  $\longrightarrow$  2 moles de cérium
- $n_{\text{acide citrique pour le cérium}} \longrightarrow n_{\text{Ce}} = m_{\text{Ce}}/M_{\text{Ce}} = 7.27/140.12 = 0.052 \text{ mol}$   
 $\implies n_{\text{acide citrique pour le Cérium}} = 0.026 \text{ mol}$
- 3 moles d'acide citrique  $\longrightarrow$  4 moles de lanthane
- $n_{\text{acide citrique pour le lanthane}} \longrightarrow n_{\text{La}} = m_{\text{La}}/M_{\text{La}} = 7.2/138.91 = 0.0515 \text{ mol}$   
 $\implies n_{\text{acide citrique pour le lanthane}} = 0.039 \text{ mol}$

D'où le nombre de moles total d'acide citrique nécessaires est :

$$n_{\text{totale}} = 0.026 + 0.026 + 0.039 = 0.091 \text{ mol, ce qui conduit à une masse}$$

$$m_{\text{acide citrique}} = n_{\text{totale}} * M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = 0.091 * 192.06 = 17.48 \text{ g.}$$

La figure III-4 illustre le protocole détaillé suivi lors de cette préparation:



*Figure III-4 : Etapes de préparation de la structure pérovskite par la méthode sol-gel.*

## III-2. Caractérisation des catalyseurs préparés

### III-2.1. Analyse des catalyseurs par Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le tableau ci-dessous rassemble les différentes bandes de vibration correspondantes aux régions spectrales dans le domaine infrarouge situé entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> (en s'appuyant sur les différentes bases de données IR) [3].

Tableau III-1 : quelques bandes de vibration en spectroscopie IR

Position et domaine spectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type de vibration Infrarouge
2000 à 2500 (asym.)	Bandes harmoniques
1645 (sym.)	Vibration de déformation angulaire de l'eau ( $\delta_{\text{défor}} \text{H}_2\text{O}$ ) (groupements hydroxyles liés par liaison hydrogène)
3500 (sym.)	Vibration d'élongation des groupements hydroxyles liés par liaison hydrogène ( $\nu_{\text{élong}} \text{H}_2\text{O}$ )
3700 à 3900 (sym.)	Vibration d'élongation des groupements hydroxyles isolés et/ou terminaux
3540 à 3400	Vibration d'élongation des groupements de l'ammoniac $\text{NH}_3$
1210 à 745	Vibration de déformation des groupements de l'ammoniac $\text{NH}_3$
2390 à 2240	Vibration d'élongation des groupements du dioxyde de carbone $\text{CO}_2$
700 à 630	Vibration de déformation des groupements du dioxyde de carbone $\text{CO}_2$
2852 à 2922	V (N-H) de $\text{NH}_3$

**Avec :**

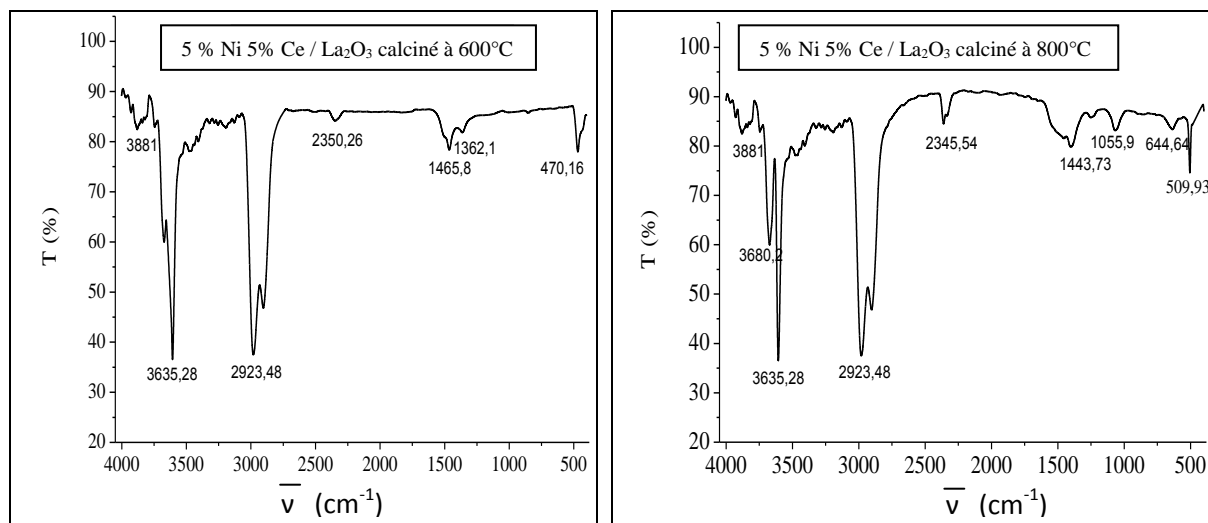
$\nu_{\text{élong}}$  et  $\delta_{\text{défor}}$  : désignent respectivement les vibrations d'élongation et de déformation angulaire

**sym.** : Symétriques

**asym.** : Asymétriques

Nous avons caractérisé nos catalyseurs supportés (5% Ni-5% Ce/ $\text{La}_2\text{O}_3$ ), (5% Ni-5% Ce/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (10% Ni / (45%  $\text{La}_2\text{O}_3$  -45%  $\text{CeO}_3$ )), calcinés à 600 et 800°C, et ainsi que les structures bien définies (pérovskite), calcinés à 800°C, par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. Les spectres obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous :

### III-2.1.1. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)



**Figure III-5 :** Spectres IR-TF du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C préparé par imprégnation

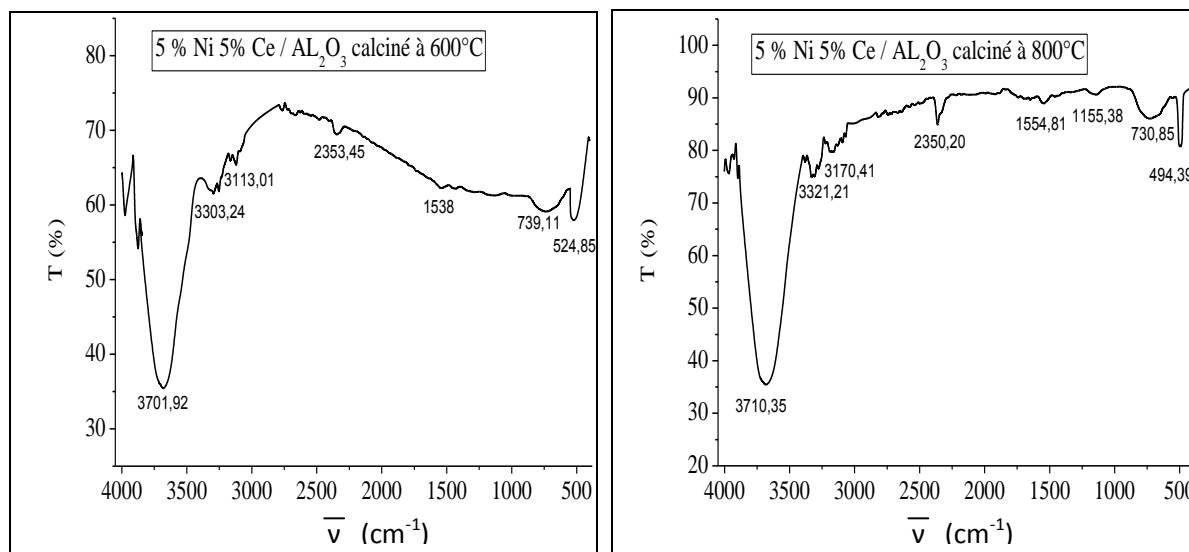
Les spectres IR-TF obtenus pour le catalyseur 5 % Ni 5% Ce/ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C préparés par imprégnation (figure III-5), ont indiqué la présence des bandes attribuées aux vibrations des liaisons dans les oxydes M-O-La (M = Ni et/ou M=Ce), ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situées à 470 et 644 cm<sup>-1</sup> [4]. Une bande d'une intensité bien claire a été observée dans la région spectrale de 1055,9 cm<sup>-1</sup> pour le catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 800°C et qui est attribuée selon la littérature [5], à la vibration de la liaison M-O où M représente l'élément Ni ou Ce. Cette bande de vibration dans cette région spectrale (1055,9 cm<sup>-1</sup>), n'est pas apparue pour le catalyseur calciné à 600°C ce qui indique que les phases NiO et/ou CeO ne sont pas formées à cette température de 600°C contrairement à celui qui est calciné à 800°C. En plus de ces bandes, les bandes de vibration situées entre 1362 et 1465 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations des liaisons dans les molécules d'eau libres [6].

Les bandes d'absorption à 2345 et 2351 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration d'élongation des groupements CO<sub>2</sub> provenant probablement de l'air et la bande située à 2923 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration d'élongation de la liaison N-H provenant probablement des impuretés de préparation, les bandes observées à 3635 et 3680 cm<sup>-1</sup> et celle de 3881 cm<sup>-1</sup> indiquent la présence des groupements -OH isolés et/ou terminaux.

### III-2.1.2. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Pour avoir une idée sur la composition du solide 5 % Ni 5% Ce / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé par imprégnation, ce dernier a été analysé aussi par IR-TF (figure III-6). Les spectres obtenus ont

mis en évidence des bandes attribuées aux vibrations des liaisons dans les oxydes M-O-Al (M= Ni et/ ou Ce) ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  situées entre  $500$  et  $740\text{ cm}^{-1}$  [4].



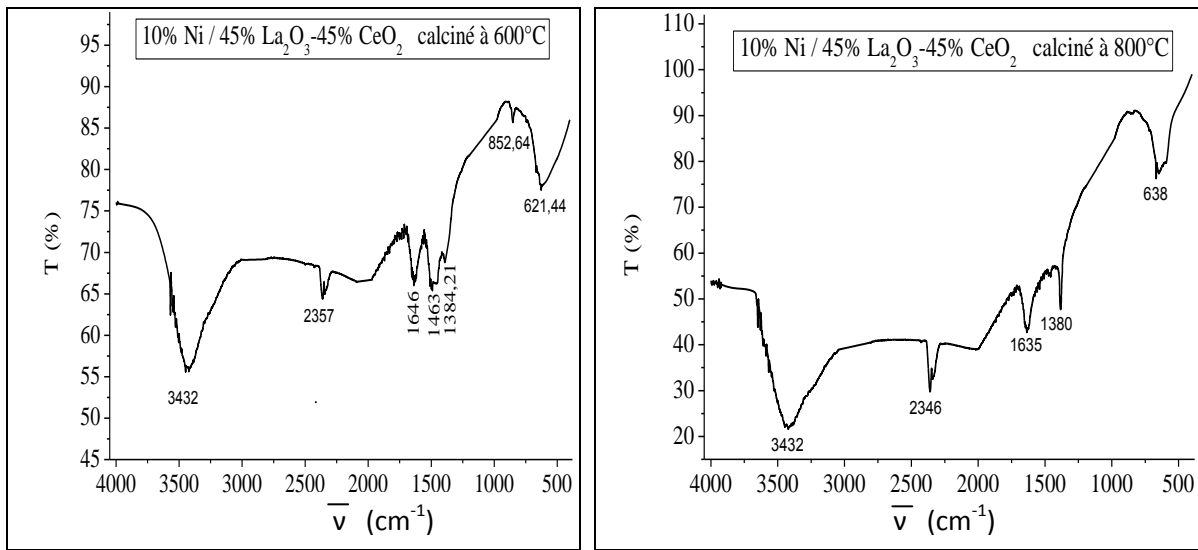
**Figure III-6 :** Spectres IR-TF du catalyseur 5 % Ni 5% Ce /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calciné à  $600^\circ\text{C}$  et à  $800^\circ\text{C}$  préparé par imprégnation

