

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



T1340.124
127

Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie
Département de chimie

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MAGISTER

=====
*Nanoparticules bimétalliques (Ni-Ag) supportées sur alumine.
Préparation, caractérisation et réactivité en hydrogénation du benzène*
=====

Filière : Chimie
Option : chimie appliquée
Intitulé: Chimie des hétérocycles et des substances naturelles

Année 2010

Par

Wissam BOUDERBALA

Directeur de Mémoire :

Dr. Abdelghani BOUDJAHM

Devant le jury :

M. ABDAOUI	Professeur, Univ 8 Mai 1945 Guelma	Président
S. CHETTIBI	M.C, Univ 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
F. Z. ELBRICHI	M.C, Univ 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
A. BOUDJAHM	M.C, Univ 8 Mai 1945 Guelma	Rapporteur

Remerciements

Je tiens à remercier le Dr A. BOUDJAHM, chef d'équipe 'Catalyse et Cinétique Chimique' et maître de conférences à l'université de Guelma, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et dirigé au cours de ce mémoire.

Je remercie Monsieur le Professeur M. ABDAOUI, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée et Professeur à l'université de Guelma de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je suis très reconnaissant à Madame S.chettibi maître de conférences à l'université de Guelma et à Madame F.Z.ALBRICHI maître de conférences à l'université de Guelma, d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé, de près ou de loin, à réaliser ce travail.

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction.....	01
CHAPITRE I	
1. Généralités sur les nanoparticules.....	02
1.1. Nucléation et croissance des nanoparticules.....	02
1.2. Stabilisation des nanoparticules.....	02
1.2.1. Stabilisation stérique.....	03
1.2.2. Stabilisation électrostatique.....	03
1.2.3. Stabilisation électrostérique.....	03
1.3. Synthèse de nanoparticules en solution.....	03
1.3.1. Décomposition de précurseur organométallique.....	04
1.3.2. Réduction d'un sel par voie chimique.....	04
1.4. Propriétés des nanoparticules.....	05
1.4.1. L'augmentation de la surface par rapport au volume.....	05
1.4.2. Propriété catalytique.....	05
1.5. Catalyse hétérogène.....	05
1.5.1. Définition d'un catalyseur.....	06
1.5.2. Catalyseurs supportés.....	07
1.5.3. Le choix du support.....	07
1.6. Méthode de préparation.....	07
1.6.1. Méthode par imprégnation.....	07
1.6.2. Méthode par déposition-précipitation.....	08
1.6.3. Méthode par co-précipitation.....	08
1.6.4. Méthode par échange ionique.....	08
1.7. Les propriétés des catalyseurs supportées.....	08
1.7.1. L'activité.....	08
1.7.2. Sélectivité.....	08
1.7.3. Stabilité.....	08
1.7.4. La régénéralité.....	09
1.7.5. La reproductibilité.....	09
1.8. Les phénomènes de surfaces.....	09
1.8.1. L'adsorption.....	09
1.8.1.1. L'adsorption physique (physisorption).....	09
1.8.1.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	09
1.9. Désactivation des catalyseurs.....	09
1.9.1. Empoisonnement.....	10
1.9.2. Encrassement.....	10
1.9.3. Diminution de l'aire active par frittage.....	10
CHAPITRE II	
I. Partie expérimentale.....	11
1.1 support.....	11
1.2 réactifs.....	11
2. préparation des catalyseurs.....	11
2.1 imprégnation des catalyseurs monométalliques.....	11

2.2.imprégnation des catalyseurs bimétalliques.....	11
2.3.réduction des catalyseurs supportées.....	12
2.3.1.réduction des catalyseurs monométalliques.....	12
2.3.1.1.réduction des catalyseurs bimétallique.....	12
3 .caractérisation des catalyseurs.....	12
3.1.adsorption et désorption de N ₂ à basse température(BET).....	12
3.2.XRD.....	13
3.3. microscopie électronique a balayage.....	14
3.4.adsorption de l' hydrogène.....	15
3.4.1désorption de l' hydrogène à température programmé(TPD).....	15
4.hydrogénation du benzène.....	16
4.1. tests catalytiques.....	16
5.calcul.....	17
5.1.surface métallique.....	17
5.2.la vitesse spécifique de l'hydrogénation du benzène.....	18
CHAPITRE III	
1.caractérisation des catalyseurs.....	19
1. étude XRD.....	19
1.1.support.....	19
1.2.catalyseur de nickel supporté.....	19
1.3.catalyseur de l'argent supporté.....	19
1.4. catalyseurs bimétalliques supportées.....	20
2. microscopie électronique a balayage(SEM).....	21
3.chémisorption de l'hydrogène.....	22
3.1.support.....	22
3.2.catalyseurs supportées.....	22
Effet de la teneur en argent.....	22
4.thermodesorption H ₂ en température programmé.....	23
4.1.support.....	23
4.2.catalyseurs supportées.....	23
Effet de la teneur en argent.....	24
5.activité catalytique.....	26
5.1.catalyseurs supportées.....	26
Effet de la teneurs en argent.....	26
Conclusion.....	28
Références.....	30

Liste des abréviations

EG : Ethylène glycol.

BET : Surface spécifique mesurée par adsorption de l'azote à 77K en utilisant l'équation de BET (Brunauer. Emmett. Teller).

XRD : Diffraction des rayons X

SEM : Microscopie électronique à balayage.

TPD-H₂: Désorption d'hydrogène en température programmée.

TCEP: 1,2,3-tri(2-cyano-éthoxy) propane

Liste des figures

CHAPITRE I	
Figure 1. Mécanisme de croissance des nanoparticules.	02
Figure 2. Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par un polymère ou un ligand	03
CHAPITRE II	
Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres	14
Figure 2. Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène	16
Figure 3. Schéma de l'installation utilisée pour la réaction d'hydrogénation du benzène.	17
CHAPITRE III	
Figure 1. Spectre XRD du catalyseur de nickel support	19
Figure 2. Spectres XRD du catalyseur de l'argent support.	20
Figure 3 Spectres XRD du catalyseur de l'argent nickel supporté.	20
Figure 4. Cliché SEM du catalyseur NiAg102.	21
Figure 5. TPD d'hydrogène de l'alumine.	23
Figure 6. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG10.	24
Figure 7. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté AgEG10.	25
Figure 8. TPD d'hydrogène des catalyseurs de nickel supporté.	25
Figure 9. Hydrogénation du benzène des catalyseurs bimétalliques supportés.	26

Liste des tableaux

Tableau 1. Chimisorption, TPD d'hydrogène des catalyseurs supportés.	22
Tableau 2. Vitesse spécifique des catalyseurs de nickel et nickel argent supportés.	27.

ملخص

تحضير النانوجسيمات المعدنية جلب اهتماما كبيرا خلال العشريتين الأخيرتين على مستوى مخابر العالم. بفضل حجمها الصغير تتميز هذه الجسيمات بخصائص فيزيوكيميائية تختلف جذريا عن الجسيمات الكتلية الكلاسيكية المعروفة. و هذه النانوجسيمات لها استعمالات عدة في مجالات مختلفة كالألكترونيك و المغنطيسية و في علم المحفزات.

في هذا العمل البحثي قمنا بتحضير نانوجسيمات من معدن النيكال و الفضة مثبتة على أوكسيد الألمنيوم (ألومين) في وسط عضوي بإرجاع أسيتات النيكل(II) و نترات الفضة بالاثيلان غليكول. نانوجسيمات النيكل و الفضة المحضرة بهذه الطريقة تم دراستها بتقنيات فيزيائية و فيزيوكيميائية لمعرفة خصائصها ك انحراف الأشعة السينية و المسح الألكتروني المجهرية و شيمي سوربسيون و ديسرپسيون الحراري المبرمج للهروجين. الخصائص التحفيزية لهذه الجسيمات قيمت على أساس الهدرجة الغازية للبنزين.

أطياف انحراف الأشعة السينية لهذه المواد تظهر بأن النيكل و الفضة يتواجد في الحالة المعدنية. وان لها حجم نانومتري و

بنية و شكل كريستالي متمركز الوجوه وان حجمها المتوسط يتراوح مابين 10-38 نانومترو شكل كروي

إن إضافة الفضة إلى النيكل اثبت الكفاءة الهدرجية للبنزين تزيد وفقا لي زيادة فحوة الفضة

كما تظهر بيانات ديسرپسون الحراري المبرمج للهروجين لي المحفزات البيعدنية مجال واحد في درجة 400 مئوية و يعزى هذا إلى الهدروجين المرتبط بشكل ضعيف.

Ni-AgEG105 كما اظهر هذا المحفز في درجة مئوية 557 طيفا تنسب إلى الهدروجين المرتبط بشكل قوي

Abstract

In the present work, we report results obtained on the structure, surface and catalytic properties of Ni-Ag nanoparticles supported on alumina prepared by EG. The obtained solids were characterized by XRD, SEM, hydrogen chemisorption and H₂-TPD. The catalytic activity was evaluated in benzene hydrogenation in the temperature range 75-230°C. The crystallite size calculated by Debye-Scherrer equation was found in the range of 10-38 nm.

The chemisorption study at room temperature showed that the silica support treated or not with EG, did not adsorb the hydrogen. The amount of hydrogen adsorbed depended on the silver loading. The highest dispersion was found for the catalyst with 1%Ni-0.5%Ag. The H₂-TPD profiles of all catalysts show a peak about of 400 °C. The peak was attributed to hydrogen weakly adsorbed on the surface. The NiAgEG105 catalyst exhibit a second peak at 575 °C. This peak is attributed to hydrogen strongly adsorbed on the surface of the catalyst.

