



THESE DE DOCTORAT

=====
**Nanoparticules de nickel supportées sur alumine préparées
par le procédé polyol. Structure et propriété de surface**
=====

Présentée à l'Université 08 Mai 1945 GUELMA

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Option : Science Chimique

Par
MOKRANE Tahar

Soutenue le 15 mars 2017 devant le jury :

Président	:	Mohamed ABDAOUI	Pr. Univ. GUELMA
Examineur	:	Abdelrani MESSALHI	Pr. Univ. ANNABA
Examineur	:	Messaoud LIACHA	Pr. Univ. ANNABA
Encadreur	:	Abdelghani BOUDJAHM	Pr. Univ. GUELMA
Membre Invité	:	Rachid MERDES	Pr. Univ. GUELMA

Remerciements

Les travaux de recherches développées dans cette thèse, sont le prolongement d'un travail antérieur réalisé au cours du Magister, sous la direction du Professeur Abdelghani BOUDJAHM. La préparation des échantillons a été effectuée au laboratoire de chimie appliqué de l'université de Guelma, la caractérisation, les tests catalytiques et les tests de stabilité, de ces catalyseurs ont été réalisés à l'institut Jean Barriol de l'université de Lorraine,

Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Mohamed Abdaoui, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ce travail. Je lui rends hommage et je le remercie pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Abdelghani BOUDJAHM, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail de thèse, les multiples conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de venir au bout de ce travail, je tiens à saluer ses qualités humaines, d'écoute et de compréhension.

Mes vives remerciements vont aussi à Monsieur Abdelrani MESSALHI, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur Messaoud LIACHA, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'être rapporteur et examinateur de cette thèse.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Mohammed BETTAHAR, Professeur émérite, à l'université de Lorraine.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille, mes collègues ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin.

Résumé

Des catalyseurs à base de nickel supporté sur l'alumine, pour l'hydrogénation du benzène, ont été obtenus par voie chimique en utilisant l'éthylène glycol comme agent réducteur. Ces catalyseurs ont été caractérisés par DRX, MET, EDX, chimisorption de H₂ et TPD- H₂. Leurs performances catalytiques ont été évaluées dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Des particules de nickel métallique avec une taille moyenne de particule allant de 2 à 29 nm ont été obtenues. La dispersion métallique, déterminée par chimisorption d'hydrogène, dépendait fortement de la teneur en métal, elle diminue quand la teneur en nickel augmente dans les catalyseurs. L'étude TPD-H₂ a montré que les catalyseurs Ni/Al₂O₃ stockent de l'hydrogène avec des quantités différentes variant selon la taille des particules de nickel. En outre, les résultats obtenus montrent que le support peut aussi participer dans le stockage par effet spillover. Tous les catalyseurs Ni/Al₂O₃ préparés par le procédé polyol présentent une bonne activité et sélectivité dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. L'activité catalytique de ces catalyseurs a été trouvée dépendante de, la teneur en nickel, la taille des particules métalliques ainsi que la quantité de l'hydrogène stocké dans les catalyseurs. Le catalyseur NIEG-05 était le plus actif de tous les catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du benzène, ceci est dû au nombre de sites actifs de nickel sur la surface qui augmente avec la teneur en nickel.

L'effet de l'argent sur les propriétés de surface et les performances catalytiques des catalyseurs de nickel a été aussi étudié. Les résultats obtenus montrent que de l'ajout de l'argent améliore considérablement les propriétés chimisorptives et catalytiques des catalyseurs du nickel.

Mots Clés : Nickel, Argent, éthylène glycol, chimisorption d'hydrogène, TPD-H₂, hydrogénation du benzène.

ملخص

في هذا العمل البحثي قمنا بتحضير نانوجسيمات من معدن النيكل مثبتة على أوكسيد الألمنيوم (ألومين) في وسط عضوي بإرجاع أسيتات النيكل (II) بالاثيلان غليكول. نانوجسيمات النيكل المحضرة بهذه الطريقة تم دراستها بتقنيات فيزيائية و فيزيوكيميائية لمعرفة خصائصها ك انحراف الأشعة السينية و المسح الالكتروني المجهري و شيمي سوربسيون و ديسربسيون الحراري المبرمج للهروجين. الخصائص التحفيزية لهذه الجسيمات قيمت على أساس الهدرجة الغازية للبنزن. كما قمنا أيضا بدراسة تأثير ضم معدن الفضة على الخصائص الفيزيوكيماوية والتحفيزية للنيكل المعدني. أطيف انحراف الأشعة السينية لهذه المواد تظهر بأن النيكل يتواجد في الحالة المعدنية. صور المسح المجهري لهذه المواد تظهر أن شكل النانوجسيمات المحضرة شبه كروي و ان قطرها المقدر بمعادلة دبي-شيرر محصور بين 2 و 29 نانومتر و ذلك حسب نسبة المعدن في العينة. كما تظهر بيانات ديسربسيون الحراري المبرمج للهروجين مجال واحد للحرارة تنسب إلى الهروجين المرتبط بشكل قوي على النيكل أو على النيكل-الومين. كل المحفزات المحضرة كانت فعالة في الهدرجة الغازية للبنزن ماعدا معدن الفضة، ولكن عندما يضاف إلى معدن النيكل بنشب ضئيلة إلى النيكل فإنه يزيد من فعالية هذا الأخير في التفاعل المذكور أعلاه.

Abstract

A new catalyst composed of Ni nanoparticle supported on alumina for the hydrogenation of benzene was synthesized by the ethylene glycol reduction method, and characterized by XRD, TEM, EDX, H₂-chemisorption, and H₂-TPD. The catalytic performances of the obtained materials have been tested in the gas-phase hydrogenation of benzene. Metal particles with a size range 2–29 nm were obtained. The metal dispersion was found to be strongly influenced by the metal loading. It was found to decrease significantly with increasing Ni loading in the catalysts. The H₂-TPD study showed that the Ni/Al₂O₃ catalysts stored hydrogen with amounts changing with the nickel particle size. Further, the results show that the support may also actively participate in the hydrogen storage through the formation of H-spillover species. All catalysts have been found to be active in the hydrogenation of benzene. The catalytic activity of these catalysts was dependent on the metal loading, particle size of the metal and the stored hydrogen in the catalyst. NiEG-05 catalyst was found to exhibit higher specific rate during the hydrogenation reaction than the other catalysts. This is attributed to the active nickel sites on the catalyst surface, which increase with the decrease of the metal loading. The effect of Ag on the surface and catalytic properties of Ni/Al₂O₃ catalysts was also investigated. The obtained results show that the introduction of Ag improves the catalytic performances of the Ni/Al₂O₃ catalysts in benzene hydrogenation.

Keywords: Nickel, silver, ethylene glycol, hydrogen chemisorption, H₂-TPD, benzene hydrogenation.

Tables des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre 01 Généralités sur les nanoparticules et la catalyse	
1. Généralités sur la catalyse	5
1.1. Définition d'un catalyseur	5
1.2. Définition de la catalyse	5
1.3. Catalyseurs métalliques supportés	6
1.3.1. Le choix du support	6
1.4. Les propriétés des catalyseurs chimiques	7
1.4.1. L'activité	7
1.4.2. Sélectivité	7
1.4.3. Stabilité	7
1.5. Définition d'un promoteur	8
1.5.1. Promoteurs texturés	8
1.5.2. Promoteurs structuraux	8
1.6. Méthode de préparation des catalyseurs supportés	8
1.6.1. Méthode par imprégnation	8
1.6.2. Méthode par déposition-précipitation	9
1.6.3. Méthode par co- précipitation	9
1.6.4. Méthode par échange ionique	9
1.7. Désactivation des catalyseurs	9
1.7.1. Empoisonnement	9
1.7.2. Encrassement	9
1.7.3. Diminution de l'aire active par frittage	9
1.7.4. Perte des espèces actives	10
1.8. Les phénomènes de surfaces	10
8.1. L'adsorption	10
2. Généralités sur les nanoparticules	10
2.1. Méthodes de préparation des nanoparticules	11
2.1.1. Synthèse par réduction chimique d'un sel :	12
2.1.1. Décomposition de précurseurs organométalliques	13
2.1.2. Synthèse sonochimique	13
2.1.3. Réduction électrochimique	13
2.2. Stabilisation des nanoparticules	14
2.2.1. Stabilisation électrostatique	14
2.2.2. Stabilisation stérique	15
2.2.3. Stabilisation électrostérique	15
3. La réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse.	15
Chapitre 02 Protocole expérimentale et techniques de caractérisation	
1. Partie expérimentale	20
1.1. Support	20
1.2. Réactifs	20
2. Préparation des catalyseurs	20
2.1. Imprégnation des catalyseurs monométalliques	20
2.2. Imprégnation du catalyseur bimétallique	20
2.3. Réduction des catalyseurs supportés	21
2.3.1. Réduction des catalyseurs monométalliques	21
2.3.2. Réduction du catalyseur bimétallique	21
3. Caractérisation des catalyseurs supportés	22
3.1. Adsorption et désorption de N ₂ à basse température (BET)	22
3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	23
3.3. La diffraction des rayons X (DRX)	23

Tables des matières

3.4. La microscopie électronique à transmission (MET)	24
3.5. La chimisorption d'hydrogène	25
3.5.1. Dispersion métallique	25
3.5.2. Surface métallique	26
3.6. Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD-H ₂)	26
3.7. Thermodesorption sous argon (TPD)	27
3.8. La réduction en température programmée (RTP)	27
3.9. Analyse thermogravimétrie (ATG)	28
3.10. Analyse thermique différentielle (ATD)	28
3.11. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	29
4. Hydrogénation du benzène	29
4.1. Tests catalytiques	29
4.2. Test de stabilité	30
Chapitre 03 Nanoparticules monométalliques de nickel supporté	
Introduction	31
1. Caractérisation des catalyseurs	33
1.1. Etude XRD	33
1.1.1. Support	33
1.1.2. Catalyseurs de nickel supporté	33
1.2. Etude MET	35
1.3. Traitement thermique sous argon	41
1.4. Analyse thermique ATG / ATD	42
1.5. Chimisorption d'hydrogène	43
1.5.1 Support	44
1.5.2. Catalyseurs supportés	44
1.6. Thermodesorption d'hydrogène en température programmée	45
1.6.1 Support	45
1.6.2 Catalyseurs supportés	46
2. Activité catalytique	51
2.1. Support	52
2.1. Catalyseurs supportés	52
2.2. Stabilité des catalyseurs	55
Conclusion	57
Chapitre 04 Nanoparticules bimétalliques Ni-Ag supportés sur alumine	
Introduction	60
1. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques	62
1.1. Etude DRX	62
1.1.1. Catalyseur monométallique de nickel (1 % Ni) NiEG10	62
1.1.2. Catalyseur monométallique d'argent (1 % Ag) AgEG10	62
1.1.3. Catalyseurs bimétalliques nickel-argent	63
1.2. Etude MEB	64
1.3. Analyse thermique (ATD-ATG)	66
1.4. La chimisorption d'hydrogène	67
1.5. Etude TPD d'hydrogène	68
2. réactivité dans l'hydrogénation du benzène	71
Conclusion	74
Conclusion générale	77

