

## THESE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP  
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac  
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique et analytique

Présentée par :  
Benoît Tapin

### **Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse**

Directeur(s) de Thèse :  
Catherine Especel, Florence Epron-Cognet

Soutenue le 29 novembre 2012 devant le jury

#### Jury :

Président	<b>Kouakou Boniface Kokoh</b>	Professeur des Universités - Université de Poitiers
Rapporteur	<b>Eric Marceau</b>	Maître de conférences, HDR - Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
Rapporteur	<b>Véronique Pitchon</b>	Directeur de recherche au CNRS, LMSPC - Université de Strasbourg
Membre	<b>Catherine Especel</b>	Maître de conférences, HDR - Université de Poitiers
Membre	<b>Florence Epron-Cognet</b>	Chargée de recherche au CNRS - Université de Poitiers
Membre	<b>Michèle Besson</b>	Directeur de recherche au CNRS, IRCELYON - Université de Villeurbanne

#### **Pour citer cette thèse :**

Benoît Tapin. *Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique et analytique . Poitiers : Université de Poitiers, 2012. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie physique, théorique et analytique

Présentée par

**Benoît TAPIN**

Maître ès Sciences

---

---

### PREPARATION ET CARACTERISATION DE CATALYSEURS BIMETALLIQUES Re-Pd/TiO<sub>2</sub> POUR L'HYDROGENATION DE L'ACIDE SUCCINIQUE ISSU DE LA BIOMASSE

---

---

\*\*\*\*\*

Directrice de thèse : Catherine ESPECEL

Co-directrice de thèse : Florence EPRON

\*\*\*\*\*

Soutenue le 29 novembre 2012 devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

### JURY

#### Rapporteurs :

**Véronique PITCHON**, Directeur de Recherches CNRS, LMSPC, Strasbourg

**Eric MARCEAU**, Maître de Conférences, LRS, Ivry-sur-Seine

#### Examineurs :

**Michèle BESSON**, Directeur de Recherches CNRS, IRCELYON, Villeurbanne

**Boniface KOKOH**, Professeur, IC2MP, Poitiers

**Florence EPRON**, Chargé de Recherches CNRS, IC2MP, Poitiers

**Catherine ESPECEL**, Maître de Conférences, IC2MP, Poitiers



Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), dans l'équipe de Catalyse par les Métaux. Cette étude n'aurait pas pu être réalisée sans le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche, que je remercie bien vivement, car elle m'a permis de bénéficier d'une allocation de Recherche.

Je tiens à exprimer ma plus sincère et profonde reconnaissance à Mme Catherine ESPECEL et Mme Florence EPRON : elles m'ont encadré pendant ces trois années, en faisant preuve de la plus grande disponibilité et d'une infinie gentillesse.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme Véronique PITCHON, Directeur de Recherches au CNRS à l'Université de Strasbourg, et à M. Eric MARCEAU, Maître de Conférences à l'Université de Paris, pour avoir bien voulu accepter de juger mon travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis reconnaissant à l'égard de Mme Michèle BESSON, Directeur de Recherches à l'Université de Lyon, et de M. Boniface KOKOH, Professeur à l'Université de Poitiers qui m'ont fait l'honneur de faire partie de ce jury.

Je remercie bien évidemment Bao Khanh LY, Mme Michèle BESSON et Mme Catherine Pinel pour leur étroite et enrichissante collaboration. Je les remercie également pour leur agréable accueil lors de mon séjour au sein de leur laboratoire à l'IRCELYON.

Je remercie tout le personnel du pôle Mesures Physiques de l'IC2MP.

Je souhaite remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe, chercheurs, techniciens et étudiants qui m'ont témoigné sympathie et gentillesse, tout particulièrement les anciens thésards : Sébastien, Aurélien, Magali, Irène, Liliana, ... avec qui j'ai passé de très bons moments. Merci Séverine d'avoir partagé avec moi le même bureau pendant ces trois années de thèse, je sais que je ne suis pas facile à vivre... Je souhaite bon courage à ceux qui poursuivent leur thèse : Alejandra, Nelly, Mélissandre, Henri-Joël et Mickael. Je remercie tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi, pour leur aide apportée à la réalisation des expériences.

Je terminerai ces remerciements par une note plus personnelle en exprimant ma reconnaissance à ma famille et plus particulièrement à Cyrielle qui m'a soutenu au quotidien.



# **Table des matières**



**Introduction générale.....1**

**Chapitre I : Etude bibliographique**

**I Les catalyseurs monométalliques supportés ..... 3**

I.1 Le support ..... 3

    I.1.1 Généralités ..... 3

    I.1.2 Le support TiO<sub>2</sub>..... 4

I.2 Préparation des catalyseurs monométalliques supportés ..... 5

    I.2.1 Imprégnation simple ..... 5

    I.2.2 Imprégnation par échange ionique ..... 5

    I.2.3 Dépôt précipitation..... 6

I.3 Catalyseurs préparés à partir d'un support réductible : effet SMSI..... 6

I.4 Catalyseurs supportés à base de palladium ..... 7

I.5 Catalyseurs supportés à base de rhénium..... 8

**II Les catalyseurs bimétalliques supportés ..... 10**

II.1 Préparation des catalyseurs bimétalliques supportés ..... 10

    II.1.1 Techniques classiques de préparation..... 10

    II.1.2 Techniques optimisées..... 11

    II.1.3 Conclusions ..... 16

II.2 Catalyseurs bimétalliques supportés à base de rhénium..... 17

**III Hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse..... 19**

III.1 Production de l'acide succinique biosourcé ..... 19

III.2 Hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse ..... 20

**IV Conclusion générale et objectifs de ce travail ..... 22**

**Références bibliographiques.....24**

**Chapitre II : Partie expérimentale**

**I Préparation des catalyseurs métalliques supportés ..... 29**

I.1 Préparation des supports ..... 29

I.1.1 Supports commerciaux.....	29
I.1.2 Support synthétisé.....	29
I.2 Préparation des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO <sub>2</sub> .....	30
I.2.1 Imprégnation.....	30
I.2.2 Préparation par dépôt précipitation (DP).....	31
I.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO <sub>2</sub> .....	32
I.3.1 Par réduction catalytique (RC).....	33
I.3.2 Par imprégnation successive (IS).....	34
I.4 Préparation des catalyseurs monométalliques 2%Re/TiO <sub>2</sub> .....	35
I.4.1 Mode opératoire.....	35
I.4.2 Activation.....	36
<b>II Techniques de caractérisation physico-chimiques des catalyseurs .....</b>	<b>36</b>
II.1 Adsorption-désorption d'azote.....	36
II.2 Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES) .....	37
II.3 Analyse élémentaire de la teneur en soufre.....	38
II.4 Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'H <sub>2</sub> .....	38
II.4.1 Mode opératoire.....	38
II.4.2 Mesure de la dispersion.....	39
II.5 Microscopie électronique à transmission (MET).....	40
II.5.1 Principe.....	40
II.5.2 Préparation des échantillons.....	41
II.5.3 Analyse des échantillons.....	41
II.6 Diffraction des rayons X (DRX).....	42
II.6.1 Principe.....	42
II.6.2 Conditions d'analyses.....	42
II.6.3 Evaluation de la taille des cristallites.....	42
II.7 Réduction en température programmée (RTP).....	43
II.7.1 Principe.....	43
II.7.2 Mode opératoire.....	43
II.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de CO adsorbé.....	44
II.8.1 Principe.....	44
II.8.2 Mode opératoire.....	44
II.8.3 Exploitation des résultats.....	45
II.9 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	45
II.9.1 . Principe.....	45
II.9.2 Conditions d'analyse.....	46

II.10 Spectroscopie Raman.....	46
II.10.1 Principe.....	46
II.10.2 Conditions d'analyse.....	47
II.11 Caractérisation par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane.....	47
II.11.1 Mode opératoire.....	47
II.11.2 Analyse des produits de réaction.....	48
II.11.3 Exploitation des résultats.....	49
<b>III Hydrogénation de l'acide succinique.....</b>	<b>49</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>51</b>

### **Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

<b>I Caractérisation des supports.....</b>	<b>52</b>
I.1 Supports commerciaux.....	52
I.2 Support synthétisé.....	54
I.3 Point isoélectrique (PIE) et capacités d'échange des supports.....	56
<b>II Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>58</b>
II.1 Préparation des catalyseurs 2%Pd/TiO <sub>2</sub> .....	58
II.1.1 Par Imprégnation.....	59
II.1.2 Par dépôt précipitation (DP).....	59
II.1.3 Nomenclature des catalyseurs monométalliques.....	60
II.2 Caractérisation des catalyseurs 2%Pd/TiO <sub>2</sub> .....	61
II.2.1 Catalyseurs préparés par imprégnation.....	61
II.2.2 Catalyseurs préparés par dépôt précipitation.....	69
II.2.3 Caractérisation des catalyseurs par adsorption de CO suivie par IRTF.....	71
II.2.4 Caractérisations des catalyseurs par RTP et XPS.....	74
<b>III Performances catalytiques des catalyseurs monométalliques supportés à base de Pd pour l'hydrogénation de l'acide succinique.....</b>	<b>80</b>
<b>IV Conclusions.....</b>	<b>82</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>84</b>

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

<b>I Préparation des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>86</b>
I.1 Réduction catalytique (RC).....	86
I.2 Imprégnation successive (IS) .....	87
I.3 Nomenclature des catalyseurs bimétalliques .....	88
I.4 Traitement à blanc.....	88
<b>II Etude préliminaire : réduction catalytique (RC).....</b>	<b>89</b>
II.1 Calculs théoriques de la quantité de rhénium déposable par RC.....	89
II.2 Rôle de l'hydrogène lors de la préparation par RC .....	90
II.3 Courbes de dépôt .....	91
<b>III Caractérisations des catalyseurs bimétalliques .....</b>	<b>92</b>
III.1 Accessibilité du palladium à l'hydrogène et activité pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane.....	92
III.1.1 Catalyseur parent 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25).....	93
III.1.2 Catalyseur parent 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25) .....	99
III.1.3 Catalyseur parent 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51) .....	101
III.2 Caractérisation par RTP et XPS .....	104
III.2.1 Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO <sub>2</sub> (P25).....	104
III.2.2 Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO <sub>2</sub> (DT51).....	115
III.3 Caractérisation par DRX et Raman .....	121
III.3.1 Catalyseur monométallique Re/TiO <sub>2</sub> (P25).....	121
III.3.2 Catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO <sub>2</sub> .....	126
<b>IV Performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques pour l'hydrogénation de l'acide succinique .....</b>	<b>128</b>
IV.1 Résultats des tests catalytiques.....	128
IV.1.1 Catalyseurs issus du parent 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25) .....	129
IV.1.2 Catalyseurs issus du parent 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25).....	130
IV.1.3 Catalyseurs issus du parent 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51).....	132
IV.2 Stabilité des catalyseurs en phase aqueuse.....	134
IV.3 Discussion .....	139
<b>V Conclusions .....</b>	<b>141</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>143</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>145</b>

# **Introduction générale**



Le développement continu et efficace de procédés de fermentation aux rendements élevés et aux coûts faibles crée de nouvelles opportunités pour synthétiser des produits chimiques à partir de la biomasse. En effet, certains produits industriels obtenus à partir de la biomasse sont désormais plus compétitifs que ceux produits à partir des hydrocarbures issus du pétrole. Parmi les bioproduits, les acides carboxyliques présentent un grand potentiel de développement. Certains acides sont produits par fermentation aérobie de dérivés d'amidon en quantités importantes et surtout à des prix compétitifs [1]. Nous nous intéressons ici à l'acide succinique. Jusqu'alors, la méthode courante de production de l'acide succinique était l'hydrogénation par catalyse de l'acide maléique ou de son anhydride, tous deux obtenus par oxydation du benzène ou du butane. Il peut également être obtenu par fermentation du glucose. En raison de sa compétitivité et grâce à sa nature renouvelable, l'acide succinique bio-sourcé touchera un plus grand marché que l'acide succinique issu de matières premières fossiles. Sa production est désormais arrivée au stade de la production industrielle [co-entreprise Reverdia (capacité 10 000 tonnes/an en 2012 en Italie) et Bioamber (2 000 tonnes/an depuis 2009, projet 30 000 tonnes/an au Canada)] [1-4].

L'acide succinique (SUC) sert de point de départ à de multiples réactions chimiques, conduisant à des applications variées. L'acide succinique peut être converti par hydrogénation en  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), tétrahydrofuranne (THF) et 1,4-butanediol (BDO). Ces produits sont par exemple des précurseurs des monomères de polyesters comme le polybutylène téréphtalate (PBT) et le polytétraméthylène éther glycol (PTMEG). Cette thèse s'inscrit dans un projet visant à hydrogéner sélectivement l'acide succinique issu de la biomasse, en BDO. Cet acide étant obtenu en milieu aqueux après le procédé de fermentation, sa conversion sera étudiée dans ce milieu. L'objectif de ce travail de thèse est de mettre au point des catalyseurs Re-Pd/TiO<sub>2</sub> suffisamment robustes en milieu hydrothermal, tout en étant actifs et sélectifs en BDO.

Ce sujet est réalisé dans le cadre du projet HCHAIB (ANR-CP2D) en collaboration avec l'IRCELYON, les répartitions des tâches entre l'IC2MP et l'IRCELYON étant les suivantes :

- IC2MP : préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub>
- IRCELYON : évaluation des performances des catalyseurs préparés pour l'hydrogénation de l'acide succinique en milieu aqueux.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique concernant principalement la préparation et la caractérisation des catalyseurs mono et bimétalliques, notamment à base de palladium et/ou de rhénium.

Dans un deuxième chapitre, les techniques expérimentales de préparation et de caractérisation utilisées sont détaillées.

Les résultats de cette étude sont ensuite regroupés au sein de deux chapitres :

- Chapitre III : des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sont préparés et, différents paramètres (méthodes de préparation, traitements thermiques...) sont étudiés. Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques, puis évalués pour l'hydrogénation de l'acide succinique.
- Chapitre IV : des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub> sont préparés en faisant varier les teneurs en rhénium déposé. Pour cela, différentes méthodes de préparation sont utilisées (imprégnation successive ou réduction catalytique). De la même manière que les catalyseurs monométalliques, ils sont ensuite caractérisés et testés pour la réaction d'hydrogénation.

- 
- [1] M. Sauer, D. Porro, D. Mattanovich, P. Branduardi, Trends in Biotechnol., **26** (2009) 100
  - [2] H. Song, S.Y. Lee, Enzyme and Microbial Technol., **39** (2006) 352
  - [3] R. Luque, C.S.K. Lin, C. Du, D.J. Macquarrie, A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, J.H. Clark, Green Chem., **11** (2009) 193
  - [4] C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F.E. Kühn, Green Chem., **11** (2009) 26

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**



Cette étude bibliographique présente dans une première partie les méthodes classiques de préparation des catalyseurs monométalliques supportés. Les différents paramètres pouvant influencer les propriétés des catalyseurs sont discutés, notamment ceux à base de palladium ou de rhénium. Dans une deuxième partie, les méthodes classiques et optimisées de préparation des catalyseurs bimétalliques supportés sont détaillées et comparées. Des techniques physico-chimiques permettant de caractériser la phase métallique sont ensuite développées. L'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse fait l'objet d'une dernière partie.

## **I Les catalyseurs monométalliques supportés**

Un catalyseur métallique supporté se compose généralement d'un métal appartenant aux colonnes 8, 9, 10 et 11 de la classification périodique des éléments, déposé sur un support (alumine, silice, charbon,...). Ce type de métal a la particularité de posséder des orbitales d au-dessus et en dessous du niveau de Fermi, c'est-à-dire des niveaux à la fois donneurs et accepteurs d'électrons. De ce fait, les électrons se déplacent librement dans ces orbitales, permettant de créer, soit des liaisons avec des molécules déficitaires en électrons, soit des trous, ce qui permet aux molécules riches en électrons de s'adsorber facilement. Le métal peut donc chimisorber et par conséquent activer des molécules très diverses. Le métal est rarement utilisé à l'état massif, car il possède alors une surface spécifique trop faible. C'est pourquoi il est généralement déposé sur un support, à raison de quelques pourcents en masse, afin d'augmenter sa surface active.

### **I.1 Le support**

#### **I.1.1 Généralités**

L'activité des catalyseurs est souvent liée à la morphologie des supports utilisés. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [1] et d'augmenter ainsi sa surface active. Cependant, l'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [2,3] :

- géométriques tout d'abord, puisqu'il doit :
  - ✓ offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
  - ✓ permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.

- mécaniques ensuite, puisqu'il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

Le support peut donc avoir un impact sur les performances du catalyseur. Les catalyseurs préparés dans cette étude seront testés en hydrogénation de l'acide succinique en phase aqueuse. Dans un premier temps, il est nécessaire que le support soit stable dans l'eau. En effet, l'eau à la température de réaction, de l'ordre de 150-200°C, est relativement agressive et elle est capable de modifier et de dissoudre des supports conventionnels comme l'alumine, la silice,... De plus, les catalyseurs seront soumis à une pression en hydrogène importante (150 bar). Dans de telles conditions hydrothermales, l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est stable [4]. Ce support présente des surfaces spécifiques suffisantes, permettant de disperser des métaux. Dans ce travail, le dioxyde de titane a été retenu comme support.

### I.1.2 Le support TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane existe principalement sous 3 formes cristallines : l'anatase, le rutile et la brookite. Le Tableau 1 résume les données cristallographiques de ces trois phases.

**Tableau 1 : Données cristallographiques du TiO<sub>2</sub>**

Nom	Dioxyde de titane		
<b>Formule chimique</b>	TiO <sub>2</sub>		
<b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	79,8		
<b>Apparence</b>	Solide blanc		
<b>Phase cristalline</b>	Anatase	Rutile	Brookite
<b>Système cristallin</b>	Tétraogonal	Tétraogonal	Orthorhombique
<b>Groupe d'espace</b>	I4 <sub>1</sub> /amd	P4 <sub>2</sub> /mmn	Pbca
<b>a (Å)</b>	3,7842	4,5845	9,184
<b>b (Å)</b>	-	-	5,447
<b>c (Å)</b>	9,5146	2,9533	5,145
<b>Longueur moyenne Ti-O</b>	1,93 [5]	1,969 [6]	/
<b>Densité</b>	3,89	4,27	4,12

Seules les formes anatase et rutile présentent des applications en catalyse. Dans les deux structures anatase et rutile, les ions oxydes  $O^{2-}$  forment un empilement dit tétragonal. Dans les deux cas, les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $[TiO_6]^{8-}$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La structure brookite présente quant à elle un réseau orthorhombique avec une structure plus complexe que l'anatase ou le rutile. D'un point de vue thermodynamique, le rutile est généralement la forme la plus stable [7]. Les formes anatase et brookite se transforment de façon spontanée en rutile, de façon plus ou moins rapide suivant la température.

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

Les catalyseurs monométalliques supportés sont généralement préparés à partir d'un sel métallique ou d'un composé organométallique. Différentes techniques de préparation couramment utilisées sont présentées dans ce qui suit.

#### **I.2.1 Imprégnation simple**

Le support est mis en contact avec une solution de sel métallique. L'imprégnation est dite à sec lorsque le volume de la solution est égal au volume poreux du support. Inversement, lorsque le volume de la solution est supérieur au volume poreux, l'imprégnation est dite en excès de solvant. Le solvant est par la suite évaporé. Par cette méthode de préparation, l'interaction entre le précurseur métallique et le support est faible. La morphologie du catalyseur obtenu est généralement guidée par la taille des pores.

#### **I.2.2 Imprégnation par échange ionique**

Les oxydes comme le dioxyde de titane ou l'alumine présentent des groupements hydroxyles en surface. Ils peuvent se charger positivement ou négativement lors de la mise en contact avec une solution aqueuse. La nature et la densité de ces charges sont principalement fonction du type de support et du pH de la solution. La valeur de pH pour laquelle il n'y a pas de charge de surface est appelée point isoélectrique (PIE). Dans le cas de l'oxyde de titane, Brunelle [8] donne une valeur du PIE de 5,5 pour le rutile. Ainsi en milieu acide, le dioxyde de titane se charge positivement et peut échanger des anions. A l'inverse en milieu basique, il peut échanger des cations. Plus le pH du milieu s'éloigne du point isoélectrique, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmentent [8].

Par rapport à la méthode d'imprégnation simple, cette technique permet une meilleure interaction entre le métal et le support, conduisant généralement à une meilleure dispersion du métal. Cependant, compte tenu des capacités d'échange limitées des supports, les catalyseurs préparés par échange ionique permettent de déposer de plus faibles teneurs en métal.

### **I.2.3 Dépôt précipitation**

Par cette méthode, la solution de sel métallique est mise en contact avec le support, et est ensuite précipitée par ajout d'une base (par exemple KOH). Le mélange est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage. Le solide est ensuite récupéré et lavé à l'eau.

A la suite du dépôt par imprégnation ou dépôt précipitation, les catalyseurs sont activés par différents traitements thermiques. L'importance de ces traitements sur l'activité des catalyseurs sera discutée dans le paragraphe I.4.

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

L'interaction forte métal-support (strong metal-support interaction, SMSI, en anglais) présente une grande importance en catalyse hétérogène [9-16]. Cet effet SMSI a été suggéré en premier par Tauster et coll. [17,18] afin d'expliquer pourquoi des métaux supportés sur  $\text{TiO}_2$  n'avaient plus la capacité de chimisorber le monoxyde de carbone ou l'hydrogène une fois réduits à hautes températures. Deux principaux facteurs contribuent à l'effet SMSI : un facteur électronique et un facteur géométrique. Le facteur électronique correspond à une perturbation de la structure électronique du métal par un transfert de charge entre le métal et l'oxyde, alors que le facteur géométrique résulte d'une décoration de la surface du métal par des espèces mobiles provenant du support, par exemple des espèces  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ) dans le cas du support  $\text{TiO}_2$ .

L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  comme support pour les catalyseurs à base de platine a permis de favoriser l'hydrogénation sélective des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  par rapport à la réduction des liaisons  $\text{C}=\text{C}$ . L'amélioration de sélectivité observée est alors due à l'effet SMSI. A hautes températures de réduction, des espèces  $\text{TiO}_x$  ( $x < 2$ ) décorent la surface métallique. Ces espèces présentent des sites de Lewis qui peuvent se coordonner à une paire non-liante d'électrons de l'atome d'oxygène de la double liaison  $\text{C}=\text{O}$ . Toutefois, une décoration excessive de la surface métallique conduit à une désactivation du catalyseur. Ruppert et

Paryjczak [19] ont montré que la présence de  $ZrO_2$  dans des catalyseurs  $Pt/ZrO_2/TiO_2$  permettait de contrôler ces interactions et d'éviter une encapsulation trop importante de la surface du platine par des espèces  $TiO_x$  ( $x < 2$ ).

### **I.4 Catalyseurs supportés à base de palladium**

Plusieurs paramètres peuvent influencer les performances des catalyseurs métalliques supportés, et notamment ceux à base de palladium faisant l'objet de cette étude :

- la technique de préparation (imprégnation, dépôt précipitation,...)
- la nature chimique du sel précurseur
- les prétraitements thermiques
- la nature du support
- ...

Par exemple, Mahata et Vishwanathan [20] ont étudié l'influence de trois sels précurseurs de palladium ( $Pd(NH_3)_4Cl_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $Pd(OOCCH_3)_2$ ) et de la nature du support ( $MgO$  ou  $Al_2O_3$ ) sur les performances en hydrogénation du phénol. Quel que soit le sel précurseur, la dispersion du métal ainsi que la conversion du phénol sont les plus importantes sur l'oxyde de magnésium  $MgO$ , comparé à l'alumine. Les auteurs attribuent la meilleure dispersion du  $Pd$  sur  $MgO$  à une plus forte interaction du métal avec le support. De plus, le précurseur métallique  $Pd(OOCCH_3)_2$  montre la meilleure dispersion sur les deux supports. Le sel  $Pd(NH_3)_4Cl_2$  conduit quant à lui aux tailles de particules métalliques les plus importantes. Panpranot et coll. [21] obtiennent quant à eux des particules de  $Pd$  plus petites en utilisant le sel  $PdCl_2$  sur deux types de silice. Par ailleurs, des catalyseurs à base de  $Pd$  supportés sur  $CeO_2$  [22],  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$  [23] préparés à partir de chlorure de palladium ont montré de meilleures activités en hydrogénation du  $CO$  que ceux préparés à partir du nitrate de palladium.

Les méthodes de préparation par imprégnation et par dépôt précipitation sont comparées par Babu et coll. [24]. L'accessibilité du  $Pd$ , mesurée par chimisorption de  $CO$ , montre de plus importantes dispersions pour les catalyseurs préparés par dépôt précipitation. Des espèces  $PdCl_2$  sont observées par spectroscopie XPS (après réduction) pour les catalyseurs préparés par imprégnation à partir du sel chloré  $PdCl_2$ , contrairement aux

catalyseurs préparés par dépôt précipitation. Il est connu que le chlore résiduel peut avoir un effet sur les propriétés catalytiques [23,25-33].

Pour réduire le sel précurseur, le support imprégné du précurseur métallique peut subir différents traitements dits d'activation thermique. Dans certains cas, une calcination préalable à la réduction a un effet bénéfique sur la dispersion [34,35]. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle permet également de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Après le traitement réducteur, le catalyseur est finalement constitué de métal au degré d'oxydation zéro.

Les effets du traitement thermique sur la dispersion de catalyseurs Pd/SiO<sub>2</sub> ont été étudiés par Zou et Gonzales [36]. Une activation directe sous H<sub>2</sub> conduit à une faible accessibilité du métal alors qu'un prétraitement sous gaz neutre (He ou Ar) avant réduction conduit à une importante dispersion. Un traitement sous O<sub>2</sub>, avant une réduction sous H<sub>2</sub>, conduit à une dispersion moyenne du palladium.

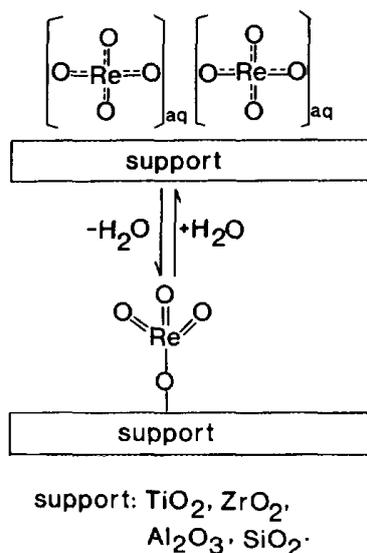
### **I.5 Catalyseurs supportés à base de rhénium**

Les catalyseurs supportés à base de rhénium présentent un grand intérêt en catalyse hétérogène. Ils conduisent par exemple à d'importantes activités et sélectivités pour la métathèse d'oléfines [37]. Ils sont également utilisés pour l'oxydation sélective du méthanol et de l'éthanol [38,39], pour la réduction sélective des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> [40], ainsi que pour l'hydrodésulfuration et l'hydrodésazotation [41].

Un certains nombres d'études [42-48] ont porté sur le comportement du rhénium supporté (en particulier sur l'alumine) face à un traitement oxydant. Les résultats restent assez controversés. Par exemple, il semble difficile d'oxyder du rhénium hautement dispersé, même à haute température [46,47]. En augmentant la charge en rhénium, les particules de rhénium sont plus grosses et s'oxydent alors plus facilement et à des températures plus basses. A l'inverse, Okal [49] a constaté que le rhénium bien dispersé est plus sensible à l'oxydation. A température ambiante, les plus petites particules de rhénium sont sous forme Re<sup>4+</sup>, Re<sup>6+</sup> et Re<sup>7+</sup>. Après un traitement sous oxygène à 500°C, d'après les analyses par spectroscopie X (XPS), le rhénium est uniquement à l'état d'oxydation + 7, quelle que soit la taille des particules. Fung et coll. [50] ont montré quant à eux, par réduction en température programmée (RTP), qu'une passivation (4% O<sub>2</sub>/He) à température ambiante sur un catalyseur

1% Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit, conduisait à une oxydation complète du Re<sup>0</sup> en Re<sup>7+</sup>. D'autres auteurs [45,51] observent uniquement de l'heptoxyde de rhénium (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) vers 300°C sous oxygène.

Il est connu que l'heptoxyde de rhénium se sublime au dessus de 200°C [52]. Cependant l'interaction Re-Support permet d'éviter ce phénomène, même à haute température [42]. Okal et coll. [53] sont arrivés à redisperser du rhénium par oxydation suivie d'une réduction sous H<sub>2</sub>. Cette redispersion est associée à une sublimation du Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> à haute température, suivie d'une adsorption immédiate à la surface de l'alumine sous forme de monomères ReO<sub>4</sub>. Entre 400 et 600°C, les espèces ReO<sub>4</sub> forment deux types de structures : Al-O-ReO<sub>3</sub> et Al-(O-ReO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. La deuxième structure est présente à plus forte charge en rhénium. Après exposition à l'humidité de l'air ambiant, beaucoup d'études par analyse Raman montrent que le rhénium se retrouve sous la structure tétraédrique (T<sub>d</sub>) de l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution aqueuse [54-57]. L'eau adsorbée hydrolyse la liaison Re-O-support. Les espèces ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> se retrouvent alors à la surface du support suivant la Figure 1, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> étant la seule espèce stable en solution aqueuse indépendamment du pH et de la concentration de la solution [58].



**Figure 1 : Illustration de la structure du rhénium sur différents supports en présence d'eau [55]**

Arnoldy et al [59] ont attribué la différence de réductibilité du rhénium sur différents supports (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et C) à la force de l'interaction Re<sup>7+</sup>-support ; cette interaction diminue dans l'ordre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > C. De manière similaire, les travaux de Vuurman et coll. [54] ont révélé que la force de la liaison Re-O-support dépend du type d'oxyde et diminue dans le

sens :  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 \approx \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ . D'autre part, la réduction complète du rhénium jusqu'au rhénium métallique ( $\text{Re}^0$ ) n'est pas toujours évidente, même à haute température. Fung et coll. [60] ont analysé par absorption X (EXAFS) un catalyseur 1%  $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  après réduction in situ à 450°C. Les auteurs ont montré qu'une partie du rhénium reste oxydé après le traitement réducteur. Par la même technique, Ronning et coll. [61] ont conclu que 80% du rhénium est réduit sous forme de clusters de 15 Å de diamètre après réduction à 450°C pendant 6 h, 20% des espèces restant oxydées. La réduction incomplète du rhénium supporté sur 75% mordénite/25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également observée après un traitement sous  $\text{H}_2$  à 500°C, puis à 700°C [62]. En quantifiant l'hydrogène consommé par réduction en température programmée (RTP), les auteurs donnent des états d'oxydation moyens de 2,2 et 1,1 après réduction, respectivement à 500°C et 700°C.

Malgré un certain nombre d'études, il apparaît que la nature et la structure du rhénium supporté sont complexes et dépendent de plusieurs paramètres, les résultats semblant parfois contradictoires.

## **II Les catalyseurs bimétalliques supportés**

### **II.1 Préparation des catalyseurs bimétalliques supportés**

Les méthodes de préparation classiques par co-imprégnation ou par imprégnation successive sont présentées rapidement dans une première partie. Des techniques optimisées sont ensuite présentées dans une seconde partie.

#### **II.1.1 Techniques classiques de préparation**

##### **II.1.1.1 Imprégnation successive**

Dans un premier temps, le catalyseur monométallique est préparé par imprégnation du sel métallique du premier métal (voir paragraphe I.2), puis activé par traitement thermique. Le catalyseur bimétallique est ensuite préparé de la même manière, par imprégnation du sel métallique du deuxième métal sur le catalyseur monométallique synthétisé précédemment. Il est ensuite activé.

### II.1.1.2 Co-imprégnation

Par cette technique, les sels métalliques des différents métaux sont imprégnés simultanément sur le support. Le support imprégné est ensuite séché et activé.

### II.1.2 Techniques optimisées

#### II.1.2.1 Chemical Vapor Deposition (CVD)

Cette méthode [63] consiste à vaporiser le précurseur du second métal puis à le condenser à la surface du catalyseur monométallique maintenu à basse température. Elle permet un dépôt de multicouches du deuxième métal sur le premier, ce qui peut conduire à la perte totale de l'activité du premier métal.

#### II.1.2.2 Réaction de précipitation dans la porosité

Cette technique consiste tout d'abord à imprégner le complexe cationique (ou anionique) d'un premier métal sur le support. Le complexe anionique (ou cationique) du second métal est ensuite introduit. Il se forme alors par précipitation dans la porosité, un complexe bimétallique qui se dépose à la surface du support. Par exemple, Paál et coll. [64] ont préparé des catalyseurs Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir des sels Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> et SnCl<sub>4</sub> pour former le complexe [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][SnCl<sub>6</sub>].

#### II.1.2.3 Imprégnation d'un complexe bimétallique

Contrairement à la méthode précédente, le complexe bimétallique est déjà formé avant imprégnation sur le support. Par exemple, Fung et coll. [50] ont préparé un catalyseur bimétallique Re-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir du complexe [Re<sub>2</sub>Pt(CO)<sub>12</sub>]. Cette méthode n'est pas toujours adaptée car le nombre de précurseurs bimétalliques disponibles est limité et la proportion des deux métaux n'est pas facile à faire varier.

#### II.1.2.4 Réaction rédox de surface

Szabo et coll. [65] ont travaillé sur la préparation de catalyseurs au platine modifiés par adsorption de métaux. Une étude électrochimique leur a permis de quantifier l'adsorption d'un métal sur le platine massif, et de définir des conditions expérimentales pour obtenir un degré de couverture en ajout désiré.

Par la suite, cette technique de préparation a été développée dans notre laboratoire, notamment dans le cas de catalyseurs métalliques supportés [66]. Selon la nature du réducteur de la réaction, cinq variantes de cette technique de préparation sont possibles :

- la réaction d'oxydoréduction directe,
- la réaction de « recharge »,
- la réaction de réduction catalytique,
- le dépôt en sous-tension,
- le dépôt en décoration.

### Principe

Les réactions rédox de surface reposent sur la loi thermodynamique de Nernst, qui définit la valeur du potentiel rédox pour un couple oxydoréducteur donné :



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \right)$$

où  $a_{\text{ox}}$  et  $a_{\text{Red}}$  sont les activités respectives des espèces oxydées et réduites.

La comparaison des potentiels rédox de deux couples détermine si une réaction rédox est thermodynamiquement envisageable, et permet le dépôt d'un second métal introduit sous forme oxydée sur un catalyseur monométallique préréduit.

#### ▪ Réaction d'oxydoréduction directe

Dans ce cas, le métal de base du catalyseur parent est lui-même réducteur de la forme oxydée de l'ajout considéré. Le catalyseur monométallique (sous forme réduite) est mis en contact avec une solution contenant le précurseur du second métal. Celui-ci va se réduire à la surface du premier métal si son potentiel rédox est supérieur à celui du métal parent. Par exemple, des catalyseurs bimétalliques Cu-Ru et Cu-Pt ont été préparés à partir de cuivre massif (cuivre de Raney) ou de cuivre supporté [67] :



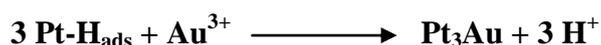
La concentration du second métal peut être ajustée en fonction du nombre d'atomes de surface du premier métal, en tenant compte toutefois de la stœchiométrie de la réaction rédox. Les réactions d'oxydoréduction directe se produisent préférentiellement sur des sites particuliers du métal de base et dépendent du catalyseur bimétallique préparé (dépôt en décoration sur les contours des particules, dépôt sur des plans d'indices élevés,...).

Pour certains systèmes catalytiques supportés, il est nécessaire de favoriser la réaction d'oxydoréduction directe par rapport à l'échange sur le support des ions métalliques introduits : pour cela, l'introduction d'ions compétiteurs, l'ajustement du pH des solutions, le choix du précurseur métallique constituent des étapes-clés.

Toutefois, cette méthode est limitée car elle ne permet pas le dépôt de métaux de potentiel rédox inférieur à celui du premier métal. La méthode de recharge peut pallier ce problème.

### ▪ Réaction de recharge

Par cette technique, la forme oxydée de l'ajout considéré est réduite par un réducteur préadsorbé sur le métal de base. Le réducteur le plus couramment utilisé est l'hydrogène gazeux. Par exemple, un catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub> a été modifié par de l'or [68]. L'or sous forme oxydée Au<sup>3+</sup> en solution a été réduit par l'hydrogène préadsorbé à la surface du platine suivant la réaction :



D'un point de vue électrochimique, les particules de platine se comportent sous hydrogène comme des microélectrodes de potentiel rédox égal à celui de l'hydrogène. Dans le cas présenté ici, la réaction d'oxydoréduction directe peut également avoir lieu, le potentiel du couple Au<sup>3+</sup>/Au (1,42 V/ESH à 25°C et pH = 0) étant supérieur à celui du couple Pt<sup>2+</sup>/Pt (1,18 V/ESH à 25°C et pH = 0). Des études cinétiques ont permis de constater que la vitesse de dépôt par recharge est environ cent fois plus rapide que celle par réaction d'oxydoréduction directe. Dans le cas où le second métal est introduit en grande quantité par rapport à la stœchiométrie de la réaction de recharge et si les potentiels de Nernst le permettent, la réaction avec l'hydrogène préadsorbé aura toujours lieu prioritairement, puis la réaction d'oxydoréduction directe avec l'excès de second métal prendra le relais.

### ▪ Réaction de réduction catalytique

Cette technique de dépôt du second métal fait appel au même principe que la recharge, mais le réducteur est introduit en continu. Dans ce cas, les propriétés catalytiques du métal de base permettent d'augmenter la vitesse de réduction de l'ion ajouté en présence du réducteur.

Par exemple, il est connu que la réduction d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  par de l'hydrogène, en phase liquide et à température ambiante, est infiniment lente. Or, des métaux comme le platine, le rhodium, le palladium, le nickel peuvent catalyser cette réaction, ce qui permet le dépôt de  $\text{Cu}^0$  sur le métal considéré (synthèse de catalyseurs bimétalliques Pt-Cu, Rh-Cu, Pd-Cu, Ni-Cu,...). Sur des catalyseurs Rh-Cu préparés par cette méthode, une étude infrarouge a montré que le cuivre s'est déposé en décoration sur les sites de faible coordinence des particules de rhodium [66].

De plus, cette technique permet de déposer des quantités de deuxième métal supérieures à celles obtenues par la recharge puisque le réducteur peut s'adsorber sur le premier métal au fur et à mesure de sa consommation par la réaction d'oxydoréduction avec l'ajout. Ainsi, des catalyseurs de reformage catalytique Pt-Re ont été préparés par réaction de recharge et par réduction catalytique et il a été montré que cette dernière technique permet de déposer de plus grandes quantités de rhénium [69]. Cette méthode de préparation conduit à une forte interaction entre le platine et le rhénium, mise en évidence par un effet de synergie très marqué en hydrogénolyse du cyclopentane [70].

### ▪ Dépôt en sous tension

Cette technique électrochimique consiste à déposer des fractions de monocouche d'un second métal sur un métal de base, à des potentiels plus positifs que le potentiel thermodynamique du dépôt massif. L'obtention de ce dépôt nécessite un contrôle du potentiel, ce qui est expérimentalement facile dans le cas d'un métal massif ou d'un métal déposé sur un support conducteur (charbon actif par exemple) [71]. Une étude par voltamétrie cyclique à variation linéaire de potentiel s'avère nécessaire pour mesurer l'aire métallique du catalyseur (avant et après dépôt de l'ajout), pour déterminer le taux de recouvrement en ajout, et pour calculer la stœchiométrie d'adsorption et le degré d'oxydation des adatoms déposés.

Lorsque le métal parent est dispersé sur un support non conducteur ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), les techniques usuelles de contrôle du potentiel ne peuvent plus être employées. Dans ce cas, les particules métalliques sont considérées comme des microélectrodes dont le potentiel est fixé par un système oxydoréducteur annexe. Ce potentiel peut alors être ajusté à la valeur requise

en modifiant soit la nature du système redox considéré, soit les concentrations relatives des formes oxydées ou réduites.

L'ajout de fer par dépôt en sous-tension à des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente l'activité de ces catalyseurs en hydrogénation de l'isoprène, alors que l'effet inverse est observé pour des catalyseurs préparés par co-imprégnation ou imprégnation successive [72].

Les surfaces des catalyseurs préparés par dépôt en sous-tension apparaissent souvent instables du fait d'une diffusion des adatoms à la surface ou dans le volume du métal de base, modifiant ainsi les propriétés en surface du catalyseur. C'est le cas pour le système Pt-Sn où des espèces Sn<sup>2+</sup> ont été observées dans la masse du platine [71].

### ▪ Réaction d'oxydoréduction du support

Les supports, lorsque ce sont des oxydes à valence variable, peuvent être partiellement réduits par traitement en milieu réducteur. Cette technique a été utilisée pour préparer les catalyseurs bimétalliques Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> de post-combustion automobile [73,74].

Ainsi, le traitement préalable sous hydrogène d'un catalyseur monométallique Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> produit dans un premier temps une réduction de la cérine « en couronne » autour des particules de platine. L'addition de Rh<sup>3+</sup> provoque alors le dépôt de rhodium en décoration autour des particules de platine [74].

Les catalyseurs ainsi préparés présentent des activités pour les réactions d'oxydation des hydrocarbures des gaz d'échappement, supérieures à celles obtenues sur le même type de catalyseurs co-imprégnés.

### II.1.2.5 Greffage organométallique

Le second métal peut être introduit sous forme d'un composé organométallique dont la décomposition est catalysée par le métal de base. Cette méthode de greffage a été utilisée par exemple pour préparer des catalyseurs Rh-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [75]. La réaction a lieu entre l'hydrogène préadsorbé sur le rhodium et le tétrabutyl germanium (Ge(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) selon l'équation suivante :



Par la suite, le catalyseur est hydrogénéolysé afin d'éliminer les fragments organiques restant sur le second métal et ainsi achever le greffage du germanium. Ferretti et coll. [76] ont étudié la préparation par cette technique de catalyseurs Rh-Sn sur support alumine ou silice, en s'intéressant en particulier au temps et à la température de réaction entre le précurseur organométallique d'étain et le catalyseur parent.

Ce type de préparation permet l'obtention d'un bon degré d'interaction entre deux métaux [77]. Les études utilisant cette technique ont surtout porté sur les catalyseurs bimétalliques à base de platine (Pt-Re, Pt-Mo, Pt-W, Pt-Sn,...), cette méthode de préparation leur conférant une bonne stabilité thermique et une dispersion élevée. Cocco et coll. [78] concluent également que, par rapport aux méthodes classiques (co-imprégnation, imprégnation de sels mixtes) qui peuvent engendrer un frittage, les précurseurs organométalliques produisent des phases hautement dispersées et garantissent la formation d'alliage.

### II.1.3 Conclusions

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

Ainsi, l'ensemble des méthodes par réaction rédox de surface et par greffage organométallique constituent d'excellents outils pour préparer des catalyseurs bimétalliques avec interaction entre les deux métaux tout en contrôlant le dépôt du second métal.

Par réaction rédox, de nombreux couples bimétalliques peuvent être synthétisés, ainsi que des systèmes « inverses », par exemple Cu-Ru obtenu par oxydoréduction directe, et Ru-Cu par réaction de réduction catalytique [67]. Il faut alors souligner que ces deux catalyseurs présentent des propriétés catalytiques totalement différentes pour des compositions massiques identiques. Ces différences s'expliquent par le fait que les réactions d'oxydoréduction de surface, comme les réactions de corrosion, se produisent préférentiellement sur certains sites des particules monométalliques du catalyseur de base.

La méthode par réduction catalytique a été utilisée dans ce travail de thèse pour synthétiser des catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub>. La méthode par imprégnation successive a également été employée.

### **II.2 Catalyseurs bimétalliques supportés à base de rhénium**

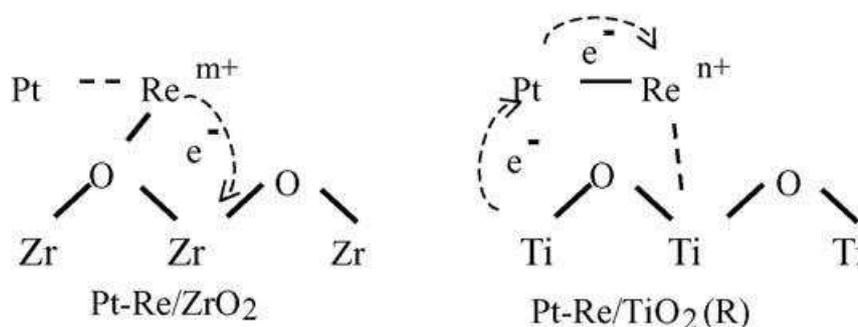
De nombreuses études ont montré que l'addition d'un second métal sur un catalyseur monométallique pouvait améliorer de manière significative l'activité et la sélectivité de ce dernier pour une réaction donnée. Par exemple, l'addition de rhénium à des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter la sélectivité et la durée de vie du catalyseur par son interaction avec le platine [79].

Il est important d'étudier l'interaction entre les différents métaux après préparation de catalyseurs bimétalliques. Le paragraphe précédent II.1 a rappelé l'importance de la méthode de préparation sur les interactions entre les métaux, conduisant dans certains cas à des performances catalytiques très différentes. Un certain nombre de techniques permettent d'étudier l'interaction entre les métaux. Quelques unes de ces techniques sont développées ici accompagnées de résultats de la littérature concernant uniquement des catalyseurs bimétalliques à base de rhénium.

La réduction en température programmée (RTP) est fréquemment employée [80-83]. Elle permet de suivre la réduction des espèces en fonction de la température. Par cette technique, il a été observé que le rhénium se réduit à une température significativement plus basse en présence de platine [84], le platine en interaction avec le rhénium catalysant la réduction de ce dernier. Malinowski et coll. [85] ont étudié par RTP la stabilité de la phase  $\beta$ -hydrure de palladium avec l'ajout de rhénium. La formation et la décomposition de cette phase ( $\beta$ -PdH  $\rightarrow$  Pd +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>) se manifestent par un pic de consommation d'hydrogène négatif [86-90]. Avec l'augmentation de la quantité de rhénium sur le catalyseur, ce pic diminue et se déplace vers des températures plus basses. Ces modifications sont attribuées à une interaction entre le palladium et le rhénium [86].

La spectroscopie des photoélectrons X (en anglais : X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)) permet entre autres de déterminer l'état électronique des éléments présents à la surface des catalyseurs. Kim et coll. [91] ont observé un déplacement des pics dans la région du Pt<sub>4f</sub> vers les plus hautes énergies de liaison après ajout de rhénium. Cette oxydation du platine est

attribuée à un transfert d'électrons du Pt vers le Re. En combinant les résultats obtenus par RTP et XPS, les auteurs en concluent qu'il s'est formé des alliages Pt-Re et qu'il existe une forte interaction entre le platine et le rhénium. Iida et Igarashi [92] étudient l'influence du support sur l'état électronique du Pt et du Re sur des catalyseurs Pt-Re. Les résultats XPS montrent que l'interaction électronique entre le Pt et le Re est plus forte sur le support  $\text{TiO}_2$  (rutile), comparé au support  $\text{ZrO}_2$ . D'autre part, l'interaction entre le Re et le support est plus importante sur le support  $\text{ZrO}_2$ . Les différences d'interaction selon la nature du support sont illustrées par la Figure 2.



**Figure 2 : Interactions électroniques entre le Pt, le Re et le support ( $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  (R)) [92]**

La chimisorption d'hydrogène est par exemple utilisée pour mesurer la dispersion de catalyseurs à base de platine, la stœchiométrie étant d'environ un atome H pour un atome de Pt de surface [93]. Cette méthode n'est pas utilisable pour le rhénium car celui-ci ne provoque pas l'adsorption dissociative de l'hydrogène [42]. Cependant, Okal et coll. [94] mesurent la dispersion du rhénium supporté sur alumine ( $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par chimisorption d'hydrogène selon un protocole particulier. Le catalyseur est tout d'abord dégazé à température ambiante puis prétraité in situ sous 150 Torr d' $\text{H}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 h au minimum. Le catalyseur est ensuite dégazé à cette même température pendant 2 h. Pour terminer, après évacuation à  $500^\circ\text{C}$ , l'échantillon est saturé d' $\text{H}_2$  à 150 Torr, de  $500^\circ\text{C}$  jusqu'à température ambiante (la durée de refroidissement est d'environ 3 h). La dispersion du rhénium est alors calculée en supposant une stœchiométrie  $\text{H}/\text{Re}_s = 1$ . Les résultats obtenus sont en accord avec la taille des particules mesurées par microscopie électronique à transmission. Guryev et coll. [95] ont estimé l'interaction Pt-Re de catalyseurs  $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en combinant la chimisorption d'hydrogène et d'oxygène. Les auteurs n'observent pas de consommation d'hydrogène, ni d'oxygène sur un catalyseur monométallique  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Concernant le catalyseur bimétallique, une consommation plus importante d'oxygène est observée par rapport au

platine seul supporté (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les auteurs expliquent cette hausse de consommation par une participation des atomes de rhénium qui sont à proximité des atomes de platine, ces derniers catalysant la chimisorption d'oxygène. Des résultats obtenus par absorption X (XANES) et par RTP confirment cette interprétation. D'autre part, la chimisorption d'hydrogène sur le catalyseur Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue par rapport au catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres auteurs montrent en combinant la chimisorption d'H<sub>2</sub> et de CO qu'il existe une interaction entre le palladium et le rhénium sur des catalyseurs bimétalliques Pd-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [85].