The Ni-Ag catalysts are active and selective in the gas phase hydrogenation of benzene. At all reaction temperatures only cyclohexane is found in the exit gas. The catalysts showed a maximum of activity as a function of the reaction temperature (around 180 °C). This maximum of activity has been attributed to a decrease of the surface coverage by benzene molecules at the higher temperature. The specific rate is strongly influenced by the reaction temperature and the Ag loading.

Résumé

Dans ce présent travail des nanoparticules bimétalliques Ni-Ag supportées sur Al_2O_3 ont été préparées par EG en milieu organique. Ces nanoparticules bimétalliques supportées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage (SEM), chimisorption d'hydrogène et la désorption d'hydrogène en température programmée (TPD- H_2). Les performances catalytiques de ces nanoparticules bimétalliques ont été évaluées dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse.

Les spectres XRD montrent des pics caractéristiques du nickel métallique/argent métallique avec une structure *fcc*. La taille moyenne de particules obtenue est de l'ordre nanométrique (10-38 nm). Les micrographes de la microscopie électronique à balayage montrent une forme presque sphérique des particules métalliques préparées. L'ajout de l'argent métallique au nickel supporté entraîne une augmentation des performances chimisorptives et catalytiques de ce dernier. Les profils de désorption d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques montrent un pic autour de 400 °C, qui est attribué à l'hydrogène faiblement lié à la surface. Le catalyseur NiAgEG105 montre aussi un deuxième pic à 575 °C, qui est attribué à l'hydrogène fortement adsorbé sur la surface.

Introduction

Introduction

La synthèse de nanoparticules bimétalliques par différentes méthodes et de manière contrôlable, constitue un enjeu important des recherches actuellement effectuées en sciences des matériaux et en catalyse [1-3]. Des catalyseurs bimétalliques ont été étudiés intensivement par un certain nombre de groupes de recherche [4-5]. L'addition du deuxième métal peut changer les propriétés catalytiques du premier. Dans notre groupe nous avons déjà préparé des nanoparticules bimétalliques Ni-Cu supportées sur SiO₂ par réduction de sels métalliques, par l'hydrazine en milieu aqueux à la température 70 °C, qui se sont révélés être des catalyseurs actifs pour un grand nombre de réactions, notamment les réactions d'hydrogénation des oléfines [6-9]. L'obtention de phases réduites finement divisées à des températures proches de l'ambiante, voire actives à cette température, serait d'une très grande utilité en catalyse hétérogène. Généralement, en effet, les méthodes traditionnelles de chimie du solide, nécessitent l'utilisation de l'hydrogène moléculaire à haute température (300-500°C) pour la réduction des précurseurs oxydes [10-15]. C'est la raison pour laquelle le travail qui a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée par l'équipe de Catalyse et Cinétique Chimique depuis cinq ans sur la préparation des nanoparticules monométalliques et bimétalliques supportées en combinant les méthodes et techniques de la chimie organique et de la catalyse hétérogène [16-17].

Dans ce travail, nous avons préparé des catalyseurs bimétalliques supportés par EG. Ces catalyseurs bimétalliques obtenus ont été caractérisés par XRD, SEM, EDX, H₂-adsorption et TPD-H₂. Les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques ont été testées dans l'hydrogénation du benzène entre 75-230 °C et à la pression atmosphérique.

Chapitre I

Nanoparticules en Catalyse Hétérogène

1. Généralités sur les nanoparticules

Les nanoparticules sont généralement définies comme des entités formées d'atomes dont la taille n'excède pas 100 nm, et de cette taille infiniment petite que leurs propriétés physico-chimiques en découlent. La dispersion des nanoparticules dans un solvant constitue une solution colloïdale [18-19].

1.1 Nucléation et croissance des nanoparticules

Une solution colloïdale est constituée par une assemblée de nanoparticules dont la distribution en taille dépend du mécanisme de croissance des nanoparticules. Deux mécanismes sont en compétition. Le premier consiste en une adsorption d'atomes sur une particule déjà formée (Figure 1.a) alors que le second résulte de la coalescence entre deux particules suite à leurs collisions dans la solution (Figure 1.b).



(1.b)

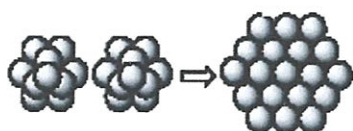


Figure 1. Mécanisme de croissance des nanoparticules.

1.2 Stabilisation des nanoparticules

Une assemblée de nanoparticules ne constitue pas un système thermodynamiquement stable. Elles ont une tendance à l'agglomération afin de constituer une entité de moindre énergie. De ce fait une solution de nanoparticules évolue au cours du temps pour former du métal massif qui précipite dans la solution. Afin de contrôler le processus de coalescence, c'est-à-dire de conserver des particules nanométriques, il est nécessaire d'ajouter un agent stabilisant (polymère ou surfactant). Ce dernier agit comme une coque protectrice qui enrobe les nanoparticules et limite leur coalescence.

Suivant la nature de l'agent stabilisant, différents modes de stabilisation peuvent être envisagés.

1.2.1 Stabilisation stérique

Ce mode de stabilisation est couramment utilisé pour stabiliser des nanoparticules en solution. Il est caractérisé par une adsorption à la surface des nanoparticules, de polymères organiques ou de ligands organiques.

Ces molécules adsorbées à la surface des nanoparticules forment une barrière empêchant l'approche et la coalescence d'autres nanoparticules (Figure 2).

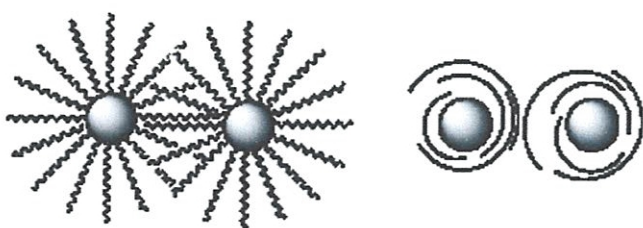


Figure 2. Mécanisme de stabilisation de nanoparticules par un polymère ou un ligand

1.2.2 Stabilisation électrostatique

Des nanoparticules en suspension dans une solution sont attirées les unes vers les autres par des forces dites de van der Waals. Des composés ioniques peuvent alors être introduits dans le milieu réactionnel pour stabiliser la suspension colloïdale. Les nanoparticules qui possèdent maintenant une charge de surface vont se repousser. La force mise en jeu dans cette répulsion est une force électrostatique. Ces composés viennent s'adsorber à la surface des nanoparticules et produisent une stabilisation dite électrostatique.

1.2.3 Stabilisation électrostérique

Si les agents stabilisants ioniques sont également porteurs de longues chaînes organiques (les tensioactifs ioniques par exemple), la stabilisation des nanoparticules est à la fois stérique et électrostatique.

1.3 Synthèse de nanoparticules en solution

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules existent dans la littérature, elles se répartissent en deux grandes catégories, les méthodes dites physiques et les méthodes

chimiques. Ces dernières sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre. Les méthodes les plus courantes sont la réduction de sels métalliques par des techniques chimiques, électrochimiques, la photo-réduction de sels métalliques ainsi que la décomposition de complexes organométalliques. L'efficacité de la technique de synthèse de nanoparticules est mesurée par la qualité du contrôle de taille obtenu, par la qualité cristalline et la morphologie des nanoparticules ainsi que par la qualité de leur état de surface. La réduction d'un sel métallique et la décomposition de précurseurs organométalliques sont présentées ci-après

1.3.1 Décomposition de précurseurs organométalliques

Ce procédé repose sur la décomposition, généralement en solution organique, d'un complexe organométallique de bas degré d'oxydation. Cette méthode de synthèse est une alternative intéressante aux méthodes de réduction par des réducteurs puissants générant des sous produits nocifs pour les propriétés des nanoparticules.

L'avantage principal de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de synthétiser des nanoparticules avec une bonne monodispersité et que les conditions de décomposition sont douces.

1.3.2 Réduction d'un sel par voie chimique

Cette méthode consiste à réduire un sel métallique par un agent réducteur adapté en solution aqueuse ou organique. Différents réducteurs sont couramment utilisés dans la littérature comme le dihydrogène et les sels de borohydrures. Le réducteur est généralement soluble dans la solution et la réduction a lieu en milieu homogène. Dans le cas de l'utilisation de solvants organiques, notamment des alcools, la réduction peut être effectuée par le solvant. Ceci est possible si l'alcool utilisé possède un hydrogène en α de la fonction alcool permettant son oxydation en aldéhyde. Une fois formées, les nanoparticules peuvent être stabilisées aussi bien par des ligands, surfactants ou des polymères.

Un des avantages majeurs de cette méthode est qu'elle fait appel à des sels métalliques accessibles commercialement et généralement stables à l'air permettant des synthèses en atmosphère non contrôlée. Le principal inconvénient provient de l'adsorption éventuelle d'impuretés issues de l'agent réducteur, notamment le bore, à la surface des particules [19].

1.4 Propriétés des nanoparticules

1.4.1 L'augmentation de la surface par rapport au volume

L'une des propriétés les plus importantes des nanoparticules est la grande surface qu'elles présentent par rapport à leurs volumes, cette propriété fait d'elles des matériaux distincts de ceux en bloc [18].

1.4.2 Propriété catalytique

Une autre propriété des nanoparticules qui trouve des applications intéressantes dans l'industrie chimique est la catalyse.

Suite à la réduction de leurs tailles, les nanoparticules présentent plus d'atomes en surface, et ceci fait d'elles de bons catalyseurs [18].

1.5 Catalyse hétérogène

La catalyse est le moyen le plus efficace d'accélérer la plupart des réactions chimiques, et l'emploi des catalyseurs permet de réaliser une vitesse de réaction beaucoup plus élevée.