Liste des figures

Chapitres	page
Chapitre 01 Généralités sur les nanoparticules et la catalyse	
Figure 1. Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques	12
Chapitre 02 Protocole expérimentale et techniques de caractérisation	
Figure 1. Schéma reproduisant le montage de la réduction des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés.	21
Figure 2. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres	24
Figure 3. Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène	27
Figure 4. Schéma de l'installation utilisée pour la réaction d'hydrogénation du benzène.	30
Chapitre 03 Nanoparticules monométalliques de nickel supporté	
Figure 1. Spectre DRX du support (Alumine).	33
Figure 2. Spectres DRX des catalyseurs supportés.	34
Figure 3. image MET du catalyseur NiEG10.	36
Figure 4. image MET du catalyseur NiEG08	36
Figure 5. Analyse EDX du catalyseur NiEG30.	37
Figure 5a. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point A .	38
Figure 5b. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point B.	39
Figure 5c. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point C.	39
Figure 5d. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point D.	40
Figure 5e. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point E.	40
Figure 6. Traitement thermique sous argon du catalyseur NiEG30.	42
Figure 7. Thermogramme du catalyseur NiEG10	43
Figure 8. TPD d'hydrogène de l'alumine.	46
Figure 9. TPD d'hydrogène des catalyseurs de nickel supporté.	47
Figure 10. TPD d'hydrogène des catalyseurs NiEG10, NiEG30 et NiEG50.	48
Figure 11. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG08	49
Figure 12. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG05.	50
Figure 13. Hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés	53
Figure 14. Hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés NiEG05 (0.5%Ni) et NiEG08 (0.8%Ni).	54
Figure 15. Test de stabilité des catalyseurs de nickel supportés.	56
Chapitre 04 Nanoparticules bimétalliques Ni-Ag supportés sur alumine	
Figure 1. Spectres DRX du catalyseur supporté NiEG10 (1 % Ni)	62
Figure 2. Spectres DRX du catalyseur supporté AgEG10 (1 % Ag)	63
Figure 3. Spectres DRX des catalyseurs bimétalliques Ni-Ag supportés	64
Figure 4 . image MEB du catalyseur NiAgEG108	65
Figure 5. Analyse EDX du catalyseur NiAgEG108	65
Figure 6. Thermogramme du catalyseur NiAgEG108	66
Figure 7. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté AgEG10.	69
Figure 8. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG10.	69
Figure 9. TPD d'hydrogène des catalyseurs supportés Ni-Ag.	70
Figure 10. Hydrogénation du benzène par le catalyseur de nickel supporté et les catalyseurs Ni-Ag.	72
Figure 11. Test de stabilité du catalyseur de nickel supporté et des catalyseurs Ni-Ag.	

Liste des tableaux

Chapitres	Page
Chapitre 03 Nanoparticules monométalliques de nickel supporté	
Tableau 1. Taille des particules métalliques de nickel supportées	35
Tableau 2. Chimisorption et aire métalliques des catalyseurs supportés.	45
Tableau 3 : TPD d'hydrogène du support et des catalyseurs supportés	46
Tableau 4. Vitesse spécifique, TOF, et la quantité d'hydrogène emmagasiné des catalyseurs de nickel supportés.	56
Chapitre 04 Nanoparticules bimétalliques Ni-Ag supportés sur alumine	
Tableau 1 : Chimisorption, dispersion, Aire métallique et désorption d'hydrogène des catalyseurs supportés.	69
Tableau 2. Vitesse spécifique du catalyseur de nickel supporté et des catalyseurs Ni-Ag.	74

Introduction générale

Introduction générale

De par leurs propriétés exceptionnelles, comparées à celles des métaux massifs [1-6], les nanoparticules, des métaux nobles et celles des métaux de transition, permettent des innovations très prometteuses dans diverses applications, elles sont souvent utilisées comme phase active, en catalyse hétérogène [7-10], suite au grand nombre des sites réactionnels, en raison de la grande proportion d'atomes présents en surface.

Les catalyseurs métalliques supportés jouent un rôle important dans l'industrie chimique, ils sont largement utilisés dans de nombreux procédés industriels tels que le raffinage du pétrole, la production de l'énergie et dans les procédés du traitement de l'environnement [11-14]. Les catalyseurs métalliques supportés sont constitués d'un support sur lequel la phase métallique active est déposée, la méthode classique de leur préparation consiste, en général, à imprégner le support dans la solution du sel précurseur, après séchage et calcination, une réduction sous un flux d'hydrogène à des températures assez élevées est effectué, toutefois il est souvent difficile de contrôler la taille et la forme des particules obtenues [15-17]. Une méthode alternative pour obtenir des catalyseurs supportés avec des particules métalliques bien définies est la préparation à partir des solutions colloïdales.

La recherche des matériaux catalytiques performants pour une transformation donnée, se focalise plus particulièrement sur le développement des catalyseurs à la fois actifs, sélectifs et stables dans le temps. Les propriétés catalytiques remarquables du nickel et son faible coût (bonne accessibilité commerciale) font de cet élément l'un des plus utilisés et des plus étudiés, Les catalyseurs supportés de nickel ont été largement utilisés dans les réactions d'hydrogénation [18-21]. De nombreuses études ont montré que l'activité catalytique et la sélectivité sont fortement influencées par la teneur en métal, la taille des particules métalliques, la méthode de préparation, le choix du sel précurseur et la nature du support [22-25].

La méthode des polyols est l'une des techniques permettant le contrôle de la taille et la forme à l'échelle microscopique des particules préparées. Dans ce procédé le polyol est utilisé comme solvant et agent réducteur. Dans plusieurs cas le procédé polyol nécessite la présence d'un stabilisateur [26-29].

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques, il a été démontré que l'ajout d'un deuxième métal conduit à des performances nettement supérieures à celles du catalyseur monométallique [30-31]. Nous avons utilisé l'argent comme promoteur pour modifier les propriétés de surface et catalytique du nickel supporté.

Dans l'industrie la réaction d'hydrogénation du benzène est exploitée pour la production du cyclohexane, un produit intermédiaire dans la préparation du nylon et un précurseur de base pour la préparation de la matière première de l'industrie pétrochimique. Elle est aussi utilisée pour évaluer les performances catalytiques des divers catalyseurs et de les corrélés ensuite avec leur propriété de surface. Cette réaction a été choisie comme un modèle de base pour les hydrogénations des composés aromatiques [32-39], où les interactions entre métal et support sont impliquées [40].

Malgré le nombre important des études consacrées à cette réaction [41-43], elle demeure le centre d'intérêt de plusieurs chercheurs en raison de la réglementation environnementale stricte, qui vise à limiter leur concentration dans le carburant [44-49].

Le présent travail porte sur l'étude des catalyseurs de nickel et nickel-argent, supportés sur alumine préparés par le procédé polyol. Après une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail, et d'un rappel bibliographique concernant les nanoparticules métalliques supportées ainsi que leur application en catalyse hétérogène, nous regroupons les principaux résultats en deux chapitres consacrés aux points suivant :

- 1- Préparation des nanoparticules métalliques (Ni et Ni-Ag) supportées sur alumine par le procédé polyol.
- 2- Caractérisation de ces nanoparticules métalliques supportées par différentes techniques DRX, MEB, MET, EDX, ATG/ATD, chimisorption et TPD d'hydrogène.
- 3- Les performances catalytiques de ces nanoparticules métalliques supportées ont été évaluées dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse.

Références bibliographiques

- [1] W.P. Halperin, Rev. Mod. Phys. 1998,58,533.
- [2] G. Schmid, Chem. Rev. 1992,92,1709.
- [3] J.S. Bradley, E.W. Will, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, Chem. Mater.1993, 5, 2540.
- [4] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, J. Macromol. Sci. Chem. A.1979, 13, 727.
- [5] L.N. Lewis, Chem. Rev.1993, 93, 2693.
- [6] Y. Volotkin, J. Sinzig, L.J. De Jong, G. Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, Nature.1996, 384, 621.
- [7] D. Franquin, S. Monteverdi, S. Molina, M.M. Bettahar, Y. Fort, J. Mater. Sci.1999, 34, 4481.
- [8] S. Lefondeur, S.Monteverdi, S.Molina, M.M. Bettahar, Y. Fort, J.Mater. Sci.2001,36,

2633.

- [9] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *J. Catal.* 2004,221, 325.
- [10] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G, Ghanbaja, M.M. Bettahar. *Catal. Lett.* 2002, 84, 115.
- [11] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *International J. of Hydrogen Energy.*2007 , 32,1024.
- [12] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *Catal Commun.*2005, 6, 777.
- [13] Miriam Agnelli¹ and Claude Mirodatos. *J. of Catal.* 2000.**192**, 204.
- [14] Aghil Sabbaghi, Frank L.Y. Lam, Xijun Hu. *J. of Mol. Catal A:*2015, 409 69.
- [15] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker and J. A. Horsley, *Science*, 1981, 211, 1121.
- [16] D. G. Mustard and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1981, 67, 186.
- [17] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler and D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, 20, 296.
- [18] F. Li, L. Wang, X. Han, P. He, Y. Cao and H. Li, *RSC Adv.*, 2016, 6, 45894.
- [19] M. Chettibi, A. Boudjahem and M. Bettahar, *Transition Met. Chem.*, 2011, 36, 163.
- [20] A. Saadi , R. Merabti , Z. Rassoul , M.M. Bettahar. *J.Mol. Catal.* 2006, 253 , 79.
- [21] M.M.Selim,I.H.A.Maksoud.Microporous et mesoporous .*Mater* ,2005,85, 273.
- [22] A. Boudjahem, S.Monteverdi,M. Mercy,M.M. Bettahar . *Catal. Lett.*2004 97,177.
- [23]KVR. Chary, P.VRamana Rao, V.Vishwanathan. *Catal Commun* 2006,7,974.
- [24]R. Wojcieszak, M.Zielinski, S.Monteverdi, M.M.Bettahar . *J Colloid Interf Sci* 2006, 299,238.
- [25]A. Jasik,R. Wojcieszak, S.Monteverdi, M.Ziolek,M.M. Bettahar . *J Mol Catal A* 2005, 242;81.
- [26].G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *J. Coll. Inter. Scien.* 2007, 311. 461 .
- [27].K. Yu, D. J. Kim, H.S. Chung, H. Liang, *Mat. Lett.*2003, 57, 3992 .
- [28].J. Shengming, Y. Liangsheng, Z. Ying, Q. Guanzhou, W. Cuifeng, *Mat. Reas. Bull.* 2006,41, 2130 .
- [29].G. Viau, P. Toneguzzo, A. Pierrard, O. Acher, F. Fiévet-vincent, F. Fiévet. *Scripta Mat.* 2003,44, 2263 .
- [30] M. G. Prakasha, R. Mahalakshmy,K. R. Krishnamurthy, B. Viswanathan. *Catal Today.* 2016,263,105.