### III Hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse

#### III.1 Production de l'acide succinique biosourcé

Actuellement l'acide succinique est principalement obtenu par voie chimique à partir du butane via l'anhydride maléique [96,97]. Le coût de l'acide succinique ainsi produit est donc relativement élevé, puisqu'il est lié au prix du pétrole. Mais cet acide peut également être obtenu par fermentation du glucose. Des recherches importantes ont été réalisées afin de réduire le coût de l'acide succinique produit à partir de la biomasse. L'acide succinique issu du pétrole sera remplacé très prochainement par l'acide succinique produit par fermentation [98]. Cet acide constitue une molécule plate-forme à partir de laquelle beaucoup d'intermédiaires chimiques peuvent être obtenus, utilisés dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire, pour la production de solvants verts, détergents, tensio-actifs... La Figure 3 présente les voies de valorisation de l'acide succinique selon Zeikus et coll. [96]. Ses principales propriétés chimiques et physiques sont présentées dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Propriétés physiques et chimiques de l'acide succinique**

<b>Apparence</b>	Cristaux blancs
<b>Formule brute</b>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
<b>Masse molaire</b>	118 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse volumique</b>	1,56 g.cm <sup>3</sup>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	70 g.L <sup>-1</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	185°C
<b>Température d'ébullition</b>	235°C

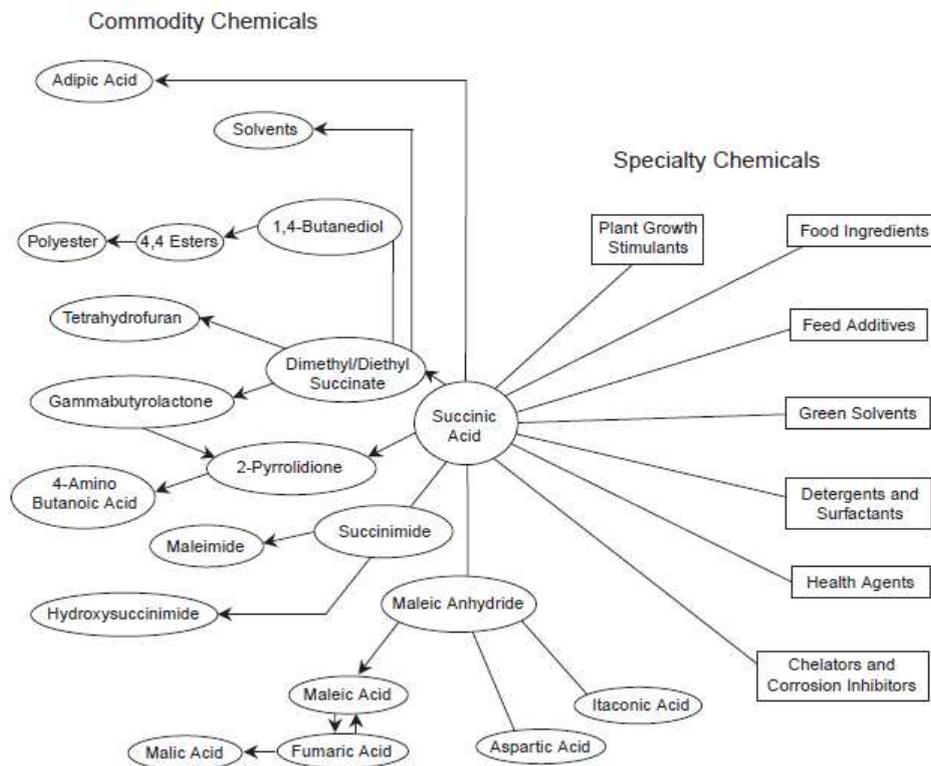


Figure 3 : Voies de valorisation de l'acide succinique selon Zeikus et coll. [96]

### III.2 Hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse

L'acide succinique (SUC) peut être converti par hydrogénation en produits de haute valeur ajoutée :  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), tétrahydrofurane (THF) et 1,4-butanediol (BDO) (Figure 4). Ces produits sont produits industriellement par hydrogénation de l'acide/anhydride maléique d'origine fossile [99-101]. De nombreuses études ont été réalisées sur l'hydrogénation des acides et sont majoritairement présentes dans la littérature brevet. De plus, ces études concernent principalement des réactions effectuées en phase gaz ou en solvant organique et peu de travaux ont été réalisés en solution aqueuse. Il faut rappeler que l'acide succinique issu de la biomasse est obtenu en milieu aqueux et pour être économiquement viable, il faut s'affranchir de l'élimination de l'eau et pouvoir réaliser les transformations nécessaires directement dans le milieu de fermentation.

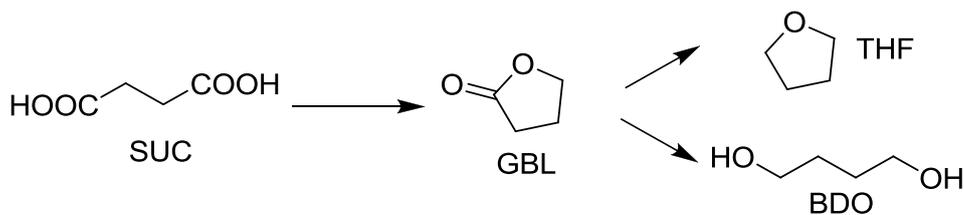


Figure 4 : Hydrogénation catalytique de l'acide succinique (SUC) en GBL, THF et BDO

Quelques brevets décrivent des réactions d'hydrogénation d'acides carboxyliques en phase aqueuse. Le Tableau 3 présente quelques catalyseurs examinés pour l'hydrogénation de l'acide succinique (SUC) en milieu aqueux.

Tableau 3 : Catalyseurs utilisés pour l'hydrogénation de l'acide succinique (SUC) en phase aqueuse

Catalyseurs	Préparation du catalyseur	Conditions réaction	Conversion (C) sélectivité	Réf.
1%Ru-4%Re/C	Co-imprégnation ou imprégnation successive ou réduction in situ des précurseurs dans le réacteur à 300°C et 138 bar Activation H <sub>2</sub> /He (1/1) à 300°C	Réacteur batch (125 mL) SUC (7% masse) 250°C, 69-207 bar 0,1-0,5 g de catalyseur	C (99%) THF (80,4%)	[102]
1%Pd-4%Re/C			C (92%) BDO (33,8%) THF (38,6%)	
5%Ru-3,5%Sn- 5,6%Re/C	Echange cationique entre les sels précurseurs et le support Activation H <sub>2</sub> 450 ou 500°C	Réacteur batch (30 mL) SUC (29,6% masse) 180°C, 150 bar 0,15 g de catalyseur	C (98%) BDO (80%)	[103]
6,1%Ru-5%Sn- 3,4%Pt/C			C (98%) BDO (88%)	
1%Pd- 4%Re/TiO <sub>2</sub>	Imprégnation successive Activation H <sub>2</sub> /He (1/1) à 300°C	Réacteur à lit fixe (6 mL) 5% SUC, 2% dioxane dans l'eau 3-33,6 mL.h <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> 50 mL.min <sup>-1</sup> 200°C, 35 ou 69 bar	BDO majoritaire	[104]
1%Pd-4%Re/C			THF majoritaire	

Les catalyseurs les plus prometteurs pour la formation sélective du BDO et/ou THF et/ou GBL sont des catalyseurs bimétalliques (x%M<sub>1</sub>-y%M<sub>2</sub>/support) ou trimétalliques (x%M<sub>1</sub>-y%M<sub>2</sub>-z%M<sub>3</sub>/support) avec M<sub>1</sub> = Pd, Ru, Pt ; M<sub>2</sub> = Re, Sn, Mn ; M<sub>3</sub> = Ag, Sn, Mn ; le support le plus utilisé est le charbon actif. Cependant, peu d'informations sont fournies dans la bibliographie ouverte et il n'y a par exemple aucune donnée sur la stabilité ou la lixiviation

potentielle des catalyseurs durant la réaction. Comme évoqué dans le paragraphe I.1.1, il est très important d'une part que le support soit stable dans l'eau dans les conditions de la réaction. Par exemple, une transformation de l'alumine en boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) sur des catalyseurs  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est observée pendant l'hydrogénation du 1,4-butanediol, conduisant à une désactivation du catalyseur [105]. Cependant l'étude montre que l'introduction de  $\text{SiO}_2$  au catalyseur permet de conserver la structure de l'alumine et évite ainsi l'agrégation du nickel et la désactivation du catalyseur. Des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur Starbon (matériaux à base charbon) ont montré d'excellentes activités et sélectivités pour l'hydrogénation d'acides organiques comme l'acide succinique [106]. Ces catalyseurs présentent des performances supérieures comparées à des catalyseurs supportés sur des charbons conventionnels, ces différences étant attribuées à une exceptionnelle stabilité des matériaux Starbon dans l'eau [107-109].

D'autre part, les catalyseurs métalliques supportés utilisés en phase liquide peuvent se désactiver du fait de la lixiviation des métaux dans le milieu réactionnel. C'est par exemple le cas de catalyseurs  $\text{Ru-Sn}/\text{C}$  utilisés pour l'hydrogénation d'acides carboxyliques, une importante quantité d'étain étant détectée dans le milieu réactionnel [110]. Cependant, les auteurs montrent que l'ajout de  $\text{Pt}$  sur les catalyseurs bimétalliques évite le lessivage de l'étain et améliore nettement les performances du catalyseur.

Minh et coll. [111] ont étudié récemment l'effet de l'ajout de rhénium sur des catalyseurs 2% $\text{Ru}/\text{C}$  et 2% $\text{Pd}/\text{C}$  pour l'hydrogénation de l'acide succinique commerciale en phase aqueuse. Après ajout de 4% de rhénium, les catalyseurs deviennent sélectifs en BDO.

## **IV Conclusion générale et objectifs de ce travail**

Nous pouvons constater dans cette étude bibliographique, en partie axée sur la préparation des catalyseurs monométalliques et bimétalliques, l'importance d'un certain nombre de paramètres sur les propriétés des catalyseurs et ses performances. Par exemple, dans le cas d'un catalyseur monométallique, la nature du support, la méthode de préparation, la nature chimique du sel précurseur, les prétraitements thermiques...sont des paramètres à prendre en compte.

L'objectif de ce travail est de mettre au point des catalyseurs optimisés pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la fermentation de la biomasse, dans leur milieu

d'obtention à savoir en phase aqueuse. Les composés issus de la biomasse sont très oxygénés et hydrophiles, contrairement aux composés dérivés des ressources fossiles. De nouveaux catalyseurs doivent être développés pour s'adapter à ces conditions. Par exemple, les supports doivent être stables dans l'eau et une lixiviation importante du ou des métaux au contact de la solution acide peut se produire. Concernant la formulation catalytique, les catalyseurs les plus performants pour cette réaction sont d'après la littérature des catalyseurs bimétalliques, voire trimétalliques. D'après les données des brevets, des quantités importantes du deuxième métal sont utilisées. Les méthodes de préparation décrites sont principalement des imprégnations successives ou co-imprégnations sans préoccupation de la dispersion métallique. Des méthodes optimisées, favorisant la formation d'entités bimétalliques, décrites dans le paragraphe II.1.2 de cette étude bibliographique pourraient diminuer la quantité du deuxième métal nécessaire pour obtenir de bonnes performances catalytiques.

Des catalyseurs 4%Re-2%Pd/C ont montré une bonne sélectivité en BDO pour l'hydrogénation de l'acide succinique en phase aqueuse [111]. Nous nous proposons dans ce travail d'étudier ce système bimétallique Re-Pd supporté sur dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), avec, comme objectif, de favoriser les interactions Re-Pd.

## Références bibliographiques

- 
- [1] R. Maurel, M. Granlier, *Actualité Chimique*, **1** (1973) 8
- [2] C. Sivaraj, C. Contescu, J.A. Shwarz, *J. Catal.*, **132** (1991) 422
- [3] K. Masuda, T. Sano, F. Misukami, T. Takesaki, K. Kuno, *Appl. Catal. B*, **4** (1994) 187
- [4] A. Pintar, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. B*, **31** (2001) 275
- [5] D.T. Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 4708
- [6] S. Anderson, A.D. Wadsley, *Nature*, **211** (1966) 581
- [7] T.M. Salama, H. Hattori, H. Kita, K. Ebitani, T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993) 2067
- [8] J.P. Brunelle, *Pure and Applied Chem.*, **50** (1978) 1211
- [9] F. Solymosi, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1** (1967) 233
- [10] G.M. Schwab, *Adv. Catal.*, **27** (1978) 1
- [11] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.*, **36** (1989) 173
- [12] G.L. Haller, *J. Catal.*, **216** (2003) 12
- [13] C.G. Vayenas, S. Brosda, C. Pliangos, *J. Catal.*, **216** (2003) 487
- [14] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3646
- [15] D.W. Goodman, *Catal. Lett.*, **99** (2005) 1
- [16] Q. Fu, T. Wagner, S. Olliges, H.D. Carstanjen, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 944
- [17] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 170
- [18] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley, *Science*, **211** (1981) 1121
- [19] A.M. Ruppert, T. Paryjczak, *Appl. Catal. A: General*, **320** (2007) 80
- [20] N. Mahata, V. Vishwanathan, *J. Catal.*, **196** (2000) 262
- [21] J. Panpranot, O. Tangjitwattakorn, P. Praserthdam, J.G. Goodwin Jr, *Appl. Catal. A*, **292** (2005) 322
- [22] W.J. Shen, Y. Ichihashi, M. Okumura, Y. Matsumura, *Catal. Lett.*, **64** (2000) 23
- [23] S.H. Ali, J.G. Goodwin Jr, *J. Catal.*, **176** (1998) 3
- [24] N. Seshu Bahu, N. Lingaiah, N. Pasha, J. Vinod Kumar, P.S. Sai Prasad, *Catal. Today*, **141** (2009) 120
- [25] D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88** (1992) 741
- [26] J. Sepulveda, N. Figoli, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **53** (1994) 155
- [27] E.A. Sales, G. Bugli, A. Ensuque, M. de J. Mendes, F. Bozon-Verduraz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 491

- 
- [28] L. Kepinski, M. Wolcyrz, J. Okal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91** (1995) 507
- [29] C. Contescu, D. Macovei, C. Craiu, C. Teodorescu, *J.A. Schwarz, Langmuir*, **11** (1995) 2031
- [30] Y. Shen, S. Wang, K. Huang, *Appl. Catal.*, **57** (1990) 55
- [31] H. Deligianni, R.L. Mieville, J.B. Peri, *J. Catal.*, **95** (1985) 465
- [32] K.P. Kelly, T. Tatsumi, T. Uematsu, D.J. Driscoll, J.H. Lunsford, *J. Catal.*, **101** (1986) 396
- [33] F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard, B. Pontvianne, *J. Catal.*, **53** (1978) 126
- [34] A. Kribii, Thèse Université de Poitiers (1986)
- [35] J.M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier, *Appl. Catal.*, **47** (1989) L9
- [36] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 73
- [37] J.C. Mol, *Catal. Today*, **51** (1999) 289
- [38] C.-B. Wang, Y. Cai, I.E. Wachs, *Langmuir*, **15** (1999) 1223
- [39] Y. Yuan, T. Shido, Y. Iwasawa, *Chem. Comm.*, (2000) 1421
- [40] I.E. Wachs, G. Deo, A. Andreini, M.A. Vuurman, M. de Boer, *J. Catal.*, **160** (1996) 322
- [41] N. Escalona, J. Ojeda, R. Cid, G. Alves, A.L. Aquado, J.L.G. Fierro, F.J.G. Llambias, *Appl. Catal. A*, **234** (2002) 45
- [42] H.C. Yao, M. Shelef, *J. Catal.*, **44** (1976) 392
- [43] N. Wagstaff, R. Prins, *J. Catal.*, **59** (1979) 434
- [44] T. Paryjczak, D. Gebauer, A. Kozakiewicz, *J. Colloid Interf. Sci.* **70** (1979) 320
- [45] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *J. Catal.*, **85** (1984) 8
- [46] G.W. Chadzyński, H. Kubicka, *Termochim. Acta*, **158** (1990) 369
- [47] J. Rätty, T.A. Pakkanen, *J. Mol. Catal. A*, **166** (2001) 275
- [48] J. Okal, W. Tylus, L. Kepiński, *J. Catal.*, **225** (2004) 498
- [49] J. Okal, *Appl. Catal. A: General*, **287** (2005) 214
- [50] A.S. Fung, M.R. McDevitt, P.A. Tooley, M.J. Kelley, D.C. Koningsberger, B.C. Gates, *J. Catal.*, **140** (1993) 190
- [51] S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **116** (1986) 184
- [52] Xu. Xiaoding, C. Boelhouver, J.I. Benecke, D. Vonk, J.C. Mol, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82** (1986) 1945
- [53] J. Okal, L. Kepiński, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, **188** (1999) 140
- [54] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 263

- 
- [55] D.S. Kim, I.E. Wachs, *J. Catal.*, **141** (1993) 419
- [56] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 15
- [57] J. Okal, J. Baran, *J. Catal.*, **203** (2001) 466
- [58] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5889
- [59] P. Arnoldy, E.M. Van Oers, O.S.L. Bruinsma, V.H.J. De Beer, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **93** (1985) 231
- [60] A.S. Fung, P.A. Tooley, M.J. Kelley, D.C. Koningsberger, B.C. Gates, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 225
- [61] M. Ronning, D.G. Nicholson, A. Holmen, *Catal. Lett.*, **72** (2001) 141
- [62] S.R. Bare, S.D. Kelly, F.D. Vila, E. Boldingh, E. Karapetrova, J. Kas, G.E. Mickelson, F.S. Modica, N. Yang, J.J. Rehr, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 5740
- [63] L.M. Smith, J. Thompson, *Chemtronics*, **4** (1989) 60
- [64] Z. Paál, A. Gyóry, I. Uszkurat, S. Olivier, M. Guérin, C. Kappenstein, *J. Catal.*, **168** (1997) 164
- [65] S. Szabo, F. Nagy, D. Moger, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **93** (1) (1977) 33
- [66] J. Barbier, *Advances in Catalyst Preparation, Study Number 4191CP, Catalytica Studies Division, Mountain View, 1992*
- [67] C. Montassier, J.C. Ménézo, J. Moukolo, J. Naja, L.C. Hoang, J. Barbier, J.P. Boitiaux, *J. Mol. Catal.*, **70** (1991) 65
- [68] J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Domingez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A*, **116** (1994) 179
- [69] C.L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **134** (1996) 319
- [70] C.L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **145** (1996) 323
- [71] E. Lamy-Pitara, L. El Ouazzani-Benhima, J. Barbier, M. Cahoreau, J. Caisso, *Appl. Catal. A*, **81** (1992) 47
- [72] R. Bachir, P. Marécot, B. Didillon, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **164** (1997) 313
- [73] P. Marécot, A. Fakche, L. Pirault, C. Geron, G. Mabilon, M. Pringent, J. Barbier, *Appl. Catal. B*, **5** (1994) 43
- [74] P. Marécot, L. Pirault, G. Mabilon, M. Pringent, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **5** (1994) 57
- [75] L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paál, M. Guérin, *Appl. Catal. A*, **245** (2003) 15

- 
- [76] O.A. Ferretti, C. Lucas, B. Didillon, J.P. Candy, F. Le Peletier, J.P. Boitiaux, J.M. Basset, *Europ-A-Cat I*, Montpellier, 1993
- [77] Y.I. Yermakov, B.N. Kuznetsov, *J. Mol. Catal.*, **9** (1980) 13
- [78] G. Cocco, G. Carturan, S. Enzo, L. Schiffini, *J. Catal.*, **85** (1984) 405
- [79] H.E. Kluksdahl, U.S. Patent 3415737, 1968
- [80] N. Wagstaff, R. Prins, *J. Catal.*, **59** (1979) 434
- [81] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *J. Catal.*, **77** (1982) 43
- [82] T. Gjervan, R. Prestvik, B. Totdal, C.E. Lymand, A. Holmen, *Catal. Today*, **65** (2001) 163
- [83] C.G. Michel, W.E. Bambrick, R.H. Ebel, *Fuel Process. Technol.*, **35** (1993) 159
- [84] R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, A. Holmen, *J. Catal.*, **174** (1998) 119
- [85] A. Malinowski, W. Juszczuk, M. Bonarowska, J. Pielaszek, Z. Karpiński, *J. Catal.*, **177** (1998) 153
- [86] S.B. Ziemecki, G.A. Jones, J.B. Michel, *J. Catal.*, **99** (1986) 207
- [87] T.C. Chang, J.J. Chen, C.T. Yeh, *J. Catal.*, **96** (1985) 51
- [88] G. Lietz, M. Nimz, J. Völter, K. Lázár, L. Gucci, *Appl. Catal.*, **45** (1988) 71
- [89] W. Juszczuk, Z. Karpiński, D. Lomot, J. Pielaszek, Z. Paál, A. Yu. Stakheev, *J. Catal.*, **142** (1993) 617
- [90] F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, S. Polizzi, N. Pernicone, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **60** (1997) 9
- [91] H.D. Kim, H.J. Park, T.W. Kim, K.E. Jeong, H.J. Chae, S.Y. Jeong, C.H. Lee, C.U. Kim, *Catal. Today*, **185** (2012) 73
- [92] H. Iida, A. Igarashi, *Appl. Catal. A*, **303** (2006) 192
- [93] B.H. Isaacs, E.E. Petersen, *J. Catal.*, **85** (1984) 1
- [94] J. Okal, L. Kepiński, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, **188** (1999) 140
- [95] Yu.V. Guryev, I.I. Ivanova, V.V. Lunin, W. Grünert, M.W.E. Van Den Berg, *Appl. Catal. A*, **329** (2007) 16
- [96] J.G. Zeikus, M.K. Jain, P. Elankovan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51** (1999) 545
- [97] P.C. Lee, W.G. Lee, S. Kwon, S.Y. Lee, H.N. Chang, *Enzyme and Microbial Technol.*, **24** (1999) 549
- [98] H. Song, S.Y. Lee, *Enzyme and Microbial Technology*, **39** (2006) 352
- [99] S. Varadarajan, D.J. Miller, *Biotechnol. Prog.*, **15** (1999) 845
- [100] A. Cukalovic, C.V. Stevens, *Biofuels Bioproducts Biorefining*, **2** (2008) 505

- [101] C. Delhomme, D. Weuster-Botz, F.E. Kühn, *Green Chem.*, **11** (2009) 13
- [102] US 5478952 (1995) E.I. Dupont de Nemours and company, Ru,Re/carbon catalysts for hydrogenation in aqueous solution
- [103] EP 1232789 (2000) Asahi Kasei Kabushiki Kaisha (JP), Catalysts for Hydrogenation of Carboxylic acid
- [104] US 4782167 (1988) E.I. Dupont de Nemours and company, Process for preparing butyrolactones and butanediols
- [105] H. Li, Y. Zhao, C. Gao, Y. Wang, Z. Sun, X. Liang, *Chem. Eng. J.*, **181** (2012) 501
- [106] R. Luque, J.H. Clark, *Catal. Comm.*, **11** (2010) 928
- [107] R. Luque, C.S.K. Lin, C. Du, D.J. Macquarrie, A. Koutinas, R. Wang, C. Webb, J.H. Clark, *Green Chem.*, **11** (2009) 193
- [108] V. Budarin, R. Luque, D.J. Macquarrie, J.H. Clark, *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 6914
- [109] V. Budarin, J.H. Clark, R. Luque, D.J. Macquarrie, A. Koutinas, C. Webb, *Green Chem.*, **9** (2007) 992
- [110] Y. Hara, K. Endou, *Appl. Catal. A*, **239** (2003) 181
- [111] D. Pham Minh, M. Besson, C. Pinel, P. Fuertes, C. Petitjean, *Topics in Catal.*, **53** (2010) 1270

**Chapitre II :**  
**Partie expérimentale**



## I Préparation des catalyseurs métalliques supportés

### I.1 Préparation des supports

#### **I.1.1 Supports commerciaux**

Deux dioxydes de titane commerciaux  $\text{TiO}_2$  (réf : Degussa P25 et Mel Chemicals DT51) ont été utilisés comme supports.

Avant utilisation, le support  $\text{TiO}_2$  (P25) est broyé et tamisé afin de retenir les grains de diamètre compris entre 0,04 et 0,10 mm. Celui-ci est ensuite activé par une calcination sous air, afin d'éliminer d'éventuelles impuretés. Les conditions d'activation de ce support sont données dans le Tableau 4. Le support  $\text{TiO}_2$  (DT51) ne subit aucun traitement avant utilisation.

**Tableau 4 : Conditions d'activation du support  $\text{TiO}_2$  (P25)**

<b>Débit d'air</b>	$60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Montée en température</b>	$10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
<b>Température</b>	$500^\circ\text{C}$
<b>Durée du traitement</b>	4 heures

#### **I.1.2 Support synthétisé**

Du dioxyde de titane a également été synthétisé au laboratoire. Une quantité d'isopropoxyde de titane IV ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) ainsi qu'un volume d'éthanol sont placés dans un bécher. De l'eau ultra pure est ensuite ajoutée goutte à goutte, le mélange étant maintenu sous agitation importante pendant 2 h à température ambiante. Le mélange est ensuite introduit dans un autoclave en téflon puis placé à l'étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant une nuit. En parallèle, une quantité de pluronic P123 (poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol)) et d'eau ultra pure sont placées dans un bécher, le tout maintenu sous agitation à  $40^\circ\text{C}$  pendant toute la nuit afin d'assurer la dissolution totale du composé. Le lendemain matin, les deux solutions préparées sont mélangées dans un bécher sous agitation pendant 1 h à  $40^\circ\text{C}$ . La préparation est ensuite introduite dans un autoclave en téflon, puis placée à l'étuve à  $40^\circ\text{C}$  pendant 5 h. Après filtration, le solide obtenu est séché à  $60^\circ\text{C}$

pendant une nuit. Pour terminer, le solide est calciné sous air à 400°C pendant 4 h avec une rampe de 2°C.min<sup>-1</sup>.

### **I.2 Préparation des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (% massique) ont été préparés par deux techniques distinctes :

- Par imprégnation (imprégnation simple (S) ou imprégnation par échange ionique (EI)),
- Par dépôt précipitation (DP).

#### **I.2.1 Imprégnation**

##### **I.2.1.1 Imprégnation simple (S)**

L'acétylacétonate de palladium (Pd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou Pd(acac)<sub>2</sub>) est utilisé comme sel précurseur. Celui-ci est dissous dans un certain volume d'acétone, la solution est ensuite mise en contact avec le support TiO<sub>2</sub>. La solution est évaporée sur bain de sable sous agitation constante. Le support imprégné est ensuite séché une nuit à l'étuve à 120°C.

##### **I.2.1.2 Imprégnation par échange ionique (EI)**

Différents sels précurseurs de palladium ont été testés dans cette étude. Une quantité connue de sel métallique est introduite sur une suspension aqueuse du support TiO<sub>2</sub>. Afin d'activer les sites d'échange du support, c'est-à-dire créer des charges à la surface du support, le pH de la solution de sel métallique est ajusté au préalable à 1 ou 11 par ajout respectivement d'acide chlorhydrique concentré (32% commercial) ou d'ammoniaque concentrée (28% commercial). Après échange pendant 12 heures sur une table d'agitation, la solution est évaporée sur bain de sable sous agitation constante. Le support imprégné est ensuite séché une nuit à l'étuve à 120°C. Le Tableau 5 présente les différents sels précurseurs testés et le pH auquel leur imprégnation par EI a été réalisée.

**Tableau 5 : Sels précurseurs de palladium et pH d'imprégnation**

Sel précurseur	pH
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	11
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	11
$\text{PdCl}_2$	1
$\text{K}_2\text{PdCl}_4$	1

### I.2.1.3 Activation des catalyseurs

Les catalyseurs monométalliques sont activés par une calcination sous air, suivie d'une réduction sous  $\text{H}_2$  selon les conditions précisées dans le Tableau 6. Après calcination, les catalyseurs sont refroidis à température ambiante et dégazés sous  $\text{N}_2$  pendant 15 min afin d'éliminer toute trace d'oxygène avant la réduction. Le même protocole est utilisé avant de mettre le catalyseur au contact de l'air après réduction pour son stockage.

**Tableau 6 : Conditions d'activation des catalyseurs monométalliques préparés par imprégnation**

<b>Calcination</b>	Débit de gaz	$60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ [air]
	Montée en température	$2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
	Température	$300^\circ\text{C}$ ou $400^\circ\text{C}$
	Durée du traitement	4 heures
<b>Réduction</b>	Débit de gaz	$60 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ [ $\text{H}_2$ ]
	Montée en température	$2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$
	Température	$300^\circ\text{C}$ ou $400^\circ\text{C}$
	Durée du traitement	4 heures

## I.2.2 Préparation par dépôt précipitation (DP)

### I.2.2.1 Protocole

Pour cette technique, seul le sel de palladium  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  a été utilisé. Une solution de  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  est introduite lentement dans un ballon contenant le support  $\text{TiO}_2$  et un certain volume d'eau ultra pure, le tout étant maintenu sous agitation pendant 30 min. Le pH est ensuite ajusté à 11 à l'aide de KOH. Puis le ballon est placé dans un bain d'huile pour être

chauffé jusqu'à 100°C après 60 min. La suspension est laissée à reflux encore pendant 1 h. Le ballon est retiré du bain d'huile pour être refroidi jusqu'à température ambiante. Les solides sont ensuite filtrés puis dispersés dans 200 mL d'eau ultra pure et laissés décantés pendant une nuit. Les catalyseurs sont centrifugés à 5000 tours.min<sup>-1</sup> pendant 20 min. Cette procédure est répétée 3 fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre du surnageant. Les catalyseurs sont finalement séchés sous vide à 50°C pendant 24 h.

### I.2.2.2 Activation des catalyseurs

Après dégazage sous Ar, les catalyseurs monométalliques sont activés par une réduction directe sous H<sub>2</sub> selon les conditions détaillées dans le Tableau 7. Après refroidissement à température ambiante, les catalyseurs sont purgés sous Ar puis une passivation sous 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est réalisée pendant 30 min avant de les mettre au contact de l'air.

**Tableau 7 : Conditions d'activation des catalyseurs monométalliques préparés par DP**

<b>Réduction</b>	Débit de gaz	60 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> ]
	Montée en température	2°C.min <sup>-1</sup>
	Température	300°C
	Durée du traitement	3 heures

### I.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sont modifiés par ajout de différents teneurs en rhénium par deux techniques distinctes :

- Par réduction catalytique (RC),
- Par imprégnation successive (IS).

Le sel de rhénium NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> a été utilisé pour la préparation de l'ensemble des catalyseurs bimétalliques.

### I.3.1 Par réduction catalytique (RC)

Les différentes méthodes d'oxydoréduction de surface ont été détaillées dans le chapitre I. Elles ont pour objectif de déposer préférentiellement le second métal, introduit sous forme de sel, sur un premier métal réduit dans le but de favoriser l'interaction entre ces deux métaux. Parmi ces techniques, seule la réduction catalytique a été utilisée dans ce travail.

#### I.3.1.1 Montage

Le montage de réduction catalytique est présenté sur la Figure 5. Les deux parties principales sont :

- ✓ le réacteur dynamique à lit fixe,
- ✓ l'ampoule d'addition et de dégazage des réactifs.

Les gaz  $N_2$  et  $H_2$  peuvent circuler sélectivement dans les différentes parties du système grâce à un jeu de robinets trois voies.

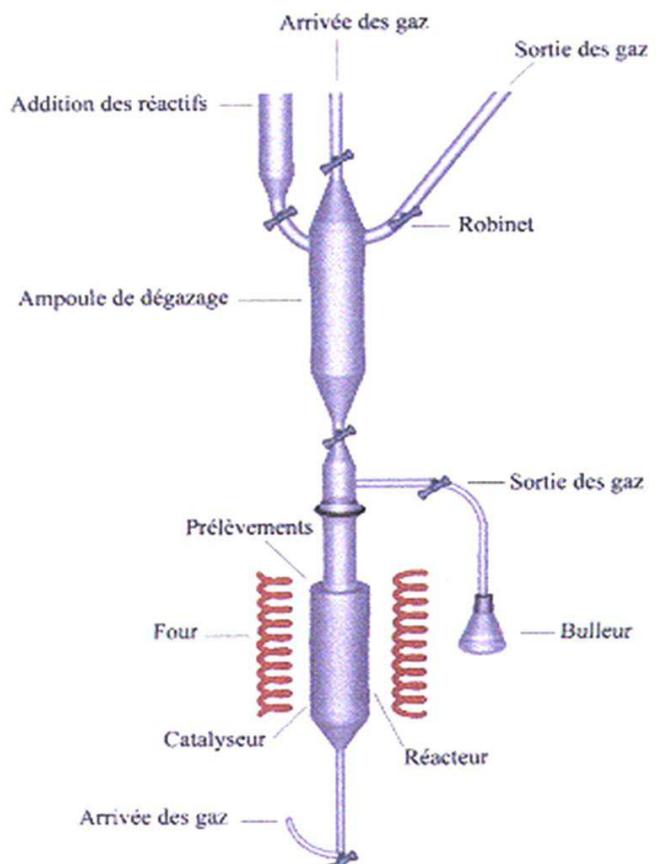


Figure 5 : Schéma du montage de réduction catalytique

### I.3.1.2 Mode opératoire

Une quantité connue de catalyseur monométallique est déposée dans le réacteur et purgée sous N<sub>2</sub> pendant 15 minutes à température ambiante. Le catalyseur est ensuite réduit sous dihydrogène (60 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) pendant 1 heure à sa température de réduction initiale avec une montée en température de 2°C.min<sup>-1</sup>, puis il est refroidi sous flux d'H<sub>2</sub> jusqu'à température ambiante.

Une solution de sel de rhénium NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, tout d'abord ajustée à pH=1 par ajout d'acide chlorhydrique concentré (32% commercial), est introduite dans l'ampoule d'addition où elle est dégazée par barbotage sous N<sub>2</sub> pendant 15 min afin d'en éliminer les traces d'oxygène. La solution est ensuite introduite dans le réacteur et la réaction est maintenue durant une heure à température ambiante, le tout étant agité par le barbotage d'H<sub>2</sub>. La solution est ensuite récupérée par filtration et le catalyseur est tout d'abord séché sous H<sub>2</sub> pendant 45 min à température ambiante puis à 100°C pendant toute la nuit.

### I.3.1.3 Activation

Finalement, les catalyseurs bimétalliques sont activés in situ par réduction sous flux d'H<sub>2</sub> selon les conditions précisées dans le Tableau 8. Après réduction et refroidissement à température ambiante, les catalyseurs sont purgés sous N<sub>2</sub> avant d'être mis au contact de l'air et stockés.

**Tableau 8 : Conditions d'activation des catalyseurs bimétalliques préparés par RC**

<b>Réduction</b>	Débit de gaz	60 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> ]
	Montée en température	2°C.min <sup>-1</sup>
	Température	450°C
	Durée du traitement	3 heures

### I.3.2 Par imprégnation successive (IS)

#### I.3.2.1 Mode opératoire

Une solution de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> est introduite lentement dans un ballon contenant le catalyseur monométallique 2%Pd/TiO<sub>2</sub> et un certain volume d'eau ultra pure, le tout étant maintenu sous agitation pendant 5 h à température ambiante. L'eau est ensuite éliminée à

l'aide d'un évaporateur rotatif à 50°C sous vide (~ 90 mbar) pendant 30 min. Le catalyseur est par la suite séché sous vide (~ 100 mbar) à 50°C pendant 20 h. Il est ensuite activé selon la procédure décrite ci-dessous.

### I.3.2.2 Activation

Après dégazage sous Ar, les catalyseurs bimétalliques sont activés par une réduction directe sous H<sub>2</sub> selon les conditions détaillées dans le Tableau 9. Après refroidissement à température ambiante, les catalyseurs sont purgés sous Ar, puis une passivation sous 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> est réalisée pendant 30 min avant de les mettre au contact de l'air. Le catalyseur est conservé dans un flacon fermé sous argon.

**Tableau 9 : Conditions d'activation des catalyseurs bimétalliques préparés par IS**

<b>Réduction</b>	Débit de gaz	60 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> ]
	Montée en température	2°C.min <sup>-1</sup>
	Température	450°C
	Durée du traitement	3 heures

### I.4 Préparation des catalyseurs monométalliques 2%Re/TiO<sub>2</sub>

Des catalyseurs monométalliques 2%Re/TiO<sub>2</sub> ont également été préparés, ceci afin d'étudier et comparer le comportement du rhénium en présence et en l'absence de palladium.

#### I.4.1 Mode opératoire

Une solution de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, ajustée au préalable à pH=1 par ajout d'acide chlorhydrique concentré (32% commercial), est introduite sur une suspension aqueuse du support TiO<sub>2</sub>. Après échange pendant 12 heures sur une table d'agitation, la solution est évaporée sur bain de sable sous agitation constante. Le support imprégné est ensuite séché une nuit à l'étuve à 120°C.

### I.4.2 Activation

Après dégazage sous  $N_2$ , les catalyseurs monométalliques 2%Re/TiO<sub>2</sub> sont activés par une réduction directe sous  $H_2$  à 300 ou 450°C pendant 3 h (rampe 2°C.min<sup>-1</sup>, 60 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Après refroidissement à température ambiante, les catalyseurs sont purgés sous  $N_2$  avant d'être mis au contact de l'air et stockés.

## II Techniques de caractérisation physico-chimiques des catalyseurs

Diverses techniques de caractérisation sont utilisées pour étudier les propriétés structurales et texturales des catalyseurs préparés.

### II.1 Adsorption-désorption d'azote

La surface spécifique des supports a été déterminée par la méthode BET, par physisorption d'azote. Cette méthode repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules de diazote à -196°C. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche.

Dans un premier temps, une masse connue de solide, de l'ordre de 100 à 200 mg, est introduite dans une cellule spécifique puis chauffée à 250°C pendant 5 heures sous vide. La cellule est ensuite placée sur le poste de mesure. L'appareil utilisé est un Micromeritics TriStar 3000.

La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [1] permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon. Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis les plus grands. La méthode BJH [2] (Barrett, Joyner et Halenda) permet alors d'estimer la distribution de la taille des pores à partir des isothermes d'adsorption-désorption. Les pores de diamètre supérieur à 50 nm sont qualifiés de macropores. A l'inverse, les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores.

L'analyse de la forme de l'isotherme et de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption apporte des informations sur la morphologie de l'échantillon étudié. Cette analyse peut être faite à l'aide de la classification des isothermes d'adsorption physique de l'IUPAC [3]. Cette classification comprend 5 familles d'isotherme :

- L'isotherme d'adsorption de type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption de type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elle est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) ; cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. L'adsorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée à la désorption.
- Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption de type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbant sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches de type VI est observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

### **II.2 Analyse élémentaire par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)**

Cette technique a été utilisée afin de déterminer les quantités de palladium et/ou de rhénium réellement déposées sur les supports.

Pour être analysés, les catalyseurs doivent être mis dans un premier temps en solution par attaque d'acides. La méthode consiste ensuite à ioniser la solution à analyser en l'injectant

dans un plasma. Lorsque les électrons des atomes excités retournent à l'état fondamental, ils émettent des photons dont l'énergie est caractéristique de l'atome excité et son intensité est proportionnelle au nombre d'atomes. Son intensité est alors comparée à celles émises par le même élément dans des échantillons de concentration connue analysés dans les mêmes conditions.

### **II.3 Analyse élémentaire de la teneur en soufre**

L'analyse élémentaire de la teneur en soufre des catalyseurs est réalisée sur un appareil NA 2100 PROTEIN de Thermoquest. La technique consiste en une combustion complète de l'échantillon à 1020°C catalysée par de l'oxyde de tungstène et du cuivre. Les gaz produits sont séparés sur une colonne de charbon actif et quantifiés à l'aide d'un catharomètre. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Eager 2000. L'incertitude relative associée à cette mesure est de 5%.

### **II.4 Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'H<sub>2</sub>**

Au cours de cette étude, l'accessibilité métallique des catalyseurs à base de palladium est déterminée par chimisorption d'hydrogène.

L'évolution des isothermes du système Pd-H en fonction de la pression en hydrogène et du rapport atomique H/Pd montre l'existence de deux solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ . La phase  $\alpha$ , formée à faible pression d'hydrogène, est une solution solide d'hydrogène dans la matrice originelle du métal. A plus forte pression d'H<sub>2</sub>, on observe la phase  $\beta$  qui présente alors une extension significative par rapport au métal pur. Pour s'affranchir de la formation de ces hydrures par absorption de l'hydrogène dans le palladium qui n'est pas révélatrice de la surface du catalyseur, Aben [4] préconise de travailler sous de faibles pressions d'H<sub>2</sub> et à une température de 70°C. La chimisorption d'hydrogène a donc été réalisée à 70°C sur les catalyseurs à base de palladium.

#### **II.4.1 Mode opératoire**

Environ 250 mg de catalyseur est introduit dans un réacteur en U. Après dégazage sous Ar pendant 15 min, le catalyseur est de nouveau réduit sous H<sub>2</sub> à 300°C pendant 1 h avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>. Il est ensuite soumis à un dégazage sous Ar à la température de

réduction pendant 2 h et enfin refroidi jusqu'à 70°C. Une première série de pulses est alors envoyée sur le catalyseur jusqu'à saturation, la quantité d'hydrogène adsorbée est notée  $H_{C1}$ . Après 30 minutes de dégazage sous Ar, une deuxième série de pulses est effectuée afin de déterminer la quantité d'hydrogène chimisorbée réversiblement,  $H_{C2}$ . La quantité d'hydrogène chimisorbée irréversiblement  $H_C$  est alors déterminée par la différence  $H_{C1}-H_{C2}$ . Le protocole opératoire est représenté Figure 6.

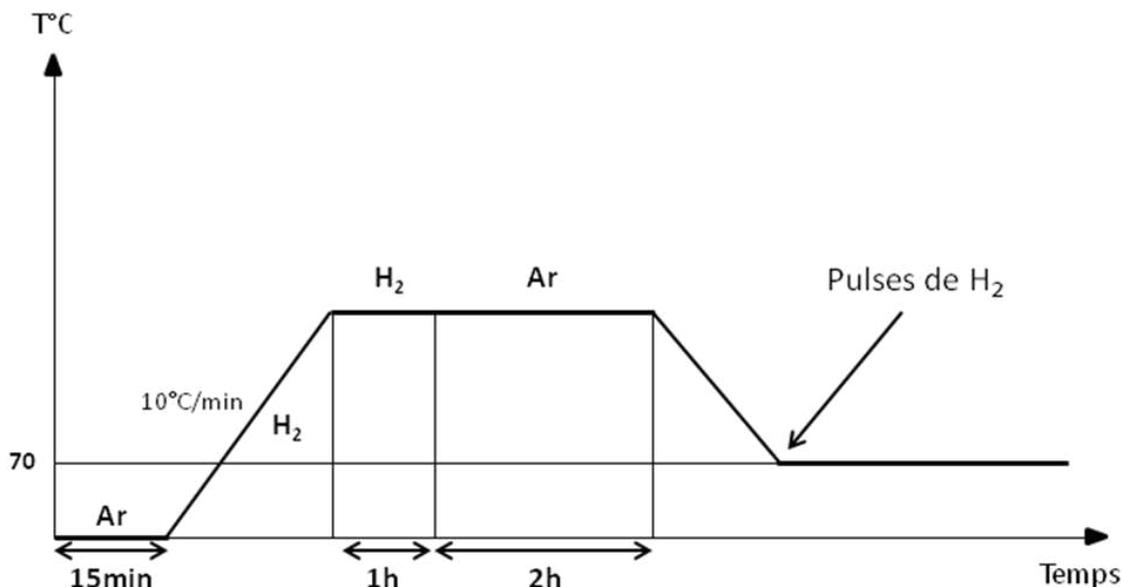


Figure 6 : Protocole opératoire de la chimisorption d'hydrogène

#### II.4.2 Mesure de la dispersion

Dans le cas du palladium, un atome H est chimisorbé par un atome de Pd de surface ( $Pd_s$ ) selon l'équation suivante :



La dispersion est définie comme étant la fraction de métal de surface. Il s'agit du rapport entre le nombre d'atomes de métal accessibles et le nombre total d'atomes de métal  $N_T$  contenus dans le catalyseur. Pour le palladium, la dispersion (D%) peut être calculée selon l'équation :

$$D(\%) = \left( \frac{H_c}{N_T} \right) \times 100$$

Une estimation de la taille moyenne des particules métalliques peut être calculée à partir de la dispersion. En admettant l'hypothèse de Hugues et coll. [5], selon laquelle les particules sont assimilées à des cubes dont une face est en contact avec le support et les cinq autres faces sont exposées, la taille des particules est donnée par la relation :

$$d = \frac{5 \cdot 10^6 \times M}{D \times N \times S \times \rho}$$

avec  $d$  : diamètre moyen des particules métalliques (Å)

$M$  : masse molaire du métal ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\rho$  : masse volumique du métal ( $\text{g} \cdot \text{cm}^3$ )

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$S$  : surface d'un atome ( $\text{m}^2$ )

$D$  : dispersion du métal (%).

Pour le palladium la formule simplifiée utilisée est :  $d(\text{Å}) = 934/D(\%)$ .

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques Re-Pd, le rhénium ne chimisorbant pas l'hydrogène, la quantité d'hydrogène chimisorbée permettra de quantifier non pas la dispersion du palladium mais son accessibilité.

### **II.5 Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet d'obtenir une cartographie de la texture et de la structure, voire d'accéder à la composition des catalyseurs hétérogènes.

#### **II.5.1 Principe**

Le microscope électronique est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles. Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode (filament de  $\text{LaB}_6$  chauffé par courant électrique). Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. Le système d'illumination est composé de deux condenseurs, d'un objectif et d'un système d'agrandissement d'image.

Le faisceau d'électrons émergent du système de condenseurs et le faisceau incident résultant sur l'objet sont quasi parallèles. L'objet est une lame mince placée à la face d'entrée de l'objectif. Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent. L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X est obtenu, qui peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

### II.5.2 Préparation des échantillons

Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés. Pour cela, les catalyseurs sont broyés et mis en suspension dans l'éthanol puis dispersés par ultrason. La suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

### II.5.3 Analyse des échantillons

Cette étude a été réalisée sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100 UHR. Les clichés réalisés en fond clair contrasté ont permis de visualiser et de compter les particules de métal afin d'en déduire leur taille. Le microscope est équipé d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), ce qui a permis de vérifier la nature chimique des particules observées.

Les histogrammes de répartition en taille sont établis à partir des clichés les plus représentatifs, et afin d'obtenir une bonne statistique en taille, un grand nombre de particules est pris en compte (au moins 100). Le diamètre surfacique moyen ( $d_{\text{moyen}}$ ) des particules est calculé selon la formule suivante :

$$d_{\text{moyen}} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

avec  $n_i$  : nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

## **II.6 Diffraction des rayons X (DRX)**

Cette technique permet de déterminer les diverses phases cristallines présentes dans un échantillon. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel EVA, l'identification des phases se fait à partir de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

### **II.6.1 Principe**

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde ( $\lambda$ ) connue sur un échantillon. Le faisceau est diffracté par les plans cristallographiques. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

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

avec :  $d_{hkl}$  : distance réticulaire

$\theta$  : angle de Bragg (rad)

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident (Å), dans notre cas  $\lambda = 1,5406$  nm

$n$  : ordre de diffraction des raies.

### **II.6.2 Conditions d'analyses**

Les analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D5005 utilisant une source  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  Å) comme source de rayons X. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour  $2\theta$  compris entre  $10^\circ$  et  $80^\circ$  avec un pas de  $0,03^\circ$ . Un pas dure 2 secondes.