Certains procédés industriels ne sont devenus possibles que grâce à l'utilisation des catalyseurs.

La catalyse n'est pas uniquement le moyen d'accroître le rendement des appareils, c'est aussi un procédé qui permet d'améliorer la qualité des produits obtenus. L'action des catalyseurs accélère la réaction de base et freine les réactions parallèles et parasites.

On fait recours à la catalyse pour fabriquer une variété très importante de produits chimiques tels que : alcools, acides, aldéhydes, phénols, résine synthétique et matières plastiques, caoutchoucs artificiels et combustible pour moteurs, colorants, médicaments... etc. En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives :

1. Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
2. Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. Interaction en surface des réactifs adsorbés.
4. Désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondant à des processus physique de transfert de matière vers le grain de catalyseur et ses pores.

Les étapes 2, 3 et 4 correspondant à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation proprement dite.

La diffusion des réactifs et des produits sur la surface du catalyseur est régie par les lois de diffusion (loi de Fick) qui tend à égaliser les concentrations dans la surface et à l'intérieur des pores de catalyseur.

L'adsorption des réactifs parvenus au voisinage de la surface catalytique donne naissance à de nouvelles espèces chimiques qui réagiront entre elles suivant un processus réactionnel complexe énergétiquement favorable, qui se déroule en deux étapes :

1. Le réactif subit une adsorption physique où les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface sont des forces de Van der Waals, caractérisés par une chaleur d'adsorption très faible, qui peuvent être interrompues par un simple chauffage ou baisse de pression, les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.
2. L'adsorption chimique ou chimisorption ; elle conduit à la formation, entre la surface du catalyseur et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes qui sont caractérisées par une chaleur d'adsorption considérable.

Il existe deux types de chimisorption, l'adsorption dissociative ; c à d avec rupture de la molécule pour former des radicaux ou des ions disposant de valences libres qui s'associeront aux valences libres de la surface métallique pour créer de nouvelles liaisons, l'adsorption associative ; c à d les molécules insaturées ont la possibilité de s'adsorber sur la surface du catalyseur par ouverture de la liaison et formation de deux nouvelles liaisons covalentes.

La désorption des produits est un processus inverse à l'adsorption et répond donc aux mêmes lois.

1.5.1 Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance étrangère à la réaction, qui n'est pas consommée par la réaction et qui modifie l'évolution d'une réaction chimique, thermodynamiquement possible.

Ces modifications se traduisent par une augmentation de la vitesse et parfois par une orientation de la sélectivité de la réaction. La réaction catalytique peut être effectuée soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. Il n'existe pas de catalyseur universel et toutes les réactions ne peuvent pas être accélérées par un catalyseur. Le choix du catalyseur dépendra donc de la réaction considérée.

1.5.2 Catalyseurs supportés

Un catalyseur supporté est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support. Il se présente sous la forme d'un solide finement divisé [19].

1.5.3 Le choix du support

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherchées.

Il repose sur un certain nombre de critères liés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de la réaction).

Les principales caractéristiques d'un support sont :

1. La nature chimique. Il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports dépendant des traitements physiques ou chimiques qu'ils ont subit et de la présence des impuretés dans le support. Les caractères acide ou basique affectent l'activité du catalyseur supporté.
2. Les propriétés mécaniques. Elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.
3. La stabilité catalytique. Il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de réaction et de régénération/activation. Notons que ces étapes peuvent s'effectuer parfois dans des conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif).
4. La surface spécifique, la porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores. Le plus souvent une grande surface spécifique est requise, en particulier pour des catalyseurs supportés à base de métaux nobles afin d'obtenir une plus grande répartition du métal, et réduisant ainsi la quantité de métal nécessaire. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai surtout lors de la fabrication de catalyseurs à forte teneur en métal. Une grande surface spécifique implique des pores de petites tailles (par exemple $< 5\text{nm}$) qui peuvent s'obstruer par une forte teneur en métal et devenir inaccessibles aux produits ou réactifs.
5. Le faible coût, facteur non négligeable pour une production à grande échelle. Les supports communément utilisés et qui possèdent une bonne adéquation des caractéristiques mentionnées ci-dessus sont les alumines, les silices, et les charbons actifs.

1.6 Méthode de préparation des catalyseurs supportés

1.6.1 Méthode par imprégnation

C'est la méthode la plus largement utilisée, elle consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur par suspension du support dans une grande quantité de la solution de sel précurseur [20].

1.6.2 Méthode par déposition-précipitation

La méthode par précipitation est largement utilisée lorsque les teneurs en métal deviennent supérieures à 20 %. L'objectif de cette technique consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxydes ou de carbonates métalliques sur la surface du support en variant le pH du milieu par l'ajout d'une base telle que (KOH, NaOH et NaHCO₃) [19-20].

1.6.3 Méthode par co- précipitation

La méthode consiste en une co- précipitation simultanée de la phase active et du support dans la solution. Le composé basique le plus utilisé pour augmenter le pH au cours de la précipitation est le carbonate de sodium [20].

1.6.4 Méthode par échange ionique

C'est une méthode essentiellement appliquée aux zéolithes, dans laquelle des protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active [20].

1.7 Les propriétés des catalyseurs supportés

1.7.1 L'activité

Une grande activité, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée [21].

1.7.2 Sélectivité

Un bon catalyseur est sélectif et permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction peut suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en réprimant les réactions parasites [21-22].

1.7.3 Stabilité

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions opératoires et de régénération. En effet c'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré durant la réaction, pratiquement il est loin d'en être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte de l'activité et la sélectivité :

1. Le dépôt de coke sur le catalyseur
2. L'attaque des sites actifs par des poisons

3. Le frittage des particules métallique

1.7.4 La régénérabilité

Un catalyseur régénérable est un catalyseur qui conserve son activité, sa sélectivité, et garde au maximum sa solidité au cours des régénérations ultérieures.

1.7.5 La reproductibilité

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation. [21].

1.8 Les phénomènes de surfaces

1.8.1 L'adsorption

Chaque molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui finalement peut aboutir à la liaison de cette particule avec la surface dans les conditions propices, le processus durant lequel une molécule ou un atome incident à une surface reste sur cette surface après impact est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaison mises en jeu, on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique [22-23].

1.8.1.1. L'adsorption physique (physisorption)

Dans ce cas les forces mises en jeu entre le solide (adsorbant) et le gaz (adsorbat) sont de type de Van der Waals, l'énergie d'interaction entre le solide et la molécule adsorbée est faible ($\leq 10 \text{Kcal.mol}^{-1}$). L'adsorption physique n'est pas spécifique.

1.8.1.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

Lors de l'adsorption chimique, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui se traduit par le transfert et la mise en commun des électrons (formation d'une liaison chimique ionique ou covalentes), l'énergie dégagée au cours d'une chimisorption est importante, contrairement à la physisorption la chimisorption est spécifique.

1.9 Désactivation des catalyseurs

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons [22,24].

1.9.1 Empoisonnement

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité en s'adsorbant sur ses sites actifs. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement desorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne desorbe pas.

1.9.2 Encrassement

L'encrassement décrit un blocage physique des sites tel que le dépôt de coke.

1.9.3 Diminution de l'aire active par frittage

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites cristallites qui se rassemble en cristaux de taille supérieure.

1.9.4 Perte des espèces actives

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives (par exemple lorsque un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques, ou interaction avec le support.

Chapitre II

Partie Expérimentale

1. Partie expérimentale

1.1 Support

L'alumine utilisée est une alumine (Redeal de-Haien) d'aire spécifique de $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec une taille de grains de $0.08 \mu\text{m}$.

1.2 Réactifs

1. L'acétate de Nickel (II) tetrahydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des catalyseurs de nickel supportés.
2. Le nitrate d'argent (AgNO_3 , Redeal de-Haien, 99.0% pur) est utilisé comme précurseur pour la préparation des catalyseurs mono- et bi-métalliques.
3. EG (Fluka, 99.0% pur), est utilisé comme solvant.
4. Le benzène (C_6H_6 , Merck, >99.5 % pur, densité $d^{20} = 0.8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) est utilisé pour les tests catalytiques.

2. Préparation des catalyseurs

2.1 Imprégnation des catalyseurs monométalliques

L'imprégnation des catalyseurs monométallique a été effectuée en utilisant l'acétate de nickel comme sel précurseur, une quantité appropriée de ce dernier est dissoute dans l'eau distillée, ensuite 3-5 g d'alumine ont été ajoutés, la suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. Après évaporation, le solide est récupéré dans des flacons.

Le même procédé a été suivi dans le cas du catalyseur monométallique à base d'argent.

2.2 Imprégnation des catalyseurs bimétalliques

L'imprégnation des catalyseurs bimétalliques a été effectuée en utilisant l'acétate de nickel et le nitrate d'argent comme sels précurseurs, une quantité appropriée de l'acétate de nickel est solubilisée dans l'eau distillée, après on ajoute une quantité appropriée de nitrate d'argent que l'on solubilise de la même manière que précédemment, ensuite 5g d'alumine ont été ajoutée, la suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant plusieurs heures. Après évaporation, le solide est récupéré dans des flacons. Les sels précurseurs sont ajoutés de manière à avoir une composition de (1% Ni-0.2% Ag), (1% Ni-0.5% Ag) et (1% Ni-0.8% Ag) pour les solides préparés.

2.2 Réduction des catalyseurs supportés

2.2.1 Réduction des catalyseurs monométalliques

La réduction chimique des solides obtenus, par imprégnation, avec l'éthylène glycol a été effectuée dans un tri-col de 250 mL, contenant de l'EG, plongeant dans un bain d'huile, équipé d'un réfrigérant et d'un thermocouple pour contrôler la température.