- [31] Zong-Fang Zhao, Zhi-Jie Wu, Lin-Xi Zhou, Ming-Hui Zhang, Wei Li, Ke-Yi Tao. *Catalysis Commun.*2008, 9 , 2191.
- [32] E. A. Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J. P. Lagier, F. Fievet, F. Bozon-Verduraz. *Appl. Catal.* 1998,172. 273 .
- [33].Y. D. Li, C. W. Li, H. R. Wang, L. Q. Li, Y. T. Qian, *Mat. Chem. Phys.*1999, 59, 88.
- [34]M. A. Keane. *J. Catal.* 1997,166, 347 .
- [35]R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolek, M.M. Bettahar. *Appl. Catal. A. Gener.* 2004,268, 241.
- [36]A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, M. Ziolek.*J. Mol. Catal. A.Chem.*2002, 188, 85.
- [37] Coughlan, B., and Keane, M. A., *Zeolites.*1991, 11, 12 .
- [38] Yoon, K. J., and Vannice, M. A., *J. Catal.*1983, 82, 457.
- [39] Daza, L., Pawelec, B., Anderson, J. A., and Fierro, J. L.G., *Appl. Catal.* 1992,87, 145.
- [40] Burch, R., and Flambard, R., *J. Catal.* 1984,85, 16 .
- [41]A. Louloudi, J. Michalopoulos, N.-H. Gangas, N. Papayannakos, *Appl. Catal. A:*2003, 242 ,41.
- [42]A. Louloudi, N. Papayannakos, *Applied Catal A:* 2000,204 ,167.
- [43]P.G. Savva, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Fountzoula, D. Vattis, A. Lycourghiotis, Ch. Kordulis, *Applied Catal B:*2008, 79,199.
- [44]R. Molina , G. Poncelet, *Journal of Catal.*2001, 199, 162.
- [45] A. Avidan, B. Klein, R. Ragsdale, *Hydroc. Process.* 2001,80,47.
- [46] A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1994,36,75.
- [47] B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* 2002,225 , 223.
- [48] R.M. Contractor, A.E. Sleight, *Catal. Today.*1987, 1,587.
- [49] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B.*2003, 41,207.

Chapitre 01

Généralités sur les nanoparticules et la catalyse

1. Généralités sur la catalyse

Le terme « catalyse », a été utilisé pour la première fois par [Berzelius](#) (1836) pour décrire et expliquer diverses observations expérimentales telles que : la décomposition de l'ammoniac par les métaux, la vitesse de décomposition de chlorure de potassium est affecté par la présence de l'oxyde de manganèse. [Berzelius](#) a supposé que ces transformations pouvaient avoir lieu sur la surface des solides, et que ces derniers possèdent une puissance spéciale, appelée « force catalytique », qui peut influencer l'affinité des substances chimiques mises en jeu. Depuis cette année, Les recherches visant à identifier de nouveaux catalyseurs et à comprendre leurs modes d'action se multiplient et la catalyse connaîtra dès lors un intérêt croissant, tant sur le plan industriel qu'académique [1].

1.1. Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance chimique capable d'exercer un effet accélérateur et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible, le catalyseur doit se retrouver inaltéré à la fin de la réaction, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associés aux réactifs sous forme d'intermédiaire réactionnel. La loi de vitesse tient compte de sa concentration ou des sites actifs qu'il présente.

En pratique, aucune espèce ne répond rigoureusement à cette définition, car les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver, on est amené souvent à les régénérer [2-3].

1.2. Définition de la catalyse

La catalyse est le phénomène au cours duquel agit le catalyseur. On distingue généralement trois types de catalyse :

La catalyse enzymatique : lorsque le catalyseur en question est une enzyme.

La catalyse homogène : lorsque le catalyseur appartient à la même phase que le milieu réactionnel

La catalyse hétérogène : lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel ne sont pas dans la même phase (le catalyseur est insoluble dans le milieu réactionnel), généralement le catalyseur est un solide alors que le milieu réactionnel est liquide ou gazeux. Dans ce cas la

réaction se déroule à la surface du catalyseur; elle est d'autant plus rapide que la surface de contact du catalyseur avec les réactifs est importante. Dans l'industrie pour augmenter la surface du catalyseur, on l'utilise sous forme très divisée [2-3].

1.3. Catalyseurs métalliques supportés

Un catalyseur métallique supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé, il est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support qui lui sert d'ossature [4].

1.3.1. Le choix du support

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

- 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.
- Les propriétés mécaniques. Elles incluent la dureté du matériel et la résistance à l'attrition.
- 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).
- 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.
- 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.

1.4. Les propriétés des catalyseurs chimiques

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

1.4.1. L'activité

L'activité catalytique est une mesure relative de la transformation chimique due à la présence du catalyseur, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée [3].

1.4.2. Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur est la propriété qui traduit sa capacité à orienter l'évolution du système dans le sens désiré lorsque plusieurs réactions sont possibles. Un catalyseur est dit sélectif lorsque son action est spécifique ce qui signifie qu'il accélère préférentiellement une des réactions possibles au détriment des autres, ainsi il permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction pourrait suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en favorisant la réaction dans le sens désiré et en réprimant les réactions secondaires considérées comme parasites [3,5].

1.4.3. Stabilité

La durée de vie d'un catalyseur est déterminée par sa stabilité chimique, thermique, et mécanique, un catalyseur est dit stable lorsqu'il n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions opératoires de la réaction 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 [1,3].

- Le dépôt de coke sur le catalyseur
- L'attaque des sites actifs par des poisons
- Le frittage des particules métallique

1.5. Définition d'un promoteur

Un promoteur est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée en petite quantité au cours de la préparation des catalyseurs, conduit à une meilleure activité, sélectivité ou stabilité de ce dernier. Selon leur mode d'action on distingue deux types de promoteurs [6].

1.5.1. Promoteurs texturaux

Le promoteur textural doit avoir des particules de taille plus petite que celle de la phase active du catalyseur. Elles doivent être bien dispersées et elles ne doivent pas former une solution solide avec le catalyseur.

Ce genre de promoteur agit par effet physique (exemple substance qui empêche le frittage de particules de la phase active). L'effet des promoteurs texturaux est mis en évidence par chimisorption sur des catalyseurs avec et sans le promoteur.

1.5.2. Promoteurs structuraux

Ces promoteurs agissent par effet chimique et changent la composition chimique du catalyseur en produisant des défauts dans sa structure cristalline ou bien en changeant la structure électronique du catalyseur (par exemple par enrichissement ou appauvrissement en électrons du métal).

Des substances peuvent agir comme des promoteurs structuraux lorsqu'elles empoisonnent des réactions secondaires parasites ou accélèrent des réactions secondaires désirées.

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 [7].

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 NaHCO_3) [4,7].

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 [7].

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 [7].

1.7. 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 [5-6].

1.7.1. 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 désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbe pas.

1.7.2. Encrassement

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

1.7.3. 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.

1.7.4. Perte des espèces actives

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

1.8. Les phénomènes de surfaces

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 [5,8].

- **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.

- **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.

2. Généralités sur les nanoparticules

Au cours de ces dernières années, de nombreux travaux de recherche ont porté sur la synthèse des nanoparticules métalliques. Ces objets métalliques de taille nanométrique présentent des propriétés extraordinaires distinctement différentes des métaux massifs. Ces propriétés originales, ouvrent des perspectives d'applications dans divers domaines. Toutefois, la plupart des propriétés physiques et chimiques de ces nanoparticules dépendent de leur taille et forme. Afin d'obtenir des nanoparticules non agglomérées avec une taille moyenne bien contrôlée et une distribution étroite de taille, le développement de méthodes de synthèses est impératif [9-10]. Les nanoparticules des métalliques trouvent pleinement leur

intérêt dans le domaine de la catalyse, pour leurs propriétés intermédiaires entre catalyseur homogène et hétérogène, de plus, la grande proportion d'atome de surface qu'elle présente à mesure que la taille diminue augmente considérablement le nombre de sites actifs et par conséquent améliore la réactivité de surface. Pour leurs applications en catalyse hétérogène, les nanoparticules sont généralement déposées sur un support. Ce dernier, sert à disperser la phase active et à stabiliser les nanoparticules en les empêchant de s'agglomérer, de plus, l'interaction de la phase métallique avec le support peut entraîner des modifications des propriétés de nanoparticules.

2.1. Méthodes de préparation des nanoparticules

L'efficacité de la technique de synthèse de nanoparticules est mesurée par la qualité du contrôle de la taille des particules obtenues, par la qualité cristalline et la morphologie des nanoparticules ainsi que par la qualité de leur état de surface.

Le choix de la méthode de préparation des nanoparticules est fonction de leur utilisation ultérieure, nombreuses sont les méthodes de synthèse de nanoparticules recensées dans la littérature, elles se répartissant en deux grandes catégories, les méthodes physiques de dissociation réalisées par une approche dite « top down » qui consiste à fragmenter mécaniquement un matériau massif en un matériau finement devisé de l'échelle nanométrique et les méthodes chimiques d'association réalisées par une approche dite « Bottom up » qui consiste à construire des nanoparticules à partir des atomes individuels qui s'agglomèrent pour former des objets nanométriques (**voir Figure 1**).

Les méthodes de préparation de nanoparticules par voie chimique sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre, de plus elles permettent un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la composition chimique de la surface des nanomatériaux obtenus par rapport à la voie physique, dans ce qui suit nous aborderons uniquement les méthodes les plus courantes [4,11-14].