### **II.6.3 Evaluation de la taille des cristallites**

La taille moyenne des cristallites peut être évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction selon la relation de Debye-Scherrer :

$$d = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos \theta}$$

avec :  $d$  : taille moyenne des cristallites (Å)

$K$  : constante dépendant de la forme des cristaux,  $K = 0,89$  pour des cristaux sphériques

$\theta$  : angle de Bragg (en radian)

$\beta$  : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage :  $\beta^2 = B_{\text{exp}}^2 - b_{\text{inst}}^2$  (en radian), avec  $B_{\text{exp}}$  la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $b_{\text{inst}}$  est obtenue après une analyse dans les mêmes conditions d'une poudre étalon de  $\text{LaB}_6$ , la largeur intégrale ainsi obtenue pour chaque pic correspond à la largeur de l'appareil.

### **II.7 Réduction en température programmée (RTP)**

L'analyse par RTP permet de suivre la réduction des différentes espèces réductibles présentes dans le catalyseur en fonction de la température. L'appareil utilisé est un Micromeritics Autochem II 2921.

#### **II.7.1 Principe**

Cette technique consiste à chauffer l'échantillon de façon linéaire depuis la température ambiante dans un flux gazeux (ici un mélange 1% $\text{H}_2/\text{Ar}$ ), et de suivre la variation de composition après adsorption et réaction sur l'échantillon. La position, sur l'échelle de température, des pics de réduction obtenus pour un catalyseur permet de connaître la nature de la phase réduite. La quantité de dihydrogène consommée peut être reliée à l'état d'oxydation de cette phase sur le catalyseur. Cette quantité est déterminée à partir de l'intégration du profil.

#### **II.7.2 Mode opératoire**

Le catalyseur (entre 20 et 100 mg) est introduit dans un réacteur en quartz qui est placé dans le four de l'appareil. Il est tout d'abord oxydé sous  $\text{O}_2$  pur à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1 h avec une rampe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, le catalyseur est purgé sous Ar pendant 1 h avant d'être chauffé jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  sous mélange 1% $\text{H}_2/\text{Ar}$  avec une rampe de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le protocole opératoire est représenté Figure 7.

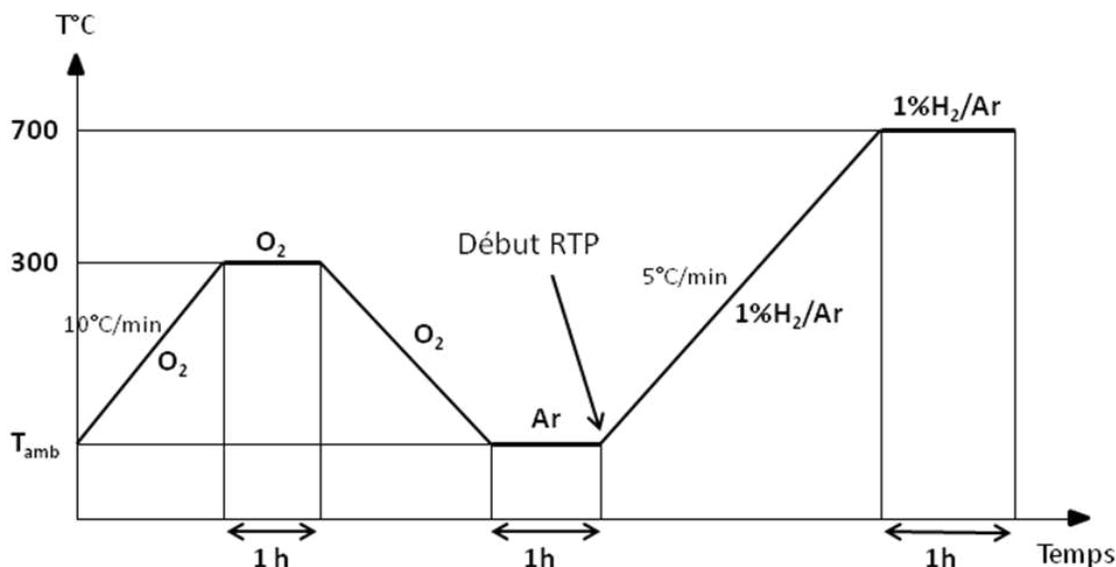


Figure 7 : Protocole opératoire de la réduction en température programmée

## II.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de CO adsorbé

Les propriétés électroniques et géométriques des catalyseurs monométalliques Pd/TiO<sub>2</sub> ont été étudiées in situ par adsorption de monoxyde de carbone suivie par IRTF.

### II.8.1 Principe

Le monoxyde de carbone (CO) possède une structure électronique permettant de créer des liaisons métal-gaz détectables en IR. Il s'adsorbe sur un métal par l'atome de carbone tel que son axe moléculaire est perpendiculaire à la surface [6]. Cette liaison résulte d'un transfert de charge de l'orbitale  $5\sigma$  (HOMO) du CO vers une orbitale d vacante du métal (de symétrie  $\sigma$ ) et d'une rétrodonation d'une orbitale d occupée (de symétrie  $\sigma$ ) du métal vers l'orbitale  $2\pi$  antiliante du CO. Le CO peut s'adsorber sur différents sites de surface du métal de manière linéaire ou pontée [7].

### II.8.2 Mode opératoire

Les catalyseurs sont dans un premier temps mis sous forme d'une pastille de 12 mm de diamètre et d'environ 20 mg. La pastille est alors insérée dans la cellule infrarouge. La pastille est réduite à 300°C pendant 1 h avec une montée en température de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous un flux d' $\text{H}_2$  de  $60\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ , suivi d'un dégazage de 2 h sous vide secondaire à la même

température. Ce dégazage est effectué afin d'éliminer les traces d'hydrogène adsorbé à la surface du catalyseur et pouvant interagir lors de l'adsorption du monoxyde de carbone. Après refroidissement à l'ambiante, un spectre référence est enregistré. Des doses croissantes de monoxyde de carbone sont envoyées sur le catalyseur jusqu'à saturation. Après chaque dose introduite, un spectre de l'échantillon est enregistré. Après saturation, le vide secondaire est effectué dans la cellule afin de ne retenir que le monoxyde de carbone fortement lié à la surface du catalyseur. Après 20 min de vide, un nouveau spectre de l'échantillon est enregistré.

### II.8.3 Exploitation des résultats

Un spectre référence correspond au spectre caractéristique du catalyseur métallique et de son support, obtenu après un traitement thermique éliminant toutes traces d'humidité et de gaz adsorbé provenant des traitements effectués antérieurement. La différence entre le spectre de l'échantillon et le spectre de référence fournit le spectre caractéristique du monoxyde de carbone adsorbé en surface.

## II.9 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Les analyses ont été réalisées à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON).

### II.9.1. Principe

Cette technique repose sur l'effet photoélectronique. Soumis à un rayonnement de photons X suffisamment énergétiques, un atome absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  pour ensuite émettre un électron de cœur ou de valence d'énergie de liaison  $E_L$ . Cet électron est éjecté avec une énergie cinétique  $E_C$  selon la relation :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi$$

avec  $E_C$  est l'énergie cinétique du photoélectron

$h\nu$  est l'énergie du photon incident

$E_L$  est l'énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi

$\Phi$  est le travail de sortie des électrons.

Les photoélectrons analysés proviennent de la surface du solide et la profondeur d'analyse n'excède pas 10 nm. Un spectre XPS est obtenu en traçant le nombre de photoélectrons émis en fonction de leur énergie de liaison. Les décompositions spectrales des photopics expérimentaux sont effectuées grâce au logiciel CASAXPS.

Les énergies de liaison des électrons permettent l'identification des atomes présents en surface. Ces énergies apportent également des informations sur l'environnement chimique de l'atome grâce aux déplacements chimiques. L'énergie de liaison augmente avec l'état d'oxydation, et à même état d'oxydation, elle augmente avec l'électronégativité des atomes avoisinants. Lorsque l'état d'oxydation de l'élément augmente, la densité électronique diminue et entraîne ainsi un déplacement vers les plus hautes énergies de liaison. L'étude de ces déplacements permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément et par conséquent sa nature chimique.

### **II.9.2 Conditions d'analyse**

Les analyses sont réalisées dans un système XPS Kratos AXIS Ultra DLD équipé d'une source standard d'aluminium (Al K $\alpha$   $h\nu = 1486,6$  eV). Un analyseur hémisphérique permet de sélectionner les électrons émis par l'échantillon en fonction de leur énergie. Un système de vide permet d'atteindre une pression de  $10^{-9}$  mbar dans la chambre d'analyse. Cette chambre d'analyse est directement couplée à la chambre de préparation, permettant ainsi le transfert des échantillons dans la chambre d'analyse sans exposition à l'air ambiant. Des échantillons ont subi des traitements thermiques sous flux de gaz (O<sub>2</sub> pur, H<sub>2</sub>) avant analyse.

## **II.10 Spectroscopie Raman**

### **II.10.1 Principe**

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle. Le principe de la technique repose sur la diffusion inélastique de la lumière par la matière. D'un point de vue expérimental, la spectroscopie Raman nécessite l'utilisation d'une source monochromatique puissante (le laser) pour exciter l'échantillon.

Lorsque le faisceau monochromatique éclaire l'échantillon, une grande partie de la lumière est réfléchiée, transmise et/ou absorbée. Seule une partie des photons sera diffusée

dans toutes les directions de l'espace. La majorité des photons diffusés possède la même énergie que les photons incidents : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement avec une perte ou un gain en énergie, l'écart de fréquence  $\nu_a$  correspond à une fréquence de vibration IR. Si la fréquence du photon diffusé  $\nu_D$  est telle que  $\nu_D = \nu_0 - \nu_a$  où  $\nu_0$  est la fréquence des photons incidents, on parlera de diffusion Raman Stokes. Au contraire, si  $\nu_D = \nu_0 + \nu_a$ , on parlera de diffusion Raman anti-stokes.

### II.10.2 Conditions d'analyse

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope confocal HORIBA JOBIN YVON HR800-UV équipé d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par effet Peltier. La longueur d'onde excitatrice est de 514,5 nm, elle est produite par un laser à argon ionisé  $\text{Ar}^+$  (Melles Griot). La puissance laser délivrée à l'échantillon varie de 0,04 à 1 mW en fonction de l'échantillon analysé (utilisation de filtres de densité optique). L'appareil est équipé d'un microscope muni d'un objectif Olympus 100x (ouverture numérique 0,90). Le spectromètre est calibré avec un échantillon de silicium (précision de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ). Le logiciel LabSpec 5 permet l'acquisition et le traitement des résultats.

## **II.11 Caractérisation par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane**

Cette réaction de catalyse purement métallique est considérée comme insensible à la structure pour les catalyseurs supportés. L'activité est ainsi proportionnelle au nombre d'atomes de métal actifs de surface.

### II.11.1 Mode opératoire

Le montage utilisé pour cette réaction est schématisé sur la Figure 8. Le catalyseur (environ 20 mg) est introduit dans un réacteur dynamique à lit fixe, puis placé dans un four. Après un dégazage sous Ar pendant 15 min, le catalyseur est réactivé sous  $\text{H}_2$  ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à  $300^\circ\text{C}$  pendant une heure avec une rampe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le four est ensuite refroidi à  $270^\circ\text{C}$  pour la réaction et le débit d' $\text{H}_2$  est fixé à  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un perfuseur Dosimat 725 permet

d'injecter le cyclohexane (Aldrich, pureté > 99%) en amont du réacteur, le débit est fixé à 0,03 mL.min<sup>-1</sup>.

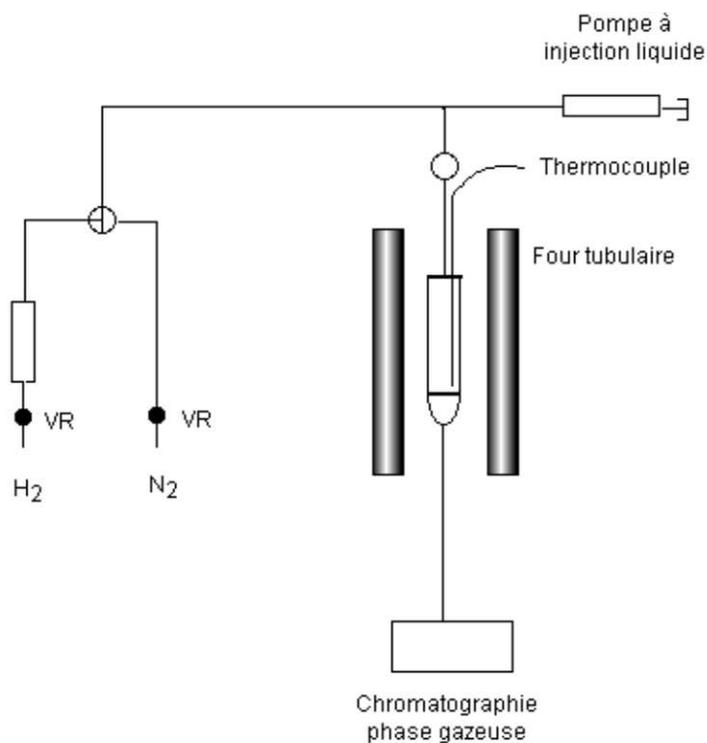


Figure 8 : Montage utilisé pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane

### II.11.2 Analyse des produits de réaction

Le seul produit observé est le benzène. Les effluents gazeux, à la sortie du réacteur, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (VARIAN 3400X avec détecteur FID). Les conditions d'analyse chromatographique sont résumées dans le Tableau 10. Une vanne d'injection automatique assure un échantillonnage à intervalles de temps réguliers. L'appareil est relié à un intégrateur Shimadzu C-R6A Chromatopac.

Tableau 10 : Conditions d'analyse chromatographique

<b>Colonne capillaire</b>	PLOT/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de longueur 50 m
<b>Température de l'injecteur</b>	250°C
<b>Température de la colonne</b>	160°C
<b>Température du détecteur</b>	250°C

### II.11.3 Exploitation des résultats

L'extrapolation à temps de travail nul de la partie linéaire de la courbe donnant l'évolution du taux de conversion en benzène, permet de déterminer le taux de conversion initial  $\tau_0$  qui conduit au calcul suivant de l'activité spécifique  $A_s$  :

$$A_s (\text{mol.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}) = \frac{\tau_0 \times n}{m \times Q}$$

avec  $\tau_0$  : taux de transformation extrapolé à  $t = 0$  (%)  
 $n$  : nombre de moles injectées par heure ( $\text{mol.h}^{-1}$ )  
 $m$  : masse de catalyseur (g)  
 $Q$  : teneur métallique en Pd du catalyseur (%).

A partir de l'activité spécifique, le calcul du TOF (Turn Over Frequency), qui mesure le nombre de molécules de cyclohexane transformées par site actif et par unité de temps, est effectué suivant la formule :

$$\text{TOF} (\text{s}^{-1}) = \frac{A_s \times M_{\text{Pd}} \times 100}{D \times 3600}$$

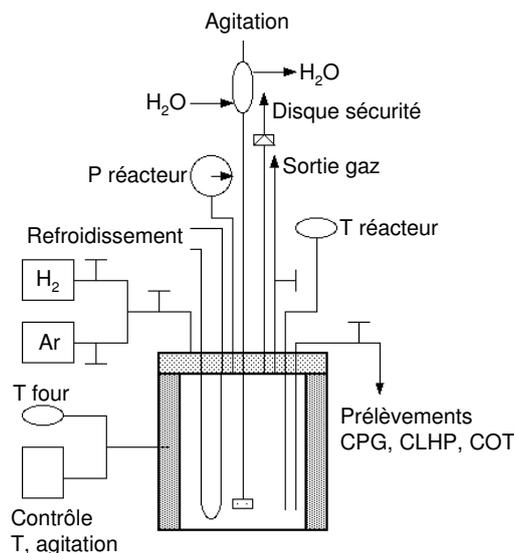
avec  $A_s$  : activité spécifique ( $\text{mol.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$ )  
 $M_{\text{Pd}}$  : masse molaire du Pd ( $\text{g.mol}^{-1}$ )  
 $D$  : dispersion du Pd (%).

## III Hydrogénation de l'acide succinique

Les performances catalytiques pour l'hydrogénation de l'acide succinique en milieu aqueux et sous pression ont été évaluées à l'IRCELYON. J'ai réalisé au cours des trois ans de thèse, un séjour à l'ICELYON afin de suivre le déroulement des tests. Les techniques expérimentales ne seront pas présentées dans le détail.

L'hydrogénation de l'acide succinique (5% poids) est réalisée dans un réacteur fermé de 300 mL (Parr 4560), à 160°C et à 150 bar de pression totale de dihydrogène pendant 48 h.

Tout d'abord, le réacteur est chargé avec 114 g d'eau, 6 g d'acide succinique et 1 g de catalyseur. Il est ensuite fermé et purgé sous Ar. L'étanchéité du réacteur est vérifiée pendant la purge. La température est montée sous 1 bar d'Ar et sous agitation jusqu'à atteindre la température de la réaction à 160°C. Le réacteur est ensuite pressurisé sous H<sub>2</sub> à 150 bar. Un 1<sup>er</sup> échantillon est prélevé au temps t<sub>0</sub>. Au cours de la réaction, des échantillons sont prélevés et analysés par différentes techniques. A la fin de la réaction, le four est refroidi et un échantillon est également prélevé à la température ambiante. Le catalyseur est séparé de la solution par filtration, séché à l'étuve à 120°C et conservé dans un flacon pour des analyses ultérieures. Le filtrat est quant à lui conservé au réfrigérateur. Le schéma du montage utilisé pour la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique est représenté sur la Figure 9.



**Figure 9 : Schématisation du montage utilisé pour la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique**

La concentration du réactif et des produits est déterminée par HPLC et GC. Les composés suivants sont analysés : acide succinique (SUC),  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), 1,4-butanediol (BDO), tétrahydrofurane (THF), acide n-butyrique, acide n-propionique, n-propanol, n-butanol et acide acétique. Seule la GBL est analysée par GC. Le n-propanol doit aussi être analysé en GC lorsque la GBL est formée en grande quantité. Les autres produits sont bien séparés et peuvent être correctement identifiés.

## Références bibliographiques

---

- [1] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) 309
- [2] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 373
- [3] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Appl. Chem., **57** (1985) 603
- [4] P.C. Aben, J. Catal., **10** (1968) 224
- [5] T.R. Hugues, R.H. Houston, R.P. Sieg, 135th Nat. Meeting Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., Prep.4, c33 (1959)
- [6] G. Blyholder, J. Phys. Chem., **68** (1964) 2772
- [7] J.P. Hindermann, Catal. Rev. Sci. Eng., **35** (1993) 1



# **Chapitre III :**

## **Catalyseurs monométalliques**

**2%Pd/TiO<sub>2</sub>**



Ce chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation de catalyseurs à base de palladium supportés sur dioxyde de titane. Différents paramètres sont étudiés : les techniques de préparation, les traitements d'activation thermique, la nature chimique du sel précurseur et du support. Les catalyseurs sont caractérisés par diverses techniques physico-chimiques. Leurs performances sont ensuite évaluées pour l'hydrogénation de l'acide succinique.

### I Caractérisation des supports

Deux dioxydes de titane commerciaux TiO<sub>2</sub> (réf : Degussa P25 et Mel Chemicals DT51) et du dioxyde de titane synthétisé au laboratoire ont été utilisés comme supports.

#### I.1 Supports commerciaux

Les supports commerciaux (TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51)) ont été dans un premier temps caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). La Figure 10 et la Figure 11 présentent les diffractogrammes obtenus.

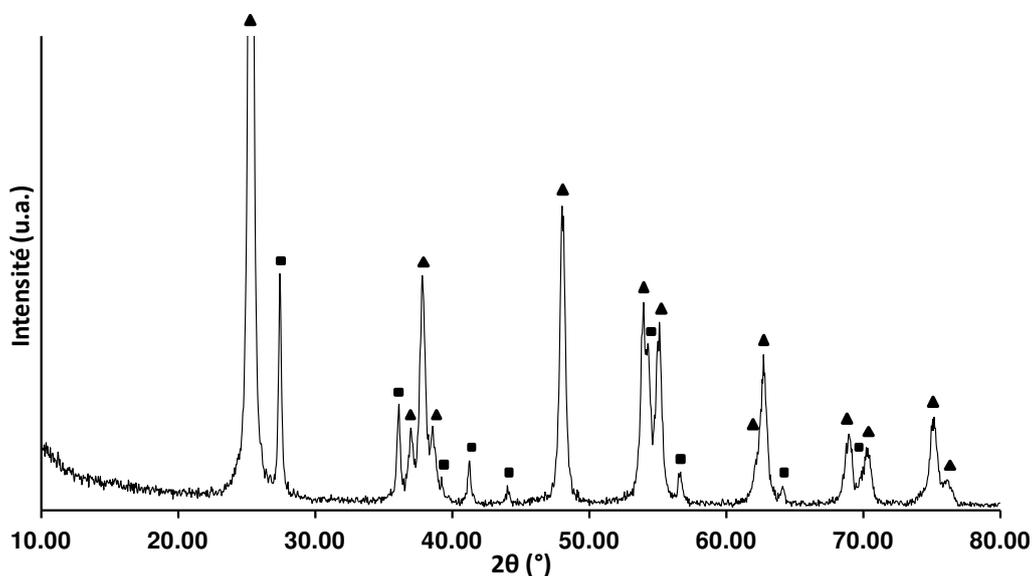
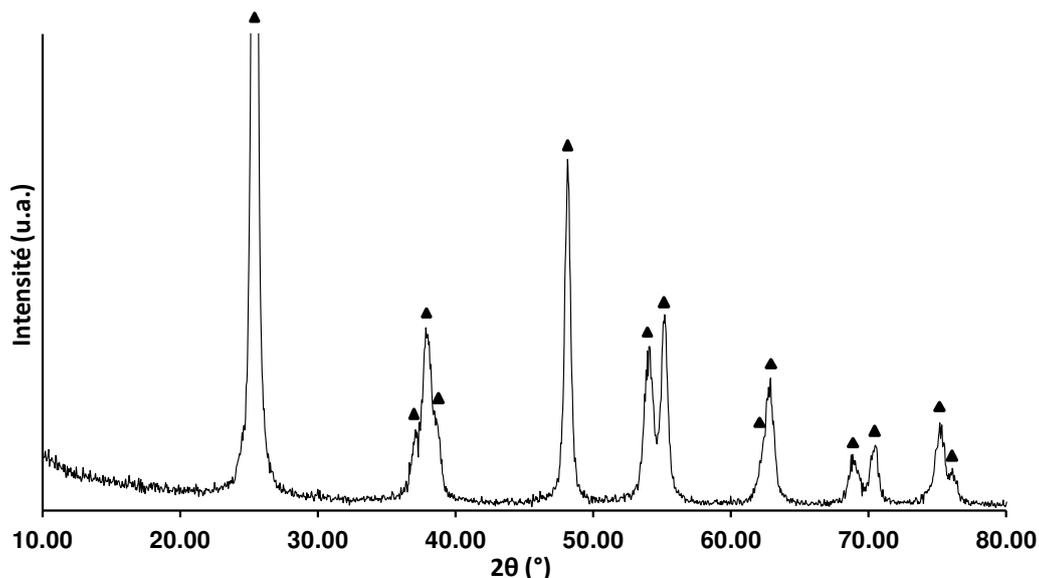


Figure 10 : Diffractogramme du support TiO<sub>2</sub> (P25) (▲ anatase, ■ rutile)



**Figure 11 : Diffractogramme du support TiO<sub>2</sub> (DT51) (▲ anatase)**

Le support TiO<sub>2</sub> (P25) présente deux phases cristallines : anatase (78% massique) et rutile (22% massique). Le support TiO<sub>2</sub> (DT51) est quant à lui constitué uniquement de la phase anatase. La taille moyenne des cristallites a été évaluée à partir de l'élargissement des raies de diffraction, en utilisant la formule de Debye-Scherrer, appliquée aux pics de diffraction les plus intenses, positionnés à  $2\theta = 25,3^\circ$  et  $27,4^\circ$ , respectivement pour les phases anatase et rutile. Pour le TiO<sub>2</sub> (P25), la taille moyenne des cristallites est d'environ 21 nm pour la phase anatase et de 38 nm pour la phase rutile. Concernant le TiO<sub>2</sub> (DT51), une taille moyenne de 18 nm est estimée pour la phase anatase.

Les propriétés texturales des supports ont été déterminées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sont présentées sur la Figure 12. Les isothermes d'adsorption/désorption sont de types IV pour les supports TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51), typiques des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. L'adsorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est observée à la désorption pour les deux échantillons. La surface spécifique ( $S_p$ ), le volume poreux ( $V_p$ ), le diamètre moyen des pores et la taille des cristallites des deux supports commerciaux sont donnés dans le Tableau 11. Le support TiO<sub>2</sub> (DT51) possède une surface spécifique environ une fois et demi plus importante que le support TiO<sub>2</sub> (P25).

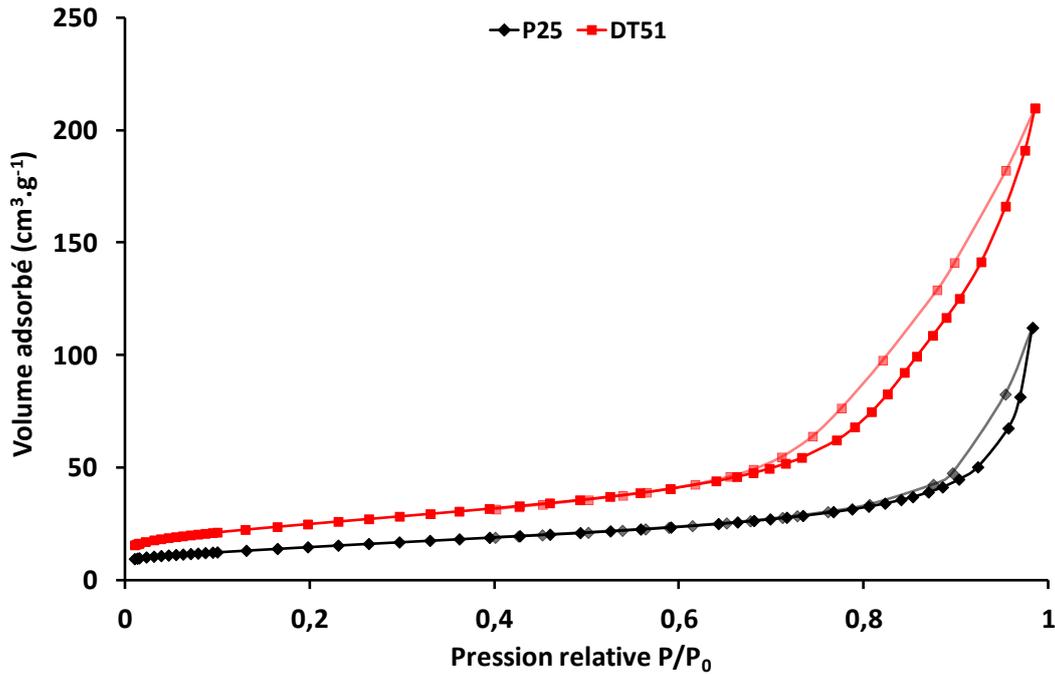


Figure 12 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la surface des supports TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51)

Tableau 11 : Propriétés texturales des supports TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51)

	S <sub>p</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>moyen pores</sub> (nm)	Taille moyenne des cristallites (DRX) (nm)
TiO <sub>2</sub> (P25)	52	0,13	14,5	21 (Anatase) ; 38 (Rutile)
TiO <sub>2</sub> (DT51)	88	0,30	12,2	18 (Anatase)

## I.2 Support synthétisé

Du dioxyde de titane a été synthétisé au laboratoire (TiO<sub>2</sub> (synth)) afin d'obtenir une surface spécifique plus importante que celle des supports commerciaux. Ses propriétés structurales et texturales ont été déterminées de la même manière que précédemment. Son diffractogramme (Figure 13) montre les pics caractéristiques des phases anatase (81% massique) et brookite (19% massique). Les pics de diffraction du TiO<sub>2</sub> (synth) semblent plus larges que ceux des supports commerciaux, ce qui indique que la taille des cristallites est plus petite. En effet, la taille moyenne des cristallites d'anatase évaluée à partir de l'élargissement de la raie de diffraction positionnée à  $2\theta = 25,3^\circ$  est de 6 nm. Ainsi, sa surface spécifique devrait être plus importante. Cette hypothèse est confirmée par mesure de la surface

spécifique ( $S_p$ ) par physisorption d'azote (Figure 14 et Tableau 12). Le support synthétisé possède une surface spécifique de  $195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , significativement plus importante que les deux supports commerciaux. Cependant, ces trois supports ne présentent pas les mêmes structures cristallines.

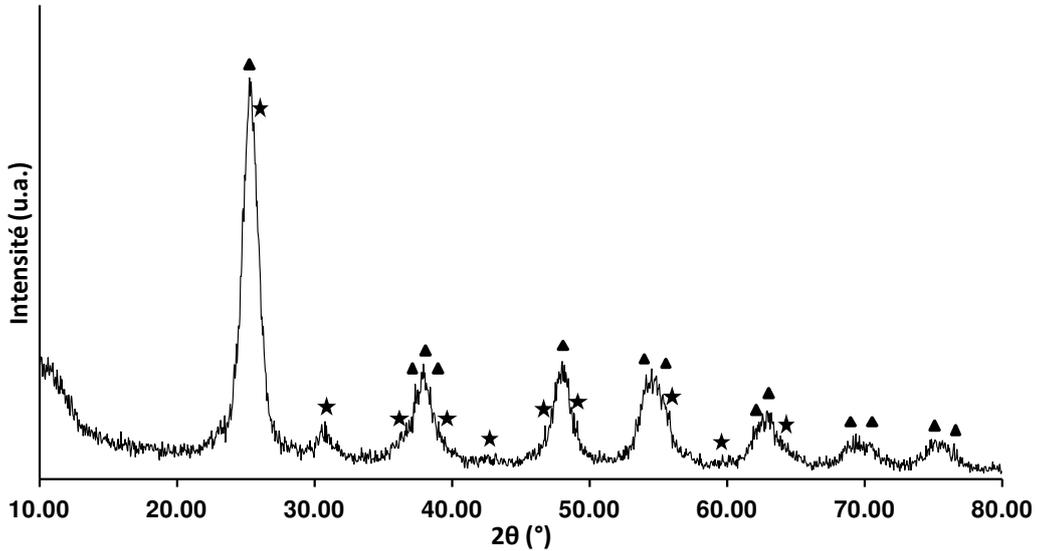


Figure 13 : Diffractogramme du support TiO<sub>2</sub> (synth) (▲ anatase, ★ brookite)

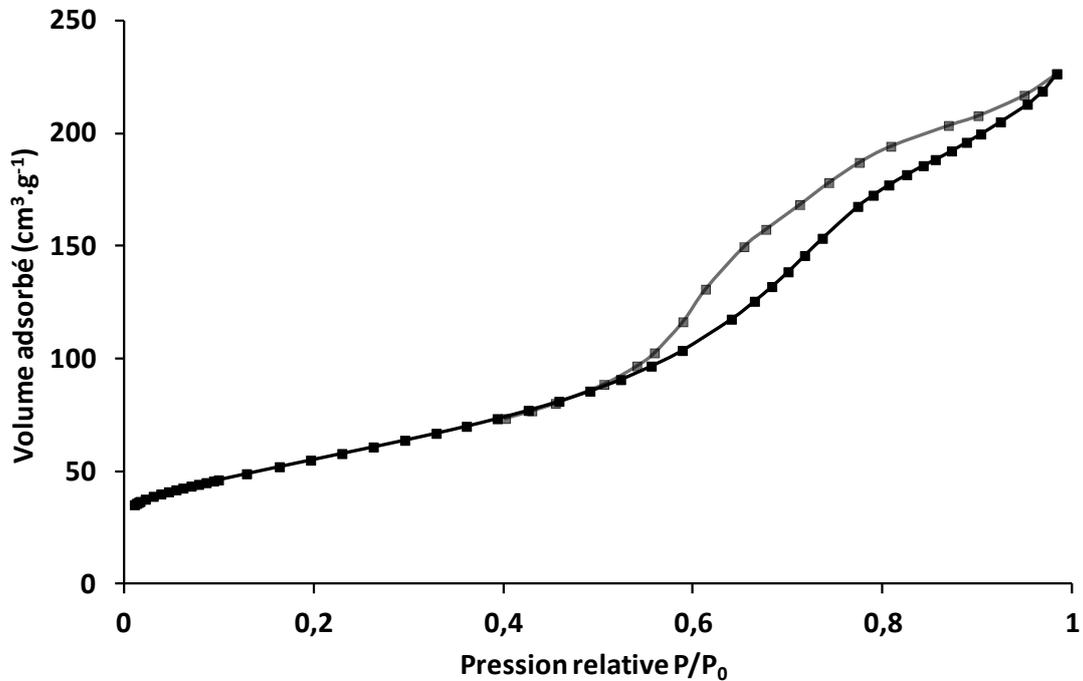


Figure 14 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à la surface du support TiO<sub>2</sub> (synth)

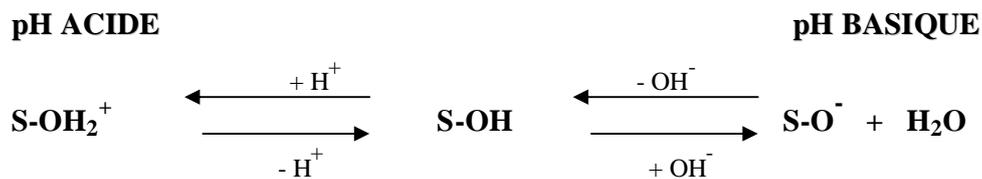
L'isotherme d'adsorption/désorption, représentée Figure 14, est également de type IV avec une hystérèse débutant à plus bas rapport P/P<sub>0</sub> (P/P<sub>0</sub> = 0,5) que dans le cas des deux supports commerciaux. Un palier de condensation capillaire est visible.

**Tableau 12 : Propriétés texturales du support TiO<sub>2</sub> (synth)**

	S <sub>p</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d <sub>moyen pores</sub> (nm)	Taille moyenne des cristallites (DRX) (nm)
<b>TiO<sub>2</sub> (synth)</b>	195	0,34	6,3	6 (Anatase)

### I.3 Point isoélectrique (PIE) et capacités d'échange des supports

La valeur du pH pour laquelle les charges positives et négatives se compensent à la surface du solide est appelée point isoélectrique (PIE) (ou point de charge nulle). L'évolution des charges de surface des oxydes à caractère amphotère tels que le TiO<sub>2</sub> en fonction du pH peut être schématisée de la manière suivante :



Cette valeur notée pH<sub>PIE</sub> a été estimée pour les trois supports suivant la méthode utilisée par Xiao et Thomas [1]. Le pH d'une solution de NaCl (0,01 mol.L<sup>-1</sup>) est fixé entre 1 et 12 par ajout de HCl ou de NaOH. La solution est mise à barboter sous N<sub>2</sub> afin d'éliminer le CO<sub>2</sub> dissous jusqu'à ce que le pH soit stabilisé (pH<sub>i</sub>). Une masse de 150 mg de support est ensuite ajoutée à la solution (25 mL), le tout restant sous barbotage. Après 24 h, le pH final (pH<sub>f</sub>) est relevé. Lorsque le pH du milieu est supérieur au pH<sub>PIE</sub>, la surface du solide se charge négativement et le pH diminue. A l'inverse, lorsque le pH du milieu est inférieur au pH<sub>PIE</sub>, la surface du solide se charge positivement et le pH augmente. Le pH pour lequel le pH<sub>i</sub> est identique au pH<sub>f</sub> est considéré comme le pH<sub>PIE</sub>. Les résultats obtenus pour les différents supports sont donnés Tableau 13.

Tableau 13 : Détermination du pH<sub>PIE</sub> pour les différents supports

TiO <sub>2</sub> (P25)		TiO <sub>2</sub> (DT51)		TiO <sub>2</sub> (synth)	
pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>
11,49	9,51	11,23	6,59	10,96	8,61
7,06	4,60	7,54	3,16	8,44	6,86
6,38	4,17	2,77	2,35	4,60	3,98
4,86	4,11	2,24	2,05	2,42	2,67
3,09	3,35	1,60	1,85		
2,73	2,91				

D'après le Tableau 13, la valeur du pH<sub>PIE</sub> est située entre 3,09 et 4,86 ; 1,60 et 2,24 ; 2,42 et 4,60 respectivement pour les supports TiO<sub>2</sub> (P25), TiO<sub>2</sub> (DT51) et TiO<sub>2</sub> (synth). Ces valeurs sont inférieures à celles généralement reportées dans la littérature pour le dioxyde de titane. Pour le TiO<sub>2</sub> (P25), une valeur moyenne du pH<sub>PIE</sub> de 6,4, calculée à partir d'une cinquantaine de publications, est donnée par Kosmulski [2].

Lors d'une imprégnation par échange ionique, plus le pH du milieu s'éloigne du point isoélectrique, plus la charge du solide et donc sa capacité d'échange augmentent [3]. Cette dernière a été évaluée en milieu acide (pH = 1) et en milieu basique (pH = 11) pour les différents supports. Les sels précurseurs PdCl<sub>2</sub> et Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> ont été utilisés respectivement pour les échanges en milieu acide et basique. Un certain volume de la solution du sel précurseur, de concentration connue, est mis en contact avec une suspension aqueuse du support dans le but de déposer 2% en masse de palladium. Après échange pendant 12 h sur une table d'agitation, la solution est filtrée sur Büchner et le solide est rincé avec 20 mL d'eau ultra pure afin de ne retenir que le palladium en forte interaction avec le support. Le support imprégné est séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit puis subit une calcination et une réduction à 300°C. Les quantités de palladium réellement déposées (déterminées par ICP-OES) sont présentées dans le Tableau 14 en fonction du pH de la solution d'imprégnation (1 ou 11) et du support.

**Tableau 14 : Pd (% en masse) déposé en fonction du pH de la solution d'imprégnation et du support (quantité introduite dans la solution d'imprégnation = 2%)**

pH	TiO <sub>2</sub> (P25)		TiO <sub>2</sub> (DT51)		TiO <sub>2</sub> (synth)	
	pH = 1	pH = 11	pH = 1	pH = 11	pH = 1	pH = 11
<b>Pd (%) déposé</b>	0,30	0,27	0,02	0,25	0,81	0,91

Les quantités de palladium déposées sont bien inférieures aux quantités introduites (2% Pd), en particulier sur les supports P25 et DT51. Pour un même support, les quantités sont proches pour les deux milieux d'imprégnation, à l'exception du support DT51. En effet, à pH = 1, seulement 0,02% de Pd est déposé.

Les capacités d'échange sont donc limitées pour les différents supports. Par la suite, lors de la préparation des catalyseurs monométalliques par échange ionique (paragraphe II.1.1.2), une étape d'évaporation du solvant au bain de sable est réalisée après l'étape d'échange sur la table d'agitation afin de déposer une plus grande quantité de palladium, à savoir 2% en masse. Une partie du palladium sera donc également imprégnée par simple dépôt dans les pores du support.

## **II Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

### **II.1 Préparation des catalyseurs 2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

Cette étape consiste à préparer des catalyseurs monométalliques avec 2% en masse de palladium sur les différents supports : TiO<sub>2</sub> (P25), TiO<sub>2</sub> (DT51), TiO<sub>2</sub> (synth). L'objectif à ce stade est d'obtenir une accessibilité du palladium la plus élevée possible.

Les catalyseurs monométalliques ont été préparés par deux techniques distinctes :

- Par imprégnation (imprégnation simple (S) ou imprégnation par échange ionique (EI)),
- Par dépôt précipitation (DP).

### II.1.1 Par Imprégnation

#### II.1.1.1 Imprégnation simple (S)

Par cette méthode, l'acétylacétonate de palladium ( $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  ou  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) est utilisé comme précurseur. Celui-ci est dissous dans un certain volume d'acétone, la solution est ensuite mise en contact avec le support  $\text{TiO}_2$ , puis évaporée sur bain de sable sous agitation constante. Le support imprégné est ensuite séché, puis activé par une calcination à  $300^\circ\text{C}$  suivie d'une réduction à  $300^\circ\text{C}$ .

#### II.1.1.2 Imprégnation par échange ionique (EI)

Les caractéristiques du catalyseur monométallique obtenu, et notamment sa dispersion, dépendent d'un grand nombre de paramètres. Parmi ces paramètres, la nature du sel précurseur et l'activation des catalyseurs sont très importantes. Différents sels précurseurs de palladium ont donc été testés pour la préparation par la méthode d'échange ionique, à savoir  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  et  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  pour l'échange en milieu basique, et  $\text{PdCl}_2$  et  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  pour l'échange en milieu acide. Le pH des solutions de sels métalliques a été ajusté à 1 ou 11 par ajout respectivement d'acide chlorhydrique concentré (32%) ou d'ammoniaque concentré (28%), avant que celles-ci soient mises en contact avec le support. Le support imprégné du précurseur métallique est séché, puis subit divers traitements d'activation thermique. En général, il s'agit d'une calcination suivie d'une réduction. Différentes températures de calcination et de réduction ont été étudiées. Certains catalyseurs ont également été réduits directement après séchage sans calcination.

### II.1.2 Par dépôt précipitation (DP)

Le sel de palladium  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  est le seul sel utilisé lors de la préparation par cette technique (protocole décrit dans le Chapitre II). Des rinçages sont réalisés avant activation afin d'éliminer les cations potassium résiduels provenant du sel précurseur et/ou du KOH. Pour cette méthode de préparation, l'activation des catalyseurs a été réalisée par réduction directe à  $300^\circ\text{C}$  sans étape de calcination préalable.

**II.1.3 Nomenclature des catalyseurs monométalliques**

Le Tableau 15 donne la nomenclature utilisée en fonction du sel précurseur employé et du pH. Concernant l'activation thermique, une calcination sous air, par exemple à 300°C, sera notée C300 et une réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C sera notée R300. Pour donner un exemple, un catalyseur monométallique, contenant 2% de Pd, préparé sur le support TiO<sub>2</sub> (P25), par EI à partir du sel PdCl<sub>2</sub> ajusté à pH=1, calciné à 300°C puis réduit à 300°C sera représenté par la nomenclature suivante : 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25). Pour l'ensemble des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> préparés, les quantités de Pd réellement déposées (déterminées par ICP-OES) sont proches des quantités introduites (2%), c'est pourquoi la valeur de 2% sera toujours notée dans la nomenclature. Cependant, pour l'ensemble des calculs effectués (par exemple pour le calcul de la dispersion métallique), la teneur exacte de Pd sera utilisée.

**Tableau 15 : Nomenclature des catalyseurs monométalliques en fonction du précurseur et du pH de la solution de préparation**

<b>Méthode de préparation</b>	<b>Précurseur</b>	<b>pH</b>	<b>Nomenclature</b>
<b>S</b>	Pd(acac) <sub>2</sub>	/	Pd <sub>ac</sub> /support
<b>EI</b>	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	11	Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> /support
	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11	Pd <sub>N-NO(pH=11)</sub> /support
	PdCl <sub>2</sub>	1	Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> /support
	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	1	Pd <sub>K-Cl(pH=1)</sub> /support
<b>DP</b>	K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	11	Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> /support

## II.2 Caractérisation des catalyseurs 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

### II.2.1 Catalyseurs préparés par imprégnation

#### II.2.1.1 Influence du traitement d'activation thermique

Différents traitements d'activation thermique ont été testés pour la préparation par la méthode d'échange ionique à partir du sel précurseur Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Les résultats concernent des catalyseurs préparés à partir du support TiO<sub>2</sub> (P25). La dispersion du palladium (D<sub>Pd</sub> (%)) a été déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C (Tableau 16). A partir de la dispersion, le diamètre moyen des particules (d<sub>Pd</sub>) a été estimé. L'activité des catalyseurs a été mesurée pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en benzène à pression atmosphérique. Cette réaction se produit uniquement sur la phase métallique et est considérée comme insensible à la structure du catalyseur [4-6]. L'activité est ainsi directement proportionnelle au nombre d'atomes de métal actifs de surface. Les activités spécifiques (A<sub>s</sub>) et intrinsèques (TOF) sont reportées dans le Tableau 16.

**Tableau 16 : Caractéristiques de catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (P25) préparés par échange ionique (à pH = 11) ayant subi différents traitements d'activation thermique**

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)	A <sub>s</sub> <sup>c</sup> (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	Cl <sup>d</sup> (% masse)
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	13	7,2	3,1	0,71	0,5
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	25	3,7	3,1	0,37	0,6
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C400R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	21	4,4	3,0	0,42	0,6
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R400/TiO <sub>2</sub> (P25)	20	4,7	3,2	0,47	0,4

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de la valeur de dispersion.

<sup>c</sup> Activité spécifique (A<sub>s</sub>) et intrinsèque (TOF) mesurées pour la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

<sup>d</sup> Teneurs en chlore déterminées par ICP-OES.

Le Tableau 16 montre que l'accessibilité du palladium dépend des traitements d'activation thermique. Une dispersion de 13% est obtenue sur le catalyseur activé par réduction directe à 300°C, contre 25% lorsque le traitement réducteur est précédé d'une étape de calcination à 300°C. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zou et Gonzales [7] qui ont montré qu'une réduction directe conduisait à une faible dispersion du palladium

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

sur SiO<sub>2</sub>. Il a également été montré qu'une calcination préalable à la réduction permettait d'améliorer la dispersion [7-9]. Barbier et coll. [10] ont montré l'importance des étapes de séchage et de calcination. Ces étapes permettent d'une part de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé plus facilement réductible et d'autre part d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent le frittage du précurseur métallique. L'augmentation de la température de calcination ou réduction à 400°C engendre une très légère diminution de l'accessibilité à l'hydrogène du palladium, en tenant compte des erreurs expérimentales.

Par ailleurs, les résultats obtenus en déshydrogénation du cyclohexane ne semblent pas être en accord direct avec les valeurs de dispersion. En effet, les activités spécifiques sont constantes, autour de 3 mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pd</sub><sup>-1</sup>. Les valeurs de TOF qui estiment le nombre de molécules de cyclohexane transformées par site actif et par unité de temps sur ces échantillons sont donc assez peu comparables, surtout pour le catalyseur réduit directement.

D'après la littérature, la présence de chlore est connu pour entraîner un effet poison sur l'activité des catalyseurs en déshydrogénation du cyclohexane [11]. Par leur effet attracteur, les ions chlorures appauvrissent le métal en électrons et tendent ainsi à augmenter la force de la liaison benzène-métal, d'où une désorption du benzène défavorisée entraînant une plus faible activité pour cette réaction. Les teneurs en chlore mesurées sur les différents catalyseurs sont similaires, comprises entre 0,4 et 0,6%, ce qui a priori ne permet pas d'expliquer les variations de TOF observées. Cependant, il faut également considérer que la localisation des ions chlorures peut être différente suivant la taille des particules. Par exemple, le nombre d'atomes de palladium au contact ou proches des espèces chlore devrait diminuer avec l'augmentation de la taille des particules métalliques. Les valeurs de TOF semblent en effet augmenter avec la baisse de l'accessibilité du palladium, donc avec l'augmentation de la taille des particules. Une autre hypothèse peut être avancée : les plus petites particules sont davantage en interaction avec le support, des transferts d'électrons peuvent alors avoir lieu des atomes de palladium vers le support, conduisant ainsi à un appauvrissement du métal en électrons, et par conséquent à une plus faible activité déshydrogénante [12].

II.2.1.2 Influence de la nature du sel précurseur

Différents sels précurseurs de palladium ont été utilisés pour la préparation par la méthode d'échange ionique, tout d'abord sur le support TiO<sub>2</sub> (P25) (Tableau 17). Les résultats obtenus pour le catalyseur préparé par imprégnation simple du précurseur Pd(acac)<sub>2</sub> sont également reportés dans ce tableau.

**Tableau 17 : Caractéristiques de catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (P25) préparés à partir de différents précurseurs, et ayant subi le même traitement d'activation thermique**

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)	A <sub>s</sub> <sup>c</sup> (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	Cl <sup>d</sup> (% masse)
2%Pd <sub>ac</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	28	3,3	2,6	0,27	0
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	33	2,8	3,2	0,28	0,4
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	25	3,7	3,1	0,37	0,6
2%Pd <sub>N-NO(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	11	8,5	2,9	0,77	0
2%Pd <sub>K-Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	2	/	0,6	/	1,4

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de la valeur de dispersion.