La suspension est agitée pour une demi heure à température ambiante, ensuite elle est portée progressivement jusqu'à la température d'ébullition de l'EG, la couleur verte de la suspension s'accroît (vert sombre) ensuite devient noire. Le matériau ainsi obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, il est séché et stocké dans des flacons.

2.2.2 Réduction du catalyseur bimétallique

La réduction des catalyseurs bimétalliques s'est faite de la même manière que les catalyseurs monométalliques.

3. Caractérisation des catalyseurs

3.1 Adsorption et désorption de N₂ à basse température (BET)

La physisorption des molécules gazeuses sur une surface solide est décrite par la théorie du BET. La méthode BET est largement utilisée pour déterminer l'aire spécifique des solides en utilisant l'adsorption et la désorption de N₂ à basse température (77 K), connaissant la quantité requise pour la formation d'une monocouche sur la surface du solide, et l'aire occupée par une molécule adsorbée, l'aire de surface peut être calculée facilement.

Les paramètres texturaux du support ont été déterminés par adsorption et désorption de N₂ à 77 K, en utilisant un appareil automatique Thermoquest Sorptomatic 1990, l'aire de surface spécifique a été déterminée selon le modèle BET.

Une masse connue du support est mise dans le réacteur, puis dégazée sous vide à 300 °C. L'adsorption de l'azote commence après refroidissement du réacteur. La température du réacteur est maintenue à la température d'ébullition d'azote liquide par un bain froid. On introduit un volume d'azote connu et on suit la variation de la pression.

L'équation du BET utilisée pour déterminer la surface spécifique est exprimée par:

$$P/V (P_0 - P) = [(1 / (V_m C)) + (C - 1) P / (V_m C) P_0]$$

V: volume adsorbé à P/P₀ [cm³.g⁻¹]

V_m: volume adsorbé correspondant à une monocouche [cm³.g⁻¹]

C: constante de BET

P: la pression d'équilibre à la température d'adsorption

P₀: pression de vapeur saturante à la température d'adsorption

La surface spécifique du solide est calculée à partir de la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot N_a \cdot \omega / V_M$$

V_m: volume adsorbé correspondant a une monocouche

V_M: volume molaire de gaz.

N_a: nombre d'Avogadro

ω: taux de recouvrement.

3.2 XRD

La diffraction des rayons X est la technique la plus largement utilisée pour caractériser des matériaux solides sous forme de poudre, elle est basée sur la loi de Bragg. Elle permet d'identifier les diverses phases cristallines des catalyseurs et de déterminer la taille des cristallites. Elle consiste en l'enregistrement des positions et des intensités des pics, le spectre de raies ainsi obtenu fournit des informations concernant le solide analysé.

Les spectres de diffractions ont été enregistrés en utilisant un diffractomètre Philips X'pert pro θ/2θ avec une anticathode en cuivre Cu (λK_α = 1.54056Å).

La taille des particules de nickel est estimée à partir de l'équation de Debye-Sherrer.

$$d = K \lambda / \beta \cos\theta$$

K : constante égale à 0.9.

λ : longueur d'onde de la radiation.

β : largeur à mi hauteur.

θ : angle de Bragg.

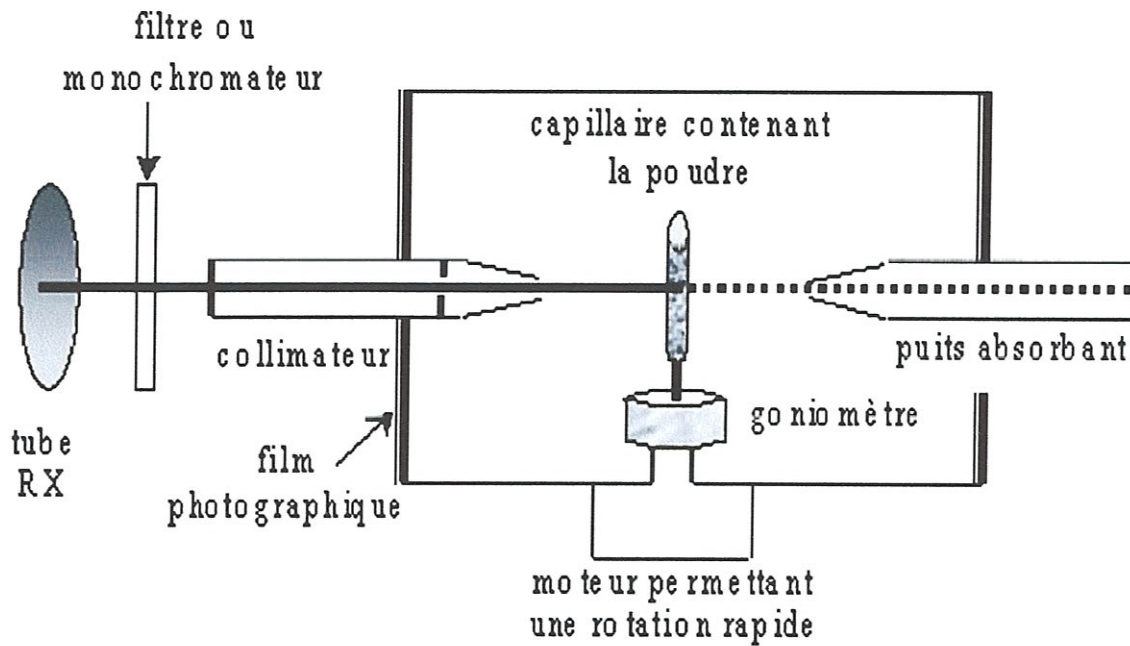


Figure 1. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

3.3 La microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation texturale et chimique locale des matériaux, elle est basée sur l'interaction de ces matériaux avec un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 35 KV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour former des images exprimant des propriétés différentes du matériau (topographie, hétérogénéité de composition et composition élémentaire locale).

Les images sont réalisées à partir d'un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique (sonde électronique) focalisé. En tout point de la surface balayée, chacun des signaux émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons peut être détecté et transformé en un signal électrique qui, après amplification peut être visualisé sous forme d'images tridimensionnelles.

Les échantillons sont déposés sur un porte échantillon en laiton grâce à un adhésif double face en carbone.

3.4 Adsorption de l'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs a été effectuée en utilisant un mélange gazeux H_2/Ar (100 ppm de H_2). L'échantillon est d'abord traité thermiquement sous hydrogène, après l'activation, l'échantillon est purgé sous un flux d'argon à la température d'activation, ensuite refroidi à température ambiante sous la même atmosphère d'argon. L'adsorption de l'hydrogène est réalisée à la température ambiante sous un flux de $100\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

3.5 Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD)

Cette technique consiste à suivre les molécules chimisorbées en fonction de la température, dans ce cas chaque température correspondant à un maximum de signal de désorption est représentative de la force de la liaison entre la surface et la molécule adsorbée. La présence de plusieurs maxima peut être interprétée comme une hétérogénéité de la surface qui présente alors des sites d'adsorption de forces différentes.

La désorption de l'hydrogène adsorbé en température programmée est effectuée en utilisant un flux d'argon, après l'adsorption de l'hydrogène, le catalyseur est purgé dans un flux d'argon pendant une heure, l'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 750°C avec une rampe de $7.5\text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ sous un flux d'argon ($50\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$).

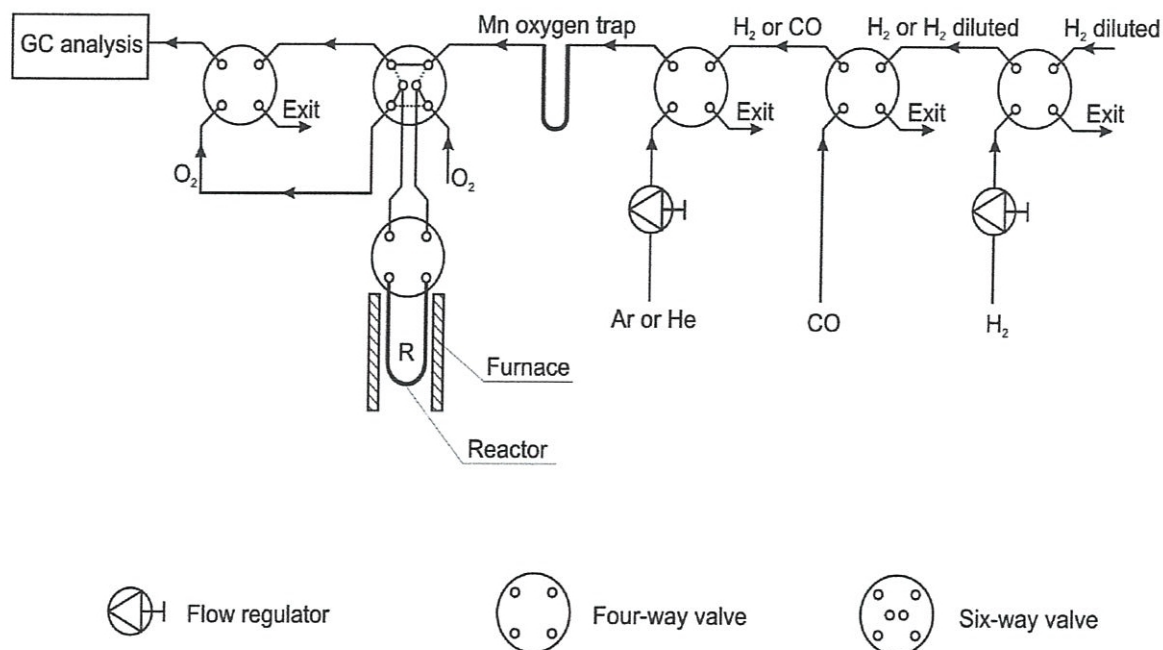


Figure 2. Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène.