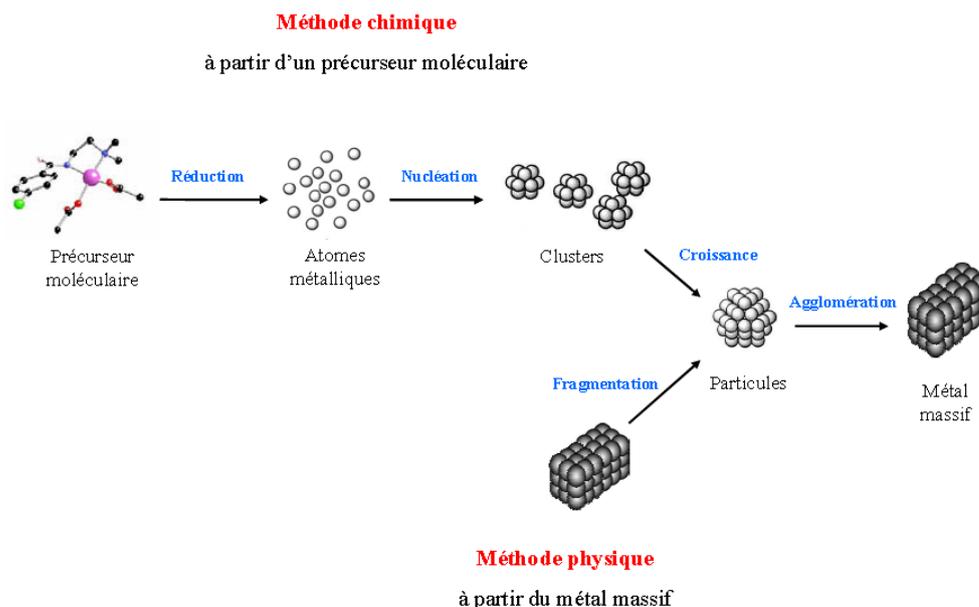


Figure 1 Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques [14].

2.1.1. Synthèse par réduction chimique d'un sel :

En raison de sa relative simplicité, la réduction chimique de sels métalliques est la technique la plus utilisée pour préparer les nanoparticules. L'expérience consiste à réduire un cation métallique, jusqu'au degré d'oxydation zéro, par un agent réducteur adapté en solution aqueuse ou organique. Différents réducteurs sont couramment utilisés dans la littérature comme le dihydrogène, l'hydruire de sodium, le borohydrure de sodium, l'hydrazine ou les alcools [15-21]. Une fois formées, les nanoparticules peuvent être stabilisées aussi bien par des ligands, surfactants ou des polymères [22-24]. L'utilisation de polyol en tant que solvant et agent réducteur est possible et permet également l'obtention d'une grande variété de formes différentes [25-26].

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. De plus, Il est également possible de faire varier la taille des nanoparticules en agissant sur le rapport des concentrations en métal et en réducteur. Le principal inconvénient provient de l'adsorption éventuelle d'impuretés issues de l'agent réducteur, notamment le bore, à la surface des particules.

2.1.1. Décomposition de précurseurs organométalliques

La synthèse de nanoparticules métalliques par décomposition de précurseurs organométalliques est une alternative intéressante aux méthodes de réduction par des réducteurs puissants générant des sous-produits nocifs pour les propriétés des nanoparticules.

Ce procédé a été développé par le groupe de Chaudret. Il consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique, de bas degré d'oxydation, sous atmosphère réductrice soit de dihydrogène soit de monoxyde de carbone et en présence d'agents stabilisants tels que des ligands organiques ou des polymères afin d'obtenir des nanoparticules sans impuretés de surface [27-28].

Le principal avantage de cette méthode est l'obtention de particules de petite taille possédant une forme et une composition chimique de la surface bien définies, de plus et que les conditions de décomposition sont douces.

2.1.2. Synthèse sonochimique

Cette technique a été utilisée pour préparer les nanoparticules d'un très grand nombre de métaux de transition [29]. Elle repose sur l'irradiation d'une solution du sel précurseur par une onde ultrasonore de grande intensité (20 kHz - 10 MHz), ce qui produit une bulle de cavitation acoustique, l'effondrement de la bulle engendre un échauffement local et une augmentation de pression très intense et de très courte durée, ce qui permet certaines réactions chimiques observées seulement à très haute énergie [30-31].

La taille des nanoparticules est contrôlée en faisant varier la température de la solution, l'intensité des ultrasons, et la concentration des précurseurs et des agents stabilisants [31,32]. En général, plus le taux de réduction est grand, plus petites sont les nanoparticules.

2.1.3. Réduction électrochimique

Depuis les travaux pionniers de Reetz et col pour produire des colloïdes de palladium dans une solution d'acétonitrile et de tétrahydrofuranne [33]. La voie de synthèse électrochimique a été appliquée avec succès pour préparer les nanoparticules de métaux de transition [34-35]. Cette méthode repose sur la dissolution oxydative d'une anode sacrificielle afin de former des ions métalliques qui vont migrer vers la cathode où ils seront réduits.

L'agglomération des atomes métalliques en présence d'un agent stabilisant permet d'obtenir des nanoparticules.

Un des principaux avantages de cette méthode est qu'elle ne requiert pas l'utilisation d'agents réducteurs qui mènent à la formation de sous-produits de réaction. De plus, la taille des nanostructures produites est généralement contrôlée par un ensemble de facteurs tels que l'intensité du courant, la distance entre les électrodes, le temps de réaction, la température et la polarité du solvant [36].

2.2. Stabilisation des nanoparticules

Une solution colloïdale de nanoparticules ne constitue pas un système thermodynamiquement stable, en effet, de par leur nature, les nanoparticules sont instables face à la coalescence et à l'agglomération. Et de ce fait une solution de nanoparticules évolue au cours du temps pour former du métal massif qui précipite dans la solution, ces phénomènes conduisent à la dégradation des propriétés recherchées. Par exemple, l'activité de catalyseur est fortement réduite lors de l'agglomération suite à une diminution de la réactivité de surface et à la diminution de la surface totale [37]. Afin de contrôler le processus de coalescence, pour conserver des particules nanométriques, la stabilisation devient un aspect crucial dans la synthèse de nanoparticules [38].

Dans le cas d'une synthèse de nanoparticules métalliques en solution, les forces de Van der Waals sont toujours attractives. Il est donc nécessaire d'utiliser un agent stabilisant capable d'induire une force répulsive pour disperser les nanoparticules en solution, ou agissant 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.

2.2.1. Stabilisation électrostatique

Des nanoparticules en suspension dans une solution sont attirées les unes vers les autres par les forces de van der Waals. La stabilisation électrostatique consiste à ajouter certains composés ioniques dans le milieu réactionnel pour stabiliser la suspension colloïdale. L'adsorption de ces ions et leurs contre-ions respectifs à la surface des nanoparticules forment une double couche ionique autour de la particule, il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. Si le potentiel électrique associé est suffisamment grand, alors la répulsion électrostatique empêche l'agglomération des particules [39-40].

2.2.2. Stabilisation stérique

Ce mode de stabilisation provient de la physisorption ou de la chimisorption de molécules organiques (polymères organiques ou ligands organiques) à la surface des nanoparticules qui crée une barrière protectrice face à la coalescence et l'agglomération.

Dans ce mode de stabilisation le choix de la molécule organique dépend de l'application pour laquelle sont destinées les particules. Pour des applications catalytiques, les molécules organiques ne doivent pas être introduites en trop large excès afin de ne pas bloquer complètement les sites actifs de la surface métallique. Aussi, les ligands tels que les thiols, sont à éviter car le soufre est un poison pour les systèmes catalytiques [41-42].

2.2.3. Stabilisation électrostatique

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution, elle provient de l'adsorption des agents stabilisants ioniques porteurs de longues chaînes organiques (les tensioactifs ioniques par exemple) [43-44].

3. La réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse.

L'hydrogénation totale du benzène en phase gazeuse sur des catalyseurs métalliques est une réaction connue de longue date, elle a suscité de nombreuses recherches, et en dépit du nombre important des travaux publiés[45-51], elle fait l'objet d'un intérêt grandissant des chercheurs académiciens et industriels en raison de son utilité pour la protection de l'environnement et son importance dans l'industrie chimique, en effet, une grande attention est lui accordée suite à la demande croissante pour la réduction de la teneur en composés aromatiques dans les carburants[52-53], de plus cette réaction est aussi utilisée pour évaluer les performances catalytiques des divers catalyseurs et les corrélés ensuite avec leur propriété de surface. En outre, L'hydrogénation du benzène a été choisie comme un modèle de base pour les hydrogénations des composés aromatiques .ou les interactions entre métal et support sont impliquées [54]. Le cyclohexane est un produit chimique intermédiaire précieux pour la fabrication des polyamides notamment le nylon 6 et le Nylon 6-6, de plus, il constitue un excellent solvant organique non toxique. Jusqu'à présent, la quasi-totalité du cyclohexane produite est principalement obtenue par l'hydrogénation du benzène [55-56]. Cependant

malgré l'apparente simplicité de cette réaction, sa mise en œuvre dans l'industrie est confrontée à plusieurs problèmes à savoir la pureté exigée pour le benzène et pour le cyclohexane, en outre la réaction est fortement exothermique et les catalyseurs utilisés sont peu stables dans les conditions opératoires.

Beaucoup d'efforts ont été fournis pour mieux comprendre la cinétique de la réaction d'hydrogénation en phase gazeuse du benzène et de ses dérivés. Les résultats obtenus n'ont pas fait le consensus de tous les chercheurs, cependant, il est admis que de tous les catalyseurs métalliques utilisés, la réaction présente des caractéristiques cinétiques similaires. L'énergie d'activation apparente se situe habituellement entre 10 à 12 kcal / mol. La conversion du benzène en phase vapeur en fonction de la température de la réaction montre la forme de la cloche de Gauss. Cette forme de courbe n'est pas due à la désactivation du catalyseur ou à des limitations thermodynamiques mais peut être expliquée par un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, dans lequel le taux de saturation en benzène sur la surface est réduit avec l'augmentation de la température. [57,58]. L'ordre apparent par rapport au benzène, est généralement nul cependant un ordre de 0.5 a été reporté. L'ordre partiel de l'hydrogène dépend de la température, il est de 0.5 aux basses températures puis il augmente avec la température jusqu'à 4 dans quelques cas.

L'acidité du support, utilisé pour disperser la phase métallique active, influence significativement l'activité du catalyseur dans l'hydrogénation du benzène suite aux diverses formes d'interaction entre le métal et le support, l'amélioration de l'activité catalytique est associée à la contribution des sites d'acides du support, il a été proposé que la réaction se produit non seulement sur la surface métallique mais également sur l'interface métal-support par effet spillover d'hydrogène [59].