<sup>c</sup> Activité spécifique (A<sub>s</sub>) et intrinsèque (TOF) mesurées pour la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

<sup>d</sup> Teneurs en chlore déterminées par ICP-OES.

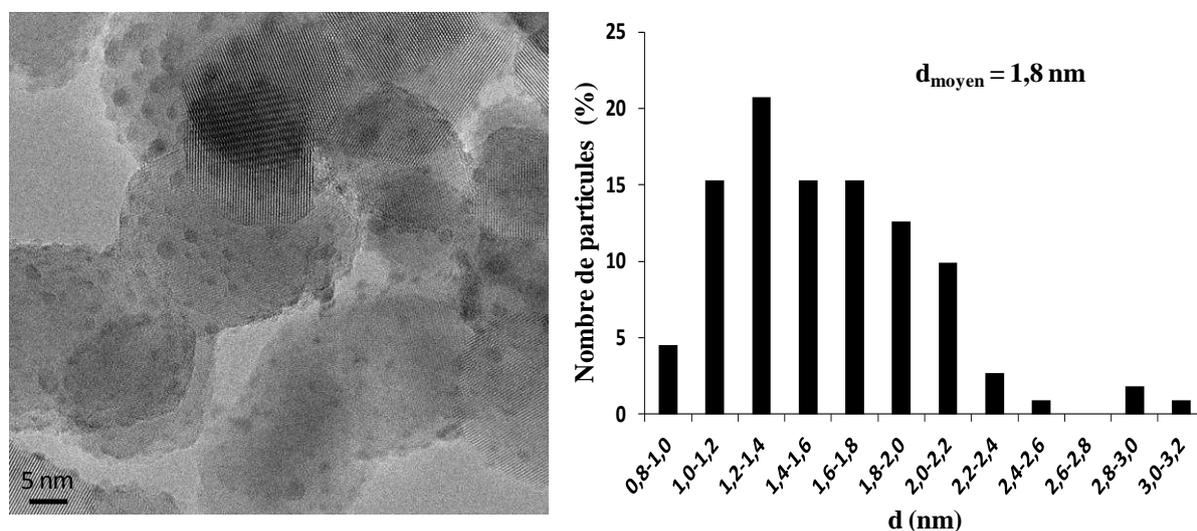
Les résultats montrent que pour un même traitement d'activation thermique (C300R300), la dispersion du catalyseur diffère suivant la nature du précurseur utilisé. La plus importante accessibilité du palladium (D<sub>Pd</sub> = 33%) est obtenue pour le catalyseur préparé à partir du sel PdCl<sub>2</sub>, l'échantillon issu du précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> étant quant à lui très peu dispersé (2%). Un classement des différents précurseurs de palladium peut être donné en fonction de l'état de dispersion du palladium sur le support TiO<sub>2</sub> (P25), par ordre décroissant : PdCl<sub>2</sub> (33%) > Pd(acac)<sub>2</sub> (28%) > Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (25%) > Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (11%) > K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (2%).

La plus faible dispersion obtenue avec le précurseur Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> comparé à PdCl<sub>2</sub> a déjà été justifiée dans la littérature par plusieurs hypothèses, notamment sur support MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]. La présence de NH<sub>3</sub>, connu comme agent réducteur, conduit pendant le séchage et/ou la calcination à une autoréduction du complexe Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> en Pd<sup>0</sup>, entraînant ensuite une agglomération des particules métalliques [14]. La formation de N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O peut se

produire pendant la décomposition partielle de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> en Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>2+</sup> [15,16], ce dernier s'agglomérant plus facilement en présence d'eau. Une plus importante mobilité du sel précurseur peut également entraîner une plus faible accessibilité métallique.

Comme auparavant (paragraphe II.2.1.1), l'activité déshydrogénante des catalyseurs ne semble pas directement proportionnelle au nombre d'atomes de palladium accessibles de surface. Excepté pour le catalyseur préparé à partir du précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, les activités spécifiques sont assez comparables quelles que soient les valeurs de dispersion, mais le TOF varie avec l'accessibilité métallique.

Quelques catalyseurs monométalliques ont été observés par microscopie électronique en transmission (MET) afin de vérifier la dispersion du palladium et de déterminer la taille moyenne des particules métalliques. Les résultats obtenus semblent indiquer que l'utilisation du sel précurseur PdCl<sub>2</sub> par la méthode par EI conduit à une répartition plus homogène des particules de Pd sur le support TiO<sub>2</sub> (P25) que le sel Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Un exemple de cliché MET et la distribution de la taille des particules de palladium obtenue pour le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) sont donnés Figure 15.

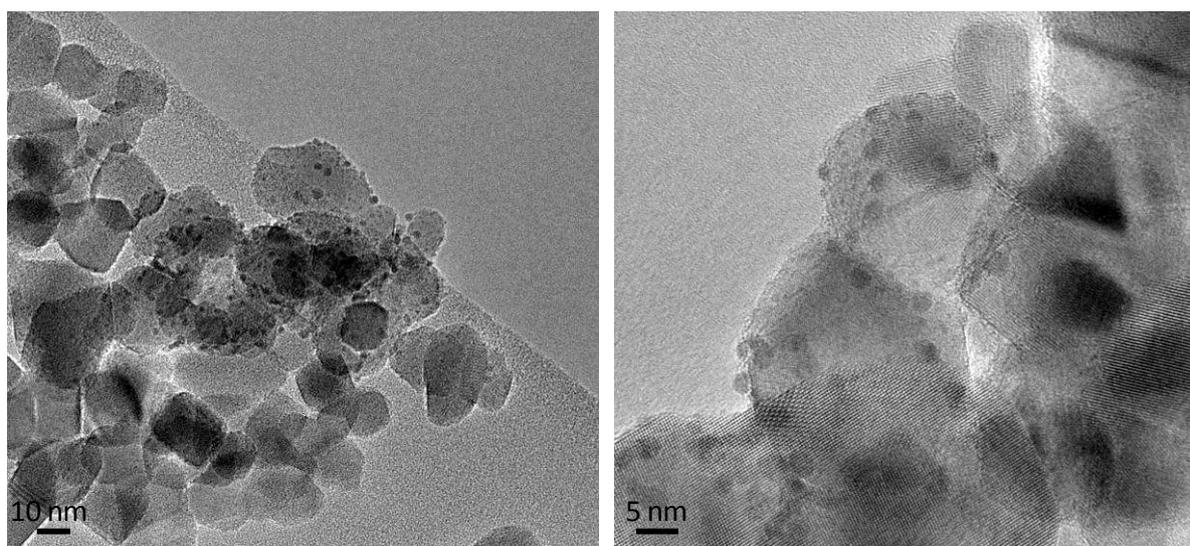


**Figure 15 : Cliché MET et distribution de la taille des particules de palladium du catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)**

L'histogramme confirme la répartition homogène du palladium avec des particules principalement entre 1 et 2 nm de diamètre. Par ailleurs, la taille moyenne des particules de Pd estimée à partir de l'histogramme (1,8 nm) est inférieure à celle déduite de la

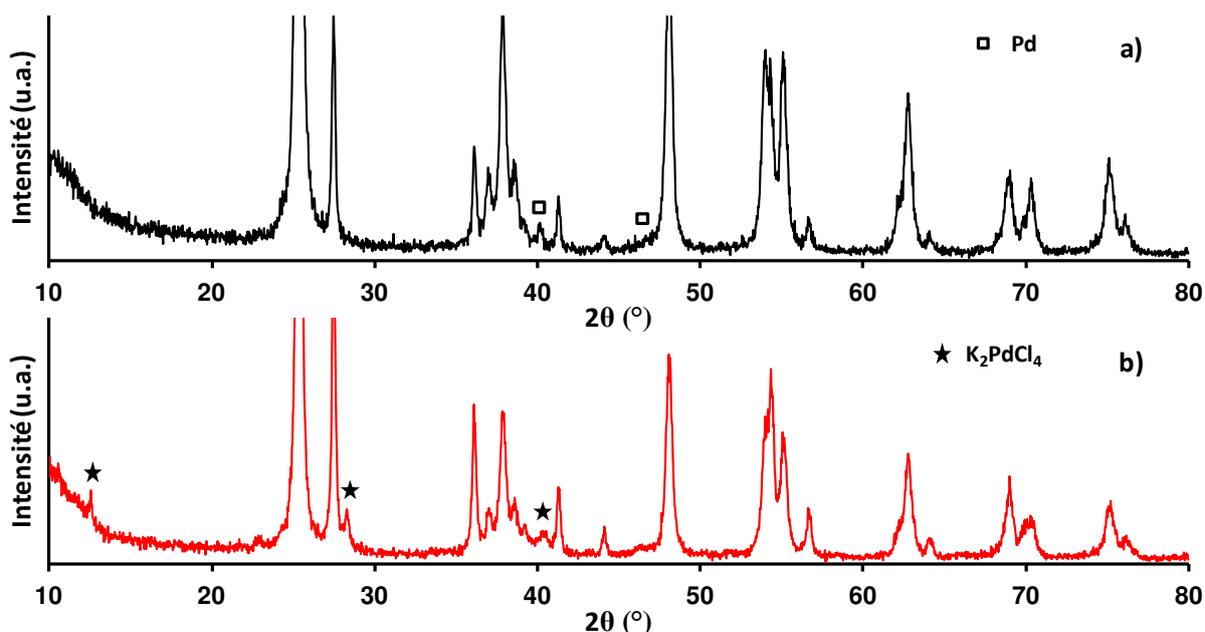
chimisorption d'hydrogène (2,8 nm). Cette différence peut s'expliquer par la présence de quelques particules de palladium de taille beaucoup plus importante qui ne seraient pas observées par MET.

Le cliché de gauche (Figure 16) montre que la répartition des particules de Pd sur le catalyseur 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) est hétérogène. La taille des particules est centrée sur 2,5 nm. Des zones présentent également des particules de Pd de taille inférieure au nanomètre.



**Figure 16 : Clichés MET du catalyseur 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)**

Différents catalyseurs ont également été caractérisés par DRX. Le catalyseur 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) (Figure 17a) présente des raies caractéristiques du palladium métallique, notamment vers  $2\theta = 40^\circ$ , correspondant à une taille de cristallites d'environ 20 nm. Les diffractogrammes (non représentés) des catalyseurs 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) et 2%Pd<sub>ac</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) sont identiques à celui du support TiO<sub>2</sub> (P25) seul, confirmant la bonne dispersion de la phase métallique de ces derniers catalyseurs mise en évidence auparavant par microscopie et/ou chimisorption d'hydrogène. Le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) (Figure 17b) montre quant à lui la présence des raies caractéristiques du sel précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> utilisé pour préparer ce catalyseur. La calcination à 300°C, suivie de la réduction à 300°C, ne semble pas suffisante pour décomposer le sel précurseur.



**Figure 17 : Diffractogramme des catalyseurs a) 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), b) 2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)**

L'influence de la nature du sel précurseur sur les propriétés des catalyseurs a aussi été étudiée dans le cas du support TiO<sub>2</sub> (DT51). Le Tableau 18 présente les résultats obtenus. Quelle que soit la nature du sel utilisé, les valeurs de dispersion et d'activité déshydrogénante sont quasiment nulles. Des analyses complémentaires en DRX et en MET ont été réalisées afin de comprendre ces résultats.

**Tableau 18 : Caractéristiques de catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (DT51) préparés à partir de différents précurseurs, et ayant subi le même traitement d'activation thermique**

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)	A <sub>s</sub> <sup>c</sup> (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	Cl <sup>d</sup> (% masse)	S <sup>e</sup> (% masse)
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	≈ 0	/	0,3	/	0,7	2,4
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	≈ 0	/	0,1	/	0,8	/
2%Pd <sub>K-Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	3	/	0	/	1,4	2,3

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de la valeur de dispersion.

<sup>c</sup> Activité spécifique (A<sub>s</sub>) et intrinsèque (TOF) mesurées pour la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

<sup>d</sup> Teneurs en chlore déterminées par ICP-OES.

<sup>e</sup> Teneurs en soufre déterminées par analyse élémentaire.

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Par analyse DRX, la présence des phases anatase et de type K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> est détectée sur l'échantillon 2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (Figure 18a). Comme auparavant avec le support TiO<sub>2</sub> (P25), le traitement thermique (C300R300) appliqué ici, semble insuffisant pour décomposer le sel précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Le diffractogramme du catalyseur 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (Figure 18b) fait apparaître des raies caractéristiques d'une phase Pd<sub>4</sub>S, en plus de la structure anatase.

Des analyses de soufre ont été effectuées sur les solides préparés à partir du support TiO<sub>2</sub> (DT51). Les résultats (Tableau 18) font apparaître des teneurs massiques en soufre non négligeables, supérieures à 2%. L'analyse du support seul a montré qu'il contient 2,4% de soufre. Seule la phase cristalline anatase est observée pour l'échantillon 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (diffractogramme non représenté), mais l'absence de pics caractéristiques de Pd<sub>4</sub>S ne signifie pas obligatoirement qu'il n'y a pas de Pd<sub>4</sub>S à la surface du catalyseur, cette phase Pd<sub>4</sub>S pouvant être sous forme de petits cristallites. En effet, du sulfure de palladium a été détecté par analyse EDX lors de l'étude par microscopie électronique à transmission. Les deux clichés MET, présentés Figure 19, montrent une répartition homogène des particules sur tout le support, avec une taille moyenne des particules de 1,7 nm.

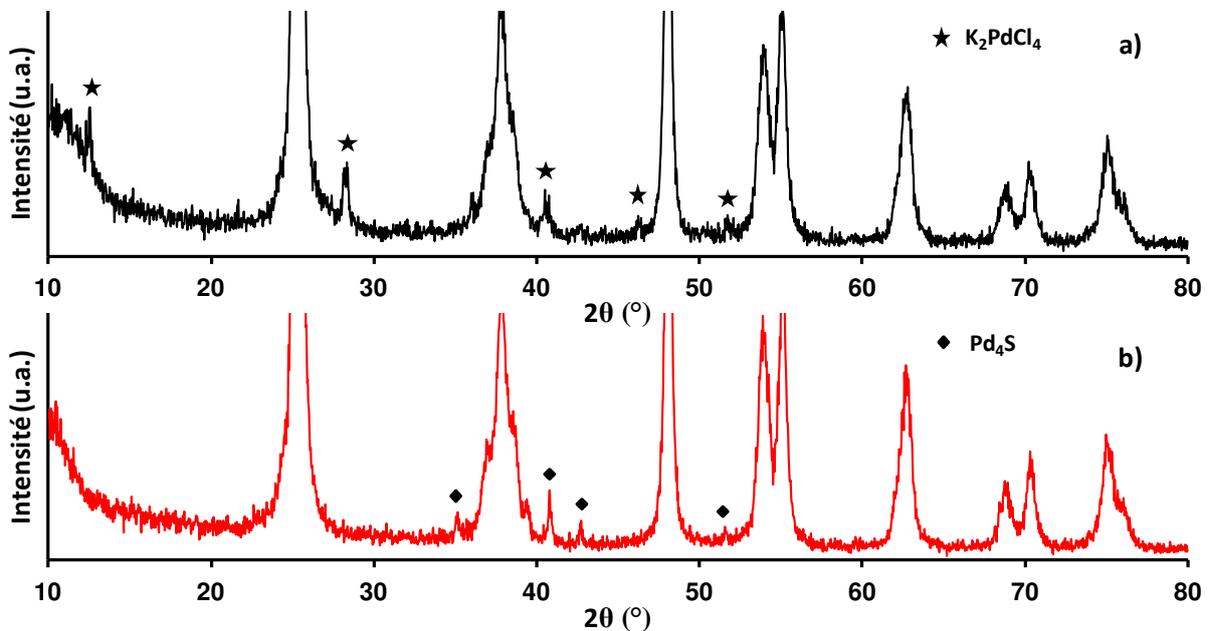
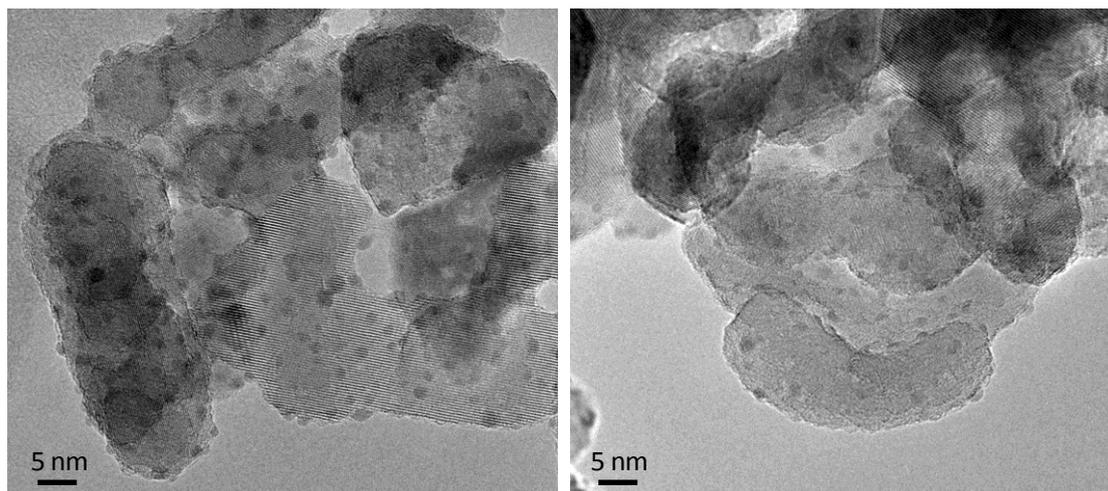


Figure 18 : Diffractogramme des catalyseurs a) 2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), b) 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)



**Figure 19 : Clichés MET du catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)**

L'ensemble de ces analyses met en évidence la présence de soufre sur le support et les catalyseurs Pd/TiO<sub>2</sub> (DT51). Dans certains cas, la présence de la phase Pd<sub>4</sub>S a clairement mis en évidence la forte interaction entre le palladium et le soufre, connu pour empoisonner la phase métallique, ce qui explique les faibles performances catalytiques et la faible quantité d'hydrogène chimisorbé sur ces catalyseurs. Il a déjà été prouvé que la formation de Pd<sub>4</sub>S lors d'un empoisonnement par le soufre conduisait à une désactivation rapide du catalyseur [17,18].

### II.2.1.3 Influence de la nature du support

Le support TiO<sub>2</sub> (synth), qui présente une surface spécifique plus importante que les deux supports commerciaux, a été utilisé pour la préparation de catalyseurs monométalliques, dans le but d'augmenter la dispersion du palladium. Dans ce paragraphe, les caractéristiques du catalyseur préparé à partir de ce support sont comparées à celles obtenues avec le catalyseur sur support commercial TiO<sub>2</sub> (P25) (Tableau 19). Les valeurs de dispersion métallique sont similaires pour les deux catalyseurs malgré les différences significatives de surface spécifique des deux supports. De même, les activités spécifiques et les TOF lors de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane sont comparables. Les atomes de palladium de surface semblent donc travailler de manière analogue, bien que la teneur en chlore soit plus importante sur le support synthétisé. Cette teneur en chlore plus importante peut être attribuée à sa plus grande surface spécifique. Par conséquent, les espèces chlore seraient bien réparties à la surface du support synthétisé et l'environnement des particules de palladium serait similaire quels que soient le support et donc la teneur en chlore, ce qui expliquerait la similitude des performances catalytiques.

**Tableau 19 : Comparaison des caractéristiques du catalyseur monométallique 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300 en fonction du support utilisé**

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)	A <sub>s</sub> <sup>c</sup> (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	Cl <sup>d</sup> (% masse)
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	33	2,8	3,2	0,28	0,4
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (synth)	31	3,0	2,8	0,26	1,3

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de la valeur de dispersion.

<sup>c</sup> Activité spécifique (A<sub>s</sub>) et intrinsèque (TOF) mesurées pour la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

<sup>d</sup> Teneurs en chlore déterminées par ICP-OES.

## II.2.2 Catalyseurs préparés par dépôt précipitation

La préparation par dépôt précipitation (DP) a été réalisée à partir du sel précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> sur les trois supports. Les catalyseurs ont été activés par réduction directe à 300°C sans étape de calcination préalable. Les valeurs de dispersion métallique, présentées dans le Tableau 20, sont comprises entre 15 et 31% et semblent augmenter avec la surface spécifique des supports. Les activités spécifiques obtenues lors de la déshydrogénation du cyclohexane sont en accord avec les valeurs de dispersion, les valeurs de TOF sont proches et n'augmentent que très légèrement avec la taille des particules. Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues pour les catalyseurs préparés par imprégnation (simple ou par échange), les valeurs de TOF obtenues sont similaires pour les particules de diamètre inférieur à 4 nm, de l'ordre de 0,30 s<sup>-1</sup>. Pour les plus grosses particules (d = 6,2 nm sur TiO<sub>2</sub> (P25)), le TOF (0,38 s<sup>-1</sup>) est inférieur à celui observé pour des tailles de particules du même ordre de grandeur sur les échantillons préparés par imprégnation sur le même support (TOF = 0,71 s<sup>-1</sup> pour 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25) avec d = 7,2 nm, Tableau 16). Si les différences de TOF sont expliquées en terme d'interaction métal-support, il semblerait donc que la préparation par DP sur TiO<sub>2</sub> (P25) conduise à de grosses particules qui sont en plus forte interaction avec le support que dans le cas de la méthode EI.

Par ailleurs, le soufre présent sur le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (2,43%) ne semble pas empoisonner les particules de palladium, comme cela avait été observé à l'issue du dépôt par échange ionique. Les espèces soufre sont donc probablement localisées différemment selon la méthode de dépôt. Le Tableau 20 montre également que les teneurs en chlore des catalyseurs préparés par DP sont très faibles contrairement à celles obtenues sur les

échantillons préparés par EI à partir du même sel précurseur. Ces faibles teneurs sont en partie dues aux nombreux rinçages réalisés avant activation des catalyseurs.

**Tableau 20 : Comparaison des caractéristiques du catalyseur monométallique 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300 en fonction du support utilisé**

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)	A <sub>s</sub> <sup>c</sup> (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pd</sub> <sup>-1</sup> )	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )	Cl <sup>d</sup> (% masse)	S <sup>e</sup> (% masse)
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	15	6,2	1,9	0,38	< 0,1	/
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	27	3,5	2,9	0,32	< 0,1	2,4
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (synth)	31	3,0	3,1	0,30	< 0,1	/

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

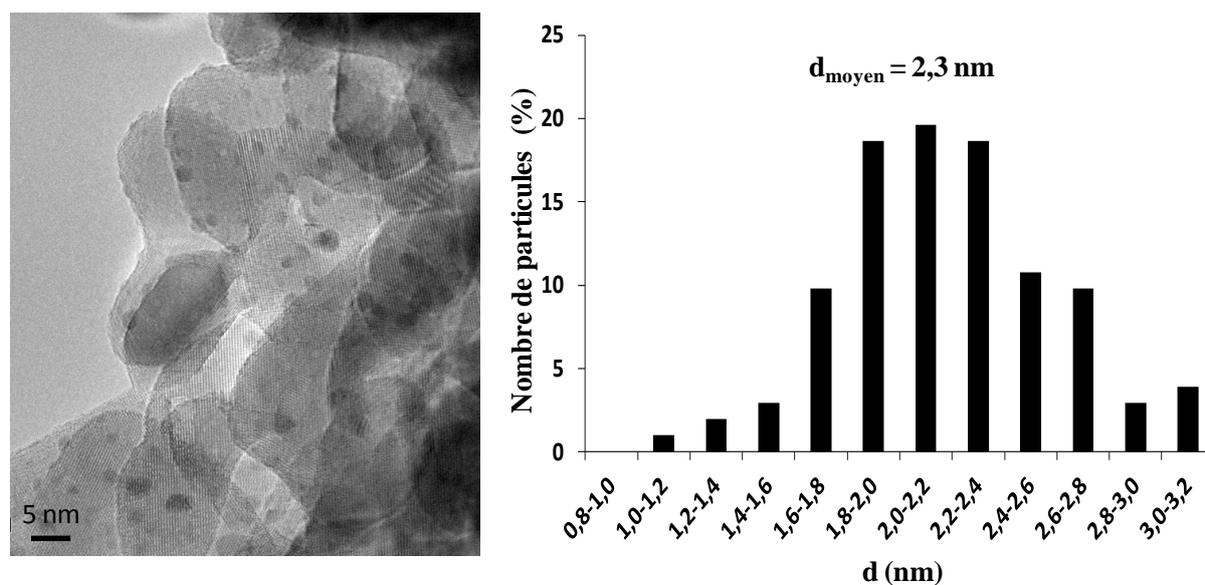
<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduites de la valeur de dispersion.

<sup>c</sup> Activité spécifique (A<sub>s</sub>) et intrinsèque (TOF) mesurées pour la déshydrogénation du cyclohexane à 270°C.

<sup>d</sup> Teneurs en chlore déterminées par ICP-OES.

<sup>e</sup> Teneurs en soufre déterminées par analyse élémentaire.

L'exemple représentatif de cliché MET et la distribution de la taille des particules de palladium obtenue pour le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), donnés Figure 20, montrent une répartition homogène des particules de Pd sur tout le support avec des tailles principalement entre 1,6 et 2,8 nm (d<sub>moyen</sub> = 2,3 nm).

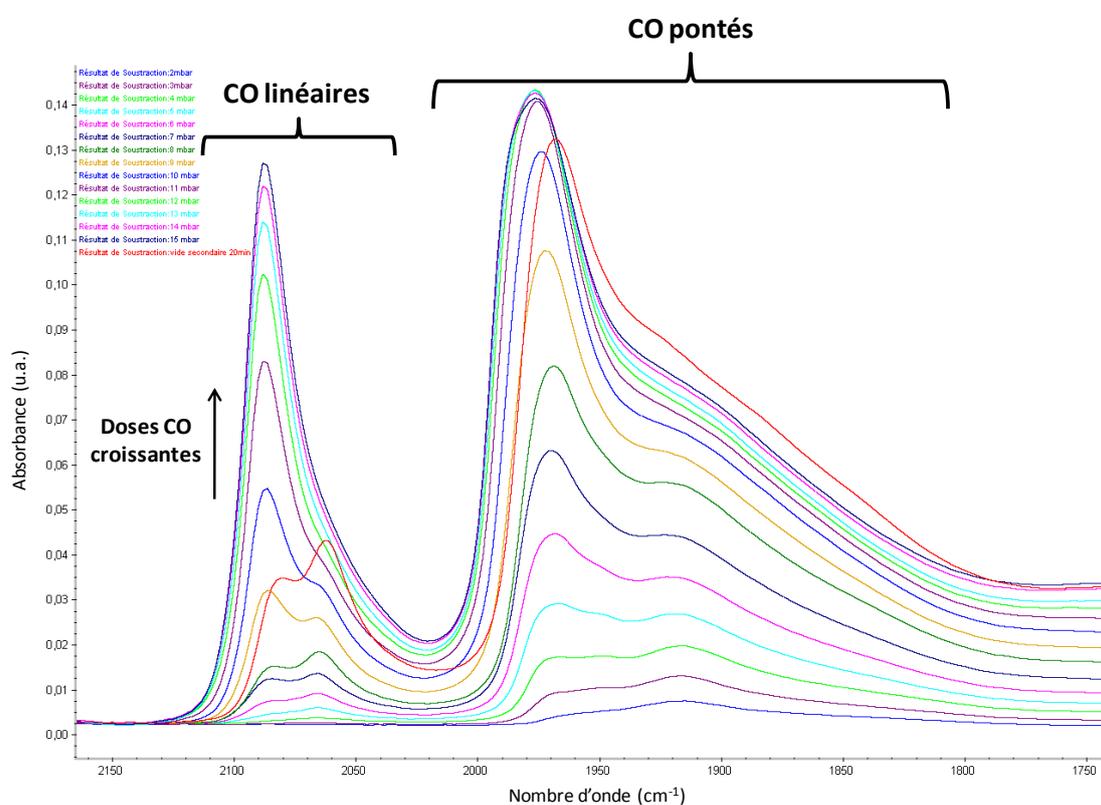


**Figure 20 : Cliché MET et distribution de la taille des particules de palladium du catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)**

### II.2.3 Caractérisation des catalyseurs par adsorption de CO suivie par IRTF

L'adsorption de monoxyde de carbone (CO) suivie par IRTF a été utilisée afin d'étudier les propriétés électroniques et géométriques des catalyseurs monométalliques.

Après préparation, les catalyseurs monométalliques sont réactivés in situ sous flux d'hydrogène à 300°C pendant 1 h, suivi d'un dégazage de 2 h sous vide secondaire à la même température. Après refroidissement à température ambiante, des quantités croissantes de CO sont envoyées sur le catalyseur jusqu'à saturation. La Figure 21 illustre le type de spectres enregistrés pour un échantillon après soustraction du spectre obtenu en absence de CO. Les spectres font apparaître deux régions prédominantes : une première entre 2150 et 2020 cm<sup>-1</sup> et une seconde plus large entre 2020 et 1750 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 21 : Spectres IRTF obtenus après introduction de doses croissantes de CO sur un catalyseur monométallique supporté à base de Pd**

Le mode d'adsorption dépend de la structure électronique et de la géométrie de la particule métallique. L'adsorption linéaire se fait sur des atomes de faible coordinence, situés sur les discontinuités entre les plans (coins, arêtes) ou sur des plans bien dispersés mais mal cristallisés. L'adsorption pontée a lieu essentiellement sur des atomes de coordinence élevée,

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

en particulier sur des faces (100) ou (111) pour les systèmes cubiques à faces centrées [19]. Les auteurs ont corrélié les variations des fréquences de vibration observées sur des catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aux types de sites d'adsorption du CO. La décomposition en bandes élémentaires des profils spectraux correspondant à l'adsorption de la molécule de CO, permet de discriminer les faces cristallographiques (111) et (100) ainsi que les discontinuités entre faces. Le Tableau 21 résume l'attribution des différentes bandes élémentaires. Les sites d'ordre 2, correspondant à l'adsorption bipontée de la molécule de CO, permettent dans le cas du palladium de distinguer les faces (100) et (111) suivant le domaine d'adsorption observé.

**Tableau 21 : Attributions des bandes d'adsorption IR de CO adsorbé sur le palladium [19]**

<b>Bandes élémentaires</b>	<b>Domaine d'adsorption (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sites d'adsorption</b>
<b>A1</b>	2070-2100	d'ordre 1 sur discontinuités entre
<b>A2</b>	2050-2070	les plans (coins, arêtes)
<b>B</b>	1950-1970	d'ordre 2 sur plan (100)
<b>C</b>	1910-1940	d'ordre 2 sur plan (111)
<b>D</b>	1840-1880	d'ordre 3 sur plan (111)
<b>X</b>	1690-1790	d'ordre 4 sur plan (111)
<b>Y</b>	1600-1640	d'ordre 1 à interface métal-support

La décomposition en bandes élémentaires du spectre de CO adsorbé sur le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) à taux de recouvrement 1 ( $\theta = 1$ ) est représentée sur la Figure 22. Le taux de recouvrement 1 est déterminé dans cette étude en traçant l'aire totale obtenue sur tout le domaine d'adsorption du CO sur le palladium en fonction de la quantité de CO introduite dans la cellule. L'intersection entre les deux tangentes à la courbe avant et après saturation correspond au  $\theta = 1$ , selon la Figure 23. Cinq bandes distinctes peuvent être observées sur la Figure 22, centrées respectivement à : 2088, 2069, 1976, 1936 et 1864 cm<sup>-1</sup>. Les nombres d'onde sont donc conformes aux domaines d'adsorption donnés dans le Tableau 21, à l'exception de la bande élémentaire B qui est légèrement déplacée vers les plus hauts nombres d'onde.

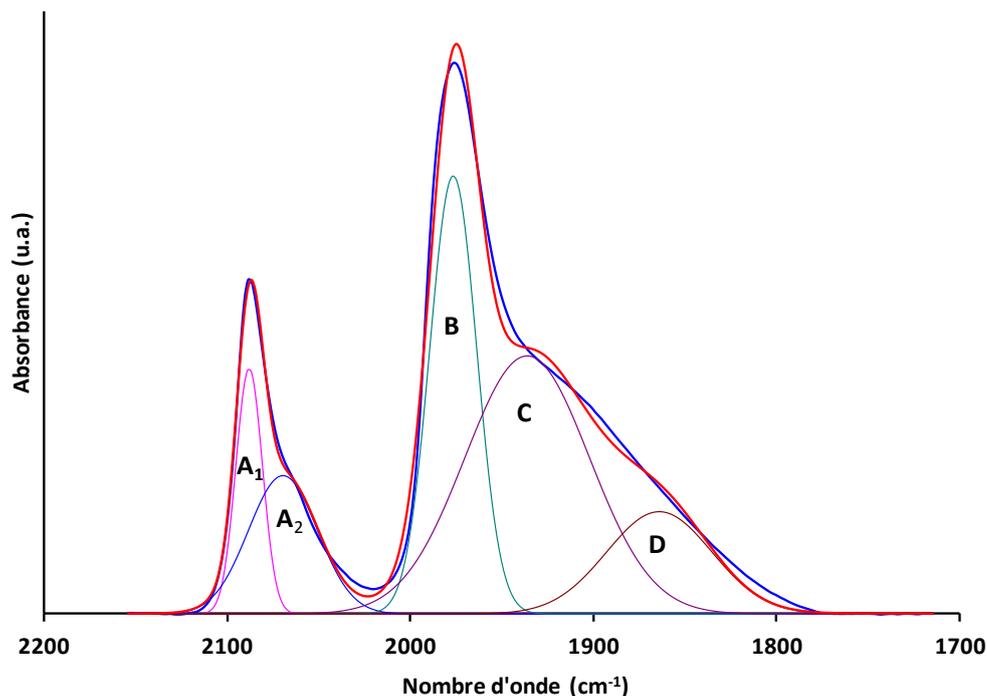


Figure 22 : Décomposition en bandes élémentaires du spectre de CO adsorbé sur le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) à  $\theta = 1$

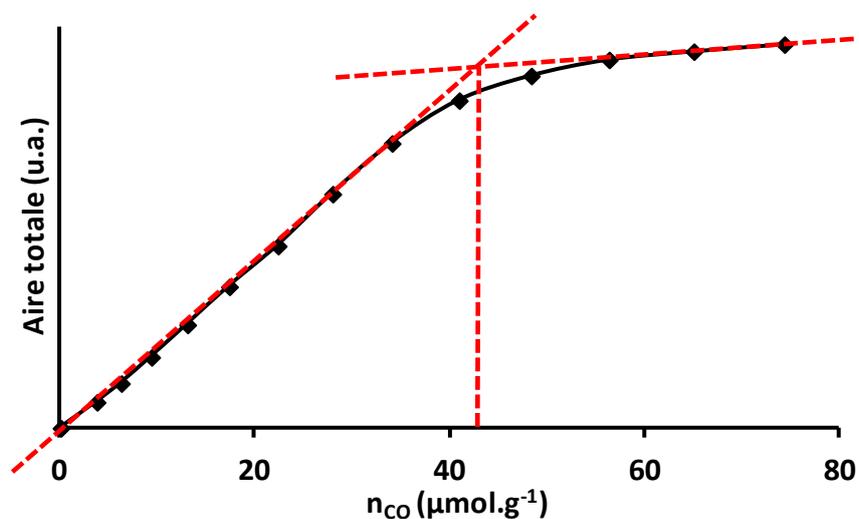


Figure 23 : Aire totale sous le spectre d'adsorption de CO en fonction de la quantité de CO introduite sur le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

Même si le coefficient d'extinction molaire varie en fonction du mode d'adsorption du CO, la mesure du rapport (L/P) entre les espèces linéaires (L) et pontées (P), ainsi que la quantité de CO introduite à  $\theta = 1$ , sont de bons indicateurs de la taille des particules. En effet, les petites particules sont constituées d'un plus grand nombre d'atomes en insaturation de

coordination, favorisant ainsi l'adsorption linéaire du CO. Les rapports L/P, les nombres de moles de CO introduites à  $\theta = 1$ , ainsi que les valeurs de dispersion déterminées auparavant sont reportés dans le Tableau 22 pour les différents catalyseurs monométalliques analysés par IR.

**Tableau 22 : Comparaison des résultats obtenus par IRTF de CO adsorbé et par chimisorption d'hydrogène sur quatre catalyseurs monométalliques supportés à base de Pd**

Catalyseurs	n <sub>CO</sub> introduit à $\theta = 1$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	D <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (%)	L/P <sup>b</sup> (%)
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	41	33	25
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	30	25	15
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	22	15	9
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	39	27	10

<sup>a</sup> Dispersion déterminée par chimisorption d'hydrogène à 70°C.

<sup>b</sup> Rapport entre les espèces linéaires (L) et pontées (P).

Le Tableau 22 montre que les quantités de monoxyde de carbone introduites diminuent avec la baisse des valeurs d'accessibilité du palladium déterminées par chimisorption d'hydrogène. La baisse du rapport L/P, traduisant une augmentation de la taille des particules, est également associée à une baisse de dispersion, excepté pour le catalyseur préparé à partir du support TiO<sub>2</sub> (DT51).

#### II.2.4 Caractérisations des catalyseurs par RTP et XPS

La réduction en température programmée (RTP) est une technique qui permet d'étudier la réduction des espèces présentes dans un échantillon en fonction de la température, par suivi chromatographique de la consommation de H<sub>2</sub>. Les profils RTP des catalyseurs monométalliques 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (synth) et 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) sont représentés sur la Figure 24. Ces catalyseurs ont subi une réoxydation sous O<sub>2</sub> pur à 300°C pendant 1 h. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, les catalyseurs sont purgés sous Ar pendant 1 h avant de réaliser la RTP jusqu'à 700°C.

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

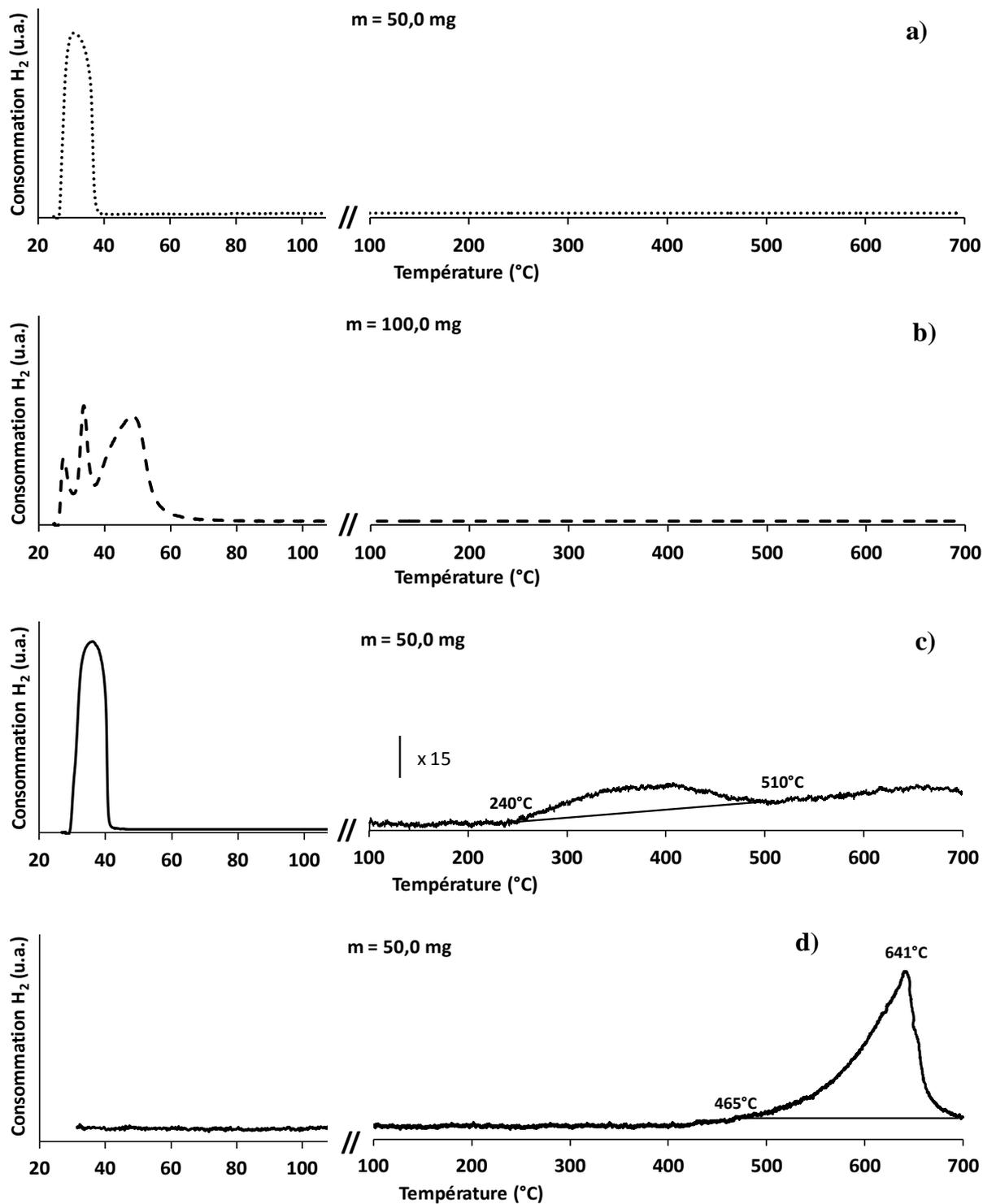


Figure 24 : Profils RTP des catalyseurs a) 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), b) 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (synth), c) 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), d) TiO<sub>2</sub> (DT51) oxydés préalablement à 300°C

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

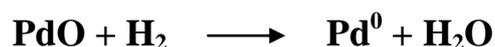
Pour tous les catalyseurs monométalliques, les profils montrent une consommation de dihydrogène qui commence dès la température ambiante, attribuée à la réduction du palladium oxydé. Un seul pic est observé pour les catalyseurs préparés à partir des supports TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51), la consommation étant terminée vers 40°C. Le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (synth) présente quant à lui trois pics, la réduction du palladium se terminant à plus haute température, aux alentours de 60°C. Ces trois pics peuvent correspondre à la réduction de particules de palladium présentant des interactions métal-support différentes, le palladium en plus forte interaction se réduisant à des températures plus élevées.

Il est connu que le palladium est capable d'absorber de l'hydrogène pour former une phase  $\beta$ -hydrure de palladium. La décomposition de cette phase se caractérise généralement par un pic de désorption de dihydrogène entre 70 et 100°C. Cependant, aucun pic de désorption n'a été observé. Un certain nombre d'études ont reporté que sa formation dépendait de la taille des particules de palladium, les plus grosses particules formant plus facilement cette phase [20,21].

Pour le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), une consommation de dihydrogène supplémentaire ( $0,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ ) (maximum du pic à 364°C) est observée à plus haute température entre environ 240 et 510°C. Cette consommation est attribuée à la réduction d'espèces du support au contact du palladium. Le support TiO<sub>2</sub> (DT51) seul a également été caractérisé par RTP (Figure 24d). Sa courbe de thermoréduction montre un pic de consommation plus important ( $2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ ) qui ne débute qu'à partir de 465°C, la réduction des ions Ti<sup>4+</sup> étant plus difficile sur support TiO<sub>2</sub> seul [22]. La réduction des ions Ti<sup>4+</sup> est beaucoup plus facile en présence de palladium [22], le dihydrogène chimisorbé après dissociation sur le métal diffuse vers le support, permettant ainsi la réduction d'ions Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> [23,24]. Cependant, la consommation de dihydrogène à haute température sur le support seul reste près de trois fois supérieure à celle mesurée sur le catalyseur à base de palladium (entre 240 et 510°C). Une élimination du soufre (provenant du support) sous forme H<sub>2</sub>S est également possible pendant la réduction à haute température du support seul.

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Les valeurs de consommation de dihydrogène ( $n_{H_2}$ ) déduites des courbes, uniquement dans le domaine des basses températures, ainsi que les quantités de palladium présentes sur chacun des catalyseurs sont reportées dans le Tableau 23. D'après les rapports  $n_{H_2}/n_{Pd}$ , les quantités de dihydrogène consommées sont supérieures aux quantités nécessaires pour réduire tout le palladium oxydé, sous la forme PdO, à l'état métallique (Pd<sup>0</sup>) suivant l'équation suivante :



**Tableau 23 : Consommation de dihydrogène de la température ambiante jusqu'à 60°C déterminée à partir des profils RTP des catalyseurs monométalliques supportés à base de Pd**

Catalyseurs	$n_{H_2}$ (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$n_{Pd}$ (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$n_{H_2}/n_{Pd}$
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	$2,74 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	1,4
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	1,5
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (synth)	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-4}$	1,3

Par ailleurs, le palladium peut également s'oxyder sous la forme PdO<sub>2</sub> [25]. Afin de vérifier l'état d'oxydation du palladium à l'issue d'une oxydation sous O<sub>2</sub>, des analyses par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) ont été réalisées à l'IRCELYON sur le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) après différents traitements in situ, à savoir respectivement :

- Sans retraitement après préparation et activation
- Oxydation sous O<sub>2</sub> à 300°C in situ pendant 1 h (rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>)
- Réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C in situ pendant 3 h (rampe de 2°C.min<sup>-1</sup>)
- Réduction sous H<sub>2</sub> à 450°C in situ pendant 3 h (rampe de 2°C.min<sup>-1</sup>).

Les traitements oxydant et réducteur des catalyseurs sont réalisés in situ dans la chambre de préparation avant leur transfert sous vide dans la chambre d'analyse. Les données qualitatives et quantitatives déduites des spectres XPS pour les différents traitements sont regroupées dans le Tableau 24.

**Tableau 24 : Energies de liaison (eV) du photopic Pd 3d<sub>5/2</sub> et rapports atomiques Pd/Ti et Ti/O déduits de l'analyse XPS du catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) après différents traitements in situ**

	Pd 3d <sub>5/2</sub>		Rapport atomique Pd/Ti	Rapport atomique Ti/O
<b>Sans retraitement après préparation</b>	335,3 eV	Pd <sup>0</sup> (34%)	0,063	0,476
	337,0 eV	Pd <sup>2+</sup> (66%)		
<b>Oxydation sous O<sub>2</sub> à 300°C</b>	336,8 eV	Pd <sup>2+</sup> (48%)	0,053	0,475
	337,9 eV	Pd <sup>4+</sup> (48%)		
	339,5 eV	Pd <sup>&gt;4+</sup> (4%)		
<b>Réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C</b>	334,9 eV	Pd <sup>0</sup> (96%)	0,038	0,471
	336,7 eV	Pd <sup>2+</sup> (4%)		
<b>Réduction sous H<sub>2</sub> à 450°C</b>	335,0 eV	Pd <sup>0</sup> (100%)	0,036	0,467

La décomposition de la bande 3d<sub>5/2</sub> du palladium après oxydation montre la présence de deux pics à 336,8 eV et à 337,9 eV, respectivement attribués aux espèces PdO et PdO<sub>2</sub> [25,26]. Un troisième pic à plus haute énergie de liaison Pd 3d<sub>5/2</sub> est également observé, situé à 339,5 eV. Ce pic pourrait correspondre à du palladium en forte interaction avec le support. Cependant aucun déplacement chimique vers les plus basses énergies n'est observé pour la bande Ti 2p située à 458,9 eV, qui mettrait en évidence un transfert d'électrons du palladium vers le support, ce qui peut s'expliquer par la faible teneur en Pd (énormément de TiO<sub>2</sub> éloigné du Pd donc non affecté). Les photoélectrons analysés par XPS proviennent de la surface du solide et la profondeur d'analyse n'excède pas 10 nm. Compte-tenu de la taille des particules de palladium (< 10 nm), les résultats déduits des analyses XPS peuvent être considérés comme représentatifs de tout le palladium présent dans le catalyseur. Après oxydation à 300°C, 48% du palladium présent dans le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) est donc sous forme PdO et 48% sous forme PdO<sub>2</sub>. Après réduction sous H<sub>2</sub> à 300°C, quasiment la totalité du palladium (96%) est à l'état métallique. A partir de ces résultats, la quantité de dihydrogène théorique nécessaire pour réduire le catalyseur après oxydation à 300°C peut être calculée. Le

Tableau 25 montre que les résultats obtenus à partir de la RTP sont en bon accord avec les analyses XPS. Le même catalyseur analysé par XPS sans retraitement après préparation et

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

activation (C300R300) ne présente plus que 34% du palladium total à l'état métallique. Il faut préciser que ce catalyseur a été stocké dans un pilulier, sous atmosphère ambiante, sans précaution particulière.