La bande observée dans la région spectrale de  $1155\text{ cm}^{-1}$  pour celui qui est calciné à  $800^\circ\text{C}$  est attribuée aussi selon la littérature, à la vibration de la liaison M-O où M représente l'élément Ni ou Ce. Cette bande n'est pas apparue pour le catalyseur qui est calciné à  $600^\circ\text{C}$  ce qui indique que les phases NiO et/ou CeO ne sont pas formées à cette température de  $600^\circ\text{C}$ . De plus ; ces spectres ont indiqué la présence des bandes de déformation de faibles intensité à  $1554$  et à  $1538\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements -OH liés à  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbé à la surface, il apparaît une autre bande d'absorption située à  $2350\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aussi à la vibration d'élongation des groupements  $\text{CO}_2$  provenant de l'air ou de la calcination de l'échantillon. En plus de ces bandes, les bandes observées à  $3113\text{ cm}^{-1}$ ,  $3303\text{ cm}^{-1}$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$  pour ce catalyseur sont attribuées à la vibration d'élongation des groupements -OH liées.

### III-2.1.3. Analyse du catalyseur 10 % Ni / 45 % $\text{La}_2\text{O}_3$ - 45 % $\text{CeO}_3$ par Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Pour le catalyseur 10 % Ni / 45 %  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 45%  $\text{CeO}_3$  calciné à  $600^\circ\text{C}$ , le spectre IR-TF obtenu (figure III-7) montre la présence des bandes de vibration situées à  $621$  et  $852\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons dans les oxydes Ni-O-La, Ce-O-La et dans les espèces  $(\text{NO}_3^-)$  respectivement. De ce spectre, la bande apparaissant à  $1384\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée a la vibration d'élongation des espèces carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  provenant certainement des impuretés, la bande à

$1463\text{ cm}^{-1}$  a été liée aux vibrations des liaisons dans les molécules d'eau libre, celle de la déformation d'eau adsorbée à la surface a été observée à  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

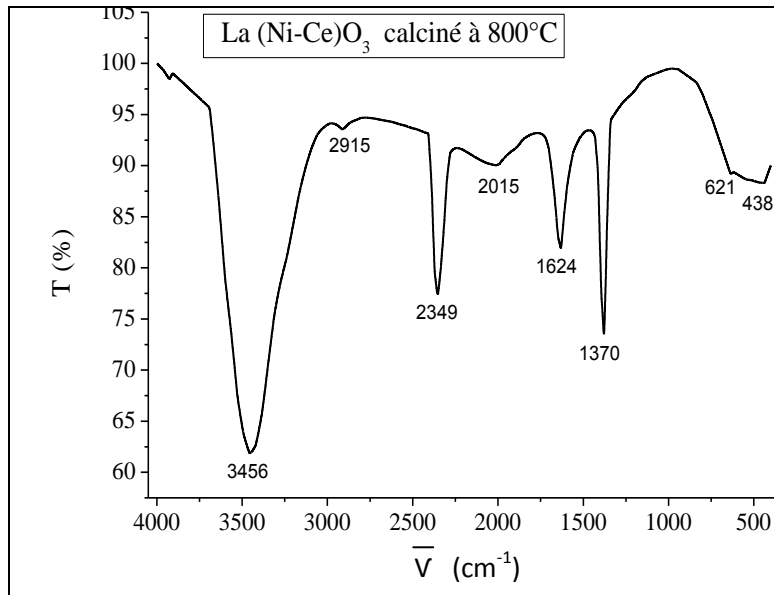


**Figure III-7** : Spectres IR-TF du catalyseur 10 % Ni / 45 % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 45 % CeO<sub>3</sub> préparé par imprégnation.

De même, les bandes d'absorption observée à 2357 et 2346 cm<sup>-1</sup> correspondent à la vibration d'élongation des groupements CO<sub>2</sub> provenant probablement de l'air, la bande observée à 3432 cm<sup>-1</sup> (large bande entre 3300-3600 cm<sup>-1</sup>) indiquent la présence des groupements -OH liés (liaison hydrogène). Par ailleurs, il est important de signaler que certaines bandes de vibration disparaissent pour une calcination de l'échantillon à 800°C, on cite les deux bandes d'adsorption situées à 852 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et à 1463 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O libre).

#### III-2.1.4. Analyse du catalyseur La(Ni-Ce)O<sub>3</sub> par Spectroscopie d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre IR-TF du catalyseur La(Ni-Ce)O<sub>3</sub> de structure pérovskite (figure III-8), préparé par la méthode sol-gel et calciné à 800°C, a indiqué la présence d'une bande de vibration située à 3456 cm<sup>-1</sup> caractérisant les groupements hydroxyles -OH liés, une autre à 1370 cm<sup>-1</sup> caractérisant la présence des carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> provenant de l'acide citrique ou de CO<sub>2</sub> de l'air et une troisième à 1624 cm<sup>-1</sup> attribuée à H<sub>2</sub>O adsorbée à la surface du catalyseur (l'humidité de l'atmosphère). Les vibrations de liaisons caractéristiques des nitrates ne sont pas observées, ceci est dû à leurs éliminations après calcination à 800°C [2].



**Figure III-8 :** Spectre IR-TF du catalyseur La (Ni-Ce)O<sub>3</sub> de structure pérovskite préparé par sol-gel

Spécialement pour ce catalyseur, la bande située à 2915 cm<sup>-1</sup> (non observée pour les autres solides) a été liée à la vibration d'élongation de la liaison N-H provenant de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) ajouté lors de la préparation. Finalement, celles situées à 438 et 621 cm<sup>-1</sup>, ont été attribuées aux vibrations dans les oxydes de type La-O-M (M = Ni et /ou Ce) [4].