Références bibliographiques

- [1] Jens Hagen .Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 2006
- [2] S.J. Thomson, G. Webb. Heterogenous catalysis. Ed olivier and boyd, 1968.
- [3] 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.

- [4] 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.
- [5] G. Somorjai, M. P. Delplancke. Chimie des Surface et Catalyse. Ed ediscience, 1995.
- [6] G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. Cinétique et Catalyse. Ed Tec & doc, 1996.
- [7] S. Ivanova, thèse doctorat, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, université de Strasbourg, 2004.
- [8] J. Lynch, A. Fafeet, S. Michelert, E. Rosenberg, J. C. Roussel, D. Uzio, N. Zanier-szydlowski. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation. Ed Technip, 2001
- [9] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994,7,801.
- [10] M.M. Oliveira, D. Zanchet, D. Ugarte, A.J.G. Zarbin, J. Colloid Interface Sci. 2005,292,429.
- [11] Sylvain Brimaud, thèse doctorat. Caractérisation des propriétés physiques et électrochimiques de nanoparticules de platine, l'université de Poitiers, 2008.
- [12] Ryan Richards et col, Surface and nanomolecular catalysis, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [13] Sébastien Besner, thèse doctorat. Synthèse de nanoparticules plasmoniques par laser femtoseconde en milieu liquide pour des applications biomédicales ; école polytechnique de montréal, 2010
- [14] Delphine Sanhes, thèse doctorat, Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux. L'Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2008.
- [15] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123,7584.
- [16] S. Sun, C. B. Murray, J. Appl. Phys. 1999, 85, 4325.
- [17] K. V. G. Ravikumar, S. Dubey, M. pulimi, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee. J. of Mol. Liq. 2016,224,589.
- [18] D. Franquin, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, Y. Fort, J. Mater. Sci. 1999, 34, 4481.
- [19] S. Lefondeur, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, Y. Fort, J. Mater. Sci. 2001,36, 2633.

- [20] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M.M. Bettahar. *J. of Catal.* 2004, 221, 325
- [21].G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *J. Coll. Inter. Scien.* 2007,311. 461
- [22] N. Toshima, Y. Wang, *Adv. Mater.* 1994,6,245.
- [23] K. Esumi, K. Matzuhita, K. Torigoe, *Langmuir.* 1995, 11,3285.
- [24] R. Brayner, G. Viau, G.M. da Cruz, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Today* .2000.57. 187.
- [25] J. Y. Piquemal, G. Viau , P. Beaunier, F. B . Verduraz, F. Fiévet. *Mater research bull.* 2003, 38,389.
- [26] D. Chen, L. Gao. *J of Crystal Growth.* 2004, 264, 216.
- [27] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* 2003, 6, 1019.
- [28] B. Chaudret, *C. R. Physique* 2005, 6, 117.
- [29]Z. Jin and C. Q. Lan, *Mater. Lett.* 2008,62, 1521 .
- [30] T. Tsuji, T. Kakita and M. Tsuji, *Appl. Surf. Sci.* 2003,206, 314 .
- [31] T. Tsuji, D.H. Thang , Yuuki Okazaki, M. Nakanishi , Y.Tsuboi , M. Tsuji . *Appl. Surf. Sci.* 2008,254, 5224 .
- [32]L.Berthe, R.Fabbro, P. Peyre . E. Bartnicki, *J. Appl. Phys.* 1999,85, 7552.
- [33] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7401.
- [34] Y. T. Didenko, W. B. McNamara, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.* 1999,121, 5817.
- [35] G. Malyavantham, D. T. O'Brien, M. F. Becker, J. W. Keto, D. Kovar. *J. Nanopart. Res.* 2004,6, 661.
- [36] K. Saito, K. Takatani, T. Sakka and Y. H. Ogata, *Appl. Surf. Sci.* 2002,197, 56 .
- [37] R. Hergenroder, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2006,21, 1016 .
- [38] A. Bailini, P. M. Ossi and A. Rivolta, *Appl. Surf. Sci.* 2007,253, 7682.
- [39] Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8335.
- [40] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 1075.
- [41] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M. J. Casanove, P. Lecante, J. S. Bradley, *Chem. Mater.* 1996, 8,1978.
- [42]A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757.
- [43] H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* 1996, 520, 143.
- [44] J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Chem. Mater.* 1998, 10, 922.
- [45] M.A. Keane, *J. Catal.* 1997,166,347.

- [46] R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 2001,199,162.
- [47] B. Coughlan, M.A. Keane, *Zeolites*. 1991,11,12.
- [48] L. Daza, B. Pawelec, J.A. Anderson, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*1992, 87, 145.
- [49]A. Louloudi, J. Michalopoulos, N.-H. Gangas, N. Papayannakos, *Appl. Catal. A*: 2003,242, 41.
- [50]P.G. Savva, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Fountzoula, D. Vattis, A. Lycourghiotis, Ch. Kordulis, *Applied Catalysis B*: 2008 79, 199.
- [51]A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, M. Ziolek.*J. Mol. Cat. A.Chem.* 2002,188, 85.
- [52] S.L. Lu, W.W. Lonergan, J.P. Bosco, S.R. Wang, Y.X. Zhu, Y.C. Xie, J.G. Chen, *J.Catal.* 2008,259 ,260.
- [53] C. Song, X. Ma. *Appl Catal* 2003,41, 207.
- [54] R. Burch, R. Flambard, *J. Catal.*1984, 85, 16.
- [55] C. Vangelis, A. Bouriazos, S. Sotiriou, M. Samorski, B. Gutsche, G.Papadogianakis, *J. Catal.* 2010,274, 21.
- [56] H.L. Liu, R.Q. Fang, Z. Li, Y.W. Li, *Chem. Eng. Sci.* 2015,122, 350.
- [57] K.J. Yoon, M.A. Vannice, *J. Catal.* 1983,82, 457.
- [58] P. Chou, M.A. Vannice, *J. Catal.* 1987,107,140.
- [59] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M.Bettahar, *J. Mol. Catal.* 2005,242, 81.

Chapitre 02

Protocole expérimentale et techniques de caractérisation

1. Partie expérimentale

1.1. Support

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

1.2. Réactifs

1. L'acétate de Nickel (II) tétrahydraté ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 bimétalliques.
3. Ethylène glycol (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 monométalliques 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 à la température $80 \text{ }^\circ\text{C}$, le solide est récupéré dans des flacons.

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 à la température $80 \text{ }^\circ\text{C}$, le solide est récupéré dans des flacons.

2. 3. Réduction des catalyseurs supportés

2.3.1. 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 (voir le schéma reproduit dans la **figure 1**), contenant de l'éthylène glycol, 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'éthylène glycol ($T_{eb} = 180\text{ °C}$), la couleur verte de la suspension s'accroît (vert sombre) ensuite devient noire. Le solide ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) ainsi obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, ensuite il est séché et stocké sous argon dans des flacons.

2.3.2. Réduction des catalyseurs bimétalliques

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

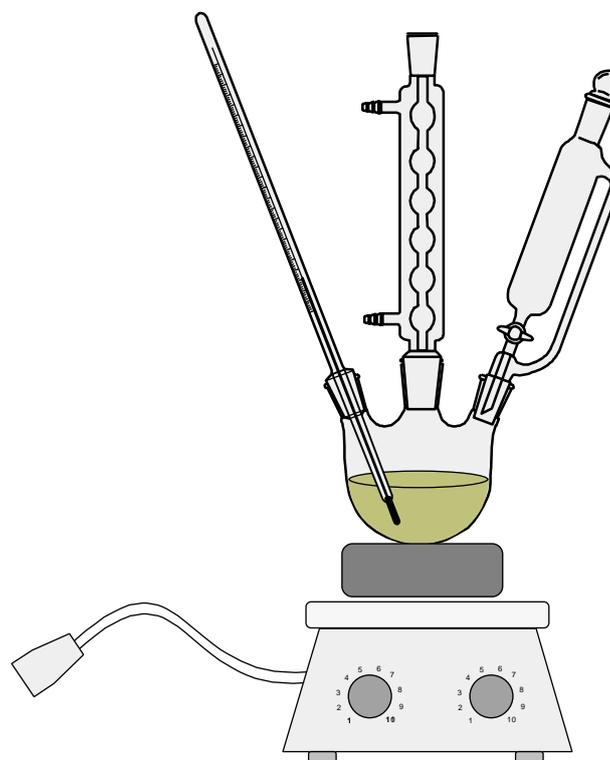


Figure 1 : Schéma reproduisant le montage de la réduction des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés.

3. Caractérisation des catalyseurs supportés

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

Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont proposé une théorie en 1938 pour décrire l'adsorption physique des gaz sur des surfaces solides à des températures proches de leurs températures de liquéfaction. Le modèle d'adsorption de BET est largement utilisé 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. Il est montré que la quantité de gaz adsorbés est fonction de la pression relative de ce gaz (P/P_0). Le modèle d'adsorption de BET, utilisée pour déterminer la surface spécifique, est décrit par l'équation suivante :

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

V: volume adsorbé à P/P_0 [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]

V_m : volume adsorbé correspondant à une monocouche [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]

C: constante de BET

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

P_0 : pression de vapeur saturante à la température d'adsorption

Le tracé de la droite $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , dans le domaine de validité de l'équation ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) permet d'accéder à la valeur du volume V_m de la monocouche.

La surface spécifique du solide est calculée par l'intermédiaire de la formule suivante :

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

V_m : volume adsorbé correspondant a une monocouche

V_M : volume molaire de gaz.

N_a : nombre d'Avogadro

A_m : aire occupée par une molécule de gaz ($\text{m}^2/\text{molécule}$: $0.162 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ pour N₂).

m : masse de solide analysé

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.

3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique, qui permet l'observation directe de la surface de pratiquement tous les catalyseurs, à l'échelle du micromètre, le plus souvent, avec une profondeur de champ importante ce qui donne accès à la texture du catalyseur étudié (topographie de la surface ; morphologie des particules déposées sur le support)

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire la distinction entre les éléments présents en surface, par l'intermédiaire de la microanalyse X (EDX ou EDS), analyse élémentaire locale.

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe des interactions électrons-matière, elle consiste à irradier l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé, d'énergie comprise entre 0.5 et 35 kV, ce faisceau balaye la surface de l'échantillon, la détection des électrons réémis par l'échantillon (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés) sont utilisés pour former l'image de l'échantillon, la détection des rayons X émis par l'échantillon sont utilisés pour connaître la composition élémentaire locale).

Les échantillons préparés sont analysés en utilisant un microscope électronique à balayage FEI Nova NanoLab instrument (10–15 kV).