4. Hydrogénation du benzène

4.1 Tests catalytiques

L'hydrogénation du benzène a été réalisée dans un réacteur en quartz équipé d'un thermocouple. Une quantité appropriée du catalyseur a été placée dans le réacteur, elle a été activée sous hydrogène pendant 2h. Après l'activation l'échantillon est refroidi à la température de réaction, ensuite il est soumis à un mélange gazeux H₂/C₆H₆ (1% de C₆H₆ dans H₂) avec un flux de 50 cm³.min⁻¹.

Les tests catalytiques ont été effectués dans la gamme de température 75-250°C sur le même échantillon. Le benzène et les produits sont analysés à l'aide d'un chromatographe gazeux 5730A Hewlett Packard fonctionnant à température programmée et équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne TCEP (L = 2m, Φ = 1.8mm).

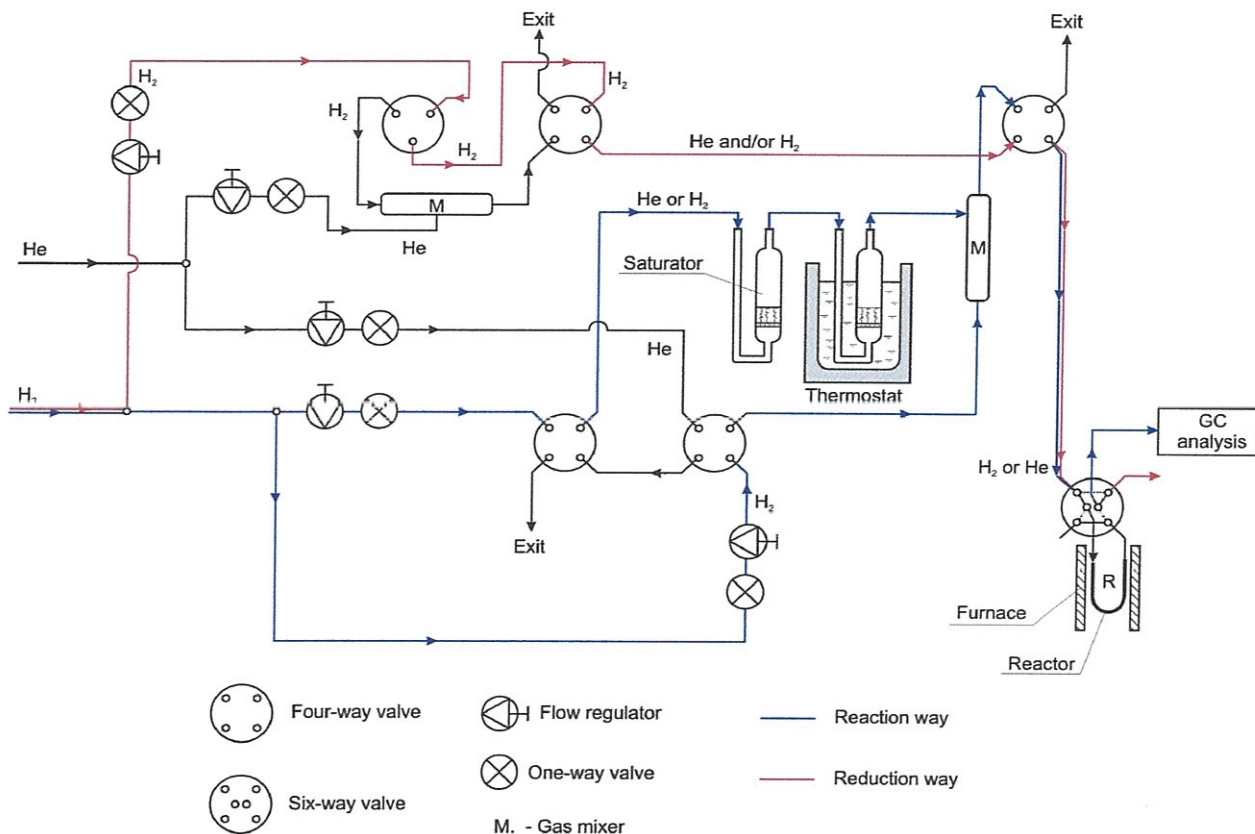


Figure 3. Schéma de l'installation utilisée pour la réaction d'hydrogénation du benzène.

5. Calcul

5.1 Surface métallique

La chimisorption sélective des différents gaz est la technique la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des catalyseurs métalliques. La mesure de la quantité du gaz chimisorbé sur la surface du métal à la monocouche permet de déterminer la dispersion et l'aire métallique, à condition que la stœchiométrie de la réaction soit connue.

1. La dispersion du nickel a été calculée comme suit :

$$D = [(V n)/(22414m)]/(Wt/100M) = 100V n m / 22414m Wt$$

V: volume du gaz chimisorbé [cm^3]

n: facteur stœchiométrique [$n = 2$]

m : la masse de l'échantillon [g]

22414: volume molaire du gaz [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

W_t : la teneur en nickel [%]

M : masse atomique du nickel [$58.7 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

2. La surface métallique a été déterminée à partir de l'expression suivante :

$$S = a_m N_a D / M$$

a_m : la surface occupée par un atome du nickel (6.51Å^2).

N_a : nombre d'Avogadro

D : dispersion

5.2 La vitesse spécifique de l'hydrogénation du benzène

La vitesse spécifique de l'hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés a été calculée en régime stationnaire selon la formule :

$$r = [\text{Bz}] \cdot \Phi / m_{\text{cat}}$$

$[\text{Bz}]$: la concentration du benzène [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$].

Φ : flux total [$\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$].

m_{cat} : masse du catalyseur.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Caractérisation des catalyseurs

1. Etude XRD

1.1 Support

Le spectre XRD représenté dans la Figure 1 montrait une γ -alumine bien cristallisée, avec une taille de grains de l'ordre de $0.08 \mu\text{m}$.

1.2 Catalyseur de nickel supporté

Le catalyseur de nickel supporté préparé par EG a été aussi caractérisé par XRD. Le spectre de l'échantillon NiAg10 (Figure 1) montre deux pics à 44.5° et 51.8° caractéristiques du nickel métallique qu'on identifie respectivement aux plans réticulaires [111] et [200] et à une structure cristalline *fcc* [25-27].

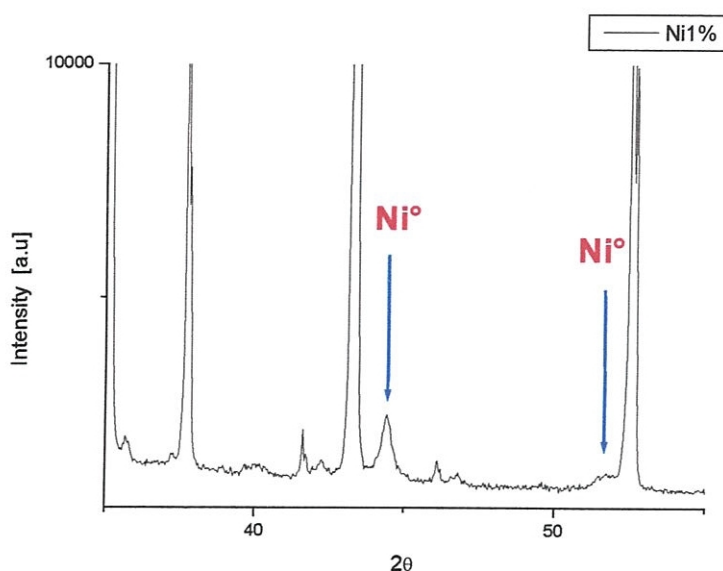


Figure 1. Spectre XRD du catalyseur de nickel supporté.

1.3 Catalyseur de l'argent supporté

Le catalyseur de l'argent supporté préparé par EG a été aussi caractérisé par XRD. Le spectre de l'échantillon AgEG10 (Figure 2) montre un pic à 38.1° caractéristique de l'argent métallique qu'on identifie à une structure cristalline *fcc* [28].

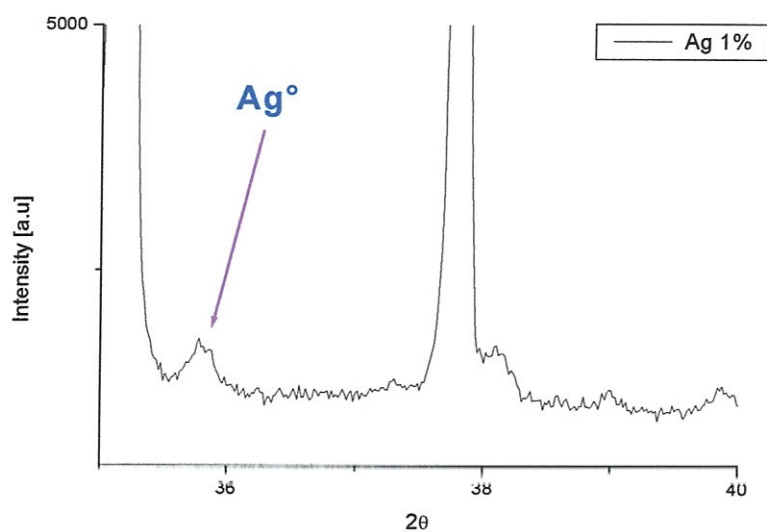


Figure 2. Spectre XRD du catalyseur d'argent supporté.