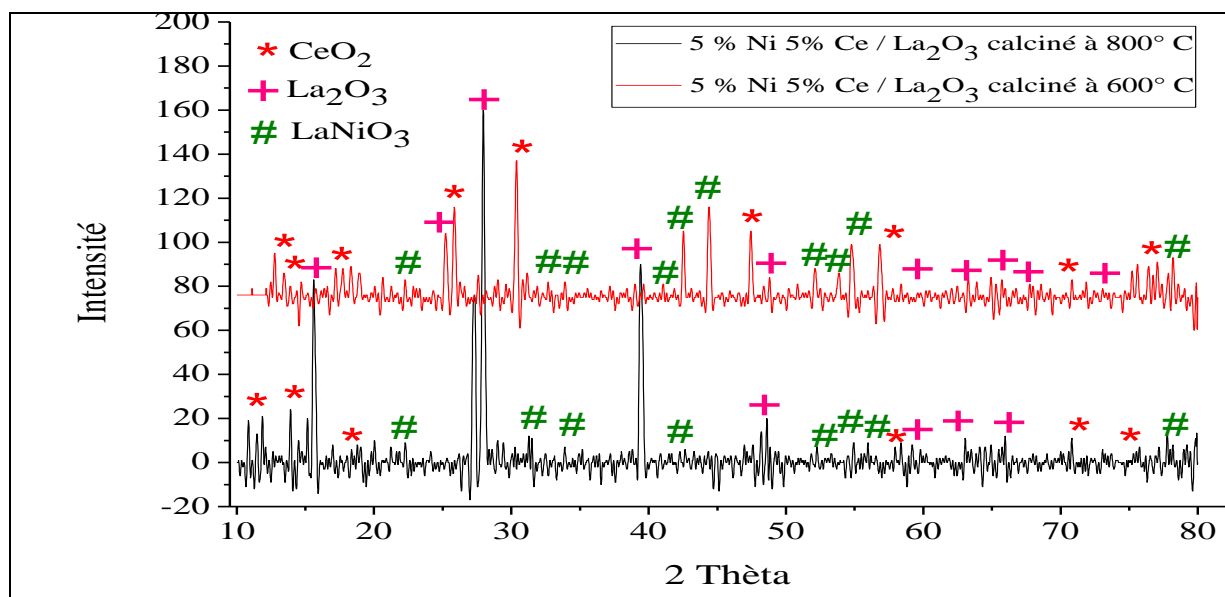
### III -2. 2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons caractérisé nos échantillons imprégnés et préparés par sol-gel (calcinés à 600, 800°C) par Diffraction des Rayons X (DRX) afin d'avoir une idée sur la nature des phases cristallines (la structure cristallines des phases formées) présentes dans chaque catalyseur. L'exploitation des diffractogrammes et l'identification des phases a été effectuée à l'aide du logiciel X'pert High Score menu d'une base de données associée au programme Search. Les diffractogrammes obtenus sont illustrés sur les figures ci-dessous.

#### III -2. 2.1. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imprégné et calciné à 600°C et à 800°C a montré que la majorité des raies observées sont attribuées à la formation de la structure pérovskite LaNiO<sub>3</sub> rhomboédrique de paramètres de maille ( $a = b = 5.451 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.564 \text{ \AA}$ ), de l'oxyde de lanthane (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de maille hexagonal ( $a = b = 3.93 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.12 \text{ \AA}$ ) et de l'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) de maille cubique ( $a = b = c = 5.4113 \text{ \AA}$ ) (**Figure III-9**).





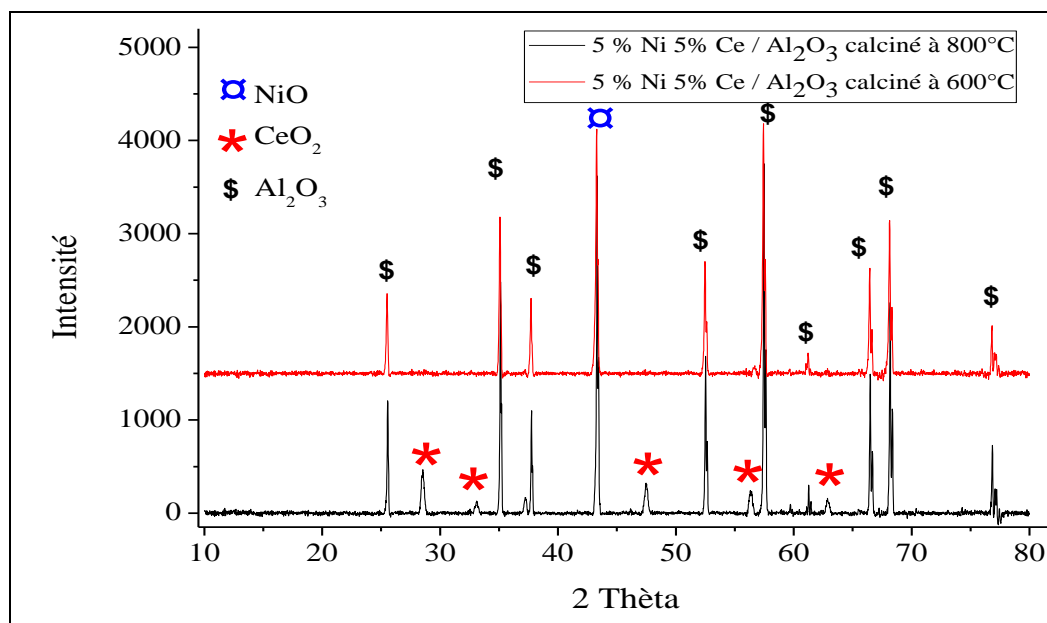
**Figure III-9:** Diffractogrammes DRX du catalyseur 5 % Ni 5% Ce /  $\text{La}_2\text{O}_3$  calciné à 600°C et à 800°C et préparé par imprégnation

Ce résultat est en accord avec celui trouvé par IR-TF (existence des vibrations des liaisons du type M-O-La et du type M-O). En effet, cette analyse a montré pour ce solide une bande de vibration caractéristique de l'oxyde  $\text{CeO}_2$  et Ni-O-La. En revanche, aucun pic de diffraction correspondant à l'oxyde de nickel NiO n'a été détecté dans ces conditions, ceci peut être expliqué par sa bonne dispersion à la surface du catalyseur. Notons ici que le degré de cristallinité l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) augmente avec la température de calcination.