3.3. La diffraction des rayons X (DRX)

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

Les spectres de diffraction ont été enregistré en utilisant un diffractomètre Philips X'pert pro $\theta/2\theta$ (**figure 2**) avec une anticathode en cuivre Cu ($\lambda K_{\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$).

La taille moyenne des particules de nickel est calculée selon la formule 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.

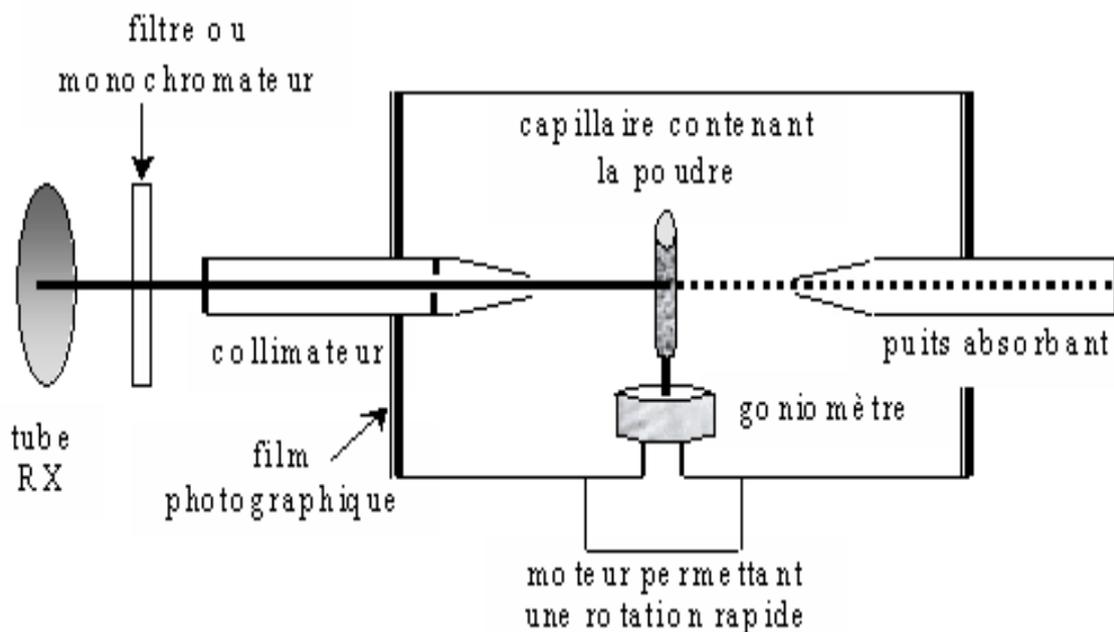


Figure 2. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

3.4. La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique de caractérisation qui permet l'observation directe des catalyseurs supportés à l'échelle nanométrique. Elle est utilisée pour évaluer la dispersion de la phase active dans le support, ainsi que la taille des particules observées, la distribution de taille de ces derniers est obtenue à partir des clichés obtenus, comme elle fournit des informations structurales (l'identification des différentes structures cristallines de la phase actives).

Le microscope électronique par transmission se compose en général d'une source d'électrons, des lentilles électromagnétiques et un écran fluorescent. La source fournit un faisceau d'électrons approprié. L'échantillon est traversé par ce faisceau d'électrons incident et doit donc être transparent aux électrons. Une lentille condenseur forme un faisceau parallèle qui "éclaire" l'échantillon. Une deuxième lentille objective forme dans son plan focal une image agrandie de l'échantillon. Une troisième lentille de projection agrandit une partie de cette image et la projette sur l'écran.

Les échantillons préparés, sous forme de poudres immergées dans l'éthanol, sont analysés en utilisant un microscope électronique à transmission JEOL 2200FS (200 kV).

3.5. La chimisorption d'hydrogène

L'évaluation du nombre d'atomes métalliques superficiels accessibles (aire de surface métallique), pour des catalyseurs métalliques supportés ou non supportés, est basée sur la chimisorption sélective, cette dernière repose sur la capacité que possèdent certains métaux à adsorber des molécules de différents gaz (H_2 , CO , O_2). 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.

Pour les catalyseurs supportés de nickel la chimisorption de l'hydrogène est la technique la plus utilisée pour déterminer l'aire de surface métallique, l'adsorption de l'hydrogène est généralement dissociative et s'effectue à la température ambiante.

L'adsorption de l'hydrogène sur des catalyseurs a été effectuée en utilisant un mélange gazeux H_2/Ar (100 ppm de H_2) (**figure 3**). L'échantillon est d'abord traité thermiquement sous hydrogène à 300 °C pendant deux heures, après l'activation, l'échantillon est purgé sous un flux d'argon pendant une heure à la même température, ensuite il est refroidi à température ambiante sous atmosphère d'argon. L'adsorption de l'hydrogène est réalisée à la température ambiante sous un flux de $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

3.5.1. Dispersion métallique

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 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Wt : la teneur en nickel [%]

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

3.5.2. Surface métallique

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

$$S = a_m N_a D / M$$

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

N_a : nombre d'Avogadro

D : dispersion

3.6. Désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD- H_2)

L'étude de la désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD- H_2) permet de faire la distinction entre les différents sites d'adsorption de la phase active du catalyseur. La désorption de l'hydrogène dépend de l'interaction entre l'hydrogène adsorbé et la phase active, ainsi les températures de désorption nous renseignent sur la force de la liaison entre l'hydrogène et les particules métalliques déposées sur le support.

Cette technique consiste à suivre la désorption des molécules chimisorbées en fonction de la température, dans ce cas chaque domaine de température correspondant à un maximum de signal de désorption est représentatif 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.

Dans le présent travail la désorption de l'hydrogène en température programmée (TPD- H_2) est effectuée après la chimisorption d'hydrogène à la température ambiante, elle est réalisée, sur 0.1 g du catalyseur purgé au préalable dans une atmosphère d'argon, avec un débit de $50 \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ du même gaz et une rampe de 7.5°C min^{-1} jusqu'à 800°C . Lors de la

montée en température une analyse de l'hydrogène est faite toutes les deux minutes par injection dans le microchromatographe.

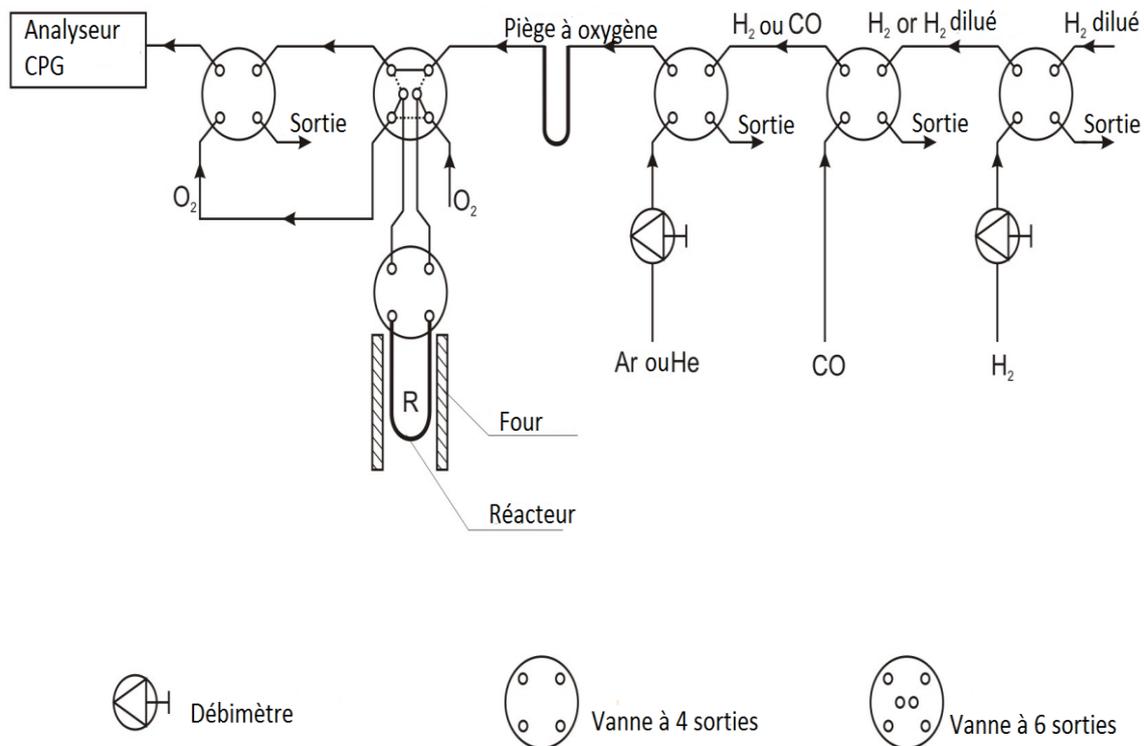


Figure 3. Schéma de l'installation utilisée pour la chimisorption et TPD d'hydrogène.

3.7. Thermodésorption sous argon (TPD)

Les thermodésorptions sous argon ont été effectuées après une purge de 20 minutes avec ce même gaz à la température ambiante et sur un échantillon de 0.1g. Elles sont réalisées avec un débit de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ d'argon et une rampe de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ jusqu'à 750°C .

3.8. La réduction en température programmée (RTP)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction, T.P.R.) permet de déterminer la réductibilité d'un catalyseur et le degré d'oxydation de la

phase active, elle consiste à suivre la quantité d'hydrogène consommé, au cours de la réduction des espèces oxyde présentes dans le catalyseur, en fonction de la température.

3.9. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température dans une atmosphère contrôlée, par une variation de la masse de l'échantillon étudié. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon.

Elle consiste à mesurer in situ de manière très précise la variation de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température généralement linéaire dans une atmosphère contrôlée

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est généralement couplée (associées) avec L'analyse thermique différentielle (ATD)

3.10. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique qui consiste à mesurer la différence de températures ΔT entre un échantillon et une référence lors d'un chauffage (ou d'un refroidissement) contrôlé. Elle permet de suivre la succession des phénomènes thermiques (réactions exothermiques ou endothermiques) qui accompagnent l'ATG.

Ces effets thermiques sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gazeuse (ex : déshydratation, oxydation...). Ils peuvent apparaître aussi sans variation de masse dans le cas de transformation de structure (ex : transition de phase de cristaux...)

Les mesures ont été réalisées sur un thermogravimètre ATG/ATD 2960 SDT V3.0F. 10 -20 mg du catalyseur sont placés dans un creuset en alumine, un deuxième creuset restant vide sert de référence pour l'analyse thermique différentielle, le tout est ensuite enfermé dans un four et est soumis à un flux gazeux consistant en 15 ml. min⁻¹ d'azote, avec une rampe de montée en température de 1°C. min⁻¹ de 20 à 400 °C.