1.4 Catalyseurs bimétalliques nickel argent supporté

Les catalyseurs bimétalliques de nickel-argent supportés préparés par EG ont été aussi caractérisés par XRD. Les résultats obtenus sont rapportés dans la Figure 3. Les spectres XRD montre une structure bien cristallisée pour l'alumine utilisée comme support dans notre cas. Les spectres montrent aussi deux pics à 38.1° et 44.5° caractéristiques de l'argent et du nickel métallique respectivement. La taille des particules métalliques (nickel et l'argent) de ces trois catalyseurs estimée par l'équation de Debye-Scherrer est de l'ordre nanométrique (10-38 nm).

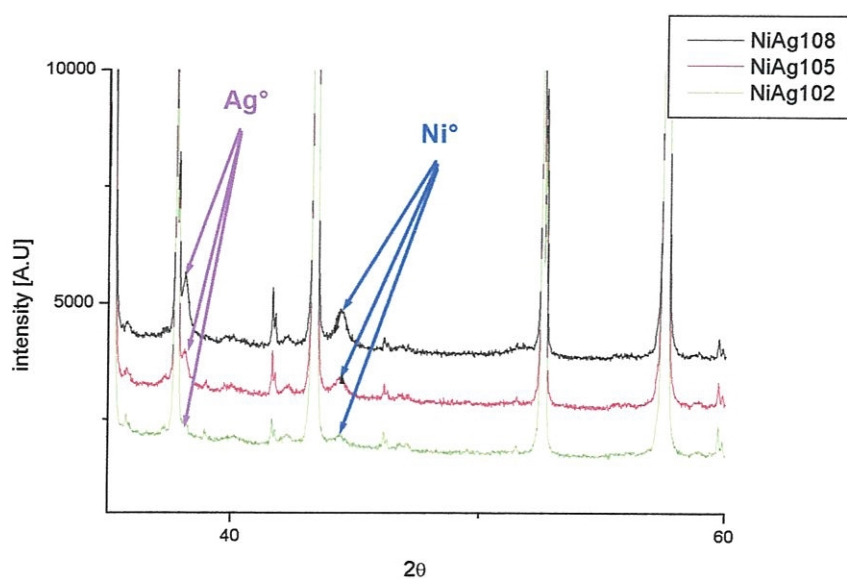


Figure 3. Spectres XRD des catalyseurs nickel-argent supportés.

2. Microscopie électronique à balayage (SEM)

La structure du bimétallique NiAgEG102 a été étudiée par SEM. L'image obtenue montre principalement du nickel isolé sous forme de particules presque sphériques et argent isolé sous une forme non sphérique (Figure 4). Un examen attentif de ces images semblent indiquer des franges entre les particules (nickel et argent) attribuables à une espèce bimétallique.

Des conclusions plus concrètes seront tirées sur la structure des matériaux bimétalliques préparés après exploitation plus fine des résultats de SEM et de MET.

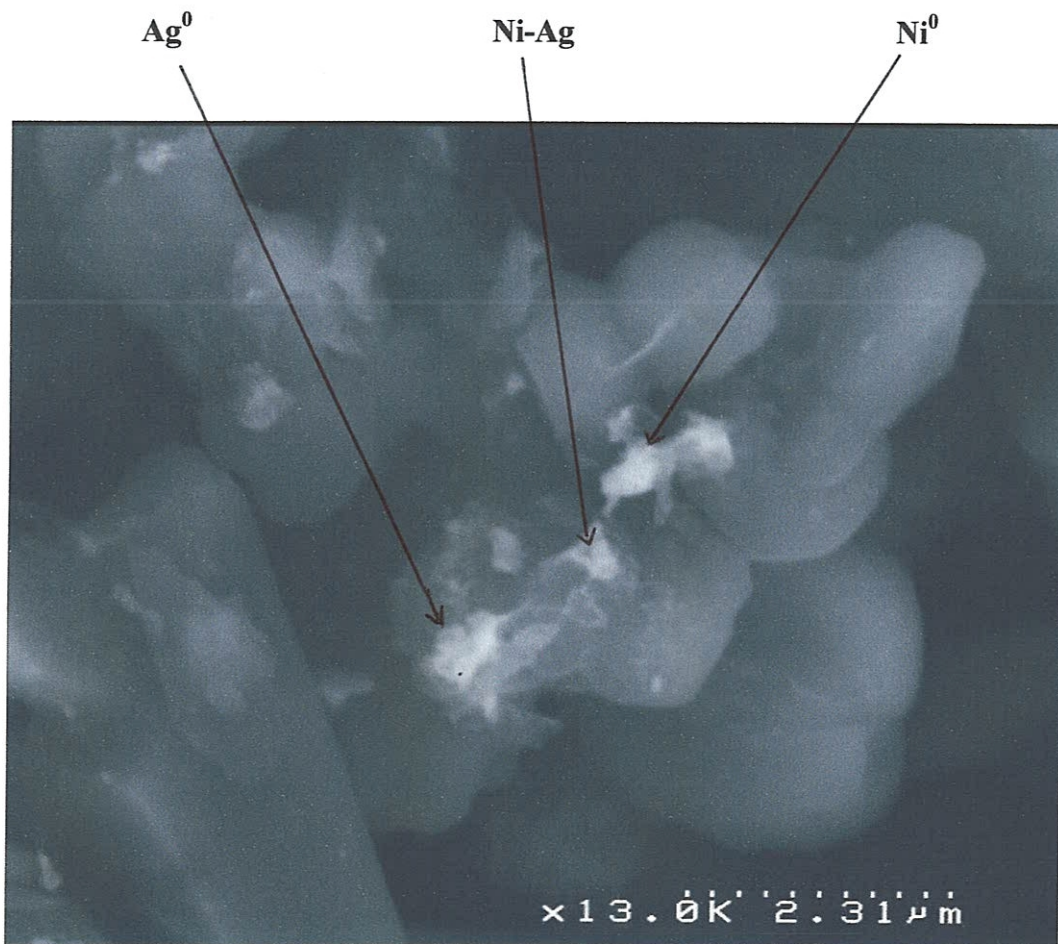


Figure 4. SEM du catalyseur bimétallique NiAg102.

L'analyse EDX des catalyseurs supportés montrent que le nickel et l'argent préparés sont à l'état métallique. Les teneurs en nickel et en argent des catalyseurs données par l'analyse EDX sont en bon accord avec celles calculées théoriquement.

3. Chimisorption d'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène sur les catalyseurs supportés a été effectuée après un traitement sous hydrogène de deux heures.

3.1 Support

L'adsorption de l'hydrogène a été étudiée pour le support alumine. Les résultats obtenus montrent que le support traité ou non par EG n'adsorbe pas de l'hydrogène.

3.2 Catalyseurs supportés

Les résultats obtenus de chimisorption d'hydrogène des catalyseurs supportés sont rapportés dans le Tableau 1.

On remarque que le catalyseur AgEG10 (1% en argent) n'adsorbe pas de l'hydrogène.

Effet de la teneur en argent

L'adsorption de l'hydrogène est très sensible à la teneur en argent (Tableau 1). La quantité d'hydrogène chimisorbée augmente de $480.2 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ à $621.7 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ quand la composition en argent passe de 0.2% à 0.5%, puis elle diminue à $422.6 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ quand la teneur en argent passe à 0.8 %. On note que tous les catalyseurs bimétalliques adsorbent de l'hydrogène plus que le catalyseur monométallique de nickel. L'ajout de l'argent au nickel augmente les propriétés chimisorptive des catalyseurs monométalliques.

Catalyseur	Composition		H ₂ adsorbé $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$	H ₂ désorbé $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$
	%Ni	%Ag		
Al ₂ O ₃	-	-	-	14.3
NiEG10	1.0	-	351.6	1102.6
NiAgEG102	1.0	0.2	480.2	1566.7
NiAgEG105	1.0	0.5	621.7	3413.3
NiAgEG108	1.0	0.8	422.6	1296.0
AgEG10	1.0	-	-	2550.6

Tableau 1. Chimisorption et TPD d'hydrogène des catalyseurs supportés.

4. Thermodésorption d'hydrogène en température programmée

4.1 Support

Nous avons déjà vu que le support n'adsorbe pas de l'hydrogène, mais une quantité d'hydrogène non négligeable a été désorbée en température programmée. Le profil de TPD- H_2 a été rapporté dans la figure 5 et le tableau 1.

La désorption d'hydrogène commence à partir de 250°C. Le support désorbe $14.3 \mu\text{mol g}^{-1}_{\text{supp}}$ après un traitement sous hydrogène à 300°C pendant 2h. L'hydrogène désorbé a été attribué à l'hydrogène retenu par le support pendant le traitement thermique.