### III -2. 2.2. Analyse du catalyseur 5 % Ni 5% Ce / $\text{Al}_2\text{O}_3$ calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX)

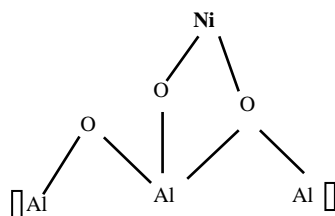
Les spectres de DRX du catalyseur 5 % Ni 5% Ce /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  préparé par imprégnation et calciné à 600, 800°C (figure III-10), ont indiqué la présence des pics caractéristiques des oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  et NiO dont la cristallinité des oxydes formés augmente avec l'augmentation de la température de calcination. La phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , observée dans des travaux antérieurs après calcination à 800°C [7], n'a pas été détectée dans nos conditions pour cet échantillon. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par IR-TF, en effet, cette analyse a montré pour ce solide une bande de vibration caractéristique de l'oxyde Ni-O. L'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est de structure rhomboédrique ( $a = b = 4.759 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.991 \text{ \AA}$ ), l'oxyde Ni-O, est de maille

cubique ( $a = b = c = 4.1769 \text{ \AA}$ ) et pour l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) de maille cubique ( $a = b = c = 5,4113 \text{ \AA}$ ).



**Figure III-10:** Diffractogrammes DRX du catalyseur 5 % Ni 5% Ce /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calciné à 600°C et à 800°C et préparé par imprégnation

Ces résultats confirment que les ions de nickel sont adsorbés à la surface de l'alumine sous forme de NiO contrairement à l'ion de  $\text{Ce}^{2+}$  qui est combiné avec l'oxygène pour former le  $\text{CeO}_2$  et ceci uniquement à une température de calcination de ce catalyseur à 800°C. en effet, ce résultat indique que les ions de nickel occupent les sites basiques de Lewis et les ions d'oxygène occupent des sites acides de Lewis [8]. Il a été montré par plusieurs chercheurs que la formation des phases  $(\text{NiO})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{16}$  et  $(\text{NiO})_2(\text{Al}_2\text{O}_3)_9$  contenant NiO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en forte interaction favorise la bonne dispersion du nickel ce qui améliore les performances du catalyseur [9].

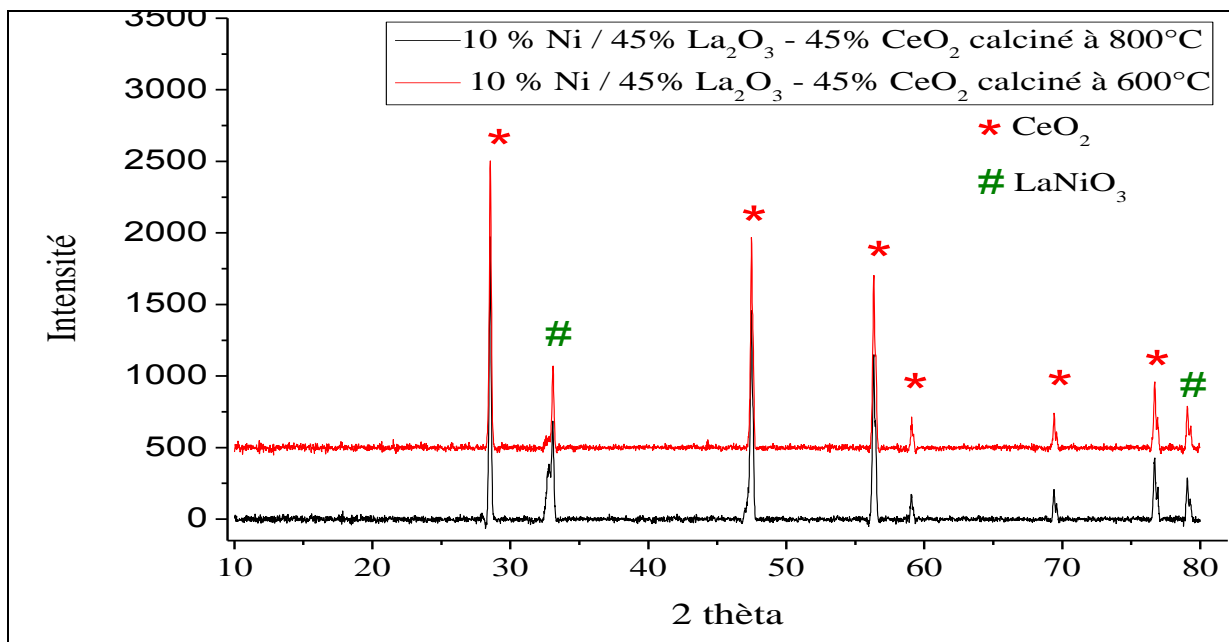


Il est aussi à rappeler que la réductibilité des catalyseurs à base de nickel est très liée aux interactions de l'oxyde de nickel avec le support tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [10]. Cette réductibilité devient encore plus difficile en particulier quand le composé est prétraité à haute température. Ainsi, les différentes espèces d'aluminate de nickel (formées à haute température) sont sensiblement

plus difficiles à réduire que NiO lui-même [11]. En effet, plusieurs travaux de recherche [12] se sont focalisés sur les conditions de formation de la structure  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  à partir d'un prétraitement du catalyseur  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces auteurs suggèrent que NiO en faible interactions avec le support est plus facile à réduire et conduit à la formation de grosses cristallites de nickel. L'inverse est observé avec la structure  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , difficile à réduire bien qu'elle favorise la stabilité et empêche le phénomène d'agglomération des particules.