3.11. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse, largement utilisée pour l'identification des molécules organiques et inorganiques, basée sur l'absorption ou la réflexion d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Les applications de la spectroscopie IR en catalyse hétérogène sont diverses, elle est utilisée pour :

- La caractérisation directe des solides catalytiques.
- La détermination des espèces adsorbées sur la surface des catalyseurs au cours de leur préparation.
- La détermination des propriétés acido-basiques des supports
- L'évaluation de l'état d'oxydation de la phase active

4. Hydrogénation du benzène

4.1. Tests catalytiques

L'hydrogénation du benzène a été réalisée dans un réacteur en quartz équipé d'un thermocouple (**figure 4**). Une quantité appropriée du catalyseur (0.1g) a été placée dans le réacteur, elle a été activée sous hydrogène pendant 2h à 300 °C. Après l'activation le catalyseur est refroidi à la température de réaction, ensuite il est soumis à un mélange gazeux H_2/C_6H_6 (1% de C_6H_6 dans H_2) avec un flux de $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

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

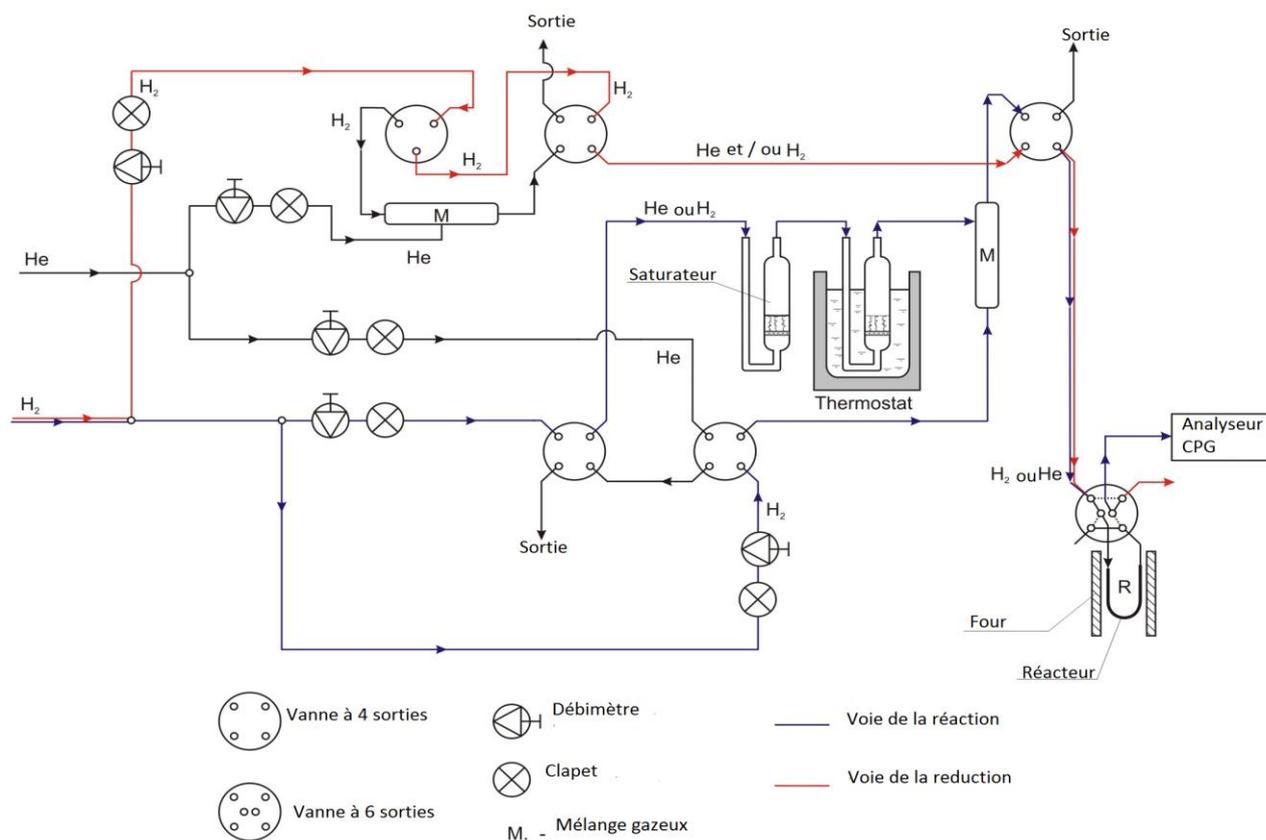


Figure 4. Schéma de l'installation utilisée pour la réaction d'hydrogénation du benzène.

4.2. Test de stabilité

Le test de stabilité a été effectué dans un réacteur en quartz équipé d'un thermocouple. Une masse de 0.1g du catalyseur a été placée dans le réacteur, elle est traitée sous hydrogène à 300 °C/2h avant le test. Après le traitement des catalyseurs, le test de stabilité est effectué en utilisant un mélange réactionnel gazeux C₆H₆/ H₂ avec un flux de 50 cm³.min⁻¹ à 175 °C pendant 400 minutes. Les produits de réaction sont analysés de la même manière que les tests catalytiques.

Chapitre 03

Nanoparticules monométalliques de nickel supporté

Introduction

Les nanoparticules supportées suscitent un intérêt, de plus en plus croissant, en raison de leurs propriétés prometteuses et des applications potentielles dans de nombreuses réactions telles que l'hydrogénation, en particulier celles des composés aromatiques, le reformage du méthane, l'oxydation du monoxyde de carbone, la synthèse de l'ammoniac [1-5]. Elles ont été également utilisées avec succès en tant que réservoir pour le stockage de l'hydrogène [6]. A cet effet, beaucoup d'efforts et d'études ont été portés sur la synthèse des nanocatalyseurs supportés durant la décennie passée [7-12]. Leur réactivité a été trouvée fortement dépendante de la nature du support, la méthode de préparation, la nature des précurseurs métalliques, la dispersion du métal, l'étape de calcination et la température du prétraitement [10-11,13-14]. La méthode de préparation, en particulier, joue un rôle crucial dans le comportement catalytique de ces systèmes [13,15]. Les effets de la méthode de préparation sur les propriétés de surface et la morphologie des particules supportées ont été également observés [16].

Il est souvent difficile de contrôler la morphologie du matériau final, notamment pour les catalyseurs préparés par imprégnation [17-19]. L'une des méthodes alternatives pour obtenir des catalyseurs supportés avec des particules métalliques bien définies, est la réduction des sels métalliques en solution colloïdale. Les voies chimiques de synthèse de ces matériaux ont reçu un intérêt particulier car elles permettent un meilleur contrôle de la structure des particules à l'échelle microscopique. L'avantage majeur des procédés chimiques est, qu'il peut assurer la formation de particules métalliques relativement monodispersées, et de minimiser l'effet de support sur la phase métallique active [5,13].

Les catalyseurs de nickel supportés sont largement utilisés, en catalyse hétérogène, en raison de leur bonne activité, notamment dans les réactions d'hydrogénation [2,20-21]. De nombreux paramètres déterminent leur activité catalytique dans le procédé d'hydrogénation. Par exemple, la réactivité des catalyseurs à base de nickel supporté, dans la réaction d'hydrogénation du benzène dépend fortement de la nature du support, qui peut modifier les propriétés électroniques de la phase active [22-24]. En outre, l'intensité d'interaction métal-support de tels catalyseurs semble jouer un rôle important dans la détermination de l'activité catalytique et la sélectivité. Par exemple, lors des expériences dans l'hydrogénation du benzène, les auteurs ont constaté que l'interaction métal-support est la plus élevée lorsque Nb_2O_5 est utilisé comme

support. Par conséquent, le catalyseur Ni / Nb₂O₅ a été inactif dans cette réaction, en raison de la très forte interaction métal-support [22].

Dans de précédents travaux de notre groupe, nous avons préparé des catalyseurs de nickel supportés sur silice en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur et l'acétate de nickel comme sel précurseur [2,13]. Cette méthode nous a permis d'obtenir de petites particules métalliques de nickel avec une taille moyenne de particule d'environ 4 nm, pour des teneurs en nickel inférieure à 3%. De plus, ces catalyseurs présentent une bonne activité et sélectivité dans l'hydrogénation en phase gazeuse du benzène. L'activité catalytique de ces catalyseurs dépend de la taille et de la forme des particules obtenues pendant la réduction [13,16]. On a trouvé que l'activité catalytique des catalyseurs préparés par la méthode d'hydrazine est quasiment trois fois supérieure à celle des catalyseurs classiques [2]. Par ailleurs, l'étude TPD-H₂ montre que les catalyseurs préparés par l'hydrazine, se comportent comme des réservoirs d'hydrogène, et l'hydrogène retenus dans ces catalyseurs, par effet spillover, augmente avec la diminution de la taille des particules de nickel.

Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse des catalyseurs du nickel supportés sur alumine avec différentes teneurs en nickel (0,5 à 5% de Ni) préparée par réduction de l'acétate de nickel dans de l'éthylène glycol. Leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par diverses techniques de caractérisation. DRX, EDX, la MET, la chimisorption d'hydrogène et la TPD-H₂, ces techniques sont utilisées pour obtenir des informations sur la structure et la morphologie des catalyseurs métalliques de nickel, ainsi que sur les propriétés de surface. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été évaluées dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse dans l'intervalle de températures variant de 75 à 250 °C.

1. Caractérisation des catalyseurs

1.1. Etude XRD

1.1.1. Support

Le diffractogramme des rayons X du support utilisé, en l'occurrence l'oxyde d'aluminium, est reproduit dans la (**Figure 1**). Le spectre obtenu montre une alumine bien cristallisée de type γ .

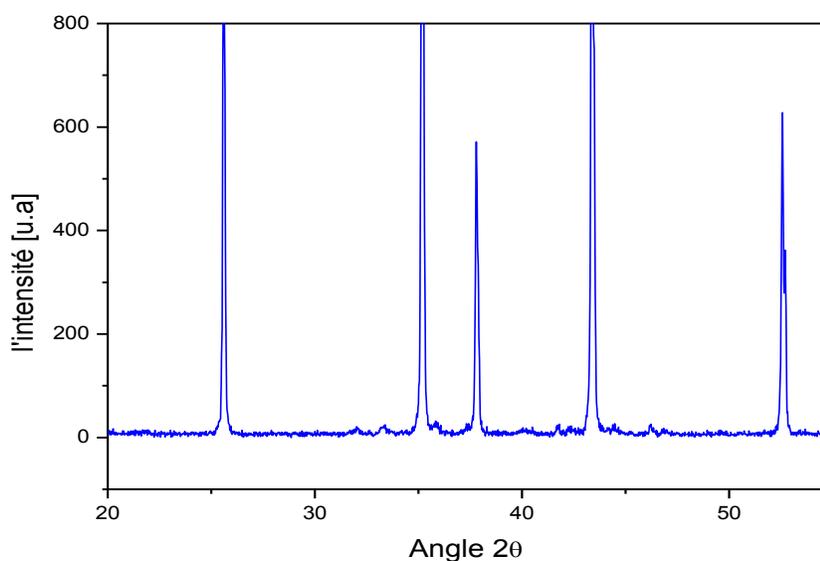


Figure 1. Spectre DRX du support (Alumine).