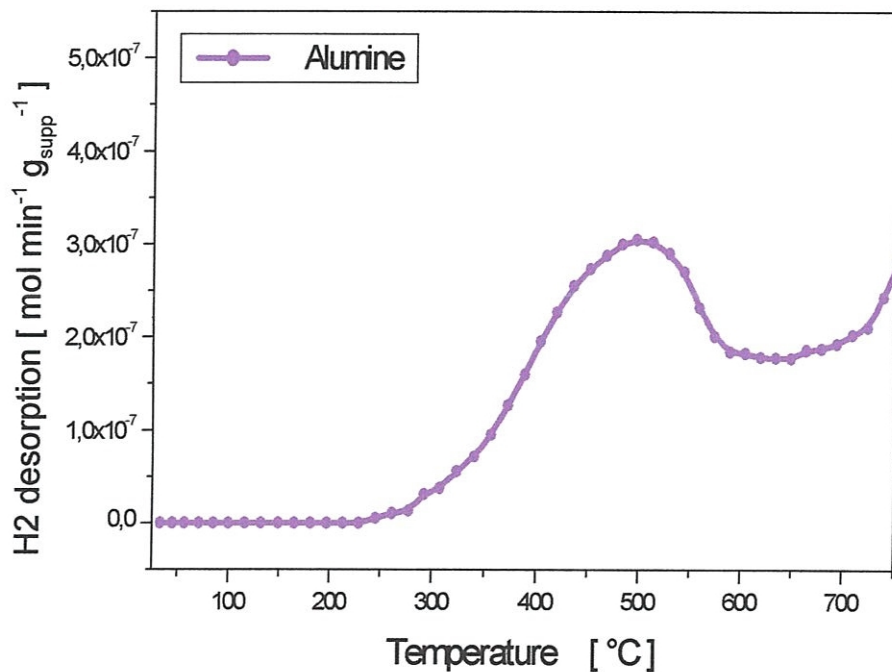


Figure 5. TPD d'hydrogène de l'alumine.

4.2 Catalyseurs supportés

Les résultats de TPD- H_2 des catalyseurs de nickel, argent et nickel-argent supportés sont rapportés dans les figures 6, 7 et 8. Le catalyseur de nickel supporté désorbe de l'hydrogène à partir de 250°C. Le profil du catalyseur NiEG10 (1%Ni) montre un pic vers 410°C. Celui du catalyseur AgEG10 (1% Ag) montre aussi un seul pic vers 475°C bien qu'il n'adsorbe pas de l'hydrogène à température ambiante. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Ag montrent un seul domaine de désorption

aux températures supérieures à 300°C. Les catalyseurs bimétalliques NiAgEG102 (1%Ni-0.2% Ag) et NiAgEG108 (1%Ni-0.8% Ag) montrent un seul pic apparaissant à 422°C et 397°C respectivement, tandis que le catalyseur NiAgEG105 (1%Ni-0.5% Ag) montre deux pics apparaissant à 413°C et 575°C.

Les pics de désorption qui apparaissent aux températures inférieures à 500°C sont attribués à l'hydrogène fortement adsorbé sur la surface et ceux qui apparaissent aux températures supérieures à 500°C sont attribués à l'hydrogène plus fortement adsorbé sur la surface.

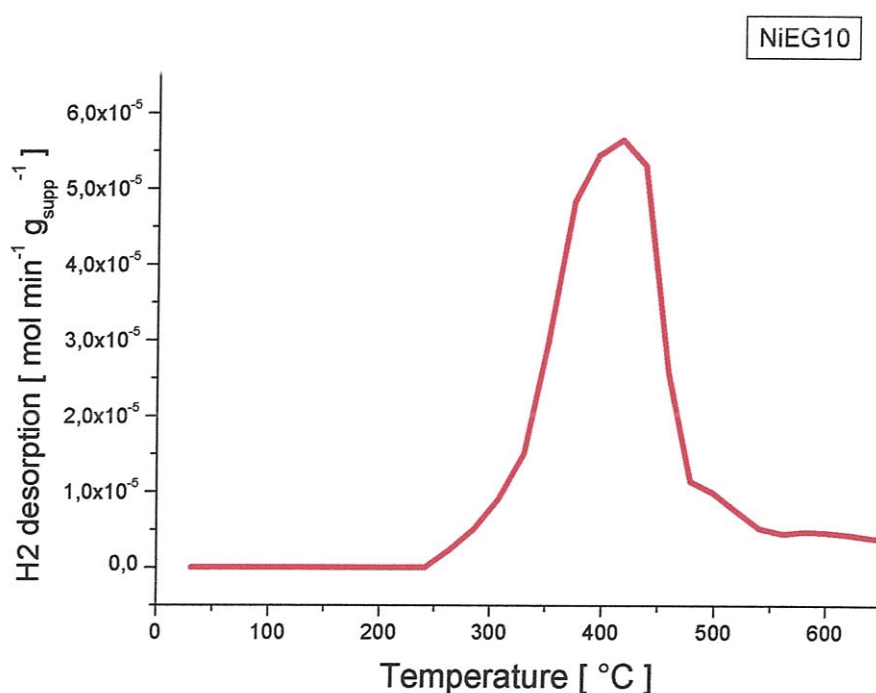


Figure 6. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG10.

Effet de la teneur en argent

La quantité d'hydrogène désorbée par les catalyseurs de nickel-argent supportés dépend fortement de la teneur en argent (Tableau 1). La quantité d'hydrogène désorbée par les catalyseurs supportés NiEG10, NiEGAg102 et NiAgEG108 sont presque similaires comme le montrent les résultats rapportés dans le Tableau 1. Elles sont respectivement de 1102.6 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$, 1566.7 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ et 1296.0 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ respectivement. Tandis que dans le cas du catalyseur NiEGAg105, elle est presque deux fois plus grande que NiEGAg102, et trois fois plus grande que NiEG10 et

NiAgEG108 respectivement. Finalement, on peut dire que l'ajout de l'agent métallique augmente les performances chemisorptives des catalyseurs supportés.

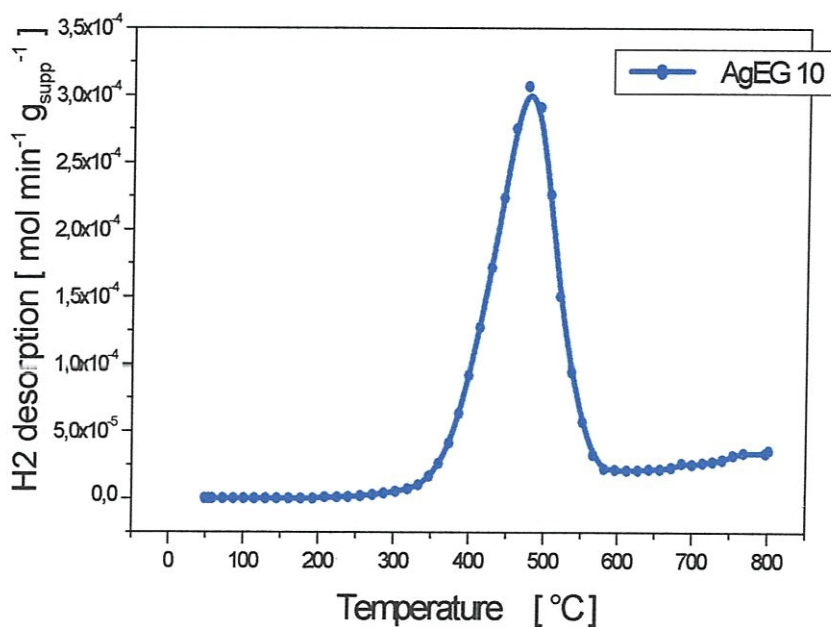


Figure 7. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté AgEG10.

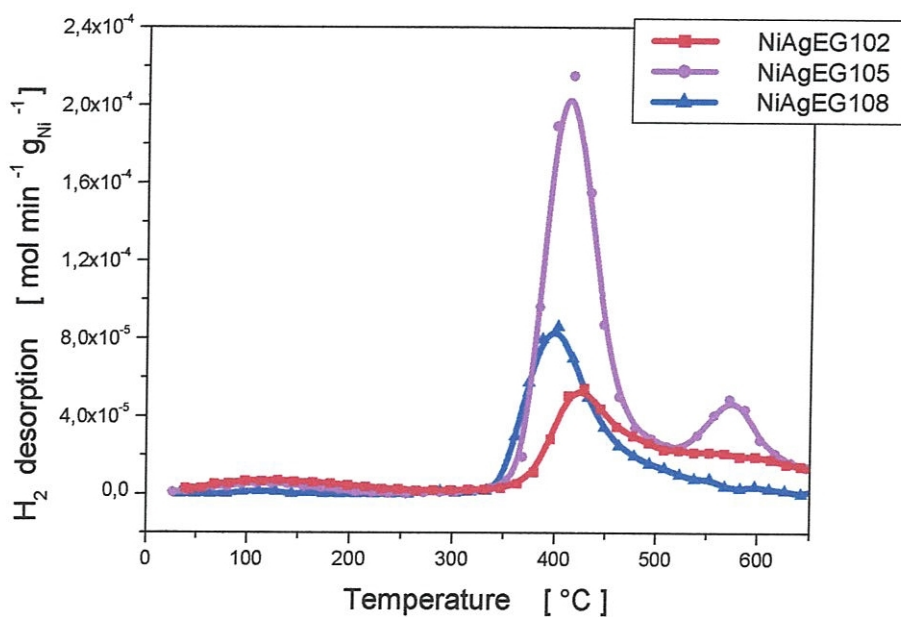


Figure 8. TPD d'hydrogène des catalyseurs bimétalliques supportés.

5. Activité catalytique

5.1 Catalyseurs supportés

Le support traité ou non par EG et le catalyseur à base d'argent ont été inactifs dans l'hydrogénation du benzène. Les résultats de l'hydrogénation du benzène en fonction de la température sont rapportés dans le Tableau 2 et la Figure 9. L'activité des catalyseurs de nickel et nickel-argent supportés augmente avec l'augmentation de la température. Tous les catalyseurs supportés présentent un maximum d'activité autour de la température de 180°C. L'activité maximale est attribuée à l'adsorption compétitive des molécules de benzène et d'hydrogène [29-30]. L'incorporation de l'argent au nickel augmente l'activité catalytique. L'augmentation est d'autant plus importante que la teneur en argent est élevée.