**Tableau 25 : Consommations de dihydrogène expérimentale et théorique correspondant à la réduction du catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) préoxydé sous O<sub>2</sub> à 300°C**

Catalyseur	n <sub>H<sub>2</sub></sub> expérimental (d'après résultats RTP) (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	n <sub>H<sub>2</sub></sub> théorique (d'après résultats XPS) (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	2,74.10 <sup>-4</sup>	2,92.10 <sup>-4</sup>

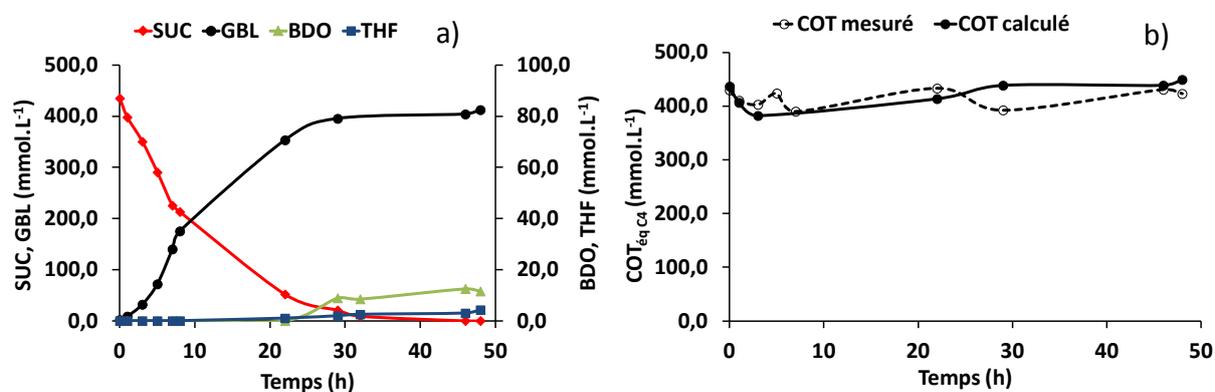
Le Tableau 24 montre aussi que le rapport atomique Pd/Ti diminue d'un facteur 1,4 entre le traitement oxydant et le traitement réducteur. Ce résultat pourrait être expliqué par la forte interaction métal-support (effet SMSI) qui se traduit par une décoration du métal par des espèces TiO<sub>x</sub>, résultant de la réduction partielle du support. Cet effet SMSI a été clairement mis en évidence il y a plus d'une trentaine d'années, sur des catalyseurs Pd/TiO<sub>2</sub> réduits à 500°C [27,28]. Une étude plus récente a montré que ce phénomène débutait à des températures de réduction beaucoup plus basses (200°C) et était déjà très significatif à 350°C [29]. Cependant, les résultats du Tableau 24 indiquent que le rapport atomique Ti/O est similaire, de l'ordre de 0,47, quel que soit le prétraitement, oxydant ou réducteur (300°C ou 450°C). Ceci signifie que le dioxyde de titane P25 ne se réduit pas à 300°C et 450°C, ce qui est en accord avec le profil RTP obtenu qui montre que seul le palladium se réduit dans la gamme de température étudiée (20 à 700°C). La diminution du rapport Pd/Ti après traitement réducteur pourrait donc plutôt être expliquée par un grossissement des particules de palladium.

### III Performances catalytiques des catalyseurs monométalliques supportés à base de Pd pour l'hydrogénation de l'acide succinique

Il faut rappeler que les performances catalytiques ont été évaluées à l'IRCELYON.

La réaction d'hydrogénation de l'acide succinique a été effectuée avec une solution aqueuse d'acide succinique à 5% en masse, en présence de 1 g de catalyseur, à 160°C et sous 150 bar de pression totale (voir partie expérimentale chapitre II).

La Figure 25a montre un exemple d'évolution de la concentration du réactif et des produits de la phase liquide lors de l'hydrogénation de l'acide succinique en présence du catalyseur monométallique 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25).

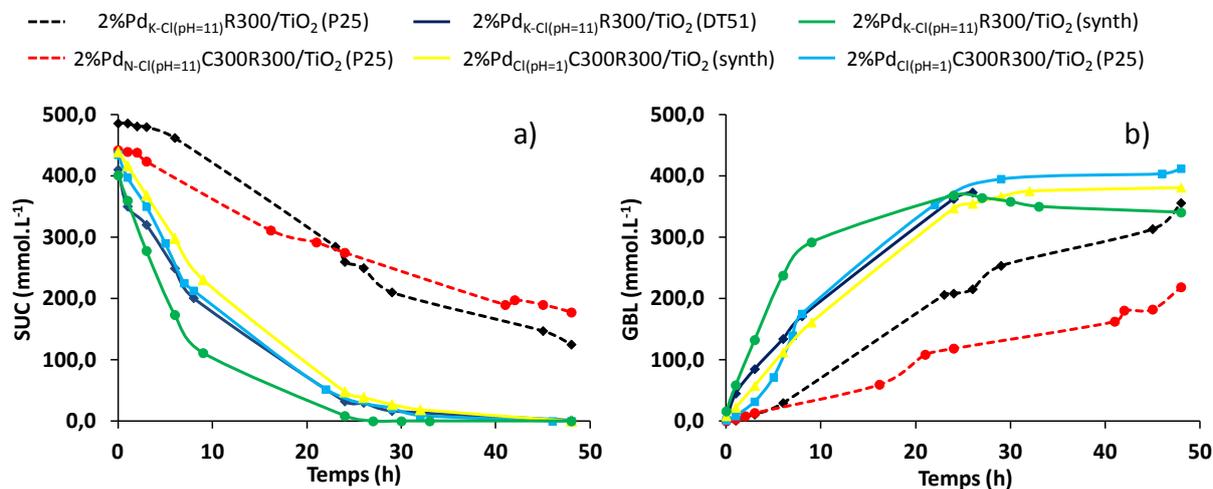


**Figure 25 : a) Hydrogénation de l'acide succinique en présence du catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), b) Analyse du COT (carbone organique total) en solution au cours de la réaction d'hydrogénation**

L'acide succinique (SUC) disparaît pour former tout d'abord la  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), qui se transforme par la suite en de très faibles quantités de 1,4-butanediol (BDO) et de tétrahydrofuranne (THF). Après 48 h de réaction, la conversion du SUC est totale avec une sélectivité en GBL de 95%. La BDO et le THF sont produits en concentrations inférieures à 20 mmol.L<sup>-1</sup>. La comparaison des valeurs de COT mesurées et calculées à partir des analyses par chromatographie HPLC et GC, représentées Figure 25b, montre un bilan en carbone très satisfaisant, avec des réactions d'hydrogénolyse en produits gazeux insignifiantes.

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Le comportement de différents catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> a été comparé pour la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique. La disparition du SUC et la formation de GBL lors de la réaction sont représentées Figure 26.



**Figure 26 :** a) Conversion de l'acide succinique (SUC), b) formation de la  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) en fonction du temps pour les différents catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

L'ensemble des catalyseurs sont très sélectifs en GBL. La conversion de l'acide succinique ( $C_{SUC}$ ), extrapolée après 10 h de réaction, est donnée dans le Tableau 26 pour les différents catalyseurs. La conversion en fin de test (48 h) y est également jointe.

**Tableau 26 :** Conversions de l'acide succinique ( $C_{SUC}$ ) obtenues sur les différents catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> après 10 et 48 h de réaction

Catalyseurs	D <sub>Pd</sub> (%)	C <sub>SUC</sub> à t = 10 h (%)	C <sub>SUC</sub> à t = 48 h (%)
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	15	13	74
2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	25	17	60
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	27	57	100
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (synth)	31	51	100
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (synth)	31	75	100
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	33	56	100

### Chapitre III : Catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>

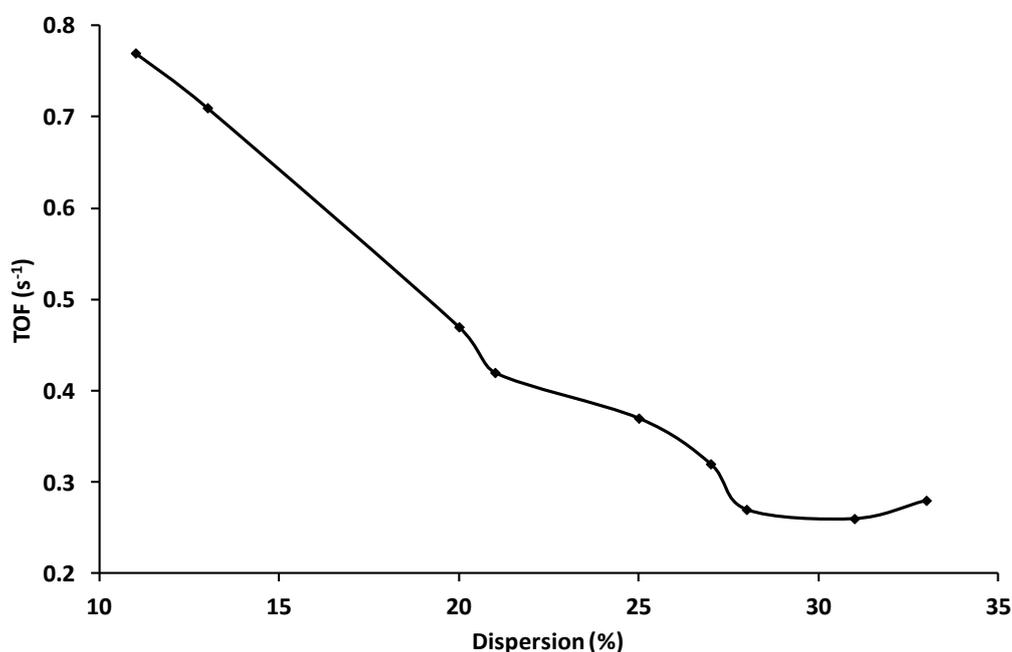
Les résultats montrent que la vitesse de conversion de l'acide succinique dépend de la dispersion des catalyseurs. Pour une même méthode de préparation (EI ou DP), la vitesse de conversion augmente avec l'accessibilité du palladium. D'autre part, des différences de résultats significatives sont constatées pour des méthodes de préparation et/ou des supports différents. Par exemple, les catalyseurs 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25) et 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), préparés à partir du même support mais par des méthodes différentes, présentent des dispersions nettement différentes (15 et 25%) et montrent pourtant des valeurs de conversion comparables. De même, les catalyseurs 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) et 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (synth), préparés cette fois-ci par la même méthode mais à partir de différents supports, présentent des dispersions similaires (27 et 31%) et montrent une valeur de conversion significativement plus importante sur le catalyseur supporté sur le support TiO<sub>2</sub> (synth).

## IV Conclusions

Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> préparés ont montré différentes propriétés suivant la méthode de préparation, le traitement d'activation thermique, la nature du sel précurseur et du support. Différentes conclusions ont pu être tirées :

- Pour un support donné, par EI, l'étape de calcination préalable à la réduction permet d'améliorer significativement la dispersion du palladium.
- Pour un support donné, par EI, le classement des différents précurseurs en fonction de la dispersion du Pd obtenue est par ordre décroissant le suivant : PdCl<sub>2</sub> > Pd(acac)<sub>2</sub> > Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> > Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> > K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (les catalyseurs ont tous subi ici une calcination et une réduction à 300°C).
- Par EI, la présence de soufre sur le support TiO<sub>2</sub> (DT51) semble empoisonner le palladium, conduisant à de très faibles quantités d'hydrogène chimisorbé ainsi qu'à de très faibles performances pour la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane.
- Par DP, l'utilisation des supports TiO<sub>2</sub> (DT51) et TiO<sub>2</sub> (synth) conduit à une taille moyenne des particules de Pd plus petite par rapport au support TiO<sub>2</sub> (P25).
- La caractérisation des catalyseurs par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, qui se produit uniquement sur la phase métallique et qui est considérée comme insensible à la structure, a montré que cette réaction dépendait de la taille des particules

de palladium. En effet, les valeurs de TOF diminuent avec l'augmentation de la dispersion, donc avec la diminution de la taille des particules de Pd, selon la courbe représentée Figure 27. Ce résultat a été justifié par des interactions métal-support avec transfert d'électrons, du métal vers le support, plus importantes pour les particules de Pd de plus petites tailles, conduisant à une plus faible activité pour cette réaction. La Figure 27 montre également que les valeurs de TOF semblent atteindre un palier (environ 0,28 s<sup>-1</sup>) pour des dispersions supérieures à 28%, soit pour une taille de particules inférieure à 3,5 nm. Les valeurs de TOF mesurées lors de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane permettront donc dans la suite du manuscrit, d'évaluer les interactions entre la phase active, Pd, et le support.



**Figure 27 : Evolution du TOF obtenu lors de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane en fonction de la dispersion des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

Les catalyseurs monométalliques permettent de convertir l'acide succinique principalement en  $\gamma$ -butyrolactone, avec très peu de BDO formé. L'activité dépend en partie de la dispersion métallique des catalyseurs. La méthode de préparation ainsi que la nature du support semblent également jouer un rôle sur l'activité des catalyseurs.

## Références bibliographiques

- 
- [1] B. Xiao, K.M. Thomas, *Langmuir*, **21** (2005) 3892
- [2] M. Kosmulski, *Advances in Colloid and Interface Science*, **152** (2009) 14
- [3] J.P. Brunelle, *Pure and Applied Chem.*, **50** (1978) 1211
- [4] J.A. Cusumano, G.W. Dembinski, J.H. Sinfeld, *J. Catal.*, **5** (1966) 458
- [5] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, **42** (1976) 458
- [6] I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.*, **135** (1992) 458
- [7] W. Zou, R.D. Gonzalez, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 73
- [8] A. Kribii, Thèse Université de Poitiers (1986)
- [9] J.M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier, *Appl. Catal.*, **47** (1989) L9
- [10] J. Barbier, D. Bahloul, P. Marécot, *J. Catal.*, **137** (1992) 377
- [11] C.L. Pieck, P. Marecot, J.M. Parera, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **126** (1995) 153
- [12] M. Benkhaled, S. Morin, C. Pichon, C. Thomazeau, C. Verdon, D. Uzio, *Appl. Catal. A*, **312** (2006) 1
- [13] N. Mahata, V. Vishwanathan, *J. Catal.*, **196** (2000) 262
- [14] W. Vogel, H. Knözinger, B.T. Carvill, W.M.H. Sachtler, Z.C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1750
- [15] D. Lomot, W. Juszczak, Z. Karpinski, F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 2015
- [16] S.T. Homeyer, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, **117** (1989) 91
- [17] N. Pernicone, M. Cerboni, G. Prelazzi, F. Pinna, G. Fagherazzi, *Catal. Today*, **44** (1998) 129
- [18] F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi, N. Pernicone, *Appl. Catal. A*, **219** (2001) 195
- [19] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, **86** (1989) 451
- [20] W.J. Shen, M. Okumura, Y. Matsumura, M. Haruta, *Appl. Catal. A*, **213** (2001) 225
- [21] G. Neri, M.G. Musolino, C. Milone, D. Pietropaolo, S. Glavagno, *Appl. Catal. A*, **208** (2001) 307
- [22] Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J.M.J. He, H. Yang, Y. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **216** (2004) 107
- [23] J.C. Conesa, J. Soria, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 1392
- [24] T. Huizinga, R. Prins, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 2156
- [25] K.S. Kim, A.F. Grossmann, N. Winograd, *Anal. Chem.*, **46** (1974) 197

- [26] K. Otto, L.P. Haack, J.E. de Vries, *Appl. Catal. B*, **1** (1992) 1
- [27] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 170
- [28] S.J. Tauster, S.C. Fung, *J. Catal.*, **55** (1978) 29
- [29] J. Sá, J. Bernardi, J.A. Anderson, *Catal. Lett.*, **114** (2007) 91

**Chapitre IV :**  
**Catalyseurs bimétalliques**  
**x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>**



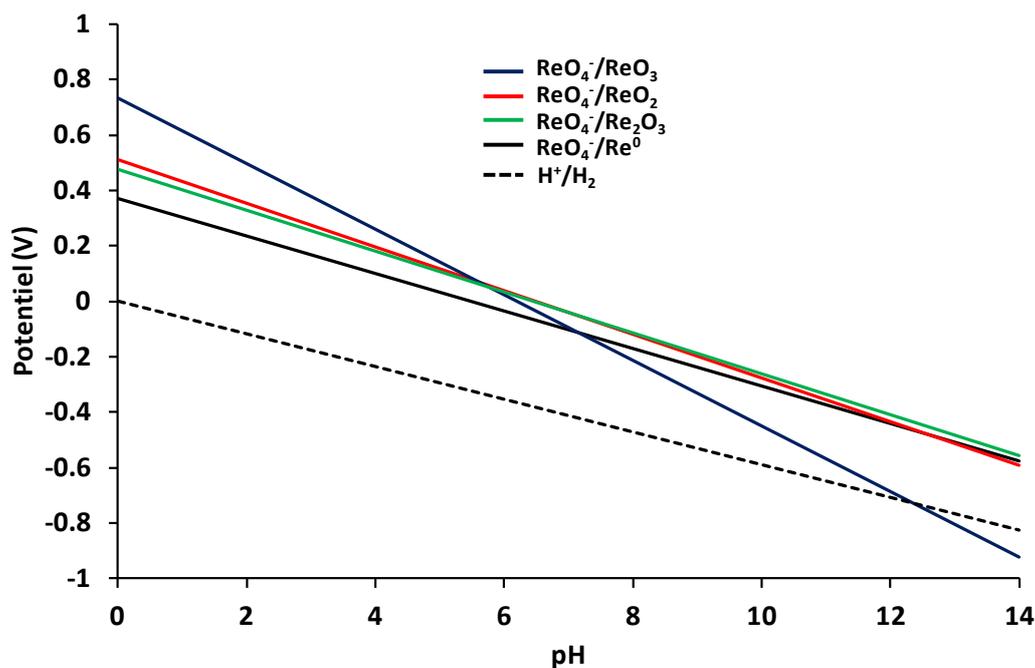
Ce chapitre est consacré à la préparation et la caractérisation des catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub>. Pour cela, les catalyseurs monométalliques Pd/TiO<sub>2</sub>, préparés précédemment, sont modifiés par ajout de rhénium par deux différentes techniques : réduction catalytique et imprégnation successive. Ces catalyseurs sont par la suite caractérisés et testés pour la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique.

### **I Préparation des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

Les catalyseurs bimétalliques sont préparés par réduction catalytiques (RC) et par imprégnation successive (IS). Des teneurs en rhénium relativement importantes, de l'ordre de 3% sont déposées par imprégnation successive sur les catalyseurs parents 2%Pd/TiO<sub>2</sub>. En effet, l'examen de la bibliographie brevet et une étude précédente ont montré que des quantités importantes de rhénium étaient nécessaires pour obtenir les meilleures performances lors de l'hydrogénation sélective de l'acide succinique en 1,4-butanediol, lorsque le rhénium est déposé par des méthodes ne favorisant pas la formation d'entités bimétalliques Pd-Re, considérées comme étant les espèces actives pour cette réaction. En revanche, des quantités moindres devraient être déposées par réduction catalytique, cette technique permettant d'orienter le dépôt du rhénium sur le palladium.

#### **I.1 Réduction catalytique (RC)**

Le palladium étant un métal plus noble que le rhénium, la forme oxyde  $\text{ReO}_4^-$  de ce dernier [1] ne peut pas être réduit en solution par le palladium métallique par réaction rédox directe. Par la méthode de réduction catalytique, l'hydrogène chimisorbé sur les particules de palladium du catalyseur dit parent est utilisé comme réducteur, et présente un potentiel redox standard inférieur à ceux des couples mettant en jeu le rhénium. En effet, d'après les diagrammes représentés Figure 28, donnant l'évolution des potentiels standards en fonction du pH pour le couple rédox  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et les différents couples rédox impliquant l'ion  $\text{ReO}_4^-$ , les réactions de réduction par l'hydrogène de l'ion  $\text{ReO}_4^-$  en  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReO}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Re}^0$  sont toutes thermodynamiquement possibles pour des pH inférieurs à 12.



**Figure 28 : Variation du potentiel standard (/ESH) en fonction du pH pour différents couples rédox impliquant l'élément Re**

Selon le protocole opératoire de la réduction catalytique, les catalyseurs monométalliques parents 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sont tout d'abord réactivés in situ sous H<sub>2</sub> à 300°C, puis refroidis à température ambiante toujours sous H<sub>2</sub>. Une solution de sel de rhénium NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, de concentration connue (7 mg<sub>Re</sub>/mL), est utilisée pour la préparation des catalyseurs bimétalliques. Suivant la teneur en rhénium souhaitée, différents volumes de cette solution (préalablement dégazée) sont introduits sur les catalyseurs parents, la réaction rédox étant maintenue par la suite pendant 1 h sous flux de H<sub>2</sub>. Le pH des solutions de rhénium est auparavant ajusté à 1 par ajout d'acide chlorhydrique concentré (32% commercial). La solution est ensuite récupérée par filtration et le catalyseur est séché sous H<sub>2</sub> à température ambiante puis à 100°C. Pour finir, les catalyseurs bimétalliques sont activés par une réduction directe sous H<sub>2</sub>, à 300°C ou à 450°C.

## **I.2 Imprégnation successive (IS)**

Une solution de sel de rhénium NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> de concentration connue (7 mg<sub>Re</sub>/mL) est introduite sur le catalyseur monométallique parent 2%Pd/TiO<sub>2</sub>, le tout étant maintenu sous agitation. La solution est ensuite évaporée, puis le catalyseur est séché. Pour terminer, les catalyseurs bimétalliques sont activés par une réduction directe sous H<sub>2</sub> à 450°C.

### **I.3 Nomenclature des catalyseurs bimétalliques**

Le Tableau 27 donne la nomenclature utilisée pour les catalyseurs bimétalliques en fonction de la méthode de préparation. Le catalyseur parent à partir duquel le catalyseur bimétallique est préparé conserve la même nomenclature qu'auparavant. Pour donner un exemple, un catalyseur bimétallique réduit à 450°C préparé par réduction catalytique à partir du catalyseur parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) sera noté : x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC (x étant le pourcentage massique de rhénium réellement déposé).

**Tableau 27 : Nomenclature des catalyseurs bimétalliques en fonction de la méthode de préparation**

<b>Méthode de préparation des bimétalliques</b>	<b>Nomenclature</b>
Réduction catalytique	x%ReR(300 ou 450)-Nomenclature catalyseur parent-RC
Imprégnation successive	x%ReR450-Nomenclature catalyseur parent-IS

Des catalyseurs monométalliques 2%Re/TiO<sub>2</sub> ont également été préparés (voir Chapitre II). La nomenclature utilisée sera la suivante : 2%ReR450/support (dans le cas d'une réduction à 450°C).

### **I.4 Traitement à blanc**

Afin d'examiner les modifications induites par la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques par RC et IS, les catalyseurs monométalliques ont subi le même protocole de préparation que les catalyseurs bimétalliques mais sans ajout du sel de rhénium. Ce protocole est appelé « blanc ».

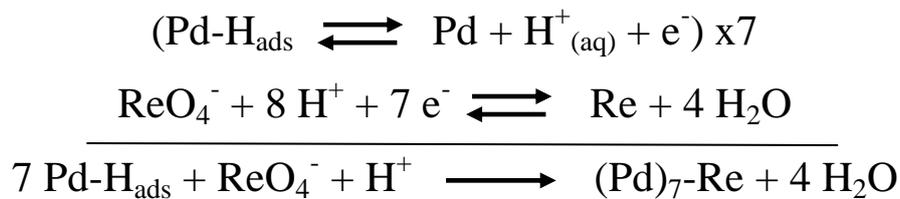
Pour le blanc par RC, la solution de sel de rhénium est remplacée par une solution d'acide chlorhydrique à pH=1. Dans le cas du blanc par IS, de l'eau ultra pure est utilisée, son pH étant proche de celui de la solution de sel de rhénium (environ 6). Les catalyseurs traités à blanc subissent également une réduction sous H<sub>2</sub> comme traitement final d'activation.

Concernant la nomenclature, le blanc par RC réalisé sur le catalyseur monométallique 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) sera par exemple noté : BlancR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC.

## **II Etude préliminaire : réduction catalytique (RC)**

### **II.1 Calculs théoriques de la quantité de rhénium déposable par RC**

Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> parents sont modifiés par réaction entre de l'hydrogène adsorbé (H<sub>ads</sub>) sur le palladium et le rhénium sous forme oxydée introduit en solution. Théoriquement, la réaction de réduction catalytique du sel de rhénium en solution peut conduire au rhénium métallique selon les deux demi-équations rédox et la réaction bilan suivantes :



Dans le cas où chaque atome de palladium de surface est recouvert après dépôt par un atome de rhénium, la quantité de rhénium théoriquement déposable va dépendre directement du nombre d'atomes de palladium accessibles à la surface du catalyseur parent. Par exemple, pour 1 g de catalyseur parent avec 2% en masse de palladium et une accessibilité métallique de 25%, la quantité de rhénium théoriquement déposable est déterminée par le calcul suivant :

$$n_{\text{Pd accessible}} = 4,70 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = n_{\text{Re}}$$

$$m_{\text{Re}} = n_{\text{Re}} M_{\text{Re}} = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% \text{ Re}_{\text{théorique}} = \frac{8,75 \cdot 10^{-3}}{(8,75 \cdot 10^{-3} + 1)} \times 100 = 0,87\%$$

Ainsi, dans le cas d'une monocouche de rhénium recouvrant les particules de palladium, le pourcentage massique de rhénium déposable selon cet exemple est de 0,87% au maximum. En tenant compte de la stœchiométrie de la réaction bilan présentée précédemment, à partir d'une seule monocouche d'hydrogène chimisorbé sur le palladium

(principe de la méthode dite de recharge), seulement 0,12% de rhénium sous forme Re<sup>0</sup> est théoriquement déposable (1 atome de Re<sup>0</sup> déposé pour 7 atomes d'hydrogène adsorbés).

Par conséquent, la réaction rédox se déroule ici sous flux de dihydrogène constant afin de renouveler l'hydrogène adsorbé à la surface de la phase métallique et déposer ainsi des teneurs en rhénium variables en fonction de la quantité d'ajout introduite en solution, et bien supérieures à 0,12%.

## **II.2 Rôle de l'hydrogène lors de la préparation par RC**

Des tests ont été effectués afin de vérifier la nécessité de la présence d'hydrogène lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques par réduction catalytique. Le dépôt de rhénium a été réalisé dans les mêmes conditions que la réduction catalytique mais sous flux de N<sub>2</sub> (au lieu de H<sub>2</sub>). Les résultats (Tableau 28) montrent que 0,8% de rhénium est déposé sous N<sub>2</sub> contre 3,3% sous H<sub>2</sub>, 4% de rhénium étant introduits en solution dans les deux cas au contact du même catalyseur 2%Pd<sub>N-Cl(pH=11)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) (D = 25%). Ce résultat confirme la thermodynamique de la réaction, les ions ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution ne peuvent pas être réduits par le palladium par réaction rédox directe. Sous N<sub>2</sub>, le faible taux de rhénium présent sur le catalyseur (0,8%) correspond vraisemblablement au rhénium déposé par échange avec le support.

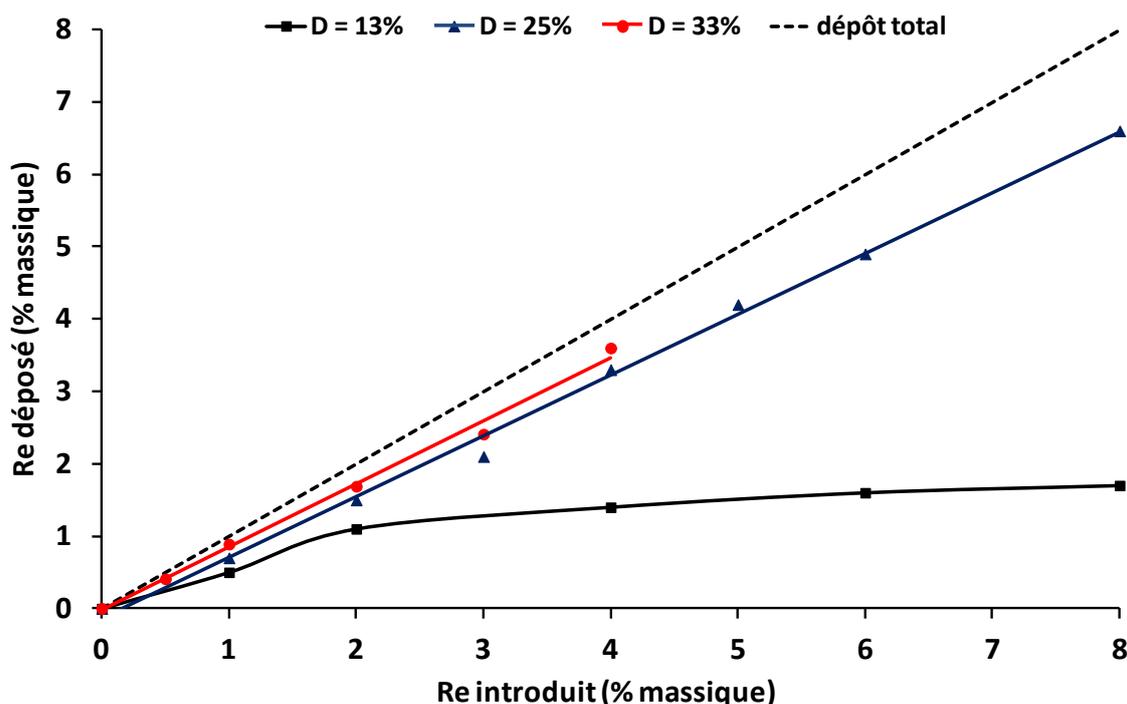
**Tableau 28 : Dépôt de rhénium (% massique) sur un catalyseur monométallique parent 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sous différentes conditions**

Re (%) introduit	Re (%) déposé sur 2%Pd <sub>N-Cl(pH=11)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25) (D = 25%)	
	Sous H <sub>2</sub>	Sous N <sub>2</sub>
4	3,3	0,8

Par ailleurs, afin de vérifier que le sel de rhénium ne se réduit pas en phase homogène dans la solution par le dihydrogène dissous, un barbotage sous H<sub>2</sub> a été réalisé dans une solution de rhénium de concentration connue. Les concentrations de la solution analysée par ICP-OES avant et après se sont avérées identiques.

### II.3 Courbes de dépôt

Des quantités croissantes de rhénium (de 1 jusqu'à 8% en masse) ont été introduites en solution sur trois catalyseurs parents, préparés à partir du même support TiO<sub>2</sub> (P25), de dispersions différentes (D = 13, 25 et 33%). La Figure 29 présente les courbes de dépôt obtenues pour les différents catalyseurs monométalliques.



**Figure 29 : Pourcentage de rhénium déposé par réduction catalytique en fonction de la quantité de rhénium introduite en solution sur différents catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (P25) (D<sub>cata. parent</sub> = 13, 25 et 33%)**

Sur le premier catalyseur (D = 13%), les quantités de rhénium déposées après 1 h de réduction catalytique sont faibles par rapport aux teneurs introduites, surtout aux fortes teneurs (au-delà de 2%). Sur les deux autres catalyseurs (D = 25 et 33%), les pourcentages de rhénium déposés sont proches des quantités initialement introduites en solution, mais toujours inférieurs. Ces résultats montrent bien que la quantité de rhénium déposable dépend de l'accessibilité du palladium à la surface du support, c'est-à-dire du nombre total de sites métalliques activant l'hydrogène.

D'autre part, la quantité de rhénium déposée dépasse largement la quantité théorique calculée précédemment (0,87% massique pour D = 25%), notamment aux fortes teneurs en

rhénium introduites. Sachant d'après les tests préliminaires que lors d'une réduction catalytique une faible quantité de rhénium peut également se déposer sur le support TiO<sub>2</sub> (0,8% pour 4% introduit, Tableau 28), le dépôt sur le support ne peut pas expliquer les fortes teneurs déposées (par exemple 3,3% de Re déposé pour 4% introduit pour D = 25%). Les atomes de rhénium ne s'organisent donc pas sous la forme d'une monocouche à la surface du palladium. Ils doivent plutôt se localiser sur des sites particuliers des atomes de palladium ou bien s'empiler sur du rhénium déjà déposé, voire s'insérer à l'interface palladium-TiO<sub>2</sub>, laissant ainsi une partie de la surface accessible à l'hydrogène nécessaire au processus de dépôt par voie rédox, les atomes de rhénium n'activant pas eux-mêmes l'hydrogène.

Par ailleurs, les teneurs massiques en chlore mesurées sur les différents catalyseurs bimétalliques préparés par RC et réduits à 450°C sont inférieures à 0,3%, quelle que soit la quantité de rhénium déposée. Pour rappel, les teneurs en chlore des catalyseurs parents préparés par EI sont de l'ordre de 0,5%.

### **III Caractérisations des catalyseurs bimétalliques**

Les catalyseurs bimétalliques, caractérisés dans ce paragraphe, ont été préparés par RC ou IS à partir de trois différents catalyseurs parents, étudiés dans le chapitre III précédent : 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25), 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51).

#### **III.1 Accessibilité du palladium à l'hydrogène et activité pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane**

Les catalyseurs parents traités à blanc et les catalyseurs bimétalliques ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, le rhénium ne chimisorbant pas l'hydrogène [2], la quantité d'hydrogène chimisorbé permettra de quantifier non pas la dispersion du palladium mais son accessibilité résiduelle après dépôt du rhénium. Les catalyseurs ont également été caractérisés par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane. Cette réaction modèle devrait permettre d'évaluer l'interaction entre le rhénium et le palladium, la capacité déshydrogénante du rhénium étant négligeable dans les conditions opératoires retenues [3]. En effet, un catalyseur

monométallique à base de rhénium 2%ReR450/TiO<sub>2</sub> a été testé dans cette réaction, aucune activité n'a été observée.

### III.1.1 Catalyseur parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

Les histogrammes (Figure 30) présentent l'accessibilité du palladium (H/Pd) pour les différents catalyseurs bimétalliques préparés par RC (Figure 30a) et par IS (Figure 30b) à partir du catalyseur parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25). Les résultats obtenus pour le catalyseur parent et les traitements à blanc sont également reportés. Deux températures de réduction (300°C et 450°C) ont été appliquées après le traitement à blanc par RC. Les autres blancs sont toujours réduits à 450°C (dénommés "blanc" par la suite), température à laquelle sont réduits l'ensemble des catalyseurs bimétalliques présentés ici.

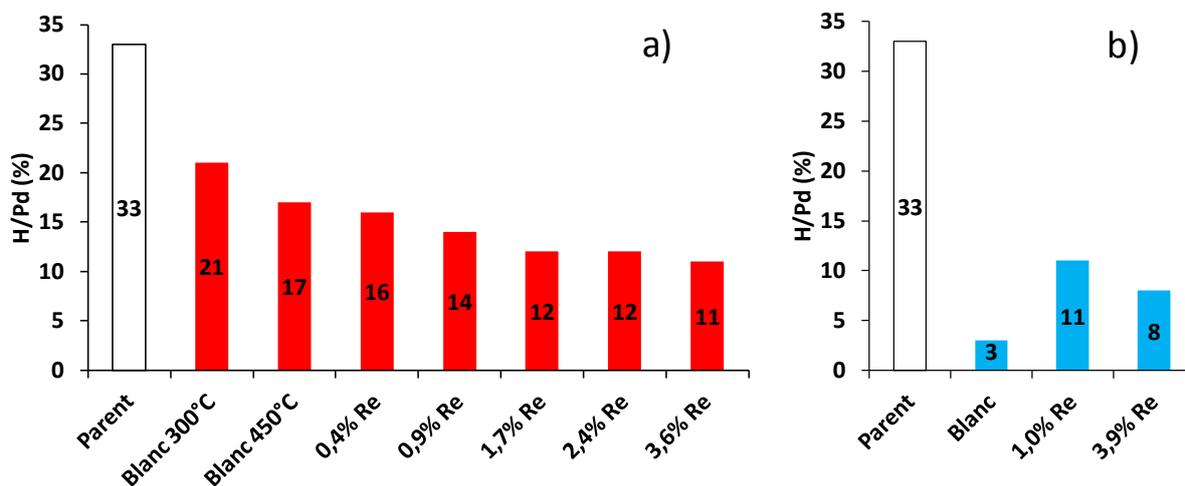


Figure 30 : Accessibilité du palladium à l'hydrogène (H/Pd) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les systèmes bimétalliques :

a) x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC

b) x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS

La Figure 30a montre un frittage important des particules métalliques du catalyseur parent après le traitement à blanc par RC, l'accessibilité à l'hydrogène du palladium passant de 33 à 21% pour le blanc réduit à 300°C et à 17% pour le blanc réduit à 450°C. Le grossissement des particules métalliques lors de l'immersion du catalyseur en solution aqueuse acidifiée et sous flux de H<sub>2</sub> a déjà été observé [4-6]. La légère baisse d'accessibilité métallique avec l'élévation de la température de réduction de 300 à 450°C peut être due à la

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

réductibilité du support TiO<sub>2</sub> (effet SMSI). En effet, une partie de la surface des particules de palladium peut être rendue inaccessible par la migration d'espèces partiellement réduites du support de type TiO<sub>x</sub> (x<2) à la surface du métal, générées par une réduction à plus haute température (> 300°C). Cependant, aucune réductibilité du support n'a été observée par RTP et XPS sur ce catalyseur parent (voir chapitre III).

Le dépôt croissant de rhénium (de 0,4 à 3,6%) par RC se traduit par une diminution progressive de l'accessibilité du palladium, mettant en évidence la présence de rhénium à la surface du palladium. Cependant, le rapport H/Pd reste relativement proche de celui obtenu pour le blanc réduit à 450°C (17%), notamment pour les plus faibles teneurs en Re déposées. Le frittage des particules de palladium engendré par le protocole de préparation par RC (immersion du catalyseur en solution acide de pH=1, sous flux de H<sub>2</sub>) pourrait être limité en présence de rhénium en solution. En effet, Lafaye et coll. [7] ont observé sur des catalyseurs bimétalliques Ge-Rh/SiO<sub>2</sub> préparés également par réduction catalytique, une diminution du phénomène de frittage des particules de rhodium après l'ajout de germanium, comparé au catalyseur parent Rh/SiO<sub>2</sub> traité à blanc. Ce comportement serait lié à la consommation de l'hydrogène activé à la surface du rhodium par réduction du sel de germanium, l'hydrogène adsorbé sur les particules métalliques favorisant leur frittage en solution aqueuse d'après Doudah et coll. [8].

D'autre part, à partir de 1,7% de rhénium déposé, l'accessibilité du palladium reste quasiment constante quelle que soit la teneur déposée. Comme supposé auparavant (paragraphe II.3), le rhénium ne se déposerait pas uniformément à la surface du palladium mais plutôt par empilement sur des sites particuliers et/ou à l'interface Pd-TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, rappelons qu'un dépôt de rhénium sur le support n'est pas à exclure, sachant que 0,8% de rhénium a pu être déposé (pour 4% de rhénium introduit) par simple échange avec le support lors du dépôt de rhénium dans les mêmes conditions que la réduction catalytique mais sous flux de N<sub>2</sub> (voir paragraphe II.2.). Pour les systèmes bimétalliques préparés par RC, une partie de la surface du palladium resterait donc accessible, même pour de fortes quantités de rhénium déposées.

La Figure 30b montre que le traitement à blanc par IS provoque un grossissement très important des particules de palladium du catalyseur parent, la dispersion passant de 33 à 3%. Contrairement au catalyseur parent traité à blanc par RC, celui traité à blanc par IS n'est pas réactivé sous H<sub>2</sub> avant d'être mis au contact de la solution aqueuse, comme pour la

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

préparation des catalyseurs bimétalliques IS. Les analyses XPS, présentées dans le chapitre III précédent, ont montré qu'environ 66% du palladium de surface est réoxydé sur le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) après contact avec l'air. Cet état oxydé du palladium conduirait à un frittage plus important des particules métalliques lors de l'immersion en solution aqueuse [5]. Après dépôt de rhénium, l'accessibilité du palladium sur les deux catalyseurs bimétalliques IS (11 et 8%) est plus importante que celle du blanc (3%). Le frittage des particules de palladium par IS semble donc moins prononcé lorsque la solution aqueuse d'immersion contient du rhénium. L'accessibilité du palladium diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en rhénium de 1,0 à 3,9%. Les valeurs obtenues pour les catalyseurs bimétalliques IS sont finalement assez proches de celles de leurs homologues préparés par RC. Toutefois, compte tenu du grossissement très important des particules de palladium induit par la méthode de préparation par IS sur ce catalyseur parent, la quantité de rhénium en contact avec le palladium est probablement limitée. Ceci semble assez cohérent sachant que cette méthode est connue pour déposer le deuxième métal de manière aléatoire à la surface du catalyseur parent.

Quelques catalyseurs de cette série ont été observés par microscopie électronique en transmission. Le diamètre moyen des particules de Pd déterminé à partir de l'analyse par MET pour les différents catalyseurs sont donnés dans le Tableau 29, et sont comparés à ceux déduits de l'accessibilité à l'hydrogène du palladium dans le cas des catalyseurs monométalliques.

**Tableau 29 : Diamètre moyen des particules de palladium pour les catalyseurs préparés par RC à partir du système 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)**

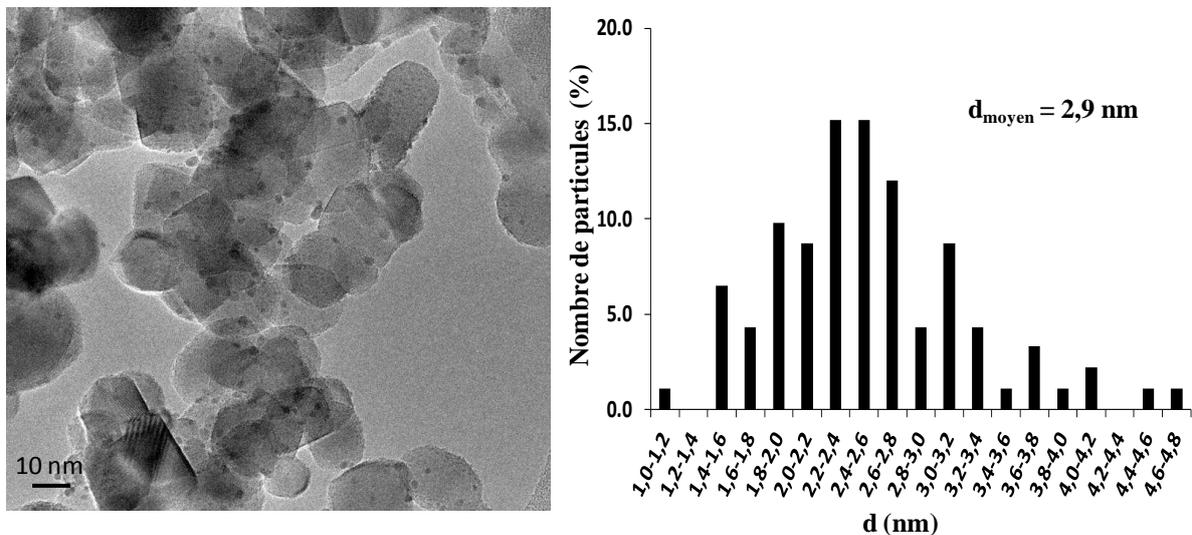
Catalyseurs	d <sub>Pd</sub> <sup>a</sup> (nm)	d <sub>Pd</sub> <sup>b</sup> (nm)
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	1,8	2,8
BlancR300-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	2,5	4,4
BlancR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	2,9	5,5
0,9%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	2,8	/
1,7%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	2,7	/

<sup>a</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de la MET.

<sup>b</sup> Diamètre moyen des particules de Pd déduit de l'accessibilité à l'hydrogène du palladium.

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

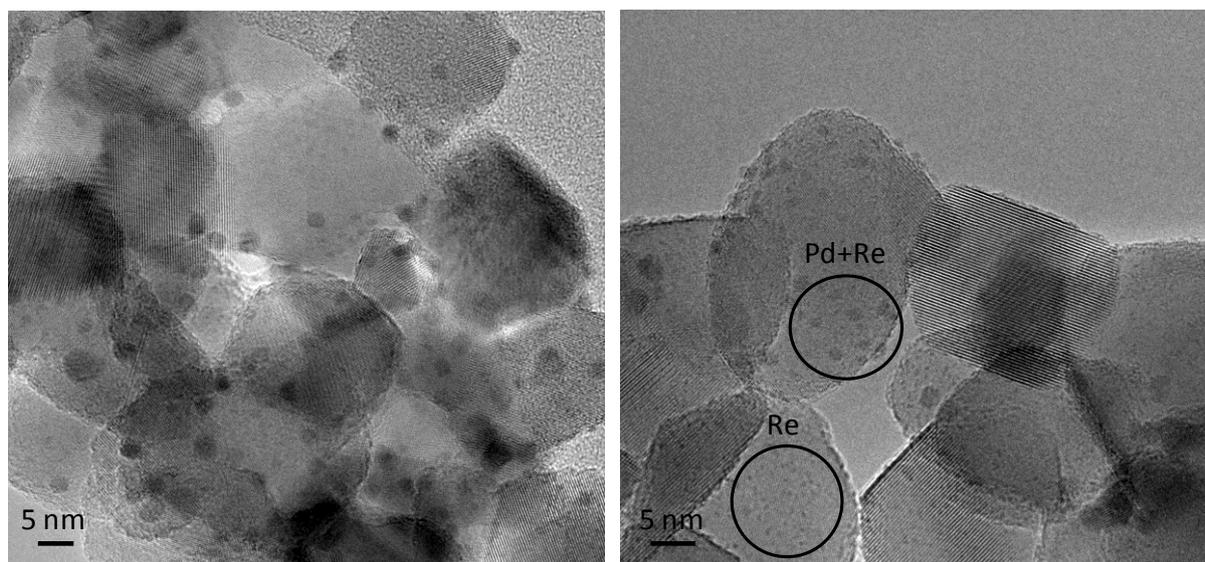
Le grossissement des particules de palladium du catalyseur parent après le traitement à blanc par RC est confirmé par MET, la taille moyenne des particules de Pd passe de 1,8 nm pour le catalyseur parent à 2,5 nm pour le blanc réduit à 300°C. Le frittage est légèrement plus important avec l'augmentation de la température de réduction du blanc de 300 à 450°C, en accord avec la baisse de la dispersion du palladium. Un exemple de clichés MET et la distribution de la taille des particules de Pd obtenue pour le blanc RC réduit à 450°C sont donnés Figure 31. Les particules sont réparties de manière homogène sur tout le support. L'histogramme montre une plus large distribution de la taille des particules de Pd (principalement entre 1,4 et 3,8 nm) que pour le catalyseur parent (histogramme présenté dans le chapitre III). D'autre part, la taille moyenne mesurée par MET des particules des catalyseurs monométalliques est toujours inférieure à celle déduite par chimisorption d'hydrogène. Des particules de tailles plus importantes doivent probablement exister localement sur le support, mais n'ont pas été remarquées par analyse MET. Cependant, l'évolution des diamètres moyens entre les catalyseurs reste comparable par les deux techniques.



**Figure 31 : Cliché MET et distribution de la taille des particules de palladium du catalyseur BlancR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC**

L'analyse par MET des catalyseurs bimétalliques préparés par RC (exemple présenté Figure 32) met en évidence la présence de deux populations de taille de particules. La première est constituée de particules de palladium de 1 à 4 nm de diamètre. La deuxième présente des particules de rhénium de taille inférieure à 1 nm qui rend très difficile leur

observation. L'analyse EDX montre également la présence de Pd et de Re simultanément. Cependant, les zones analysées regroupent plusieurs particules et il est difficile de savoir si les deux métaux sont en interaction directe. D'autre part, des zones riches en palladium ou en rhénium sont également localisées. Deux exemples de clichés obtenus pour le catalyseur 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC sont donnés Figure 32.



**Figure 32 : Clichés MET du catalyseur 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC**

Le Tableau 29 montre qu'après le dépôt de rhénium par RC, le diamètre moyen des particules de palladium déterminé par analyse MET reste proche de celui du catalyseur BlancR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC.

De plus, l'examen par microscopie des catalyseurs bimétalliques a mis en évidence la présence de rhénium sur la membrane carbone utilisée pour l'observation des échantillons, pouvant résulter de l'étape de préparation avant analyse par MET par dispersion dans l'éthanol sous ultra-sons. Les clichés donnés sur la Figure 33 illustrent ce phénomène.