Il est très important de signaler ici qu'à partir de ces deux catalyseurs analysés précédemment (5 % Ni 5% Ce /  $\text{La}_2\text{O}_3$  et 5 % Ni 5% Ce /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nous constatons que la formation de la phase NiO est favorisée lors de l'utilisation d'un support acide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et l'oxyde de cérium peut être formé à une température de 600°C au lieu de 800°C à condition d'utiliser un support basique  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### III -2. 2.3. Analyse du catalyseur 10 % Ni / 45% $\text{La}_2\text{O}_3$ – 45% $\text{CeO}_3$ calciné à 600°C et à 800°C par diffraction des rayons X (DRX)

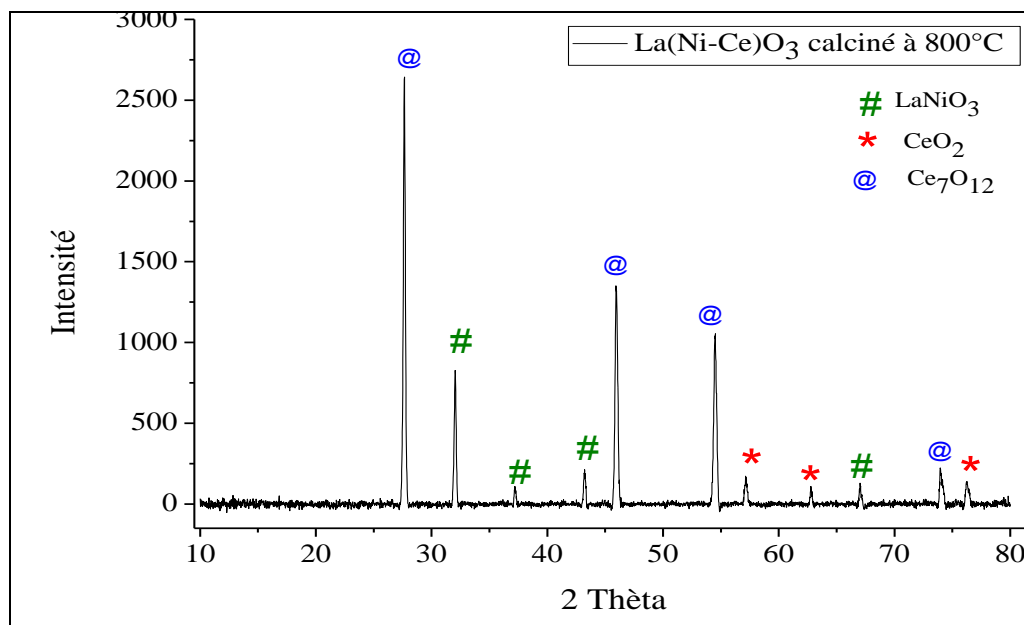


**Figure III-11:** Diffractogrammes DRX du catalyseur 10 % Ni / 45%  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 45% $\text{CeO}_3$  calciné à 600°C et à 800°C et préparé par imprégnation

Le diffractogramme obtenu pour le catalyseur 10 % Ni / 45%  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 45% $\text{CeO}_3$ , confirme l'existence d'une phase majoritaire d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  et la formation de la structure pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  pour les deux températures de calcination dont les principaux pics sont observés à  $2\theta = 33.13$  et  $79.12$ . La phase NiO n'est pas détectée dans ces conditions, ceci

confirme bien l'absence de la bande de vibration de liaison Métal-Oxygène (M-O) au voisinage de  $1000\text{ cm}^{-1}$  pour ce catalyseur.

### III -2. 2.3. Analyse du catalyseur de structure pérovskite La (Ni-Ce)O<sub>3</sub> préparé par la méthode sol-gel et calciné à 800°C