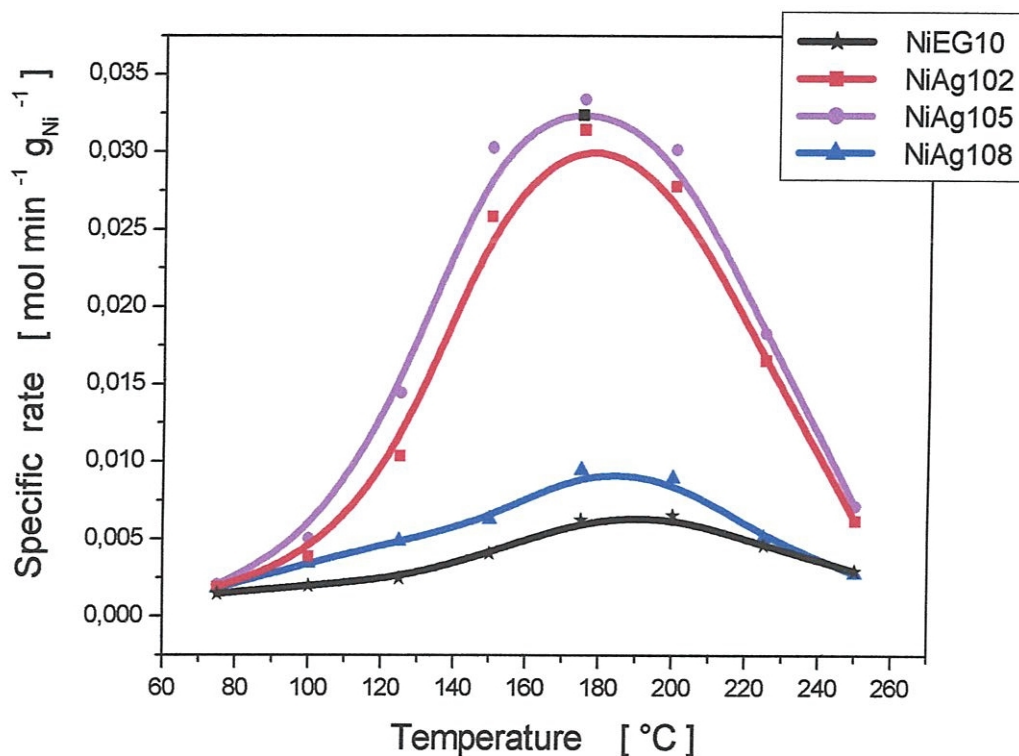


Figure 9. Hydrogénation du benzène des catalyseurs bimétalliques supportés.

Effet de la teneur en argent

L'activité catalytique des catalyseurs de nickel-argent dépend fortement de la teneur en argent, elle augmente quand la teneur en argent augmente de 0.2% à 0.5% puis elle diminue quand

la teneur en argent passe de 05% à 0.8%. On constate que les catalyseurs bimétalliques nickel-argent sont largement plus actifs que celui de nickel. A la température de réaction 150 °C, l'activité du catalyseur non modifié est de $4.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$; elle passe à $29.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$, $32.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$ et $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$ lors de l'ajout de 0.20, 0.50 e 0.80 % de l'argent respectivement. Cela représente une augmentation de 600%, 700% et 100% respectivement.

En plus de l'effet de la température sur l'activité des catalyseurs, des tests de stabilité ont été effectués à 175 °C sur les catalyseurs bimétalliques en hydrogénation du benzène. Les résultats préliminaires montrent que les catalyseurs présentent une bonne stabilité dans le temps jusqu'à environ 400 minutes.

Catalyseur	Vitesse spécifique. 10^{+3} ($\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$)		
	100°C	150°C	200°C
NiEG10	1.9	4.1	6.1
NiAgEG102	4.5	29.2	26.6
NiAgEG105	6.0	32.1	28.3
NiAgEG108	3.5	8.4	8.2

Tableau 2. Vitesse spécifique des catalyseurs de nickel et nickel-argent supportés.

Conclusion

Conclusion

Le but de ce travail était la synthèse de nanoparticules bimétalliques de Ni-Ag en vue d'application en Catalyse Hétérogène. Ces particules ont été déposées sur le support silicique afin d'une part de disperser la phase active et d'autre part, de modifier les propriétés de surface de cette phase active par une interaction métal-métal et métal-support. Ces catalyseurs ont été caractérisés par XRD, SEM, EDX, chimisorption et TPD d'hydrogène. L'hydrogénation du benzène est utilisée comme réaction modèle pour tester les performances catalytiques des catalyseurs de nickel préparés.

Les principaux résultats de notre travail sont résumés ci-dessous :

1. Les spectres des rayons X des catalyseurs bimétalliques supportés préparés par EG montrent que la structure du nickel (argent) est *cfc* avec des tailles des particules nanométriques. NiAg

2. Les études de chimisorption d'hydrogène montrent que la quantité adsorbée est très sensible à l'ajout de l'argent. La quantité chimisorbée augmente avec l'augmentation de la teneur en argent. Les profils TPD-H₂ des catalyseurs bimétalliques supportés montrent un pic principal autour de la température de 400°C. Le pic est attribué à l'hydrogène faiblement adsorbé sur la surface. La quantité d'hydrogène desorbée par les catalyseurs est supérieure à celles adsorbées. Cette quantité augmente quand la teneur en argent augmente. L'ajout des particules de l'argent métallique au nickel augmente les performances chimisorptives des catalyseurs supportés. montre que

3. L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques augmente avec l'augmentation de la température. Tous les catalyseurs supportés présentent un maximum d'activité autour de la température de 180°C. L'activité maximale est attribuée à l'adsorption compétitive des molécules de benzène et d'hydrogène. L'activité catalytique des catalyseurs de nickel dépend fortement de la teneur en argent. L'ajout des particules de l'argent métallique au nickel augmente les performances catalytiques des catalyseurs. A titre d'exemple, l'activité catalytique du catalyseur NiAg102 (1%Ni-0.2%Ag) est presque 6 fois celle du catalyseur monométallique NiEG10.

4. Les tests préliminaires de stabilité des catalyseurs bimétalliques montrent que les catalyseurs présentent une bonne stabilité dans le temps jusqu'à environ 400 minutes dans l'hydrogénation du benzène.

Références

- [1] J. L. Pellegatta, C. Blandy, V. Collière, B. Chaudret, P. Cheng, K. Philippot. *J. Mol. Catal. A* 178, 55 (2002).
- [2] A. Miyazaki, I. Balin, K. Aika, Y. Nakano. *J. Catal.* 204, 364 (2001).
- [3] W. Yu, H. Liu, X. Ma, Z. Liu. *J. Colloid Interface. Sci.* 208, 439 (1998).
- [4] N. H. Abu Baka, M. Bettahar, S. Monteverdi, J. Ismail. *J. Catal.* 265, 63 (2009).
- [5] G. D. Yadav, M. R. Kharkara. *Appl. Catal. A* 126, 115 (1995).
- [6] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *J. Catal.* 221, 325 (2004).
- [7] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M.M. Bettahar. *Catal. Lett.* 84, 115 (2002).
- [8] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *J. Catal.* 250, 49 (2003).
- [9] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helvelg. *Appl. Catal. A* 309, 237 (2006).
- [10] G. Poncelet, M. A. Centeno, R. Molina. *Appl. Catal. A* 288, 232 (2005)
- [11] K. S. Hwang, H. Y. Zhu, G. Q. Lu. *Catal. Today* 68, 183 (2001).
- [12] J. Juan-Juan, M. C. Román-Martínaz, M. J. Illán-Gómez. *Appl. Catal. A* 264, 169 (2004).
- [13] S. Schimpf, C. Louis, P. Claus. *Appl. Catal. A* 318, 45 (2007).
- [14] R. Molina, G. Poncelet. *J. Catal.* 173, 257 (1998).
- [15] M. Cerro-alarcón, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Mol. Catal. A Chem.* 258, 221 (2006).
- [16] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M.M. Bettahar. *J. Mater. Sci.* 41, 2025 (2006).
- [17] A. G. Boudjahem, M. Chettibi, M.M. Bettahar. *J. Nanosc. Nanotech.* in press, (2008).
- [18] G. Pigozzi, thèse doctorat, Intermetallic nanoparticles: synthesis and characterization, Swiss federal institute of technology Zurich, 2006.
- [19] S. Desportes, thèse doctorat, imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application a la synthèse de catalyseurs supportées, l'institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [20] S. Ivanova, thèse doctorat, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, université Louis Pasteur de Strasbourg, 2004.
- [21] J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, B. Jugin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. montarnal, A. Sugier, H. V. Landeghem. *Catalyse de contact : Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Ed Technip, 1978.
- [22] G. Somorjai, M. P. Delplancke. *Chimie des Surface et Catalyse*. Ed ediscience, 1995.

- [23] J. Lynch, A. Fafeet, S. Michelert, E. Rosenberg, J. C. Roussel, D. Uzio, N. Zanierszydlowski. *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation*. Ed Technip, 2001.
- [24] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. *Cinétique et Catalyse*. Ed Tec & doc, 1996.
- [25] C. C. Wang, D. H. Chen , T. C. Huang. *Colloids . Surf. A*. 189, 145 (2001).
- [26] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, J, Ghanbaja, M.M. Bettahar. *J. Colloid. Interface. Sci.* 317. 166 (2008).
- [27] R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Monteverdi, M. Ziolk, M. Betahar. *J. Mol. Catal.* 256, 225 (2006).
- [28] H. Hu, K. Sugawara. *Mater. Lett.* 63, 940 (2009)
- [29] S. Lefondeur, S. Monteverdi, S. Molina, M.M. Bettahar, *J. Mater. Sci.* 36, 2633 (2001).
- [30] M. A. Keane. *J. Catal.* 166, 347 (1997).