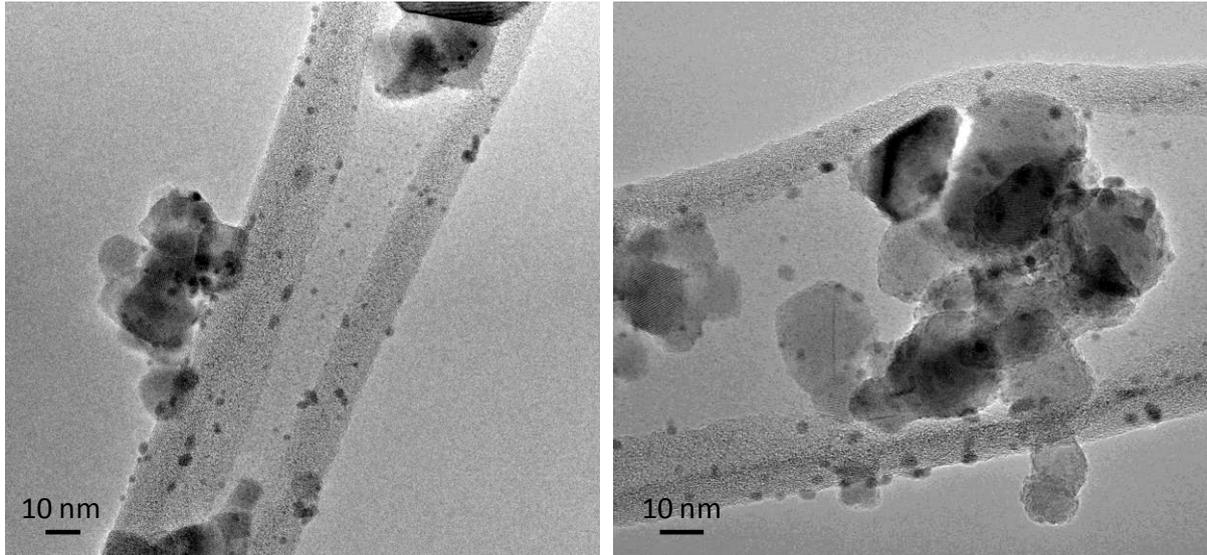


Figure 33 : Clichés MET illustrant la présence de rhénium sur la membrane carbone

Les catalyseurs ont également été caractérisés par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane. Les activités spécifiques et intrinsèques (TOF) sont présentées sur la Figure 34a pour les catalyseurs bimétalliques préparés par RC et sur la Figure 34b pour ceux préparés par IS. Les résultats obtenus pour les catalyseurs BlancR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC et BlancR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS sont reportés comme référence.

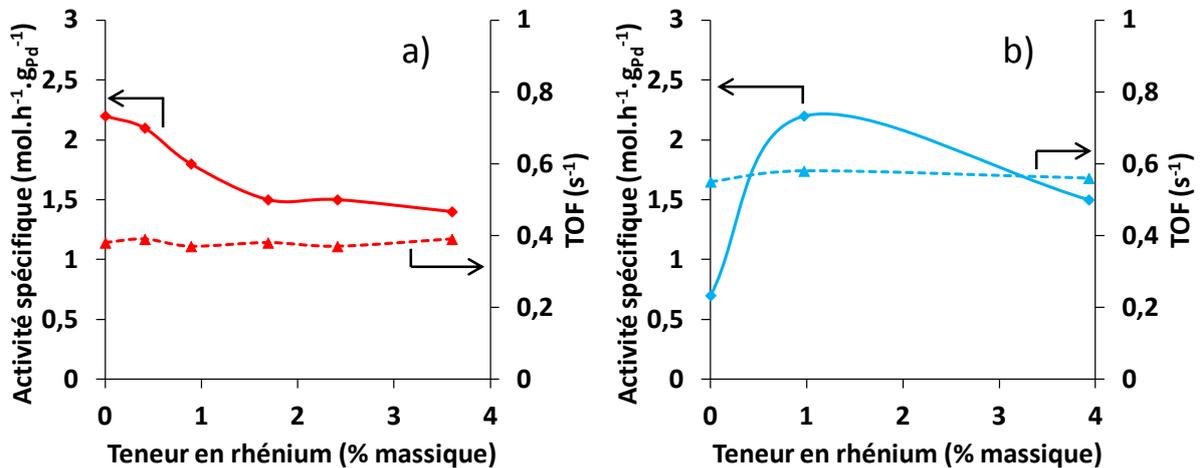


Figure 34 : Activité spécifique (◆) et TOF (▲) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les catalyseurs bimétalliques, pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane :

a) x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC

b) x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

La Figure 34a montre que l'activité spécifique diminue avec le dépôt croissant de rhénium par RC. L'existence d'une interaction entre le palladium et le rhénium, mise en évidence par chimisorption d'hydrogène, est ainsi confirmée par cette réaction test. L'examen des valeurs de TOF montre quant à lui que ces dernières n'évoluent pas entre le blanc et les catalyseurs bimétalliques RC, restant constantes aux alentours de  $0,38 \text{ s}^{-1}$ , quelle que soit la teneur en rhénium déposée. Ce résultat semble montrer que l'interaction entre le palladium et le rhénium n'engendre pas de modifications électroniques des particules de palladium comparé à l'échantillon traité à blanc, un tel phénomène se traduirait normalement par une évolution du TOF.

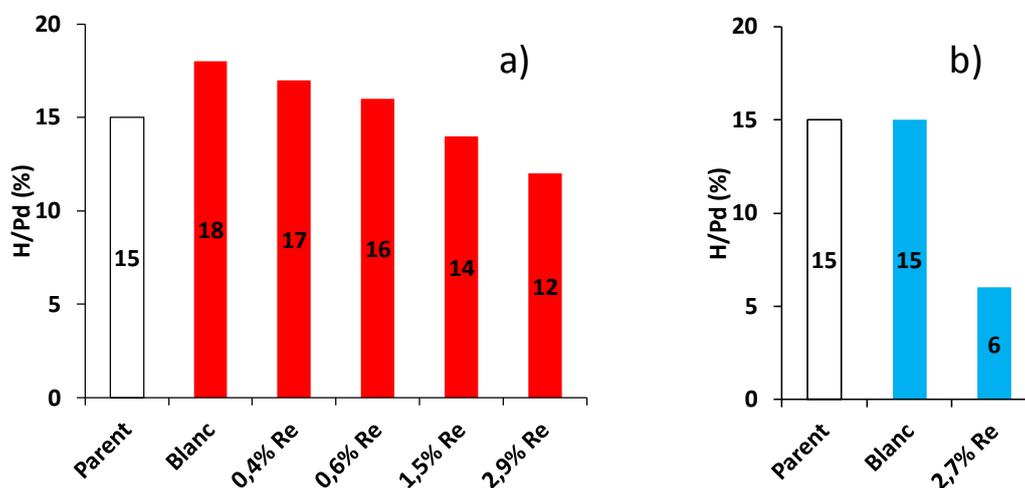
La Figure 34b montre que l'activité déshydrogénante des systèmes préparés par IS évolue dans le même sens que leur accessibilité métallique étudiée précédemment (Figure 30b). Ceci se traduit par des valeurs de TOF quasi constantes entre le blanc et les catalyseurs bimétalliques IS, suggérant comme précédemment l'absence d'effets électroniques suite au dépôt de rhénium. D'autre part, les valeurs de TOF, de l'ordre de  $0,56 \text{ s}^{-1}$ , sont plus élevées que dans le cas des catalyseurs bimétalliques préparés par RC. Ce résultat pourrait être expliqué par la taille des particules de palladium plus importante sur les systèmes préparés par IS, comme cela a été mis en évidence par chimisorption d'hydrogène sur les blancs RC et IS. En effet, il a été constaté dans le chapitre précédent que la valeur de TOF obtenue sur les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> augmentait avec la taille des particules de palladium.

### III.1.2 Catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

Les résultats d'accessibilité à l'hydrogène du palladium des catalyseurs bimétalliques issus du catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25) sont donnés sur la Figure 35. Comparé au catalyseur parent précédent, la nature du sel précurseur de palladium ainsi que le mode d'activation thermique sont ici différents, le support restant le même.

En partant de ce catalyseur parent, les traitements à blanc par RC ou IS ne provoquent pas de grossissement des particules de palladium, la dispersion augmente même légèrement dans le cas du blanc par RC (de 15 à 18%). Cependant, ces deux dernières valeurs peuvent être considérées comme relativement proches compte tenu des erreurs expérimentales. Cette tendance peut résulter d'un état de dispersion initial du palladium relativement médiocre sur le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25) comparé au système parent précédent

2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25). Une meilleure interaction métal-support, liée aux conditions d'imprégnation, pourrait aussi expliquer cette bonne stabilité. Les particules de palladium ainsi présentes, de taille moyenne assez élevée (> à 6 nm), présentent alors une plus grande stabilité lors de l'immersion en solution aqueuse.



**Figure 35 : Accessibilité du palladium à l'hydrogène (H/Pd) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les systèmes bimétalliques :**

**a) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC**

**b) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS**

Pour les deux séries de catalyseurs bimétalliques préparés par RC et IS, l'accessibilité du palladium diminue après dépôt de rhénium. Pour des teneurs en rhénium déposées par RC (2,9%) et IS (2,7%) comparables, l'accessibilité du palladium est deux fois plus faible sur le catalyseur 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS. En supposant que la taille des particules de palladium est comparable pour les deux échantillons (rapports H/Pd proches pour blanc RC et blanc IS), ce résultat semble mettre en évidence un recouvrement plus important de la surface du palladium par le rhénium pour le catalyseur bimétallique préparé par IS.

En accord avec les résultats d'accessibilité à l'hydrogène, l'activité déshydrogénante pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane diminue avec le dépôt de rhénium pour les catalyseurs bimétalliques préparés par les deux différentes méthodes (Figure 36a et Figure 36b). Les valeurs de TOF pour les échantillons blanc et bimétalliques préparés par RC, centrées sur 0,41 s<sup>-1</sup>, montrent que le dépôt de rhénium ne semble pas modifier les propriétés

électroniques du palladium. En revanche, l'ajout de 2,7% Re par IS provoque une augmentation significative du TOF comparé à la valeur obtenue pour le blanc, de 0,40 s<sup>-1</sup> à 0,75 s<sup>-1</sup>. Ce résultat pourrait traduire l'existence d'un transfert d'électrons du rhénium vers le palladium en contact, entraînant une plus forte activité déshydrogénante du palladium liée à une force de liaison benzène-palladium atténuée dans ce cas, ce qui favorise la désorption du produit de la réaction. Ce transfert électronique peut s'expliquer par les différences d'électronégativité entre les deux métaux, le rhénium (1,9) présentant une électronégativité plus faible que le palladium (2,2), ce qui conduit à la formation de Pd<sup>δ-</sup> et Re<sup>δ+</sup>.

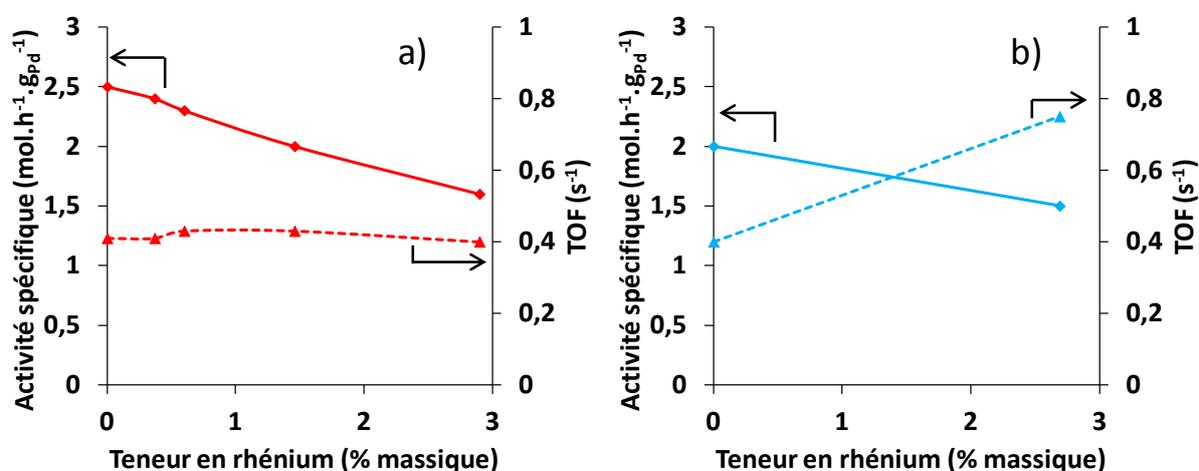


Figure 36 : Activité spécifique (◆) et TOF (▲) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les systèmes bimétalliques, pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane :

a) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC

b) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS

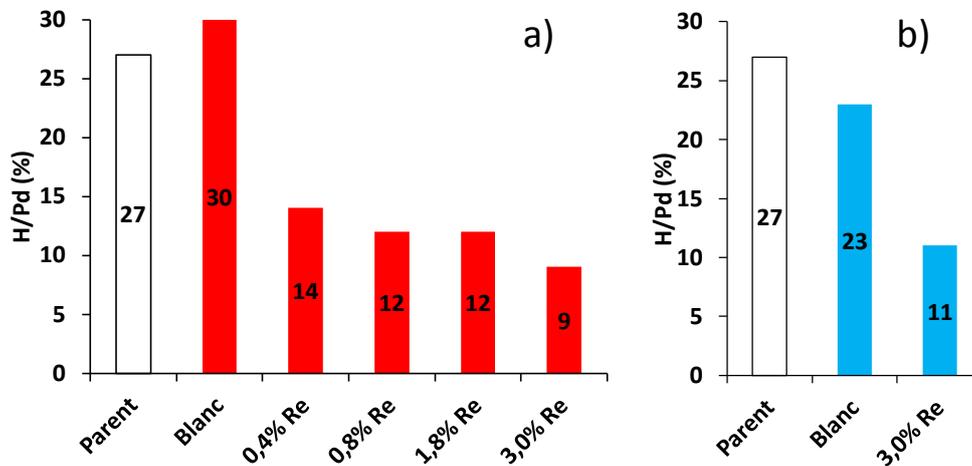
### III.1.3 Catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)

Comparé au catalyseur parent précédent, seule la nature du support change ici (support TiO<sub>2</sub> de type DT51 au lieu de P25). Comme sur le support P25, le traitement à blanc par RC ne provoque pas de baisse de la dispersion du catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (Figure 37a), alors qu'une faible baisse est observée pour le traitement à blanc par IS (de 27 à 23%) (Figure 37b). Toutefois, le catalyseur parent issu du même sel précurseur K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> et subissant le même traitement par réduction à 300°C présente un rapport H/Pd plus élevé sur le support DT51 comparé au P25 (27% contre 15%). Ce rapport se rapproche de

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

celui obtenu sur le système parent le mieux dispersé 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) (33%), pour lequel un phénomène de frittage a été observé lors des traitements à blanc, notamment par IS (Figure 30). Ainsi, sur le support DT51, la phase métallique de palladium relativement bien dispersée sur le catalyseur parent obtenue par imprégnation en milieu basique semble présenter un comportement plus stable lors des protocoles de préparation des systèmes bimétalliques (immersion en solution aqueuse, sous flux gazeux éventuel) que celle présente sur support P25 issue d'une imprégnation en milieu acide. La nature des interactions métal-support doit contribuer à ce phénomène, ces interactions devant être plus fortes pour le palladium déposé en milieu basique à partir de K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> que pour celui déposé en milieu acide, et sur le support DT51 comparé au support P25. Par ailleurs, le dépôt de rhénium par RC engendre une diminution de l'accessibilité du palladium, cette diminution étant très significative dès 0,4% Re, puis plus modérée aux plus fortes teneurs en rhénium. De même, le rapport H/Pd chute à 11% après ajout de 3% Re par IS.

Finalement, pour une teneur en Re déposée comparable (3%), les deux méthodes RC et IS conduisent à des systèmes bimétalliques présentant des accessibilités à l'hydrogène assez proches (autour de 10%).



**Figure 37 : Accessibilité du palladium à l'hydrogène (H/Pd) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les systèmes bimétalliques :**

**a) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC**

**b) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS**

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

En ce qui concerne la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, l'activité spécifique du catalyseur 0,4%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC (Figure 38a) est plus élevée que celle du blanc associé, malgré l'importante baisse de l'accessibilité du palladium constatée auparavant. De ce fait, la valeur de TOF augmente nettement entre ces deux échantillons, de 0,28 à 0,69 s<sup>-1</sup>. L'augmentation de la quantité de rhénium déposée par RC conduit ensuite à une chute progressive de l'activité déshydrogénante, à relier à l'évolution des rapports H/Pd vue précédemment. En effet, ramenées en TOF, les activités des systèmes bimétalliques RC restent stables et importantes, centrées sur 0,73 s<sup>-1</sup>. De la même manière, l'activité intrinsèque augmente après dépôt de 3%Re par IS, de 0,36 à 0,64 s<sup>-1</sup>. La présence de rhénium semble donc modifier l'état électronique du palladium pour les catalyseurs bimétalliques x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) préparés par les deux différentes méthodes (RC et IS). Une tendance similaire avait été observée précédemment sur le catalyseur 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS.

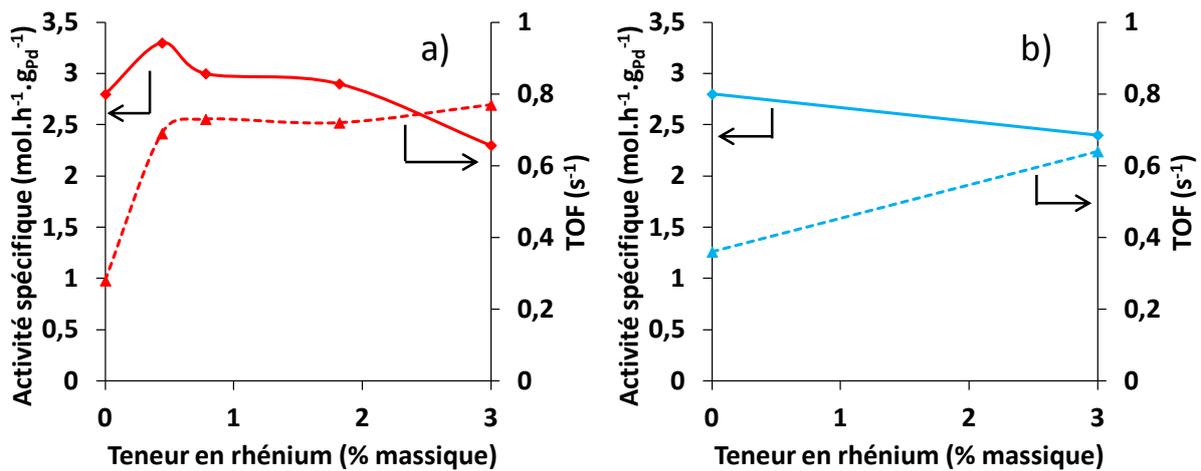


Figure 38 : Activité spécifique (◆) et TOF (▲) en fonction de la teneur en rhénium déposée sur les catalyseurs bimétalliques, pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane :

a) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC

b) x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS

## **III.2 Caractérisation par RTP et XPS**

### **III.2.1 Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25)**

#### **III.2.1.1 Analyse des systèmes catalytiques après oxydation in situ**

Les profils RTP des catalyseurs 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC sont représentés sur la Figure 39. Pour effectuer l'analyse par RTP, les catalyseurs exposés à l'air ambiant après préparation ont subi une oxydation sous O<sub>2</sub> pur à 300°C pendant 1 h. Après refroidissement jusqu'à la température ambiante, ils sont purgés sous Ar pendant 1 h avant la RTP jusqu'à 700°C. Il faut noter que les masses de catalyseur introduites dans le réacteur de RTP varient.

Le catalyseur monométallique 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) montre un seul pic de consommation de dihydrogène dès la température ambiante (Figure 39a), attribué à la réduction du palladium oxydé. Aucune consommation n'a été observée à plus haute température sur l'ensemble des catalyseurs monométalliques au Pd supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25) (chapitre III). La courbe RTP du catalyseur monométallique 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) (Figure 39b) présente un pic de consommation principal entre 230°C et 340°C. Cette consommation traîne ensuite jusqu'à environ 450°C. D'après la littérature, l'ensemble de la consommation dans ce domaine de température correspond à la réduction d'espèces rhénium oxydées [9]. La courbe de thermoréduction du catalyseur bimétallique 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC (Figure 39c) montre quant à elle une consommation de dihydrogène seulement à la température ambiante.

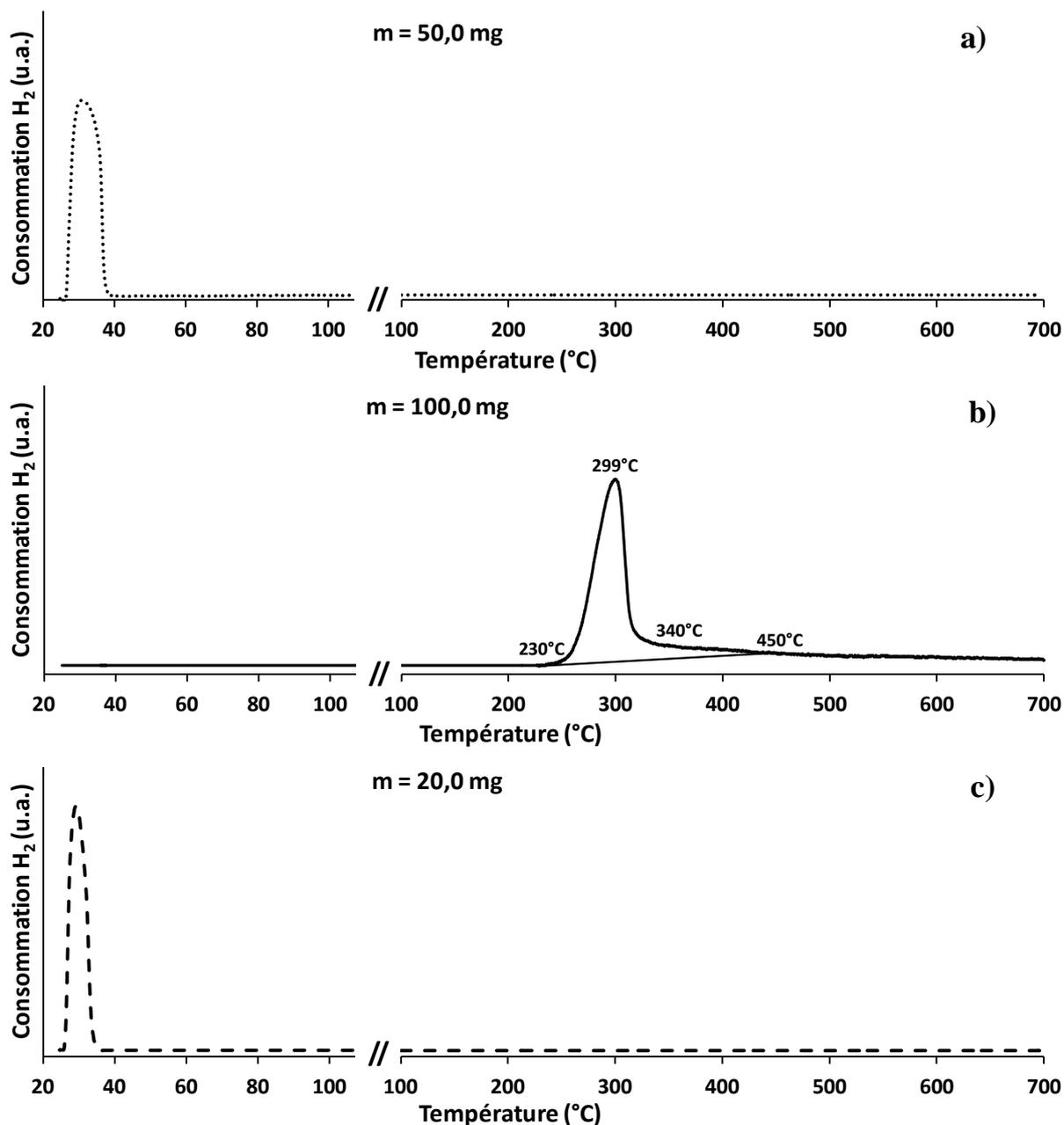


Figure 39 : Profils RTP des catalyseurs a) 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), b) 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25), c) 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC oxydés préalablement à 300°C

Les valeurs de consommation de dihydrogène ( $n_{H_2}$ ) déduites de ces courbes RTP sont reportées dans le Tableau 30. La quantité de dihydrogène consommée par le catalyseur bimétallique est 1,5 fois plus importante que celle déterminée pour le catalyseur parent. Ceci démontre que des espèces rhénium oxydées sont réduites dès la température ambiante sur ce système. Le palladium catalyse ainsi la réduction des espèces rhénium, les espèces sous forme isolées sur le support TiO<sub>2</sub> (P25) n'étant réduites qu'à partir de 230°C sur le catalyseur

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25). Ainsi, lors de la préparation par RC, si le dépôt de Re isolé sur le support TiO<sub>2</sub> (P25) ne peut être exclu d'après les tests préliminaires détaillés précédemment (voir paragraphe II.2), la réduction de telles espèces n'est pas mise en évidence par analyse RTP.

**Tableau 30 : Consommation de dihydrogène déterminée à partir des profils RTP des catalyseurs 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC (de la température ambiante jusqu'à 700°C)**

Catalyseurs	n <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	2,74.10 <sup>-4</sup>
1,9%ReR450/TiO <sub>2</sub> (P25)	2,27.10 <sup>-4</sup>
1,7%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	4,08.10 <sup>-4</sup>

Le Tableau 31 présente les consommations de dihydrogène pour les catalyseurs bimétalliques suivants : x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC, 3,9%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS et 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS. Ces échantillons ont tous été analysés par RTP selon le même protocole, c'est-à-dire après une oxydation préalable. Aucune consommation n'a été observée à haute température sur l'ensemble des catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25), à l'exception du catalyseur 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS, celui-ci présentant une faible consommation (0,57.10<sup>-4</sup> mol.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>) aux alentours de 325°C. La réduction d'espèces rhénium éventuellement présentes sous forme isolée sur le support n'est donc pas révélée par analyse RTP sur une majorité d'échantillons bimétalliques.

**Tableau 31 : Consommation de dihydrogène déterminée à partir des profils RTP des catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25) (de la température ambiante jusqu'à 700°C)**

Catalyseurs	$n_{H_2}$ (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )
0,9%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	$3,78.10^{-4}$
1,7%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	$4,08.10^{-4}$
2,4%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	$4,22.10^{-4}$
3,6%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	$5,07.10^{-4}$
3,9%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-IS	$3,98.10^{-4}$
2,7%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-IS	$4,55.10^{-4}$

Le Tableau 31 montre que la quantité de dihydrogène consommée augmente avec la teneur en rhénium déposée (de 0,9 à 3,6%) pour les catalyseurs préparés par RC (x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC). D'autre part, la comparaison des catalyseurs préparés par RC et IS, de teneurs en rhénium proches (3,6 et 3,9%), montre une consommation de dihydrogène plus faible pour celui préparé par IS, mais toujours supérieure à celle nécessaire pour réduire 2% en masse de palladium oxydé sur l'échantillon. Ainsi, le palladium catalyse également la réduction du rhénium déposé par IS. Cette plus faible consommation à basse température que ses homologues déposés sur le même catalyseur parent peut être reliée à une plus faible quantité de rhénium en contact avec le palladium après dépôt par IS, en accord avec les résultats du paragraphe précédent III.1.1. Dans ces conditions, une partie du rhénium déposé par IS devrait se retrouver sous forme isolée. Toutefois, aucune réduction de ces espèces à plus hautes températures n'a été observée sur le profil RTP du catalyseur correspondant. On peut donc en déduire que l'absence de pic de réduction à  $T > 200^\circ\text{C}$  ne peut pas être corrélée à l'absence de rhénium oxydé isolé sur le support.

Il serait intéressant de déterminer la part de dihydrogène utilisée pour la réduction du rhénium à partir de la quantité de dihydrogène consommée sous le premier pic RTP dès la température ambiante. Cependant, cela nécessite de connaître précisément l'état d'oxydation du palladium et du rhénium à l'issue de la préoxydation sous O<sub>2</sub> à 300°C réalisée avant la RTP. Pour cela, des analyses XPS ont été réalisées sur quelques catalyseurs. Ce prétraitement est réalisé in situ dans la chambre de préparation avant le transfert de l'échantillon sous vide

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

dans la chambre d'analyse XPS. Les données qualitatives et quantitatives déduites des spectres XPS pour différents catalyseurs sont regroupées dans le Tableau 32. Les résultats obtenus pour le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), présentés lors de l'étude des catalyseurs monométalliques, sont également joints au Tableau 32.

**Tableau 32 : Energies de liaison (eV) des photopics Pd 3d<sub>5/2</sub> et Re 4f<sub>7/2</sub> et rapports atomiques Pd/Ti, Re/Ti et Re/Pd des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25), déduits des analyses XPS après oxydation in situ sous O<sub>2</sub> à 300°C**

Catalyseurs	Pd 3d <sub>5/2</sub>		Re 4f <sub>7/2</sub>		Pd/Ti	Re/Ti	Re/Pd
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	336,8 eV	Pd <sup>2+</sup> (48%)			0,053		
	337,9 eV	Pd <sup>4+</sup> (48%)					
	339,5 eV	Pd <sup>&gt;4+</sup> (4%)					
0,9%ReR450- 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	336,9 eV	Pd <sup>2+</sup> (69%)	46,4 eV	Re <sup>7+</sup>	0,039	0,046	1,18
	337,8 eV	Pd <sup>4+</sup> (31%)					
3,6%ReR450- 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	337,1 eV	Pd <sup>2+</sup> (80%)	46,1 eV	Re <sup>7+</sup>	0,036	0,152	4,22
	338,2 eV	Pd <sup>4+</sup> (20%)					
2,7%ReR450- 2%Pd <sub>K-Cl(pH=1)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-IS	337,0 eV	Pd <sup>2+</sup> (80%)	46,3 eV	Re <sup>7+</sup>	0,025	0,086	3,44
	338,2 eV	Pd <sup>4+</sup> (10%)					
	339,4 eV	Pd <sup>&gt;4+</sup> (10%)					

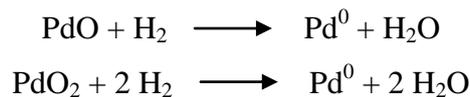
Le Tableau 32 montre que le palladium est présent sous les formes Pd<sup>2+</sup> et Pd<sup>4+</sup> à la surface de tous les catalyseurs après le traitement oxydant, le rhénium est quant à lui uniquement sous la forme Re<sup>7+</sup> [10,11].

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

D'autre part, le rapport  $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$  des catalyseurs bimétalliques x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC diminue significativement avec l'ajout de rhénium par rapport à celui observé pour le parent correspondant. Le rhénium en interaction avec le palladium semble limiter la réoxydation de ce dernier. Par contre, l'énergie de liaison de la bande  $\text{Pd}^{2+} 3d_{5/2}$  augmente (de 336,8 eV à 337,1 eV) avec la quantité de rhénium déposée par RC. Un déplacement de la bande  $\text{Pd}^{4+} 3d_{5/2}$  vers les plus hautes énergies est également observé entre le catalyseur parent et le système bimétallique RC chargé à 3,6% Re. A l'opposé, l'énergie de liaison de la bande  $\text{Re}^{7+} 4f_{7/2}$  diminue de 46,4 eV à 46,1 eV entre les deux échantillons bimétalliques RC. Ces déplacements sembleraient traduire un transfert d'électrons du palladium vers le rhénium, ce qui va à l'encontre de la diminution du rapport  $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$  quand la teneur en Re augmente. De plus, ce transfert n'a pas été révélé précédemment par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane sur les catalyseurs réduits. Cependant, il est important de noter que les variations d'énergie de liaison observées pour le palladium sont au maximum de 0,3 eV quand le rhénium est ajouté. Elles pourraient être dues à des erreurs expérimentales (précision de  $\pm 0,2$  eV sur le maximum des pics).

Le Tableau 32 montre également que les rapports Re/Ti et Re/Pd augmentent logiquement avec la charge en rhénium déposée sur les trois systèmes bimétalliques étudiés (RC et IS).

A partir du Tableau 31 et du Tableau 32, la quantité de dihydrogène consommée au cours de la RTP pour la réduction des espèces rhénium peut être estimée. Pour cela, la quantité nécessaire pour réduire le palladium oxydé est dans un premier temps calculée, en tenant compte du rapport  $\text{Pd}^{4+}/\text{Pd}^{2+}$  déterminé par les analyses XPS considérées alors comme représentatives de tout le palladium présent dans le catalyseur. Le palladium sous forme  $\text{Pd}^{>4+}$  présent sur le catalyseur bimétallique 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS est assimilé dans ce calcul à des espèces  $\text{Pd}^{4+}$ . La réduction des espèces PdO et PdO<sub>2</sub> en palladium métallique ( $\text{Pd}^0$ ) est supposée complète suivant les équations respectives :



La quantité de dihydrogène consommée pour la réduction des espèces rhénium peut alors être déduite par soustraction entre la quantité totale déterminée par analyse RTP et la quantité de dihydrogène consommée pour la réduction du palladium. Les résultats obtenus pour les catalyseurs bimétalliques caractérisés à la fois par RTP et par XPS sont présentés

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

dans le Tableau 33. Le catalyseur 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC caractérisé uniquement par RTP y est également joint, en supposant 75% de Pd<sup>2+</sup> et 25% de Pd<sup>4+</sup> après le traitement sous O<sub>2</sub> à 300°C. Les degrés d'oxydation moyens des espèces de rhénium après réduction, déduits des quantités de dihydrogène consommées pour réduire tout le rhénium à l'état Re<sup>7+</sup> initialement, sont également calculés et joints au Tableau 33. Le catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) est reporté comme référence, le rhénium est supposé être aussi à l'état d'oxydation +7 après oxydation de cet échantillon sous O<sub>2</sub> à 300°C. Les degrés d'oxydation moyens (D.O.) sont calculés à partir des équations suivantes :



$$x = \frac{2n\text{H}_2}{n \text{Re}^{7+}}$$

**d'où D.O. = 7 - x**

**Tableau 33 : Quantité de dihydrogène consommée pour la réduction des espèces Re<sup>7+</sup> et degré d'oxydation (D.O.) moyen du rhénium après réduction déduits des analyses RTP et XPS combinées**

Catalyseurs	n <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> ) réduction Re <sup>7+</sup>	D.O. moyen du rhénium après réduction
0,9%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	0,95.10 <sup>-4</sup>	3,03
1,7%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	1,60.10 <sup>-4</sup>	3,50
3,6%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	2,81.10 <sup>-4</sup>	4,08
2,7%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-IS	2,29.10 <sup>-4</sup>	3,82
1,9%ReR450/TiO <sub>2</sub> (P25)	2,27.10 <sup>-4</sup>	2,55

Il ressort du Tableau 33 que le degré d'oxydation moyen du rhénium des catalyseurs bimétalliques RC et IS après réduction augmente avec la teneur en rhénium déposée. Des hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette évolution. En augmentant la charge en rhénium, le rapport entre la quantité de rhénium en contact direct avec le palladium et la quantité de rhénium totale présente dans le catalyseur devrait diminuer. Cette hypothèse peut être appuyée par les résultats obtenus par mesure de l'accessibilité à l'hydrogène du

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

palladium, le rapport H/Pd se stabilisant autour de 10% à partir d'une certaine quantité de rhénium déposée sur les systèmes bimétalliques. Ainsi, en considérant tout le rhénium en contact ou dans le voisinage proche du palladium (aucune espèce Re n'étant observée à l'état isolé sur le support par RTP), il est fort probable que le rhénium s'empile en amas avec la teneur déposée croissante. Les espèces rhénium se réduiraient alors en moyenne d'un degré moindre avec la charge croissante en rhénium dans ces amas.

D'autre part, le catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) présente un degré d'oxydation moyen pour le rhénium après réduction (2,55) plus faible que ceux des catalyseurs bimétalliques. Ce résultat semble montrer qu'en moyenne le rhénium isolé se réduit davantage, mais sa réduction ne commence alors qu'à partir de 230°C, car elle n'est pas catalysée par le palladium. La faible consommation de H<sub>2</sub> observée à plus haute température par analyse RTP, seulement pour le catalyseur bimétallique 2,7%ReR450-2%Pd<sub>KCl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS, pourrait correspondre à du rhénium isolé, d'autant plus que la méthode de dépôt du rhénium sur ce catalyseur bimétallique est identique à celle utilisée pour préparer le catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25).

### III.2.1.2 Analyse des systèmes catalytiques après remise à l'air ou réduction *in situ*

Des analyses XPS ont également été réalisées sur des catalyseurs réduits *in situ* sous H<sub>2</sub> à 450°C, température à laquelle sont réduits les catalyseurs bimétalliques. D'autres échantillons ont été analysés sans retraitement après préparation, c'est-à-dire après contact avec l'air ambiant et stockage. Le Tableau 34 rassemble l'ensemble des résultats obtenus après décomposition des spectres.

**Tableau 34 : Energies de liaison (eV) des photopics Pd 3d<sub>5/2</sub> et Re 4f<sub>7/2</sub> et rapports atomiques Pd/Ti, Re/Ti et Re/Pd des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25) déduits des analyses XPS réalisées sans traitement in situ ou après réduction in situ sous H<sub>2</sub> à 450°C**

Catalyseurs	Pd 3d <sub>5/2</sub>		Re 4f <sub>7/2</sub>		Pd/Ti	Re/Ti	Re/Pd
1,9%ReR450/TiO <sub>2</sub> (P25) Sans traitement in situ			42,9 eV	Re <sup>4+</sup> (17%)		0,053	
			44,0 eV	Re <sup>6+</sup> (44%)			
			46,0 eV	Re <sup>7+</sup> (39%)			
1,9%ReR450/TiO <sub>2</sub> (P25) Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ			40,3 eV	Re <sup>0</sup> (15%)		0,049	
			41,1 eV	Re <sup>3+</sup> (85%)			
1,9%Re/TiO <sub>2</sub> (P25) 1 <sup>ère</sup> réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ			40,5 eV	Re <sup>0</sup> (89%)		0,197	
			41,3 eV	Re <sup>3+</sup> (11%)			
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25) Sans traitement in situ	335,3 eV	Pd <sup>0</sup> (34%)			0,063		
	337,0 eV	Pd <sup>2+</sup> (66%)					
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25) Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,0 eV	Pd <sup>0</sup>			0,036		
1,7%ReR450- 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC Sans traitement in situ	335,1 eV	Pd <sup>0</sup> (66%)	43,4 eV	Re <sup>4+</sup> (8%)	0,036	0,058	1,61
	336,8 eV	Pd <sup>2+</sup> (18%)	44,3 eV	Re <sup>6+</sup> (29%)			
	337,7 eV	Pd <sup>4+</sup> (16%)	46,1 eV	Re <sup>7+</sup> (63%)			
1,7%ReR450- 2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,1 eV	Pd <sup>0</sup> (95%)	41,1 eV	Re <sup>3+</sup>	0,036	0,066	1,83
	336,5 eV	Pd <sup>2+</sup> (5%)					
2,7%ReR450- 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-IS Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,0 eV	Pd <sup>0</sup>	40,1 eV	Re <sup>0</sup> (34%)	0,027	0,059	2,18
			41,2 eV	Re <sup>3+</sup> (66%)			

Après préparation, le catalyseur monométallique 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) exposé à l'air ambiant est analysé avec et sans traitement in situ. Sans traitement, la décomposition de la bande 4f<sub>7/2</sub> du rhénium présente trois pics situés à 42,9, 44,0 et 46,0 eV, attribués respectivement aux espèces Re<sup>4+</sup>, Re<sup>6+</sup> et Re<sup>7+</sup> [12]. Les formes les plus oxydées Re<sup>6+</sup> et Re<sup>7+</sup> sont alors majoritaires. Après réduction in situ sous H<sub>2</sub> à 450°C, le rhénium est présent à l'état métallique Re<sup>0</sup> et sous forme oxydée Re<sup>3+</sup> [12]. Les données quantitatives indiquent que seulement 15% du rhénium analysé en surface est à l'état métallique, le degré d'oxydation moyen déduit de cette analyse est de 2,55. Cette valeur est en parfait accord avec celle déduite précédemment de l'étude par RTP (Tableau 33).

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Un même système monométallique à base de rhénium, imprégné et séché à l'étuve à 120°C (noté 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25)) a été analysé après une première réduction in situ sur le montage XPS. Le rhénium se présente toujours sous la forme d'un mélange d'espèces Re<sup>0</sup> et Re<sup>3+</sup> après le traitement réducteur. Cependant, dans ce dernier cas, le rhénium est majoritairement présent à l'état métallique (89%).

Plusieurs conclusions et hypothèses peuvent être avancées après ces premiers résultats. Après contact avec l'air ambiant, le rhénium présent sur le catalyseur monométallique 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) préréduit s'oxyde donc facilement et se compose d'un mélange d'espèces Re<sup>4+</sup> (17%), Re<sup>6+</sup> (44%) et Re<sup>7+</sup> (39%). Une nouvelle réduction in situ ne conduit qu'à 15% de rhénium métallique, le reste étant sous la forme Re<sup>3+</sup>. Le Tableau 34 montre également que le rapport Re/Ti est environ 4 fois plus important pour le catalyseur 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) réduit pour la première fois in situ avant analyse XPS (0,197) que pour le catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) préréduit, que ce soit avec (0,049) ou sans traitement réducteur (0,053) in situ. Ces valeurs mettent en évidence des particules de rhénium significativement plus petites sur le catalyseur 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25), les rapports Ti/O restant par ailleurs proches pour les trois échantillons testés. Un grossissement des particules de rhénium peut donc avoir lieu après exposition à l'air. Ce grossissement pourrait également se produire lors de la réduction. En effet, Bare et coll. [9] ont montré par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) que la présence d'humidité pendant la réduction affecte la mobilité du rhénium sur l'alumine, conduisant à son agglomération. Pour appuyer cette hypothèse, il faudrait supposer que la réduction réalisée ex situ n'est pas équivalente à celle réalisée in situ dans la chambre de préparation du montage XPS. Il est donc probable que la réduction suivie d'un passage à l'air ambiant conduise à des particules de Re plus grosses et des espèces oxydes plus difficilement réductibles que les espèces Re présentes après une simple imprégnation du support par le sel précurseur puis réduction.

La décomposition de la bande Re 4f<sub>7/2</sub> du catalyseur 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC, analysé sans traitement in situ, montre la présence de rhénium sous les états d'oxydation +4, +6 et +7, comme dans le cas du catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) ayant subi aucun traitement. Cependant la proportion de ces espèces diffère, le rhénium se retrouve davantage sous la forme la plus oxydée Re<sup>7+</sup> en présence de palladium. Le palladium est quant à lui majoritairement à l'état métallique (66%), le reste étant sous les formes Pd<sup>2+</sup> et Pd<sup>4+</sup>. Seul 34% de palladium est observé à l'état métallique dans le cas du catalyseur parent associé, aucune espèce Pd<sup>4+</sup> n'étant détectée par ailleurs. La

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

présence de rhénium en interaction avec le palladium limiterait donc la réoxydation de ce dernier. Ce phénomène a aussi été observé précédemment pour les catalyseurs bimétalliques analysés par XPS après une oxydation sous O<sub>2</sub> à 300°C (Tableau 32). D'autre part, sur le système bimétallique 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC, les énergies de liaison des espèces Re<sup>4+</sup> et Re<sup>6+</sup> sont déplacées vers les plus hautes énergies comparées au catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25). Les énergies de liaison des espèces Pd<sup>0</sup> et Pd<sup>2+</sup> sont quant à elles plus faibles que celles obtenues pour le catalyseur parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25). Ces déplacements d'énergie traduisent un transfert électronique du rhénium vers le palladium au sein du catalyseur bimétallique préparé par RC et remis à l'air. Cependant, comme mentionné précédemment, ces déplacements d'énergie restent faibles et sont à prendre avec prudence compte tenu des erreurs expérimentales.

Après réduction in situ à 450°C du catalyseur bimétallique préparé par RC, le rhénium est uniquement sous forme Re<sup>3+</sup> d'après l'étude par XPS. Ce résultat est en accord avec le degré d'oxydation moyen estimé auparavant à partir de l'analyse par RTP (3,50) (Tableau 33). Le palladium se présente principalement à l'état métallique, seul 5% reste sous forme Pd<sup>2+</sup>. Dans le cas du catalyseur parent associé, aucune trace de palladium oxydé n'est observée. Ces résultats confortent les hypothèses faites lors de l'exploitation des profils RTP, à savoir que tout le palladium se réduit à l'état Pd<sup>0</sup> lors de la réduction en température programmée, selon les équations données auparavant. De plus, les rapports Re/Ti et Re/Pd augmentent après réduction, indiquant que la quantité de rhénium en surface augmente.

Pour finir, le catalyseur 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=1)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS réduit in situ à 450°C est composé d'un mélange de Re<sup>0</sup> (34%) et Re<sup>3+</sup> (66%). Le palladium est uniquement à l'état métallique comme cela était déjà le cas dans les échantillons décrits précédemment après réduction in situ. Le degré d'oxydation moyen du rhénium déduit par RTP pour cet échantillon (Tableau 33, 3,82) est alors en désaccord avec celui déduit par analyse XPS (1,98). Il est important de rappeler que les échantillons testés par RTP ont été réduits ex situ puis oxydés à 300°C sous O<sub>2</sub> pur avant le test. Nous avons vu précédemment qu'une réduction suivie d'un passage à l'air conduisait à des espèces oxydes plus difficilement réductibles que celles présentes lors d'une première réduction. La différence de degré d'oxydation moyen entre la RTP et l'XPS pourrait être expliquée par la formation d'espèces oxydes lors du traitement à 300°C sous O<sub>2</sub> (traitement avant RTP) plus stables que celles formées lors du passage à l'air (avant XPS).

### III.2.2 Catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> (DT51)

#### III.2.2.1 Analyse après oxydation in situ

Les profils RTP des catalyseurs 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), 2%ReR450/TiO<sub>2</sub> (DT51), 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC et 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS sont représentés sur la Figure 40. Les échantillons ont été réoxydés sous O<sub>2</sub> à 300°C avant la RTP. Les quantités d'hydrogène consommées pour l'ensemble des catalyseurs sont données dans le Tableau 35.

Le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) (Figure 40a), étudié lors du chapitre III précédent, consomme du dihydrogène à partir de la température ambiante (pic principal) puis entre 240 et 510°C, ce qui correspond à la réduction respectivement du palladium oxydé et des espèces du support au contact du palladium (phénomène associé à la réductibilité du support TiO<sub>2</sub>, non observé dans le cas de l'oxyde TiO<sub>2</sub> (P25)).

La courbe RTP du catalyseur 2,0%ReR450/TiO<sub>2</sub> (DT51) (Figure 40b) présente la même allure que celle du catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) étudié précédemment (paragraphe III.2.1, Figure 39). Un pic de consommation est observée entre 245 et 395°C et traîne jusqu'à environ 500°C. Le Tableau 35 montre que la quantité de dihydrogène consommée par ce système ( $6,02 \cdot 10^{-4}$  mol.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>) est bien supérieure à la quantité de dihydrogène nécessaire pour réduire toutes les espèces Re<sup>7+</sup> jusqu'à l'état métallique ( $3,76 \cdot 10^{-4}$  mol.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>). La réduction du support TiO<sub>2</sub> (DT51) au contact du rhénium semble donc également avoir lieu.

Le catalyseur 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC (Figure 40c) présente un premier pic de consommation dès la température ambiante puis deux faibles pics centrés sur 127°C et 247°C. Le profil est similaire pour le catalyseur bimétallique de la même série, moins chargé en rhénium, 0,9%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC (non représenté). Finalement, le catalyseur de la série le plus chargé en rhénium 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC, consomme du dihydrogène à partir de l'ambiante puis à 125°C (profil non représenté). La faible consommation de dihydrogène observée aux alentours de 120°C pour ces catalyseurs bimétalliques préparés par RC peut correspondre à la réduction d'espèces palladium en forte interaction avec le support, et/ou d'entités rhénium dont la réduction serait catalysée par le palladium situé à proximité.