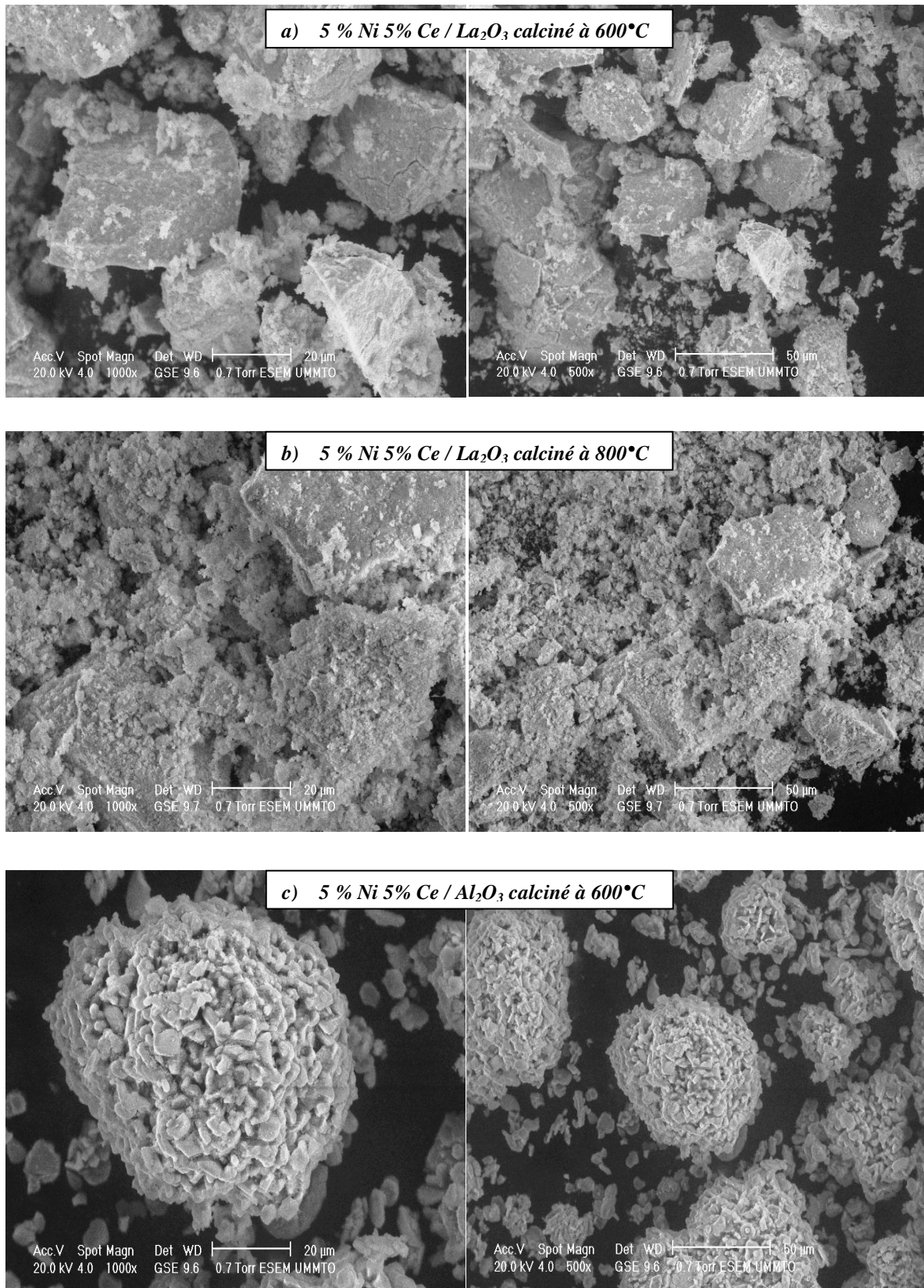


**Figure III-11:** Diffractogrammes DRX du catalyseur La(Ni-Ce)O<sub>3</sub> calciné à 800°C préparé par la méthode sol-gel

Les pics détectés pour ce catalyseur, ont indiqué la formation d'oxydes du cérium CeO<sub>2</sub> de structure cubique ( $a = b = c = 5.4113\text{ \AA}$ ) et Ce<sub>7</sub>O<sub>12</sub> de structure Rhomboédrique ( $a = b = 10.37\text{ \AA}$ ,  $c = 9.67\text{ \AA}$ ). la structure pérovskite pour La (Ni-Ce)O<sub>3</sub> n'a pas été formée dans ces condition de préparation. Par contre ce diffractogramme confirme que la formation de la structure pérovskite LaNiO<sub>3</sub> est plus favorable que celle de La (Ni-Ce)O<sub>3</sub>, ceci peut être expliqué par la difficulté de combinaison entre le cérium et le nickel pour la formation de cette dernière.

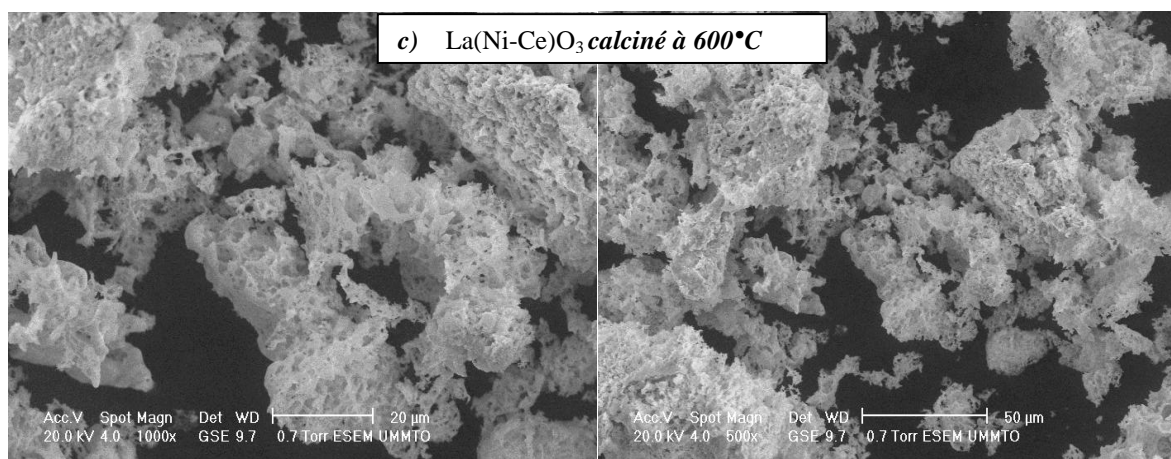
### III-2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des catalyseurs, fournit des informations diverses sur la morphologie (la forme, et les dimensions des particules) et la texture de ces solides. En effet, elle permet d'avoir une idée sur la surface de l'échantillon à quelques micromètres. Nos catalyseurs préparés par différentes méthodes, sont observés après calcination à différentes températures, par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues, sont présentés sur les Figures ci-dessous.



**Figure III-12: Micrographies MEB des catalyseurs supportés 5 % Ni 5% Ce /  $La_2O_3$  et 5 % Ni 5% Ce /  $Al_2O_3$  calcinés à 600°C préparés par imprégnation et calcinés à 600°C et à 800°C**

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) de nos catalyseurs à base du Nickel et du Cérium supportés sur les oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , calcinés à différentes températures (figure III-12), montrent des morphologies plus ou moins sphériques, et se présentent sous forme d'agglomérats, mais de différentes tailles où celles-ci diminuent en général avec l'augmentation de la température de calcination. Les grains des particules du Nickel et du Cérium supportés sur l'oxyde d'aluminium présentent une taille plus importante que celle des grains de ces deux métaux supportés sur l'oxyde de lanthane. Il est très important de signaler que ces grains observés dans les deux catalyseurs montrent une texture compacte avec une porosité importante pour celui de l'alumine et son absence dans celui supporté sur l'oxyde de lanthane, ceci est bien clair sur les images obtenues pour un agrandissement de 20  $\mu\text{m}$ . Cette observation explique bien pourquoi les ions de nickel ont été adsorbés à la surface de l'Alumine pour la formation de la phase NiO tandis que ces ions sont dispersés à la surface de l'oxyde de lanthane ce qui a empêché la formation de NiO. De plus, cette texture observée ne montre pas des fissurations à la surface des particules, ceci peut être expliqué par le fait que nos catalyseurs supportés possèdent une résistance thermique très importante, d'où leur utilisation dans les réactions catalytiques jusqu'à 600°C et/ou 800°C, ne pose pas le problème de destruction thermique ou de fusion.



