# UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES



## AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le Doyen de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz -Fès - annonce que

Mr : ARRAHLI Abdellah

Soutiendra : le 15/12/2018 à 15H Lieu : Salle de réunion de Géologie

### Une thèse intitulée :

Etude de la modification des propriétés catalytiques du platine dans la réaction d'oxydation de CO par la formation des particules bimétalliques.

## En vue d'obtenir le **Doctorat**

**FD**: Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable (RNE2D)

Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés.

# Devant le jury composé comme suit :

	NOM ET PRENOM	GRADE	ETABLISSEMENT
Président	CHAQROUNE Abdellah	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès
Directeur de thèse	KHERBECHE Abdelhak	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Fès
Rapporteurs	NAJA Jamal	PES	Faculté des Sciences et Techniques - Settat
	AHLAFI Hassan	PES	Faculté des Sciences - Meknès
	ZERROUQ Farid	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Fès
Membres	BENSITEL Mohammed	PES	ENSA - EL Jadida
	AGUNAOU Mahfoud	PES	Faculté des Sciences - EL Jadida
	CHHITI Younes	PH	ENSA – EL Jadida
Invité	HASSOUNE Hicham	DR	Centre R&D – OCP Group, Jorf Lasfar

#### Résumé:

La protection de l'environnement est une préoccupation majeure au niveau planétaire ayant conduit, dans le cas des rejets gazeux, à la mise en place de normes pour les différentes sources émettrices fixes ou mobiles. Le respect de ces normes, toujours en évolution, représente des enjeux économiques et industriels majeurs par la recherche et le développement de nouveaux procédés, soit plus propres, soit curatifs. Le transport routier a été identifié comme un facteur important de la pollution urbaine et les normes mises en place depuis 1992 ont conduit au développement de différents procédés curatifs pour traiter les rejets de CO et les autres polluants. Ces procédés sont majoritairement basés sur la catalyse hétérogène.

La majorité des catalyseurs utilisés pour traiter les rejets polluants des véhicules contiennent des métaux précieux : Pt, Pd, Rh, soit purs, soit associés, c'est le cas de la Catalyse Trois Voies. Il est d'un intérêt économique majeur de réduire le coût des catalyseurs en minimisant les quantités de métaux précieux utilisées. La présente thèse s'inscrit dans cette perspective, ayant pour objectif d'étudier dans quelles conditions l'association d'un métal noble à un métal non noble, peut permettre de maintenir, voire d'améliorer, les performances d'un catalyseur de dépollution de CO monométallique Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> automobile en diminuant la teneur du catalyseur en métaux précieux Pt.

L'objectif de la thèse sera d'étudier l'impact de la formation de particules bimétalliques à base de platine (Pt) avec des métaux non nobles (Me) sur les étapes élémentaires contrôlant l'activité catalytique du platine dans la réaction CO + O<sub>2</sub>. les particules Me-Pt envisagées seront formées avec Me = Sn, supportés sur l'oxyde métallique d'alumine dont le but de la continuité des travaux précédent de groupe du professeur Daniel Bianchi étudiant les combinaison Pt-Fe , Pt-Cu et Pt-Ag sur l'alumine.

La procédure d'étude est la micro cinétique expérimentale développée à L'IRCE Lyon en particulier pour la réaction CO + O<sub>2</sub> sur les métaux nobles purs. Ces études ont montré qu'à basse température, la réaction se produit par réaction entre une espèce CO fortement adsorbée (linéaire dans le cas du platine) et de l'oxygène faiblement adsorbé formé sur des sites libérés par une espèce CO faiblement adsorbée. Les paramètres cinétiques des étapes élémentaires supportant ce modèle de réaction ont été déterminés par la micro cinétique expérimentale et leurs relations avec l'activité catalytique du catalyseur ont été établit. L'objectif est d'étudier les modifications apportées à ces paramètres par la formation des particules bimétalliques Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ce qui justifiera l'augmentation ou éventuellement la baisse d'activité du platine. L'adsorption de CO sur ces particules bimétalliques étant l'un des paramètres clefs des performances des catalyseurs, une attention particulière sera donnée aux modifications qualitatives (types d'espèces adsorbées) et quantitatives (chaleurs d'adsorption individuelles des espèces) par l'utilisation de la méthode AEIR et IRTF en mode réflexion diffuse. Des caractérisations physico-chimiques et spectroscopiques seront utilisées pour déterminer la composition des particules bimétalliques Pt-Sn préparées.

#### Mots clés:

Particules bimétalliques , CO fortement adsorbée , CO fortement adsorbée, chaleurs d'adsorption , IRTF en mode réflexion diffuse , AEIR

# Study of the modification of platinum catalytic properties during CO oxidation by formation of bimetallic particles

#### **Abstract:**

The protection of the environment is a major global concern that led, in the case of gaseous releases, to the establishment of standards for different fixed or mobile emitting sources. The respect of these standards, which are still evolving, represent major economic and industrial issues through the research and development of new processes, either cleaner or curative. Road transport has been identified as an important factor in urban pollution and the standards put in place since 1992 have led to the development of various curative processes to treat CO releases and other pollutants. These processes are mainly based on heterogeneous catalysis.

The majority of catalysts used to treat pollutant emissions of vehicles contain precious metals like as Pt, Pd, Rh, either pure or associated, this is the case of the Catalysis Three Ways. It is a major economic interest to reduce the cost of catalysts by minimizing the quantities of precious metals used. The present thesis is a part of this perspective, aiming to study under what conditions the association of a noble metal with a no-noble metal, can improve, the performances of monometallic catalysis  $Pt/Al_2O_3$  in CO remediation by decreasing the content of precious metals in Pt catalysis.

The aim of the thesis will be to study the impact of the formation of bimetallic catalysis based on platinum with a transition metals (Me) on the elementary steps controlling the catalytic activity of platinum in  $CO + O_2$  reaction, the composition of bimetallic Pt-Me particles will be formed with Me = Sn, supported on the alumina oxide in the way to continuity the previous work of Professor Daniel Bianchi group, who are already studying the bimetallic system like as Pt-Fe, Pt-Cu and Pt- Ag on alumina.

For the study we use the experimental micro-kinetics developed at IRCE Lyon, in particular for the reaction  $CO + O_2$  on noble metals. This studies have shown that at low temperature, the reaction occurs by reaction between a strongly adsorbed CO species and weakly adsorbed  $O_2$  formed on sites released by a weakly adsorbed CO species. The kinetic parameters of the elementary steps supporting this reaction model were determined by experimental microinetics and their relationship to catalytic activity of the catalyst was established.

The objective is to study the modifications made to these parameters by the formation of Pt-Sn /  $Al_2O_3$  bimetallic particles, which will justify the increase or decrease of platinum activity. The CO adsorption on these bimetallic particles being one of the key parameters of the performances of the catalysts, a particular attention will be given to the qualitative modifications (types of species adsorbed) and quantitative (individual heats of adsorption of the species) by the use of the AEIR and FTIR Spectroscopy in Diffuse reflectance mode.Some Physiochemical and spectroscopic characterizations will be used to determine the composition of the prepared Pt-Sn bimetallic particles.

## **Key Words:**

Bimetallic Catalysis, CO species weakly adsorbed , CO species strongly adsorbed , Heats of Adsorption, FTIR in diffuse reflection mode, AEIR