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

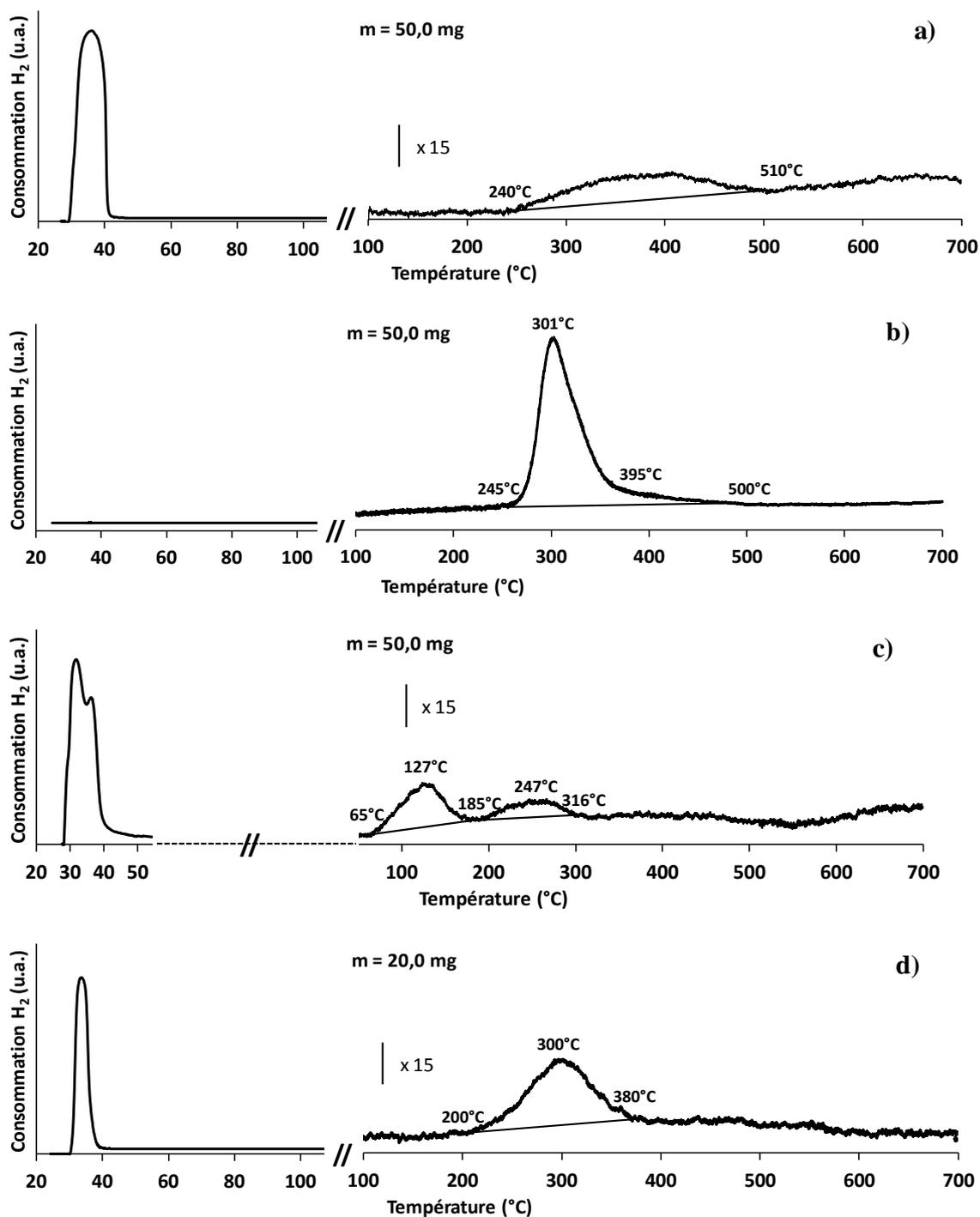


Figure 40 : Profils RTP des catalyseurs a) 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), b) 2%ReR450/TiO<sub>2</sub> (DT51), c) 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC, d) 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS oxydés préalablement à 300°C

**Tableau 35 : Consommation de dihydrogène déterminée à partir des profils RTP des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (DT51)**

Catalyseurs	T°C pic	n <sub>H<sub>2</sub></sub> (mol.g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	ambiante	3,05.10 <sup>-4</sup>
	364	0,80.10 <sup>-4</sup>
2,0%ReR450/TiO <sub>2</sub> (DT51)	301	6,02.10 <sup>-4</sup>
0,8%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-RC	ambiante	3,00.10 <sup>-4</sup>
	119	0,38.10 <sup>-4</sup>
	307	0,32.10 <sup>-4</sup>
1,8%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-RC	ambiante	3,75.10 <sup>-4</sup>
	127	0,34.10 <sup>-4</sup>
	247	0,20.10 <sup>-4</sup>
3,0%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-RC	ambiante	4,76.10 <sup>-4</sup>
	125	0,47.10 <sup>-4</sup>
3,0%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-IS	ambiante	3,62.10 <sup>-4</sup>
	300	1,95.10 <sup>-4</sup>

Les quantités de dihydrogène consommées à la température ambiante (Tableau 35) augmentent avec la teneur en rhénium déposée pour les catalyseurs bimétalliques préparés par RC comparés au catalyseur parent associé. Du rhénium oxydé est donc réduit dès la température ambiante. Comme il a été constaté précédemment sur support TiO<sub>2</sub> (P25), la proximité de sites de palladium permet de diminuer fortement la température à laquelle se réduit le rhénium. De plus, les analyses XPS réalisées sur les catalyseurs bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25) après oxydation sous O<sub>2</sub> à 300°C ont montré que les formes oxydées du palladium (Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>4+</sup>, voire Pd<sup>>4+</sup>) coexistaient en proportions variables sur les systèmes. Les espèces Pd<sup>2+</sup> avaient tendance à devenir de plus en plus majoritaires avec l'ajout croissant de rhénium. Si cette tendance se confirme sur le support TiO<sub>2</sub> (DT51), la part de rhénium réduit à la température ambiante est peut-être encore plus importante qu'il n'y paraît. Cependant, cette tendance n'a pas été vérifiée par analyse XPS.

La courbe de thermoréduction du catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS (Figure 40d) montre un pic de consommation de dihydrogène dès la température ambiante et un second autour de 300°C. Il ressort du Tableau 35 que la quantité correspondante de dihydrogène consommée à l'ambiante est significativement plus faible que pour le catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC, de même teneur en rhénium (3%). En revanche, une forte consommation est mesurée entre 200 et 380°C sur le catalyseur IS, alors qu'aucune consommation à si haute température n'est détectée pour son homologue préparé par RC. Cette consommation peut correspondre à la réduction d'espèces du support et/ou du rhénium à l'état isolé sur le support, comme observé respectivement sur les deux catalyseurs monométalliques à base de Pd et Re. De manière similaire, sur TiO<sub>2</sub> (P25), un pic de réduction avait été observé à haute température seulement pour le catalyseur bimétallique préparé par IS.

### III.2.2.2 Analyse après remise à l'air ou après réduction in situ

Des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (DT51) ont été analysés par XPS avec et sans traitement réducteur réalisé in situ. Le Tableau 36 rassemble l'ensemble des résultats obtenus après décomposition des spectres. A titre d'exemple, les décompositions en bandes élémentaires de la région 4f du rhénium du catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS avec et sans prétraitement par réduction in situ sont représentées sur la Figure 41.

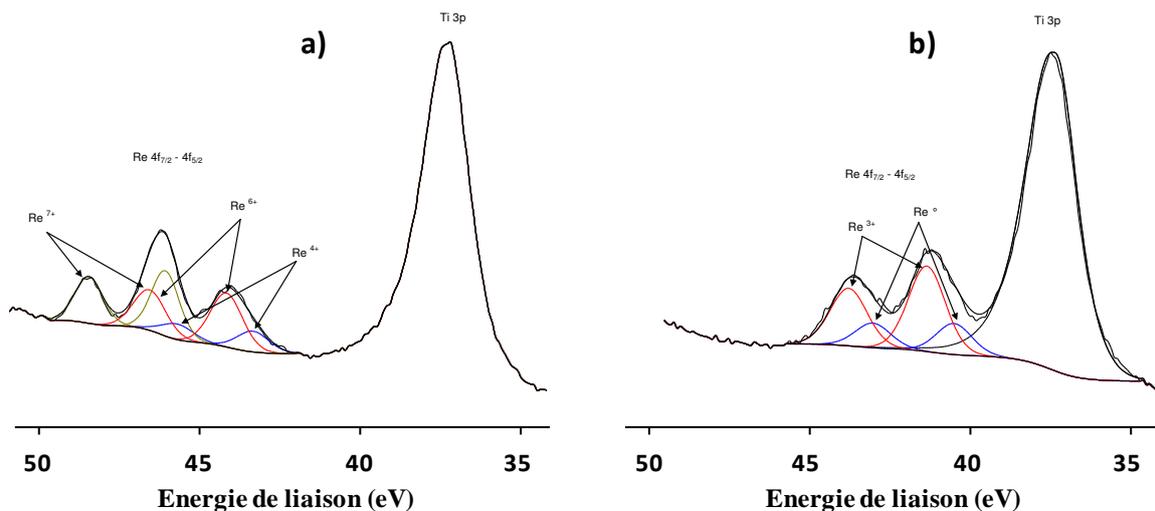


Figure 41 : Décomposition de la bande 4f du rhénium du catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS a) sans traitement in situ, b) après réduction in situ sous H<sub>2</sub> à 450°C

**Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>**

**Tableau 36 : Energies de liaison (eV) des photopics Pd 3d<sub>5/2</sub> et Re 4f<sub>7/2</sub> et rapports atomiques Pd/Ti, Re/Ti et Re/Pd des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (DT51) déduits des analyses XPS réalisées sans traitement in situ ou après réduction in situ sous H<sub>2</sub> à 450°C**

Catalyseurs	Pd 3d <sub>5/2</sub>		Re 4f <sub>7/2</sub>		Pd/Ti	Re/Ti	Re/Pd
	eV	État	eV	État			
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51) Sans traitement in situ	335,2 eV	Pd <sup>0</sup> (82%)			0,040		
	336,9 eV	Pd <sup>2+</sup> (15%)					
	338,0 eV	Pd <sup>4+</sup> (3%)					
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51) Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,0 eV	Pd <sup>0</sup> (95%)			0,038		
	337,1 eV	Pd <sup>2+</sup> (5%)					
1,8%ReR450- 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-RC Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,1 eV	Pd <sup>0</sup>	40,0 eV	Re <sup>0</sup> (30%)	0,027	0,028	1,04
			41,2 eV	Re <sup>3+</sup> (70%)			
3,0%ReR450- 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-IS Sans traitement in situ	335,2 eV	Pd <sup>0</sup> (57%)	43,3 eV	Re <sup>4+</sup> (16%)	0,025	0,033	1,32
	336,9 eV	Pd <sup>2+</sup> (43%)	44,2 eV	Re <sup>6+</sup> (41%)			
			46,1 eV	Re <sup>7+</sup> (43%)			
3,0%ReR450- 2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-IS Réduction H <sub>2</sub> 450°C in situ	335,1 eV	Pd <sup>0</sup>	40,4 eV	Re <sup>0</sup> (27%)	0,026	0,036	1,38
			41,2 eV	Re <sup>3+</sup> (73%)			

L'analyse XPS du catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), sans traitement in situ, indique la présence de palladium majoritairement à l'état métallique (82%), le reste est sous les formes Pd<sup>2+</sup> (15%) et Pd<sup>4+</sup> (3%). Il faut préciser que cet échantillon a été passivé sous 1%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> avant remise à l'air puis stocké sous atmosphère inerte (argon). Le stockage sous argon semble limiter la réoxydation du palladium par rapport au catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) qui a été stocké sous atmosphère ambiante et analysé précédemment par XPS (seulement 34% de Pd<sup>0</sup>). La différence de la nature du support (TiO<sub>2</sub> P25 et DT51) ainsi que de la méthode de préparation (EI et DP) entre ces deux catalyseurs peuvent également contribuer à cette différence d'état du palladium. Après réduction in situ à 450°C, le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) présente 95% de Pd<sup>0</sup>, 5% reste sous la forme Pd<sup>2+</sup>.

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Le catalyseur bimétallique 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC, analysé après réduction in situ à 450°C, fait apparaître le rhénium sous les formes Re<sup>0</sup> (30%) et Re<sup>3+</sup> (70%), le palladium est quant à lui uniquement à l'état métallique. Aucune analyse n'a été effectuée sur le catalyseur monométallique 2%ReR450/TiO<sub>2</sub> (DT51), c'est pourquoi il est difficile de déterminer si le rhénium se comporte différemment en présence ou en l'absence de palladium. La présence de Re<sup>0</sup> n'a pas été observée auparavant sur le catalyseur bimétallique 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC préparé également par RC et de teneur en rhénium comparable. Cependant, la nature du support ainsi que la méthode de préparation du catalyseur parent diffèrent entre ces deux catalyseurs préparés de la même manière.

La décomposition de la bande Re 4f<sub>7/2</sub> du catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS, analysé sans traitement in situ, montre la présence de rhénium sous les états d'oxydation +4, +6 et +7. Après réduction in situ à 450°C, le rhénium est sous forme Re<sup>0</sup> et Re<sup>3+</sup> et dans des proportions similaires à celles observées avec le catalyseur préparé par RC (1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC).

Enfin, comme précédemment observé sur les catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> (P25), il n'y a pas de variation significative des énergies de liaison des espèces Pd entre le catalyseur monométallique et les catalyseurs bimétalliques, notamment après réduction in situ à 450°C. Lors de la caractérisation des catalyseurs par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, il a été constaté une augmentation importante de l'activité intrinsèque (TOF) entre le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) traité à blanc et les catalyseurs bimétalliques préparés par RC et IS (paragraphe III.1.3). L'évolution du TOF après l'ajout de rhénium a été attribuée à un transfert électronique du Re vers le Pd en contact, conduisant à une activité déshydrogénante plus importante du Pd. Les analyses XPS ne semblent pas confirmer cette tendance. Une question peut se poser : l'activité déshydrogénante du rhénium est-elle vraiment négligeable comme cela a été avancé précédemment ? En effet, Ryashentseva [13] a observé une activité pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane pour des catalyseurs monométalliques à base de Re supportés sur différents supports. La plus importante activité de certains catalyseurs est attribuée à la meilleure réductibilité des espèces rhénium en plus faible interaction avec le support. Ainsi, dans notre cas, la présence de Re<sup>0</sup>, montrée par XPS après réduction in situ à 450°C (Tableau 36), contribuerait également à la conversion du cyclohexane en benzène. D'ailleurs, le catalyseur 2,7%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS, pour lequel la présence de Re<sup>0</sup> a également

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

été observée (Tableau 34), fait également apparaître une valeur du TOF significativement plus importante par rapport à son catalyseur parent traité à blanc (paragraphe III.1.2). D'autre part, pour les catalyseurs bimétalliques x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC, pour lesquels aucune variation de la valeur du TOF n'a été observée par rapport au catalyseur parent traité à blanc (paragraphe III.1.1), les mesures XPS ne montrent pas la présence de rhénium à l'état d'oxydation 0 après réduction in situ à 450°C.

Malgré tout, et cela pourrait sembler contradictoire, du rhénium métallique (15% Re<sup>0</sup>) a été observé par XPS sur l'échantillon 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25), et pourtant aucune activité n'a été observée pour la réaction modèle. Néanmoins, il a été montré par RTP que le catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) (préalablement oxydé) ne finissait de se réduire qu'à partir de 450°C alors que la plupart des catalyseurs bimétalliques se réduisent à plus basse température, car leur réduction est catalysée par le palladium. Donc, le rhénium monométallique est à l'état oxydé lors de la réaction modèle, les catalyseurs n'étant réactivés qu'à 300°C sous H<sub>2</sub> avant le début de la réaction à 270°C.

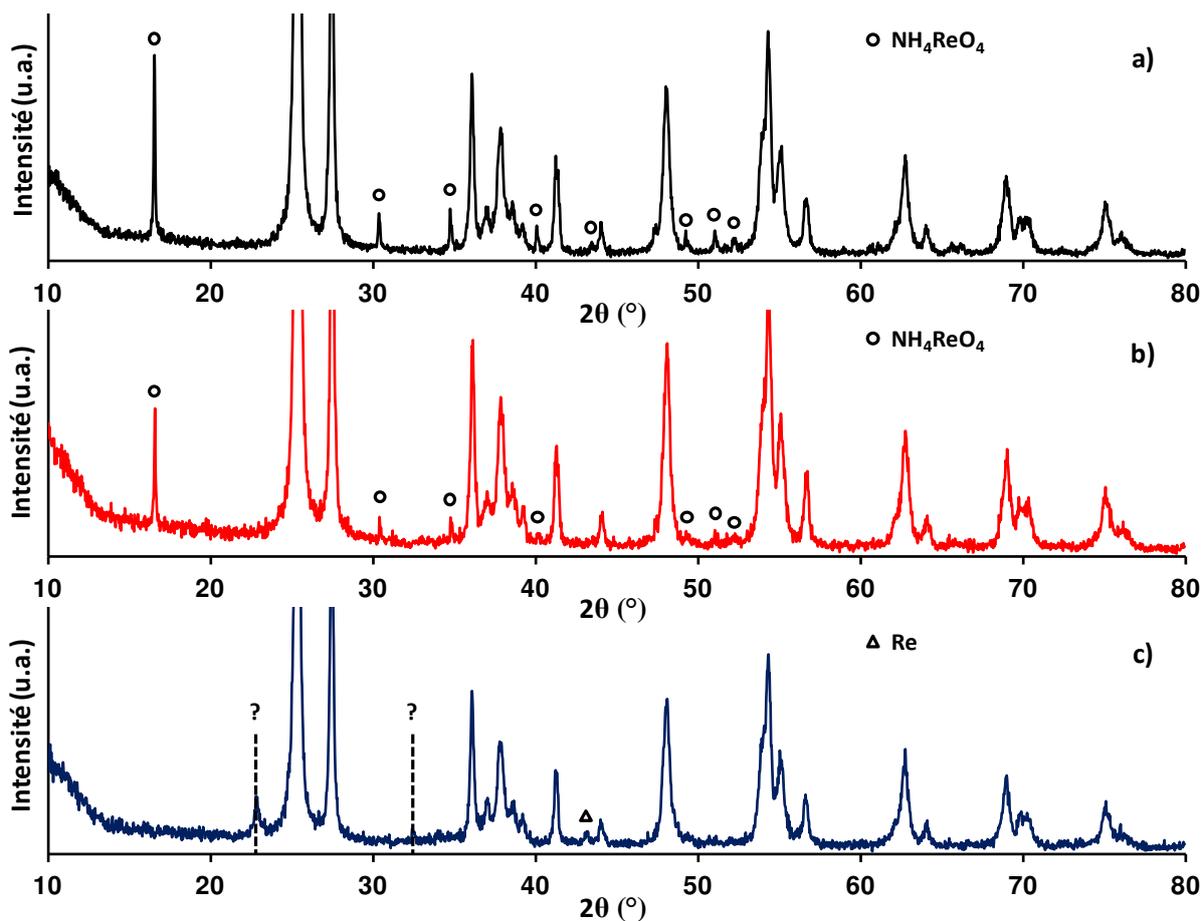
En conclusion, l'état de réduction du rhénium qui dépend fortement des traitements qu'il a subi, des interactions avec le support et/ou le palladium, peut conduire à des activités très différentes en déshydrogénation du cyclohexane.

### **III.3 Caractérisation par DRX et Raman**

Ce paragraphe est dédié à la caractérisation par DRX des catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub>. Pour référence, les diffractogrammes des monométalliques Re/TiO<sub>2</sub> seront présentés dans un premier temps, ceux correspondant au Pd/TiO<sub>2</sub> ayant fait l'objet du chapitre précédent.

#### **III.3.1 Catalyseur monométallique Re/TiO<sub>2</sub> (P25)**

Le catalyseur monométallique 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25), imprégné et séché à 120°C, a été analysé par DRX sans réduction et après réduction ex situ à 300 et 450°C (1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25), 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25)). Les diffractogrammes sont représentés sur la Figure 42.



**Figure 42 :** Diffractogrammes des catalyseurs a) 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25), b) 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25), c) 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25)

Les catalyseurs 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25) (Figure 42a et Figure 42b) présentent des raies caractéristiques de la phase NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, les plus intenses étant situées à environ  $2\theta = 16,5^\circ$  ;  $30,5^\circ$  ;  $35^\circ$  ;  $40^\circ$  et  $51^\circ$ . Il est logique d'observer les raies caractéristiques de cette phase sur le catalyseur 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25), qui est juste imprégné par le sel puis séché. Par contre, sa présence sur le catalyseur réduit à 300°C montre que le sel n'est pas totalement décomposé lors de ce traitement. Il a été montré dans la littérature que les formes Re<sup>7+</sup> de l'acide perrhénique (HReO<sub>4</sub>) étaient plus faciles à réduire que celles du perrhénate d'ammonium (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>) [13]. La taille moyenne des cristallites de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, estimée à partir de l'élargissement de la raie positionnée à  $2\theta = 16,5^\circ$ , est d'environ 87 nm et 100 nm, respectivement pour les catalyseurs 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25).

Le diffractogramme du catalyseur 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) (Figure 42c) fait apparaître de nouvelles raies situées à  $2\theta = 22,8^\circ$  ;  $32,4^\circ$  (très faible) et  $43^\circ$  (faible), la présence de raies caractéristiques de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> n'est plus détectée après réduction à plus haute

température (450°C). La raie présente à 43° peut être attribuée à du rhénium métallique. Le même échantillon analysé par MET montre la présence de particules de Re de très petites tailles, inférieures à 1 nm. Par analyse DRX, l'intensité de la raie associée au Re<sup>0</sup> reste de faible intensité et aucune estimation de taille ne peut être réalisée. D'autre part, la présence de rhénium à l'état d'oxydation 0 n'a pas été observée précédemment par XPS sur ce catalyseur dans les mêmes conditions d'analyse (exposition à l'air puis analyse directe). Les deux autres raies ont été comparées aux fiches JCPDS de la phase ReO<sub>3</sub>, dont les raies les plus intenses sont observées à 23,7° et 33,8°. Les raies situées à 22,8° et 32,4° pourraient correspondre à un déplacement des raies caractéristiques de la phase ReO<sub>3</sub>.

Afin d'identifier cette dernière structure, des analyses Raman ont été réalisées sur les catalyseurs monométalliques à base de rhénium supportés sur le support TiO<sub>2</sub> (P25). Dans un premier temps, le support seul a été analysé. Son spectre Raman, représenté sur la Figure 43, fait apparaître les bandes caractéristiques des phases anatase et rutile. Le Tableau 37 résume l'attribution des différentes bandes observées [14]. La bande à 795 cm<sup>-1</sup> est caractéristique de la liaison covalente Ti-OH [15].

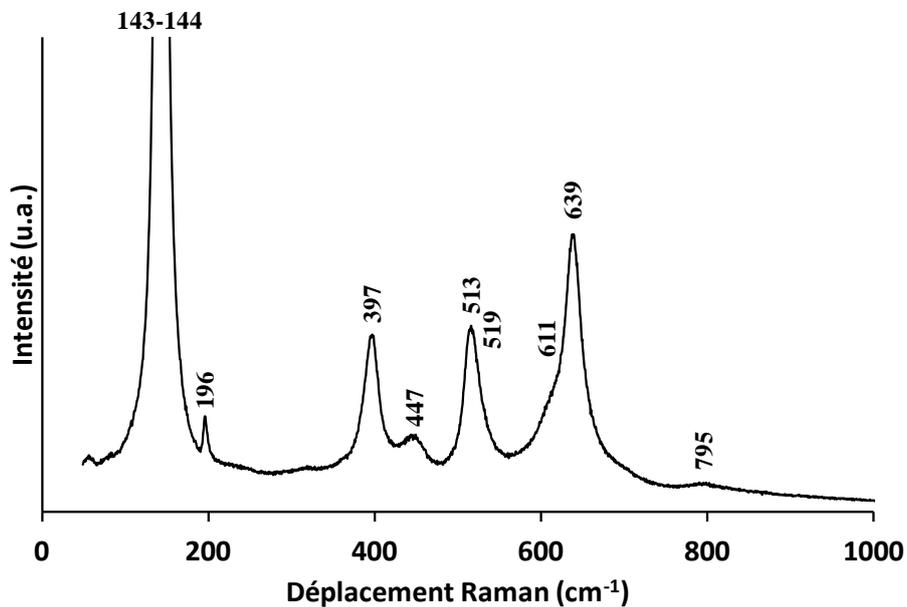


Figure 43 : Spectre Raman du support TiO<sub>2</sub> (P25)

Tableau 37 : Attribution des déplacements Raman des phases anatase et rutile du support TiO<sub>2</sub> (P25)

	Attribution des déplacements Raman (cm <sup>-1</sup> )					
	E <sub>g</sub> (1)	E <sub>g</sub> (2)	B <sub>1g</sub>	A <sub>1g</sub>	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub> (3)
TiO <sub>2</sub> anatase	144	196	397	513	519	639
TiO <sub>2</sub> rutile	B <sub>1g</sub>	E <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>			
	143	447	611			

Les catalyseurs monométalliques 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25), 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25) ont été ensuite analysés. Les spectres enregistrés (Figure 44) sont présentés dans la région 700-1100 cm<sup>-1</sup>, le support présentant des bandes de trop fortes intensités en dessous de 700 cm<sup>-1</sup> pour observer d'autres vibrations impliquant le rhénium. Le sel de rhénium NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> et la solution utilisée pour la préparation des catalyseurs ont également été analysés (Figure 44d et Figure 44e).

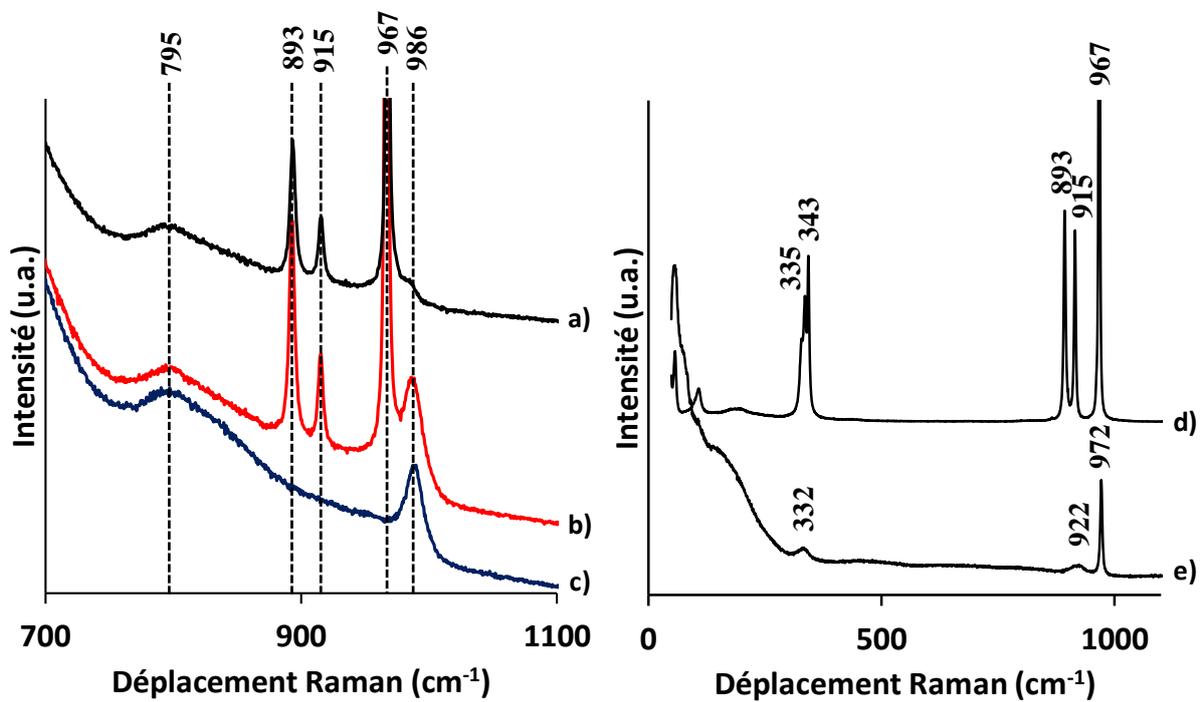


Figure 44 : Spectres Raman des échantillons a) 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) non réduit, b) 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25), c) 1,9%ReR450/TiO<sub>2</sub> (P25), d) NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (poudre), e) NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (solution)

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Le spectre Raman de la solution NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (Figure 44e) présente trois bandes caractéristiques de l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en solution aqueuse [16]. Les deux bandes situées à 922 et 972 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison Re=O. La bande à 332 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de déformation O-Re-O. Le spectre du sel NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> (Figure 44d) présente également les trois bandes à 335, 915 et 967 cm<sup>-1</sup>, propres à l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, la position des bandes étant légèrement décalée par rapport à la réponse obtenue sur la solution issue de ce sel. Deux autres bandes positionnées à 343 et 893 cm<sup>-1</sup> (vibrations de déformation O-Re-O et asymétrique de la liaison Re=O) sont également observées. Ces deux bandes sont aussi caractéristiques de l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, cependant elles ne sont pas observées pour la solution NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> en raison de la plus faible réponse et de l'élargissement des bandes en solution.

Les spectres des catalyseurs 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) (non réduit) et 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25) (réduit ex situ à 300°C) montrent la même allure que celui obtenu pour le sel NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> entre 700 et 1100 cm<sup>-1</sup>, en accord avec les diffractogrammes obtenus pour ces deux catalyseurs. La présence de rhénium sous forme ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ainsi mise en évidence sur ces échantillons, n'est pas surprenante. En effet, un certain nombre d'études a montré qu'après exposition à l'air ambiant de catalyseurs à base de rhénium, ce dernier est alors présent sous la même structure tétraédrique (T<sub>d</sub>) de l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> qu'en solution aqueuse [17-20]. Il est important de préciser que l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> est la seule espèce stable en solution aqueuse quels que soient le pH et la concentration de la solution [1].

D'autre part, une nouvelle bande située à environ 986 cm<sup>-1</sup> est observée pour l'ensemble des catalyseurs. Okal et coll. [21] ont observé par spectroscopie Raman un déplacement de la bande à 1006 cm<sup>-1</sup> vers 995 cm<sup>-1</sup> après exposition pendant 20 h à l'air ambiant d'un catalyseur 10,4%Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné préalablement à 600°C. Ces déplacements sont causés par une hydrolyse partielle de la liaison Re-O-Al (processus d'hydratation), les espèces rhénium étant constituées de trois liaisons terminales Re=O et une liaison pontée Re-O-Al. Après plusieurs jours au contact de l'air ambiant, les bandes caractéristiques de l'ion ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> à 974, 920 et 337 cm<sup>-1</sup> sont observées sur ce catalyseur (hydratation considérée alors comme totale). Cette bande située à 986 cm<sup>-1</sup> pourrait donc correspondre à des espèces rhénium partiellement déshydratées, possédant trois liaisons terminales Re=O et une liaison Re-O-Ti. Deux différentes espèces d'oxyde de rhénium de surface (totalement hydratées et partiellement déshydratées) peuvent ainsi être différenciées pour les catalyseurs 1,9%Re/TiO<sub>2</sub> (P25) et 1,9%ReR300/TiO<sub>2</sub> (P25). En revanche, seule l'espèce partiellement déshydratée

associée à la bande à 986 cm<sup>-1</sup> est observée pour ce même catalyseur réduit à plus haute température. Cette dernière espèce pourrait être liée aux raies non identifiées précédemment par DRX (à 22,8 et 32,4°). Ainsi, l'augmentation de la température de réduction de 300°C à 450°C permettrait d'une part d'éliminer le précurseur (disparitions des raies intenses de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> en DRX et des bandes ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> en Raman) et d'autre part de disperser le rhénium à la surface du support. L'interaction métal-support est alors plus importante et l'hydrolyse de la liaison Re-O-Ti est alors plus difficile.

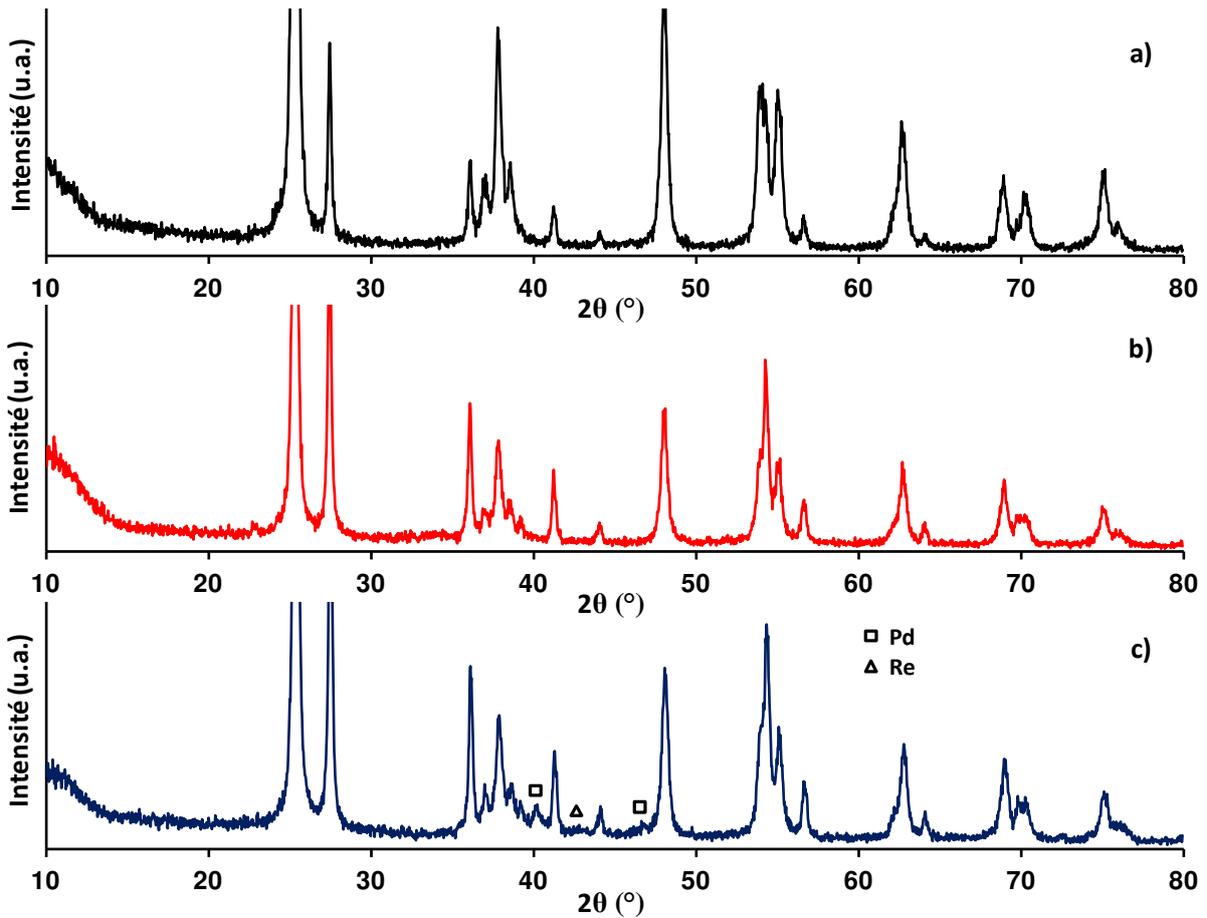
### III.3.2 Catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub>

#### III.3.2.1 Catalyseurs issus du parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

Les diffractogrammes du catalyseur parent et des catalyseurs bimétalliques 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC et 3,9%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS sont donnés sur la Figure 45.

Les diffractogrammes du catalyseur bimétallique préparé par RC et de son parent ne montrent pas la présence de cristallites de palladium métallique ou oxydé. Malgré un grossissement des particules de palladium observé par MET après dépôt de rhénium par RC, la phase Pd reste non détectable par DRX. Une très faible raie à 22,8° est observée pour le catalyseur bimétallique, comme pour le catalyseur monométallique réduit à 450°C.

Le catalyseur préparé par IS fait apparaître des raies de palladium métallique, notamment à 2θ = 40° et 47°. Ce résultat est en accord avec le frittage important des particules de palladium mis en évidence lors de la préparation par IS (très faible valeur de dispersion pour le système traité à blanc par IS). De plus, du rhénium métallique est observé à 2θ = 43°, le pic de diffraction reste toutefois d'assez faible intensité.



**Figure 45 : Diffractogramme des catalyseurs a) 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), b) 1,7%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC, c) 3,9%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-IS**

### III.3.2.2 Catalyseurs issus du parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)

Le catalyseur parent et les catalyseurs bimétalliques associés 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC et 3,0%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS ne présentent pas de raies de diffraction caractéristiques du palladium (Figure 46, diffractogramme du catalyseur le plus chargé en Re non représenté). Ceci confirme les observations précédentes, à savoir que les protocoles de préparation par RC et IS (correspondant au traitement à blanc) ne provoquent pas de grossissement des particules de palladium sur le support DT51 (paragraphe III.1.3).

D'autre part, la phase cristalline KReO<sub>4</sub> est détectée sur les catalyseurs bimétalliques. Il est possible que lors de l'utilisation de l'agent de précipitation KOH au cours de la préparation du catalyseur parent, des ions potassium restent présents sur le catalyseur et qu'ils

soient échangés avec les cations ammonium du sel précurseur de rhénium (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>). Après un lavage plus intensif du catalyseur parent, la phase KReO<sub>4</sub> n'est plus détectée par DRX (diffractogramme correspondant non présenté).

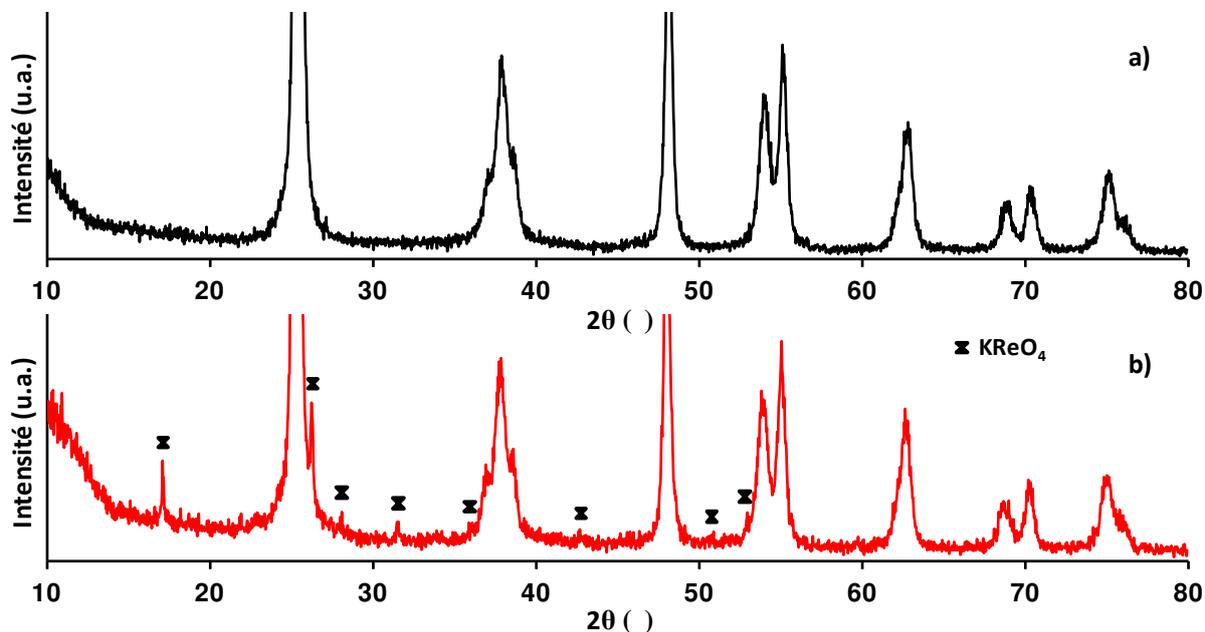


Figure 46 : Diffractogramme des catalyseurs a) 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), b) 1,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC

D'autres analyses par spectroscopie Raman étaient envisagées, notamment sur des catalyseurs bimétalliques, et sous atmosphère réductrice. Malheureusement, des problèmes techniques sur le montage n'ont pas permis de réaliser les expériences.

## IV Performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques pour l'hydrogénation de l'acide succinique

### IV.1 Résultats des tests catalytiques

Les performances catalytiques des catalyseurs monométalliques, étudiées dans le chapitre III précédent, ont montré que ces derniers étaient très sélectifs pour former la  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) lors de l'hydrogénation de l'acide succinique (SUC). Rappelons que l'objectif de notre étude est de préparer des catalyseurs actifs et sélectifs en 1,4-butanediol (BDO). C'est pourquoi les catalyseurs monométalliques ont été modifiés par ajout de rhénium. Des travaux antérieurs réalisés sur des systèmes Re-Pd/C synthétisés par IS ont

montré qu'une teneur importante en rhénium de l'ordre de 3-4% était nécessaire pour obtenir des performances catalytiques optimales pour ces échantillons.

Les résultats des tests catalytiques réalisés à l'IRCELYON sur des catalyseurs bimétalliques sont présentés dans ce qui suit en fonction du catalyseur parent utilisé.

#### IV.1.1 Catalyseurs issus du parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

La Figure 47 compare l'évolution de la concentration de l'acide succinique (SUC) et des produits (GBL, BDO et THF) en fonction du temps, en présence du catalyseur parent 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25) et des catalyseurs bimétalliques x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC ou IS.

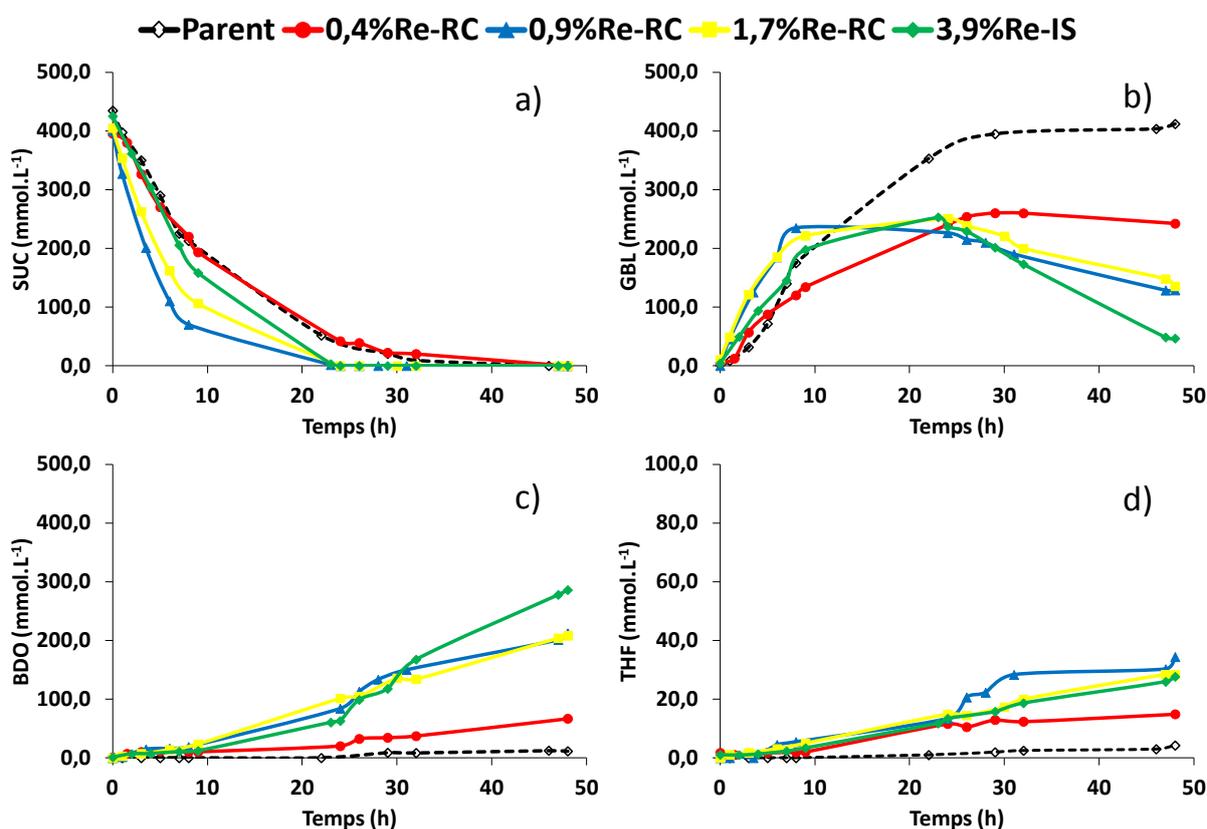


Figure 47 : Evolution de la concentration du réactif et des produits en fonction du temps pour les différents catalyseurs de la série x%ReR450-2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC ou IS :

a) acide succinique (SUC)

c) 1,4-butanediol (BDO)

b)  $\gamma$ -butyrolactone (GBL)

d) tétrahydrofuranne (THF)

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

La Figure 47a montre que la conversion du SUC pour le catalyseur parent est totale après 48 h de réaction. Le produit principal formé est la GBL (95%). L'addition de 0,4% de rhénium par réduction catalytique (0,4%Re-RC) ne modifie pas la vitesse de conversion du SUC. Après 48 h, la formation de GBL reste majoritaire (61%). Cependant 17% de BDO est formé.

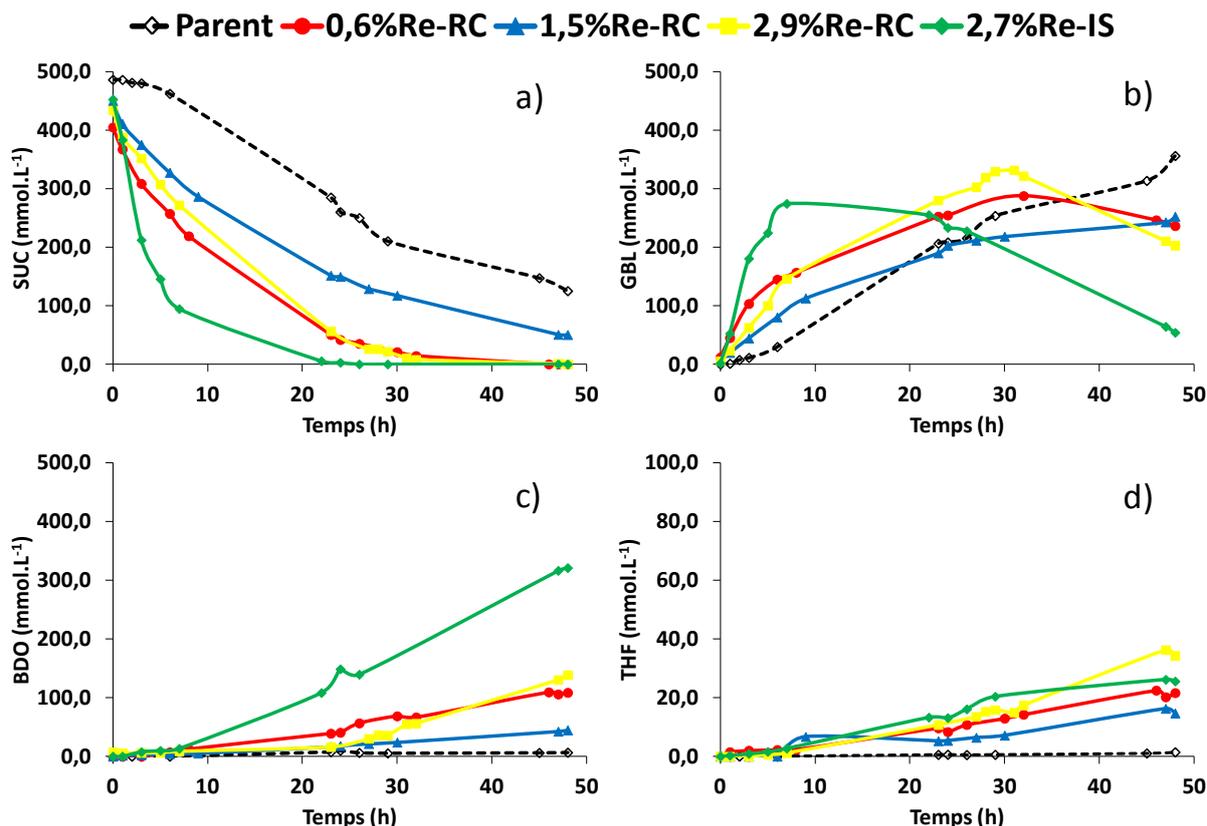
En augmentant la quantité de rhénium déposée par RC (0,9%Re-RC et 1,7%Re-RC), la disparition de l'acide succinique est plus rapide et totale après 20 h de réaction. La GBL formée est également hydrogénée plus rapidement, sans toutefois atteindre une conversion totale au bout de 48 h. Les performances de ces deux systèmes bimétalliques sont très proches, les rendements en BDO après 48 h étant de 53% (0,9%Re-RC) et 51% (1,7%Re-RC). Alors que le catalyseur monométallique parent permet uniquement l'hydrogénation du SUC en GBL, les catalyseurs bimétalliques favorisent l'hydrogénation de la GBL et orientent la réaction vers la formation de BDO et THF.