**Figure III-13 :** Micrographies MEB du catalyseur massif  $\text{La}(\text{Ni-Ce})\text{O}_3$  préparé par la méthode sol-gel et calciné à 800°C

Les micrographies obtenues par différents agrandissement pour le catalyseur massique  $\text{La}(\text{Ni-Ce})\text{O}_3$ , (figure **III-13**) indiquent que la morphologie de la surface de ce catalyseur est différente que celle des catalyseurs supportés. En effet, elles montrent des systèmes poreux où les particules sont mieux dispersées, cette dispersion à la surface augmente leur activité et surtout leur stabilité catalytique au cours du temps [1]. De plus, ces particules sont plus au moins sphériques et présentent des longueurs importantes.

- [1] : Kappenstein C., Cernak J., Brahm R., Duprez D., and Chomic J., Copper-zinc oxide catalysis - part IV. Thermal treatment in air, argon and hydrogen and XRD study of new bimetallic precursors Direct formation of alloy *Thermochimica Acta*, 1996 279:p 65-76.
- [2] : A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpoolaky, M. Willert-Porada, *J. of Alloys and Compounds*, 462 (2008) 142-146.
- [3] : A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, and J. Breu, *Microporous Materials Communication*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 1640-1644
- [4] : Z. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 736.
- [5] : A. Banerjee, S. Das, S. Mirsa, S. Mukhopadhyay, *Ceramics International*, 35 (2009) 381-390.
- [6] : S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, *J. Catal* 231 (2005) 381.
- [7] : C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Progress. Dev.*, 20 (1981) 296-300.
- [8] : J. P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. *Appl. Chim.*, 50 (1978) 1211-1229.
- [9] : A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia, M. Montes, *Applied Catalysis A. General*, 109 (1994) 167-179.
- [10] : J.T. Richardson, R.M. Scates, M.V. Twigg *App Cat A: General*, 267 (2004) 35-46.
- [11] : J.W.E. Coenen, in: B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), *Preparation of Catalysts*, vol. II, Elsevier, Amsterdam, 89 (1979).
- [12] : S.L. Chen, H.L. Zhang, J. Hu, C. Contescu, J.A. Schwarz, *App. Cat.*, 73 (1991) 289.



*Conclusion*  
*Générale*

Au cours de ce travail, nous avons abouti à la préparation de différents types de catalyseurs (supportés et massiques) à base du Nickel et de Cérium, par les deux méthodes de préparation (imprégnation et sol-gel). Cependant, la caractérisation de ces catalyseurs par les différentes techniques d'analyses ; tel que la spectroscopie infrarouge, la DRX et la caractérisation par microscopie électronique à balayage, nous a permis de recueillir tant d'informations sur l'existence des phases pures ainsi que des impuretés dans nos échantillons préparés. De même, ce travail nous a permis aussi d'avoir des informations très importantes sur la structure des phases formées à différentes températures de calcination au sein de nos catalyseurs, ainsi que leurs textures de la surface obtenue pour chacun d'eux. En effet ;

➤ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), a mis en évidence les différentes bandes de vibration dans les oxydes M-O-M (M : métal), ainsi que des vibrations dans les liaisons métal-oxygène. Cette analyse confirme aussi la présence des impuretés dans tous les catalyseurs préparés même après calcination à différentes températures, comme le CO<sub>2</sub> de l'air ou de l'acide citrique (utilisé pour la préparation par la méthode sol-gel), et l'eau de l'humidité. Les impuretés provenant de l'ammoniac, ont été aussi déterminées dans cette analyse par l'observation des vibrations dans la liaison N-H.

➤ L'analyse structurale par la diffraction des rayons X effectuée pour nos catalyseurs calcinés à 600 et 800°C, a montré, d'une part ; que ces solides sont bien cristallisés dans les deux températures de calcination précédentes et d'autre part ; la formation de différentes phases cristallines. En effet, les résultats obtenus par cette analyse confirment que les ions de nickel sont adsorbés à la surface de l'alumine sous forme de NiO contrairement à l'ion de Ce<sup>2+</sup> qui est combiné avec l'oxygène pour formé le CeO<sub>2</sub> et ceci uniquement pour le catalyseur supporté 5 % Ni 5% Ce / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné à 800°C.

Cette analyse à aussi mis en évidence la formation de l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> et la formation de la structure pérovskite LaNiO<sub>3</sub> dans tous les catalyseurs préparés et calcinés à différentes températures. En effet; pour le catalyseur supporté sur l'alumine, l'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> n'a pas été formé à la température de 600°C contrairement aux autres catalyseurs, par contre il s'est formé à la température de 800°C et ceci peut être expliqué par le caractère acide ou basique des différents supports utilisés (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caractère acide, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caractère basique).

Cette analyse a montré aussi que la formation de la structure pérovskite du type  $\text{La}(\text{Ni-Ce})\text{O}_3$  n'est pas favorable dans nos conditions de préparation, contrairement à celle de la structure pérovskite  $\text{LaNiO}_3$  qui est formée dans tous les échantillons étudiés.

Rappelons que les résultats obtenus par l'analyse de DRX sont en accord avec ceux trouvés par IR-TF. En effet, cette analyse a montré pour tous les solides étudiés des bandes de vibration caractéristiques des oxydes M-O.

➤ La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que la texture des catalyseurs supportés est bien compacte que dans le catalyseur massif préparé, avec l'absence de la porosité sur le catalyseur supporté sur l'oxyde de lanthane, contrairement aux catalyseurs qui présentent des systèmes poreux où les particules sont mieux dispersées dans le catalyseur massif. De plus, cette analyse a montré que ces catalyseurs à base de Nickel et de Cérium préparés par imprégnation et par la méthode sol-gel, ne présentent pas des fissurations à la surface, ceci est expliqué par une résistance thermique plus élevée de nos systèmes catalytiques.

En perspective, on se propose de tester ces différents catalyseurs dans les réactions de conversion des hydrocarbures légers pour mieux voir l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés catalytiques de ces solides. Les catalyseurs usés seront également analysés par la TPO (Temperature Programmed Oxidation) pour identifier et quantifier le coke éventuellement formé.