L'ajout de 3,9% de rhénium par imprégnation successive (3,9%Re-IS) conduit à un catalyseur moins actif pour l'hydrogénation du SUC que les catalyseurs précédents notés 0,9%Re-RC et 1,7%Re-RC. Néanmoins, le système bimétallique IS est plus actif pour l'hydrogénation de la GBL en BDO. Son rendement en BDO après 48 h est de 67%.

Avec l'ensemble de ces catalyseurs, il se forme peu de produits secondaires, avec moins de 3% de butanol ou d'acide butyrique, et des traces de n-propanol et d'acide propionique. Le bilan en carbone organique en solution aqueuse est quasiment total pendant les 48 h de test, indiquant une formation quasi-nulle de produits gazeux issus d'hydrogénolyse des liaisons C-C.

### IV.1.2 Catalyseurs issus du parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)

Les résultats catalytiques du catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25) et des catalyseurs bimétalliques dérivés x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC ou IS sont représentés sur la Figure 48. Le support TiO<sub>2</sub> (P25) utilisé est identique à celui de la série de catalyseurs précédente, seul le sel précurseur de palladium diffère.



**Figure 48 : Evolution de la concentration du réactif et des produits en fonction du temps pour les différents catalyseurs de la série x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (P25)-RC ou IS :**

- a) acide succinique (SUC)                      c) 1,4-butanediol (BDO)  
 b)  $\gamma$ -butyrolactone (GBL)                  d) tétrahydrofuranne (THF)

Quelles que soient la méthode mise en œuvre pour le dépôt du rhénium (RC ou IS) et la quantité déposée, son ajout améliore significativement la vitesse de conversion du SUC (Figure 48a) par rapport au catalyseur parent, initialement moins actif que le parent précédemment étudié. Pour les catalyseurs préparés par RC, un effet sensible est noté dès le dépôt de 0,6% de rhénium. En augmentant la charge en rhénium à 1,5%, la réaction est étonnamment plus lente, la conversion de l'acide succinique n'est alors pas totale après 48 h de réaction. La vitesse de transformation de la GBL semble également plus faible. Finalement, le catalyseur RC chargé à 2,9%Re présente un comportement similaire à celui chargé à 0,6% pour la conversion de l'acide succinique, mais est un peu plus actif pour l'hydrogénation de la GBL. Néanmoins, la sélectivité en THF est plus importante sur ce dernier système en fin de réaction. Après 48 h, les rendements en BDO obtenus avec les

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

différents catalyseurs bimétalliques préparés par réduction catalytique sont de 27% (0,6%Re-RC), 11% (1,5%Re-RC) et 32% (2,9%Re-RC).

Le catalyseur préparé par IS (2,7%Re-IS) montre la meilleure activité, avec une conversion totale de l'acide succinique en 24 h alors qu'elle n'est que de 47% sur le catalyseur parent. Ce catalyseur bimétallique est également actif pour l'hydrogénation de la GBL en BDO : après 48 h de réaction, son rendement en BDO est de 71%, sachant de plus que l'hydrogénation de la GBL n'est pas complète.

Comme observé sur la série de catalyseurs précédente, les produits secondaires comme le n-butanol, le n-propanol et les acides butyrique et propionique sont présents en teneur inférieure à 5%. Le carbone introduit initialement par la solution d'acide succinique se retrouve presque intégralement dans la phase liquide en fin de réaction, donc là encore aucune perte en phase gaz n'est à déplorer.

### IV.1.3 Catalyseurs issus du parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)

Ici, seule la nature du support (TiO<sub>2</sub> (DT51)) diffère par rapport à la série précédente. La Figure 49 présente les résultats catalytiques obtenus pour les catalyseurs bimétalliques x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC ou IS et son catalyseur parent.

Les dépôts de 3,0% de rhénium par IS et de 0,8% par RC augmentent fortement la vitesse de conversion de l'acide succinique par rapport au catalyseur parent correspondant. Cependant, pour le catalyseur bimétallique préparé par RC chargé à 1,8%Re (1,8%Re-RC), la conversion du SUC s'avère la plus faible de toute la série.

La vitesse de conversion du SUC est finalement la plus importante pour le catalyseur préparé par IS, la disparition du réactif étant totale après seulement 9 h de test. Ce catalyseur favorise également fortement l'étape d'hydrogénation de la GBL. De plus, très peu de THF est formé, seulement 10 mmol.L<sup>-1</sup> sont présentes à la fin du test. Après 48 h de réaction, la GBL est complètement convertie sur le catalyseur IS, une sélectivité en BDO de 82% est alors atteinte. Bien que le catalyseur 0,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC permette une hydrogénation du SUC en GBL avec une vitesse et une sélectivité satisfaisante, l'hydrogénation de la GBL est ensuite beaucoup moins rapide sur ce système comparé au catalyseur préparé par IS. De plus, sur ce catalyseur l'hydrogénation de la GBL conduit à la formation de BDO en plus faible quantité. En effet, alors qu'il reste encore 95 mmol.L<sup>-1</sup> de

GBL après 48 h, la quantité de THF formée est déjà de 65 mmol.L<sup>-1</sup>. La sélectivité en BDO n'atteint alors que 56%.

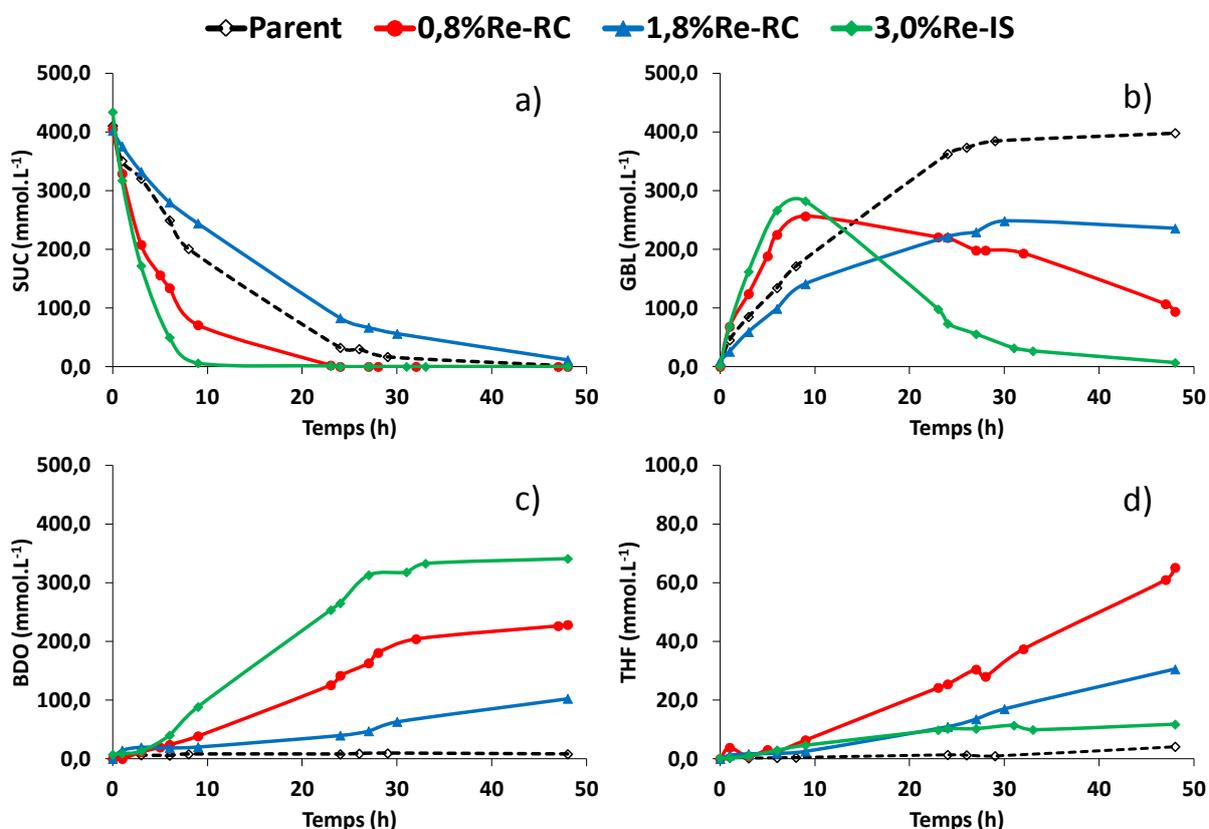


Figure 49 : Evolution de la concentration du réactif et des produits en fonction du temps pour les différents catalyseurs de la série x%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC ou IS :

a) acide succinique (SUC)

c) 1,4-butanediol (BDO)

b)  $\gamma$ -butyrolactone (GBL)

d) tétrahydrofurane (THF)

La formation de sous-produits (n-butanol, n-propanol et acide butyrique) est toujours faible et il y a très peu de perte de carbone organique en phase liquide (environ 5% après 48 h).

Des tests catalytiques ont également été réalisés en hydrogénant directement la GBL dans les mêmes conditions opératoires que lors de l'hydrogénation de l'acide succinique. Les résultats (non représentés) confirment que le catalyseur préparé par IS est d'une part plus actif pour la conversion de la GBL et d'autre part plus sélectif en BDO que le catalyseur bimétallique chargé à 0,8%Re par RC.

## IV.2 Stabilité des catalyseurs en phase aqueuse

Auparavant, il a été montré que l’immersion des catalyseurs monométalliques en solution (acidifiée ou non) lors des traitements à blanc par RC ou IS pouvait modifier leurs propriétés, notamment celles des systèmes préparés par échange ionique. Une perte de rhénium lors de la préparation des échantillons a également été mise en évidence lors des analyses par MET-EDX. Ainsi, il est probable que des modifications notables des catalyseurs puissent avoir lieu au cours de la réaction d’hydrogénation de l’acide succinique, et cela sans doute dès leur mise en contact avec la solution d’acide succinique, avant même le début de la réaction.

Afin d’étudier cette éventualité, des tests de stabilité ont été réalisés sur des catalyseurs monométalliques et bimétalliques dans le montage utilisé pour les préparations par réduction catalytique. Les échantillons ont été plongés dans une solution d’acide succinique puis soumis à un barbotage sous argon. Il est important de rappeler que les catalyseurs subissent un traitement similaire à celui-ci avant le début du test d’hydrogénation de l’acide succinique sous H<sub>2</sub>, la seule différence étant que la solution n’est pas chauffée pendant le test de stabilité. Après 20 min, la solution est récupérée par filtration et le catalyseur est séché sous Ar à 120°C pendant une nuit. Le Tableau 38 donne les teneurs en Pd et Re des catalyseurs, déterminées par ICP, après le test de stabilité.

**Tableau 38 : Pourcentages massiques de Pd et Re présents sur les catalyseurs après le test de stabilité**

Catalyseurs	Pd (%) Après test stabilité	Re (%) Après test stabilité
2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	1,7	
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)	1,9	
2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)	1,8	
3,6%ReR450-2%Pd <sub>Cl(pH=1)</sub> C300R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	1,7	0,2
1,5%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (P25)-RC	1,8	0,1
1,8%ReR450-2%Pd <sub>K-Cl(pH=11)</sub> R300/TiO <sub>2</sub> (DT51)-RC	1,7	0,1

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Le Tableau 38 montre une légère lixiviation du palladium (perte de Pd de 0,1 à 0,3%) sur les catalyseurs monométalliques et bimétalliques. La perte de rhénium sur les catalyseurs bimétalliques est quasiment totale, seulement 0,1-0,2% de rhénium reste sur le catalyseur après le test de stabilité. Le lessivage du rhénium dans l'eau a déjà été observé sur des catalyseurs Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21-23]. De plus, la solution d'acide succinique de départ est relativement acide (pH = 2,2), ce qui contribue à favoriser encore plus l'oxydation des espèces métalliques.

Des analyses ont également été réalisées durant le test catalytique de transformation de l'acide succinique, les solutions prélevées (1 mL) étant analysées par ICP. Avant analyse, les traces de catalyseur contenues dans la solution de prélèvement doivent être éliminées. Au cours des premières analyses, il s'est avéré que la méthode de séparation liquide-solide utilisée n'était pas adaptée pour nos échantillons. Après prélèvement, la solution était dans un premier temps diluée (dans l'eau), centrifugée, puis le surnageant était filtré. La solution obtenue était par la suite analysée par HPLC et GC (analyse du réactif et des produits de réaction), mais également par ICP (étude de la lixiviation). Différents tests ont montré que la lixiviation du rhénium était très importante lors de l'étape de dilution des prélèvements. En effet, lors des prélèvements sous H<sub>2</sub>, la solution est saturée en dihydrogène, mais au cours de la dilution, la solution s'enrichit en dioxygène et le passage du rhénium en solution (provenant du catalyseur solide toujours présent à cette étape) est alors observé. La lixiviation semble donc favorisée par l'oxydation des espèces rhénium, c'est pourquoi un autre protocole de prélèvement a été mis au point afin d'éviter ce phénomène. Pour ce faire, la solution prélevée est immédiatement filtrée à chaud (directement après le prélèvement) puis diluée. Cette dernière méthode de prélèvement a ensuite été employée lors de l'étude de stabilité des catalyseurs.

Des prélèvements effectués dans l'autoclave au cours de l'étape de chauffage sous Ar jusqu'à 160°C ont confirmé la lixiviation très importante du rhénium lors de la mise en suspension des catalyseurs bimétalliques, la présence de palladium n'est cependant pas détectée. En revanche, aucune présence de rhénium en solution n'est détectée après analyse des prélèvements réalisés sous H<sub>2</sub> (à 150 bar). Après l'étape sous Ar, la pressurisation sous H<sub>2</sub> permet donc de redéposer sur le catalyseur le rhénium passé en solution. En effet, le rhénium pourrait se redéposer sur les particules de palladium selon le principe de la réduction catalytique, de la même manière que lors de la préparation des catalyseurs bimétalliques RC. L'échange de rhénium avec le support TiO<sub>2</sub> est également envisageable.

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Par la suite, le dépôt de rhénium sur un catalyseur monométallique au palladium a été effectué in situ dans l'autoclave, puis le système catalytique a été testé en hydrogénation de l'acide succinique directement après ce dépôt. Pour cette expérience, un catalyseur monométallique 2%Pd/TiO<sub>2</sub> et une solution de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub> sont introduits dans l'autoclave, sans ajout d'acide succinique dans un premier temps. L'autoclave est chauffé sous Ar jusqu'à 160°C puis pressurisé sous H<sub>2</sub> jusqu'à 150 bar. Après 1 h d'activation, l'ensemble est refroidi à la température ambiante et dépressurisé, toujours sous H<sub>2</sub>. L'autoclave est alors ouvert rapidement et la solution d'acide succinique est introduite. L'ensemble est chauffé sous Ar jusqu'à la température de réaction (160°C) puis pressurisé sous H<sub>2</sub> à 150 bar. Le premier prélèvement au temps t<sub>0</sub> de réaction est alors effectué pour le suivi cinétique de la réaction d'hydrogénation.

Le Tableau 39 donne le pourcentage de rhénium présent dans la phase liquide lors du dépôt in situ de 1% de Re sur le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51), réalisé tout d'abord sous Ar puis sous H<sub>2</sub>. Ces pourcentages sont obtenus par analyse de prélèvements liquides effectués périodiquement à partir de la mise en contact du sel de Re et du catalyseur monométallique au Pd.

**Tableau 39 : Pourcentage de Re présent dans la phase liquide par rapport à la quantité initialement introduite en solution lors du dépôt in situ de 1% massique de Re sur le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)**

Conditions du dépôt in situ gaz, T, P, durée sous atmosphère donnée	Re présent dans la phase liquide (%)
Ar, 25°C, 1 bar, 0 min	100
Ar, 50°C, 1 bar, 3 min	99
Ar, 80°C, 1 bar, 7 min	99
Ar, 100°C, 1 bar, 9 min	100
Ar, 140°C, 1 bar, 15 min	97
Ar, 160°C, 1 bar, 18 min	91
H <sub>2</sub> , 160°C, 150 bar, 0 min	4
H <sub>2</sub> , 160°C, 150 bar, 30 min	3
H <sub>2</sub> , 160°C, 150 bar, 60 min	3

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Pendant l'étape sous Ar, le dépôt de rhénium reste plutôt limité, moins de 10% du Re introduit initialement est déposé sur le catalyseur après 18 min. Lors du passage sous H<sub>2</sub>, la quantité de rhénium présent en phase liquide devient très faible (3% de la quantité initiale). Ce résultat semble confirmer que le dépôt se fait par réaction rédox entre l'hydrogène activé sur les atomes de palladium et le rhénium en solution. Choe et coll. [23] ont également étudié le dépôt de rhénium sur un catalyseur à base de palladium supporté sur charbon sous différentes atmosphères (H<sub>2</sub> et air) à P = 1 atm et à la température ambiante. Sous flux de H<sub>2</sub>, la concentration en espèces ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> diminue progressivement jusqu'au dépôt total du rhénium. Après passage sous air, le lessivage du rhénium est observé.

Les résultats des tests catalytiques réalisés après le dépôt in situ de différentes teneurs en rhénium (1, 2 et 4% massique) sur le catalyseur parent 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) sont donnés sur la Figure 50.

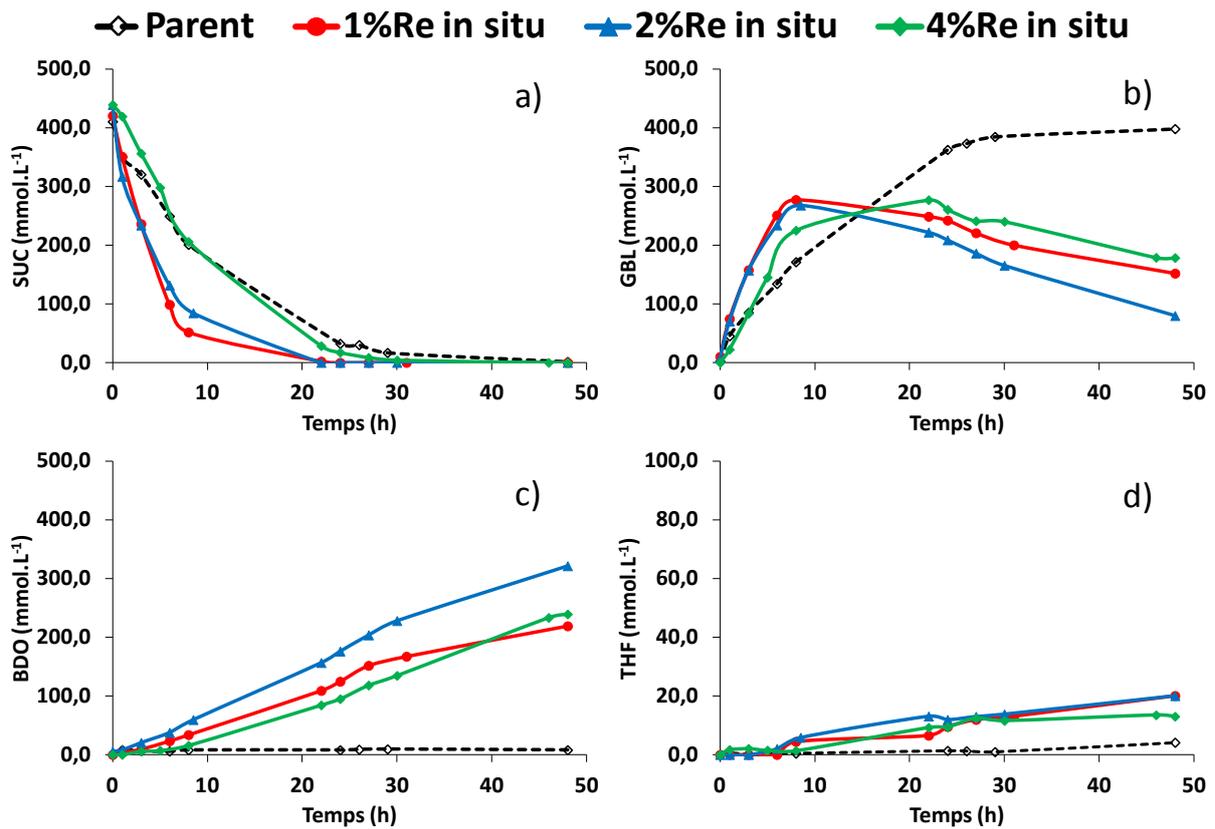


Figure 50 : Evolution de la concentration du réactif et des produits en fonction du temps pour le catalyseur 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) modifié par dépôt de Re in situ :

a) acide succinique (SUC)

c) 1,4-butanediol (BDO)

b) γ-butyrolactone (GBL)

d) tétrahydrofuranne (THF)

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Les ajouts in situ de 1% et 2% Re améliorent fortement la vitesse de conversion du SUC par rapport au catalyseur parent, la conversion est totale après environ 22 h de réaction. La vitesse de transformation de la GBL est plus élevée pour le système modifié par 2% de Re. Après 48 h, les rendements en BDO sont de 52% et 73%, respectivement pour 1% et 2% de Re introduit. D'autre part, après ajout de 4% Re in situ, la vitesse de conversion du SUC reste similaire à celle du catalyseur parent. Cependant, la seconde étape d'hydrogénation de la GBL est favorisée, le rendement en BDO atteint alors 54% après 48 h de test.

Précédemment, il a été constaté que la teneur optimale de rhénium déposée par RC sur ce même catalyseur parent était aux alentours de 1%, pour une teneur plus élevée (1,7% Re) le catalyseur bimétallique est alors moins actif. Lors du dépôt in situ, la quantité optimale semble être plus importante. Néanmoins, il reste à vérifier que tout le rhénium introduit dans l'autoclave est bien déposé sur le catalyseur monométallique 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) lors de l'activation sous H<sub>2</sub>. En effet, il a été montré lors de l'étude préliminaire (voir courbes de dépôt paragraphe II.3) que les pourcentages de rhénium déposé par RC étaient toujours inférieurs aux quantités initialement introduites en solution, notamment aux fortes teneurs, et cela s'est vérifié lors du dépôt in situ de 1% de Re introduit (Tableau 39).

La Figure 51 compare le comportement du catalyseur bimétallique 0,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC avec celui préparé in situ avec 2% Re. Ces deux catalyseurs présentent une activité quasiment identique pour la conversion de l'acide succinique, ainsi que pour la transformation de la GBL. En revanche, le catalyseur préparé in situ est plus sélectif en BDO.

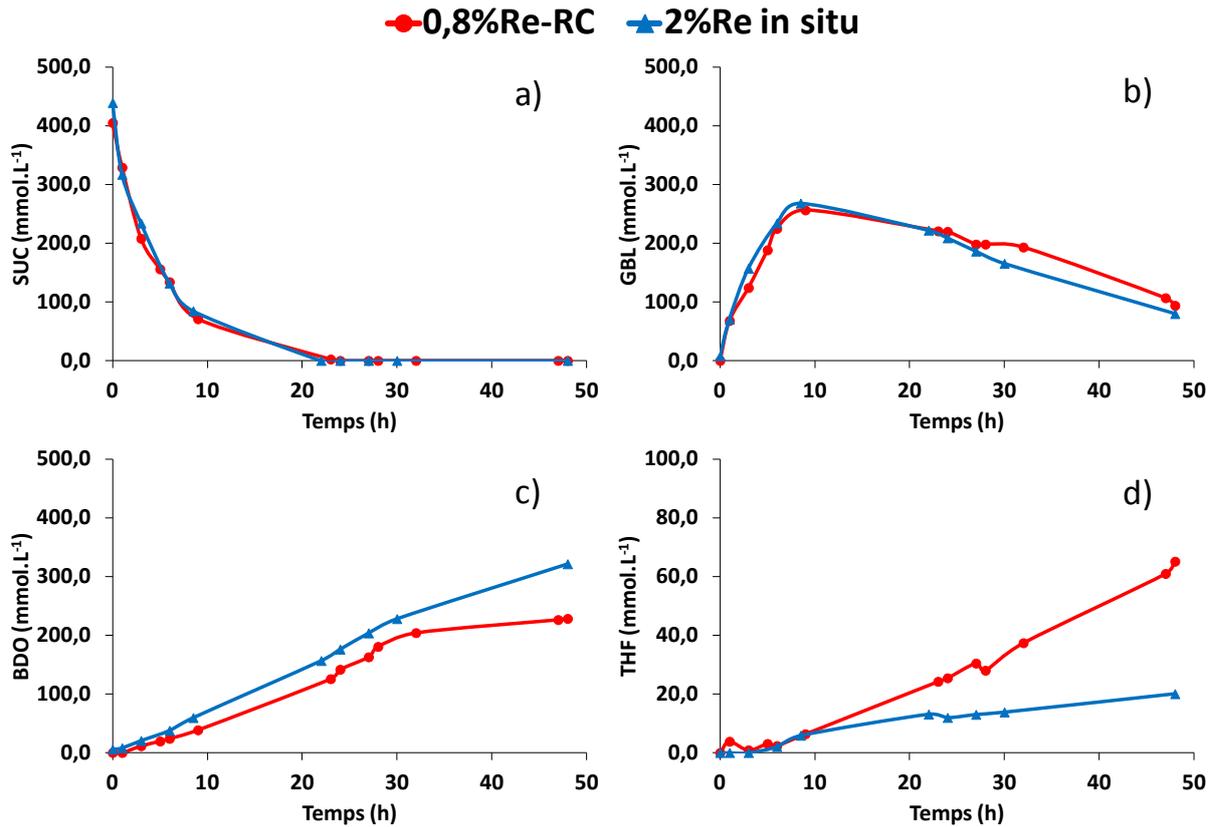


Figure 51 : Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs 0,8%ReR450-2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-RC et 2%Pd<sub>K-Cl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51) modifié in situ par 2% Re lors de l'hydrogénation de l'acide succinique

### IV.3 Discussion

Les résultats des tests catalytiques d'hydrogénation de l'acide succinique réalisés sur les catalyseurs bimétalliques ont montré l'importance de la méthode de préparation de ces derniers et de la quantité de rhénium déposée. Des travaux antérieurs portant sur des systèmes bimétalliques préparés par imprégnation successive ont montré qu'une teneur importante en rhénium de l'ordre de 3-4% était nécessaire pour obtenir de bonnes performances catalytiques (conversion du SUC et sélectivité en BDO optimales). La méthode par RC conduit à des systèmes bimétalliques présentant des performances catalytiques optimales lorsque la quantité de Re déposée reste limitée, aux alentours de 0,6-0,9%, ce qui permet de réduire notablement la charge en Re par rapport à la méthode IS. En effet, l'ajout par RC de teneur trop importante conduit à des catalyseurs moins actifs.

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

Finalement, les catalyseurs bimétalliques préparés par IS présentent des rendements en BDO plus élevés que ceux obtenus avec les systèmes préparés par RC. Ils sont plus actifs pour l'hydrogénation de la GBL et plus sélectifs en BDO. Le catalyseur 3,0%ReR450-2%Pd<sub>KCl(pH=11)</sub>R300/TiO<sub>2</sub> (DT51)-IS conduit à la meilleure sélectivité en BDO (82%) en fin de réaction.

Les tests de stabilité des catalyseurs bimétalliques en phase aqueuse ont montré que leur mise en contact avec la solution d'acide succinique conduisait à un lessivage très important du rhénium avant le début de la réaction (étape sous Ar jusqu'à 160°C). Après passage sous H<sub>2</sub> à 150 bar, le rhénium se redépose sur le catalyseur. Des analyses supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer si le rhénium se lessive de la même manière sur les catalyseurs bimétalliques préparés par RC ou IS. En effet, en supposant que tout le rhénium passe en solution sur l'ensemble des catalyseurs bimétalliques, pourquoi ceux préparés par IS montrent-ils des performances supérieures en partant pourtant d'un même catalyseur parent ? Une autre question peut se poser : pourquoi les catalyseurs bimétalliques préparés par RC doivent être chargés avec des teneurs en rhénium plus faibles pour obtenir des performances optimales ?

Il a été montré que les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> permettaient d'hydrogéner majoritairement le SUC en GBL. D'autre part, les catalyseurs bimétalliques favorisent l'étape d'hydrogénation de la GBL en BDO et THF. Ces résultats semblent indiquer que le rhénium intervient dans la seconde étape. Mais est-il primordial que le rhénium soit isolé et/ou en interaction avec le palladium pour contribuer à cette activité ? Pour répondre à cette question, un catalyseur monométallique 2%ReR450/TiO<sub>2</sub> (DT51) a été testé dans l'hydrogénation directe de la GBL afin de déterminer si le rhénium isolé était actif ou non. Ce catalyseur s'est montré très peu actif pour convertir la GBL, ce qui peut s'expliquer par le lessivage du rhénium lors de la mise en contact avec la solution aqueuse d'acide succinique. Le rhénium ne peut pas se redéposer sur le support après passage sous H<sub>2</sub> en l'absence de palladium. L'étude du dépôt de rhénium in situ sur les supports seuls permettrait de vérifier quelle est la quantité de rhénium réellement déposée lors de la réaction sous H<sub>2</sub>.

## V Conclusions

Des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub> avec différentes teneurs en rhénium ont été préparés par imprégnation successive et réduction catalytique. L'objectif était de favoriser le dépôt du rhénium au contact du palladium.

L'existence d'une interaction entre les deux métaux Pd-Re pour les catalyseurs bimétalliques préparés par les deux méthodes a été montrée par différentes techniques :

- Après ajout de rhénium sur les catalyseurs parents, une baisse de l'accessibilité du palladium (mesurée par chimisorption de dihydrogène) a été observée par rapport aux catalyseurs parents traités à blanc quelle que soit la méthode de préparation employée (RC et IS), mettant en évidence la présence de rhénium à la surface du palladium. D'autre part, pour les catalyseurs bimétalliques préparés par RC, cette baisse est plus ou moins prononcée et dans tous les cas l'accessibilité du palladium atteint un palier (environ 10%) aux fortes teneurs en rhénium déposées quelle que soit l'accessibilité de départ du catalyseur parent traité à blanc.

Les traitements à blanc par RC et IS ont permis de montrer que les méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques conduisaient à un frittage des particules de Pd, plus ou moins important suivant le catalyseur parent. En effet, le catalyseur 2%Pd<sub>Cl(pH=1)</sub>C300R300/TiO<sub>2</sub> (P25), préparé par échange ionique, est moins stable en solution aqueuse est ceux préparés par dépôt précipitation sur les supports TiO<sub>2</sub> (P25) et TiO<sub>2</sub> (DT51).

- Les analyses MET-EDX ont confirmé la présence de rhénium dans les mêmes zones que le palladium sur quelques catalyseurs bimétalliques. Ces zones sont riches en palladium ou en rhénium. La taille des particules de Pd est comprise entre 1 et 4 nm, celle des particules de Re est majoritairement inférieure au nanomètre, rendant difficile son observation. La formation d'entités bimétalliques n'a pas pu être prouvée par cette technique de caractérisation.
- La caractérisation par RTP a montré que la présence de palladium au contact ou dans l'environnement du rhénium catalyse fortement la réduction des espèces rhénium. La majorité de ces espèces se réduisent dès la température ambiante sur l'ensemble des catalyseurs bimétalliques alors que des températures beaucoup plus élevées sont nécessaires pour réduire les particules Re isolées sur le support. Cependant, l'absence

## Chapitre IV : Catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub>

de pic de réduction à température élevée ne prouve pas l'absence de rhénium isolé sur le support, mais l'impossibilité pour de telles espèces de se réduire.

- Les analyses XPS ont montré que le rhénium est d'une part difficilement réductible jusqu'à l'état métallique, que ce soit en présence ou en l'absence de palladium, et d'autre part facilement oxydable. Dans le cas des catalyseurs bimétalliques supportés sur le support TiO<sub>2</sub> (P25), le rhénium en contact avec le palladium limite nettement la réoxydation de ce dernier après contact avec l'air ambiant ou après un traitement oxydant sous O<sub>2</sub> à 300°C.
- L'interaction entre les deux métaux a également été prouvée par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane. Le dépôt de rhénium se traduit par une diminution de l'activité spécifique. D'autre part, l'activité du rhénium pour cette réaction test, considérée au départ comme nulle, dépend de son état de réduction. Lorsque le rhénium est réduit jusqu'à l'état d'oxydation 0, il participe à la conversion du cyclohexane en benzène.

Concernant les résultats des tests catalytiques, il a été montré dans le chapitre précédent que les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> permettaient d'hydrogéner sélectivement l'acide succinique en GBL. Les catalyseurs bimétalliques permettent quant à eux d'hydrogéner la GBL formée majoritairement en BDO. La méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques (RC ou IS) et la teneur en rhénium déposée jouent un rôle sur l'activité des catalyseurs. Alors que des quantités importantes de rhénium sont nécessaires par IS (3-4%) pour obtenir le meilleur rendement en BDO, les quantités déposées par RC doivent être limitées (0,6-0,9%).

## Références bibliographiques

- 
- [1] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 5889
- [2] H.C. Yao, M. Shelef, *J. Catal.*, **44** (1976) 392
- [3] C.L. Pieck, P. Marecot, J.M. Parera, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **126** (1995) 153
- [4] C. Micheaud, P. Marecot, M. Guerin, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **171** (1998) 229
- [5] J. Barbier, P. Marecot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal. A*, **116** (1994) 179
- [6] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, *Appl. Catal. A*, **275** (2004) 25
- [7] G. Lafaye, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot, *Appl. Catal. A*, **230** (2002) 19
- [8] A. Doudah, P. Marecot, S. Labruquere, J. Barbier, *Appl. Catal. A*, **210** (2001) 111
- [9] S.R. Bare, S.D. Kelly, F.D. Vila, E. Boldingh, E. Karapetrova, J. Kas, G.E. Mickelson, F.S. Modica, N. Yang, J.J. Rehr, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 5740
- [10] E.S. Shpiro, V.I. Avaev, G.V. Antoshin, M.A. Ryashentseva, K.M. Minachev, *J. Catal.*, **55** (1978) 402
- [11] X. Yide, W. Xinguang, S. Yingzhen, Z. Yihua, G. Xiexian, *J. Mol. Catal.*, **36** (1986) 79
- [12] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1992.
- [13] M.A. Ryashentseva, *Russ. Chem. Bull.*, **45** (1996) 2015
- [14] A. Orendorz, A. Brodyanski, J. Lösch, L.H. Bai, Z.H. Chen, Y.K. Le, C. Ziegler, H. Gnaser, *Surface Science*, **600** (2006) 4347
- [15] A. Gajovic, I. Friscic, M. Plodinec, D. Ivekovic, *J. Mol. Struct.* **183** (2009) 924
- [16] L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, **82** (1983) 177
- [17] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, **76** (1992) 263
- [18] D.S. Kim, I.E. Wachs, *J. Catal.*, **141** (1993) 419
- [19] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, **46** (1988) 15
- [20] J. Okal, J. Baran, *J. Catal.*, **203** (2001) 466
- [21] J. Okal, L. Kępiński, L. Krajczyk, M. Drozd, *J. Catal.*, **188** (1999) 140
- [22] F. Schekler-Nahama, O. Clause, D. Commereuc, J. Saussey, *Appl. Catal. A*, **167** (1998) 247
- [23] J.K. Choe, J.R. Shapley, T.J. Strathmann, C.J. Werth, *Environ. Sci. Technol.*, **44** (2010) 4716

# **Conclusion générale** **et perspectives**



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de préparer des catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> actifs et stables en milieu aqueux pour hydrogéner sélectivement l'acide succinique (SUC) en 1,4-butanediol (BDO). D'après la littérature, des quantités importantes de l'ajout Re sont généralement utilisées pour obtenir des résultats catalytiques satisfaisants. Le but de cette étude était de diminuer cette quantité déposée en favorisant les interactions Pd-Re, tout en maintenant de bonnes performances catalytiques.

Dans un premier temps, des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> ont été préparés à partir de différents supports, avec comme premier objectif d'obtenir la meilleure accessibilité métallique possible. Pour cela, les influences de la méthode de préparation, de la nature chimique du sel précurseur, des propriétés texturales et structurales du support ainsi que des traitements d'activation thermique ont été étudiées. Le Tableau 40 présente les principales informations tirées de cette première étude.

**Tableau 40 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus lors de l'étude des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sur les trois supports P25, DT51 et synth**

Influence de		d <sub>Pd</sub> (nm) d'après dispersion	Interaction Pd-support	Stabilité blanc
<b>Précurseur</b> EI TiO <sub>2</sub> (P25)	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,5	+	
	Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	3,7	++	
	Pd(acac) <sub>2</sub>	3,3	+++	
	PdCl <sub>2</sub>	2,8	+++	--
<b>Méthode de préparation</b> TiO <sub>2</sub> (DT51)	EI	Empoisonnement par soufre		
	DP	3,5	+++ SMSI	++
<b>Nature du support</b>	EI	2,8 (P25) ~ 3,0 (synth)	+++	
	DP	6,2 (P25) > 3,5 (DT51) > 3,0 (synth)	+++	
<b>Conversion SUC = f(dispersion)</b>				
<b>Faible sélectivité en BDO</b>				

EI = préparation du catalyseur monométallique par échange ionique.

DP = préparation du catalyseur monométallique par dépôt précipitation.

Blanc = catalyseur monométallique immergé en solution aqueuse sous différentes conditions.

SUC = acide succinique.

BDO = 1,4-butanediol.

## Conclusion générale et perspectives

Pour les catalyseurs préparés par échange ionique (EI) sur le support P25, la dispersion métallique dépend de la nature du sel précurseur utilisé. Le sel  $\text{PdCl}_2$  conduit à une taille moyenne des particules de Pd la plus petite. L'utilisation du support  $\text{TiO}_2$  (DT51) conduit à des résultats bien différents selon la méthode de préparation employée. En effet, pour les catalyseurs préparés par EI, la présence de soufre provenant du support empoisonne les particules de Pd. Les quantités d'hydrogène chimisorbé et les performances pour la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane sont alors nulles. En revanche, pour les catalyseurs préparés par dépôt précipitation (DP) sur DT51, une bonne accessibilité à l'hydrogène est obtenue. D'autre part, la taille moyenne des particules de Pd diminue logiquement avec l'augmentation de la surface spécifique des supports pour les catalyseurs préparés par DP. Dans le cas des catalyseurs préparés par EI, la dispersion métallique est similaire sur les supports  $\text{TiO}_2$  (P25) et  $\text{TiO}_2$  (synth). L'étude RTP montre une réductibilité partielle du support à haute température (effet SMSI) uniquement pour l'oxyde  $\text{TiO}_2$  DT51.

La caractérisation de la phase métallique par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane a mis en évidence des interactions Pd-support plus ou moins importantes selon la taille des particules de Pd, les particules de plus petites tailles étant en plus forte interaction avec le support. Cependant, ces interactions Pd-support ne semblent pas directement liées à la stabilité des catalyseurs en solution aqueuse. Lors des traitements à blanc réalisés en amont de la préparation des catalyseurs bimétalliques, les résultats indiquent que les catalyseurs monométalliques préparés par DP sont significativement plus stables en solution aqueuse que ceux préparés par EI. Pourtant, d'après les valeurs de TOF, obtenues en déshydrogénation du cyclohexane, ces catalyseurs présentent des interactions métal-support similaires. Ainsi, la méthode de préparation des catalyseurs Pd/ $\text{TiO}_2$  par DP semble jouer un rôle sur leur stabilité.

Les tests d'hydrogénation de l'acide succinique sont réalisés dans un réacteur fermé à  $160^\circ\text{C}$ , sous  $\text{H}_2$  à 150 bar. Les résultats montrent que les catalyseurs monométalliques à base de Pd sont très sélectifs en  $\gamma$ -butyrolactone (GBL). Pour des catalyseurs préparés selon la même méthode, la vitesse de conversion de l'acide succinique augmente avec la dispersion du Pd. D'autre part, la méthode de préparation ainsi que la nature du support semblent avoir un impact sur les performances des catalyseurs.

## Conclusion générale et perspectives

Les catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> ont par la suite été modifiés par ajout de Re par imprégnation successive (IS) ou réduction catalytique (RC). De la même manière que précédemment, un tableau a été dressé, résumant les informations clés déduites de l'étude des catalyseurs bimétalliques (Tableau 41).

**Tableau 41 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus lors de l'étude des catalyseurs bimétalliques x%Re-2%Pd/TiO<sub>2</sub> sur les deux supports P25 et DT51**

	Influence de		Interaction Pd-Re	Accessibilité Pd	TOF Réaction modèle	Etat d'oxydation		Performances catalytiques
						Pd	Re	
P25	<u>Teneur Re</u>		oui dès faibles teneurs	baisse qd %Re ↗	TOF constant	Teneur en Re ↗ → oxydation Pd ↘		C(SUC) : IS > RC S(BDO) : IS > RC  S(BDO) <sub>max</sub> sur DT51 pour 3%Re déposé
	<u>Méthode de préparation</u>	RC	oui	RC~IS	IS > RC	Pd <sup>0</sup>	Re <sup>3+</sup> (100%)	
IS		oui + Re isolé sur support	Re <sup>0</sup> (34%) Re <sup>3+</sup> (66%)					
DT51	<u>Teneur Re</u>		oui dès faibles teneurs	baisse qd %Re ↗	TOF constant			
	<u>Méthode de préparation</u>	RC	oui + Re isolé sur support	RC~IS	IS~RC	Pd <sup>0</sup>	Re <sup>0</sup> (30%) Re <sup>3+</sup> (70%)	
		IS	oui + Re isolé sur support					

RC = préparation des catalyseurs bimétalliques par réduction catalytique.

IS = préparation des catalyseurs bimétalliques par imprégnation successive.

Quelle que soit la méthode utilisée (RC ou IS), l'existence d'une interaction entre les deux métaux a été révélée par différentes techniques physico-chimiques. Ainsi, une baisse de l'accessibilité du Pd et de l'activité spécifique pour la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane est observée après ajout de Re. Pour les catalyseurs bimétalliques préparés par RC, la présence de Re à la surface du Pd est mise en évidence dès les plus faibles teneurs déposées. Pour des quantités de Re déposées comparables, l'accessibilité du palladium est similaire pour les catalyseurs bimétalliques préparés par les deux méthodes. L'étude par RTP montre que la présence de Pd en interaction ou proche du Re permet de réduire les espèces Re dès la température ambiante. La réduction d'espèces de Re isolées sur le support est

## Conclusion générale et perspectives

également observée à haute température, notamment pour tous les catalyseurs bimétalliques préparés par IS. Les résultats XPS montrent que le Re est difficile à réduire et que sa réduction jusqu'à l'état métallique n'est pas toujours atteinte malgré une température de réduction de 450°C. Pour les catalyseurs préparés par RC sur le support TiO<sub>2</sub> (P25), seules des espèces Re<sup>3+</sup> sont présentes. Pour les autres catalyseurs, environ 30% du Re est présent à l'état d'oxydation 0, le reste est sous forme Re<sup>3+</sup>.

Il ressort de ces différentes caractérisations physico-chimiques que les deux méthodes de préparation, RC et IS, conduisent à la formation d'entités bimétalliques Pd-Re, quel que soit le support (P25 ou DT51). Cependant, la méthode IS conduit systématiquement à la présence de Re isolé sur le support, en forte interaction avec celui-ci dans le cas du TiO<sub>2</sub> (DT51). Il apparaît également que les propriétés du rhénium sont complexes et dépendent d'un certain nombre de paramètres.

Pour la réaction d'hydrogénation de l'acide succinique, l'ajout de Re sur les catalyseurs parents 2%Pd/TiO<sub>2</sub> oriente la réaction vers la formation de BDO et de tétrahydrofurane (THF) en hydrogénant la GBL, premier intermédiaire réactionnel. De plus, une augmentation de la vitesse de transformation du SUC est observée par rapport au catalyseur parent. Par ailleurs, suivant la méthode de préparation utilisée et la quantité de Re déposée, les performances des catalyseurs diffèrent. Pour les catalyseurs bimétalliques préparés par IS, des quantités importantes de Re sont nécessaires pour conduire au meilleur rendement en BDO. Ceux préparés par RC présentent des performances optimales en limitant la teneur en Re déposée aux alentours de 0,6-0,9%. Ainsi, l'ajout par RC permet de réduire significativement la charge en Re par rapport à la méthode IS. Cependant, les catalyseurs bimétalliques préparés par IS présentent des rendements en BDO plus élevés. La principale différence entre les catalyseurs préparés par IS et RC étant la présence de Re isolé (par IS) en forte interaction avec le support, ces espèces isolées pourraient être à l'origine des meilleures performances.

Cependant, la mise en contact des catalyseurs bimétalliques avec la solution d'acide succinique conduit à un lessivage très important du rhénium. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs bimétalliques avant réaction sont donc difficiles à relier aux performances catalytiques. Des tests complémentaires de stabilité et des analyses in situ pendant et après test seraient nécessaires pour comprendre les différences de performances catalytiques. De plus, la plupart des catalyseurs bimétalliques testés en réaction ont été en contact avec l'air

## **Conclusion générale et perspectives**

ambient après réduction à 450°C. Le rhénium est alors présent sous forme d'un mélange d'espèces  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$  et  $\text{Re}^{7+}$ , ces espèces étant moins stables en solution. Un transfert des catalyseurs bimétalliques in situ dans l'autoclave après activation sous  $\text{H}_2$  pourrait limiter la lixiviation du rhénium.







## Résumé

L'objectif de ce travail est de mettre au point des catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> actifs et suffisamment robustes en milieu hydrothermal pour hydrogéner sélectivement l'acide succinique (SUC) en 1,4-butanediol (BDO). Dans un premier temps, des catalyseurs monométalliques 2%Pd/TiO<sub>2</sub> sont préparés et caractérisés par diverses techniques physico-chimiques. Les résultats montrent l'importance d'un certain nombre de paramètres sur les propriétés des catalyseurs et leurs performances catalytiques. Les catalyseurs à base de palladium sont très sélectifs en  $\gamma$ -butyrolactone mais très peu en BDO. Différentes teneurs en rhénium sont ensuite déposées sur les catalyseurs 2%Pd/TiO<sub>2</sub> (par imprégnation successive (IS) et réduction catalytique (RC)). L'existence d'une interaction entre les deux métaux Pd-Re est mise en évidence par plusieurs techniques de caractérisation (chimisorption H<sub>2</sub>, réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, RTP, XPS, MET-EDX). L'ajout de rhénium permet d'augmenter la vitesse de la réaction de transformation du SUC et améliore la sélectivité en BDO. Pour les catalyseurs préparés par IS, des quantités importantes de rhénium (3-4%) sont nécessaires pour avoir un effet optimum, alors que le dépôt par la méthode RC doit être limité à des teneurs plus faibles (< 1%). Néanmoins, les catalyseurs préparés par IS conduisent à une meilleure activité et sélectivité en BDO.

**Mots clés** : catalyseurs Pd/TiO<sub>2</sub>, Re-Pd/TiO<sub>2</sub>, hydrogénation, acide succinique, biomasse

## Abstract

The objective of this work is to synthesize bimetallic catalysts Re-Pd/TiO<sub>2</sub> active and strong enough in hydrothermal environment to hydrogenate selectively the succinic acid (SUC) to 1,4-butanediol (BDO). At first, monometallic 2%Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts are prepared and characterized by various physico-chemical methods. The results show the importance of several parameters on the catalyst properties and catalytic performances. Palladium catalysts are very selective to  $\gamma$ -butyrolactone but few to BDO. Various rhenium contents are then deposited on 2%Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts (by successive impregnation (SI) and catalytic reduction (CR)). The existence of an interaction between both Pd-Re metals is revealed using several techniques of characterization (H<sub>2</sub> chemisorption, model reaction of cyclohexane dehydrogenation, TPR, XPS, TEM-EDX). Adding rhenium both allows enhancing the reaction rate of SUC transformation and improving the selectivity to BDO. For catalysts prepared by SI, important quantities of rhenium (3-4%) are needed for optimal effect, while the deposit must be limited to lower contents (< 1%) when using the CR method. Nevertheless, catalysts prepared by SI lead to better activity and selectivity to BDO.

**Keywords**: Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts, Re-Pd/TiO<sub>2</sub>, hydrogenation, succinic acid, biomass