1.1.2. Catalyseurs de nickel supporté

Les catalyseurs supportés, fraîchement préparés par imprégnation et réduits par l'éthylène glycol, dont les teneurs en nickel varient de 0.5% à 5.0%, ont été également caractérisés par DRX. Leur diffractogramme est illustré dans la (**Figure 2**)

Les spectres obtenus montrent deux pics intenses (excepté l'échantillon NiEG05), à 44,5° et 51,8° qu'on identifie respectivement aux plans réticulaires [111] et [200], caractéristiques du nickel métallique avec une structure cristalline *cfc* [25-28]. La faible intensité des pics présentés par le catalyseur NIEG-05 (spectre non montré) dont la teneur est la plus faible laisse supposer une grande dispersion de la phase active et la formation des particules métalliques de nickel avec

une très petite taille. En outre, les spectres XRD révèlent également qu'aucune phase d'oxyde NiO, ou mixte entre Ni et Al₂O₃, n'a été formé.

La taille moyenne des particules métalliques obtenues, est estimée à partir de la formule de Debye-Scherrer, les résultats obtenus sont rapportés dans le **tableau 1**. On constate que La taille des particules augmente avec la teneur en nickel, elle passe de 2 nm à 29.1 nm quand la teneur en nickel augmente de 0.5% à 5.0%.

La largeur des pics observés peut être interprétée par la formation de particule de très faible taille. D'après la **Figure 2**, on constate que plus la largeur à mi-hauteur est grande plus la taille des particules est petite.

Pour des teneurs élevés en nickel, une partie de précurseur, en interaction faible avec le support, migre plus facilement pendant la réduction, ce qui conduit à des tailles de particules importantes. Inversement, pour les faibles teneurs en nickel, les particules sont stabilisées par le support (forte interaction entre les particules et le support).

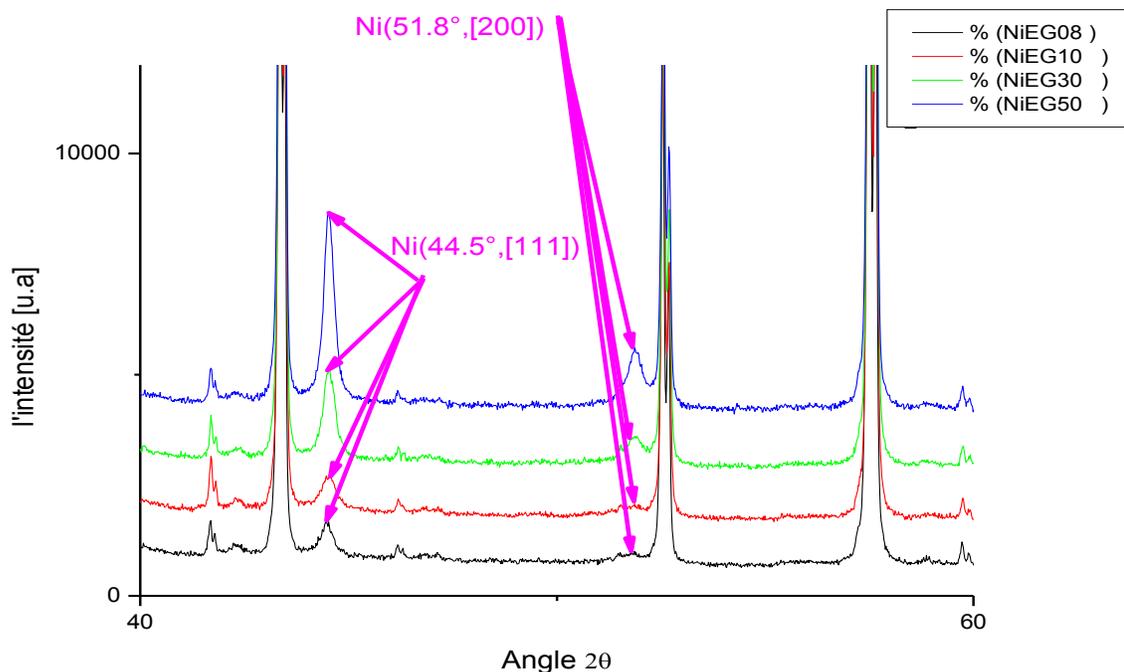


Figure 2. Spectres DRX des catalyseurs supportés de nickel.

Tableau 1. Taille des particules métalliques de nickel supportées.

Catalyseur	%Ni	Taille des particules (nm)
NIEG05	0.5	02
NiEG08	0.8	8.5
NIEG10	1.0	14.2
NiEG30	3.0	24.4
NIEG50	5.0	29.1

1.2. Etude MET

La microscopie électronique à transmission MET a été utilisée pour élucider davantage la structure et la morphologie des catalyseurs préparés. Dans cette étude, les clichés réalisés sont pris sur des échantillons dont la teneur en nickel est assez élevée parce que les particules de nickel sont clairement visibles sur ces images MET. Des images de quelques échantillons représentatifs sont illustrées sur les **figures 3 et 4**. Pour le catalyseur NIEG10 (**Fig 2A**), l'image MET montre des particules de nickel ayant une forme sphérique dont la taille varie entre de 3 à 12 nm. Quoique de grosses particules de forme elliptique ont également été observées (**voir Fig2B**). D'autre part, l'image MET d'NIEG-08 (**Fig 4**) montre une répartition homogène des nanoparticules de nickel sur la surface de l'alumine, et la taille moyenne des particules est d'environ 2-8 nm. La taille moyenne des particules est d'environ 6, 12 et 25 nm pour NIEG08, NIEG10 et NIEG30, respectivement, ces résultats sont en bon accord avec les résultats de DRX ci-dessus (**voir tableau 1**).

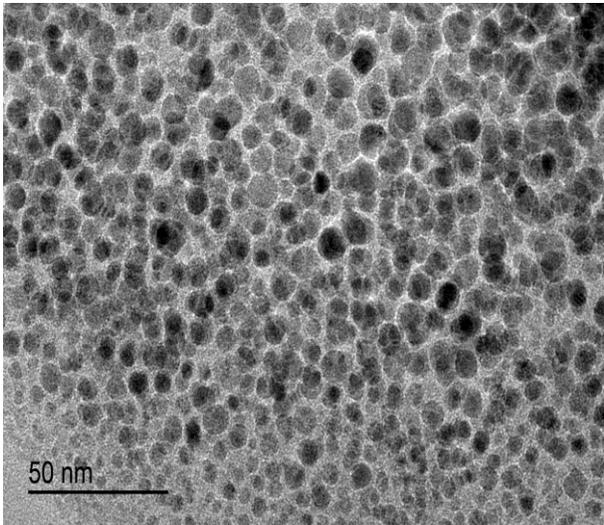


fig 2A

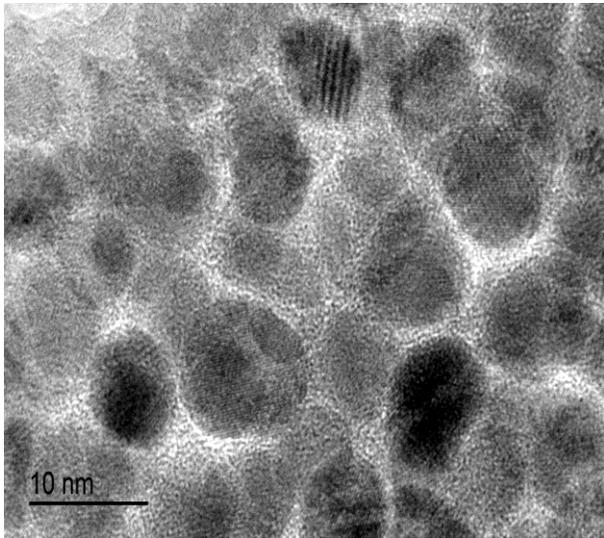


fig 2B

figure 3: image MET du catalyseur NiEG10

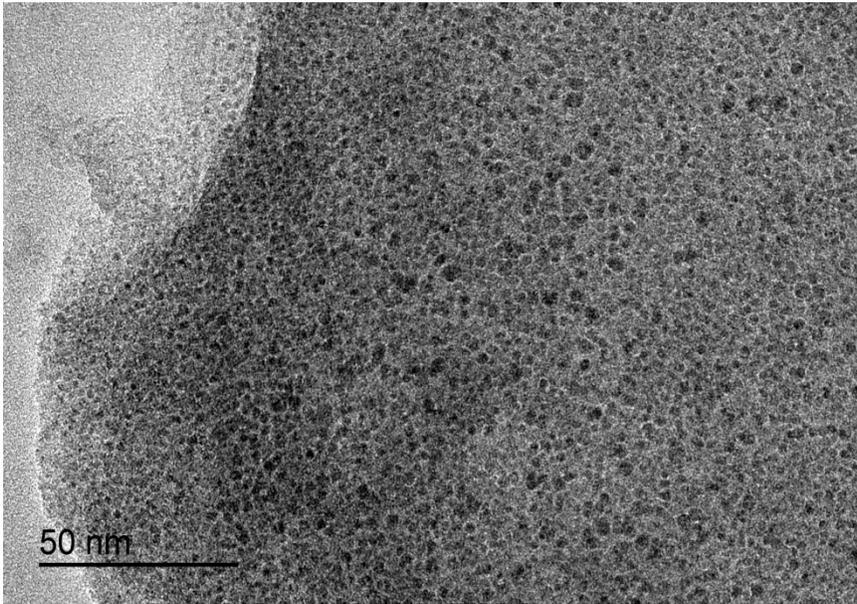


figure 4: image MET du catalyseur NiEG08

L'étude EDX est utilisée pour confirmer la présence du nickel métallique sur la surface du support, les résultats de l'analyse EDX des catalyseurs supportés montrent que le nickel préparé est à l'état métallique (**Figure 5**).

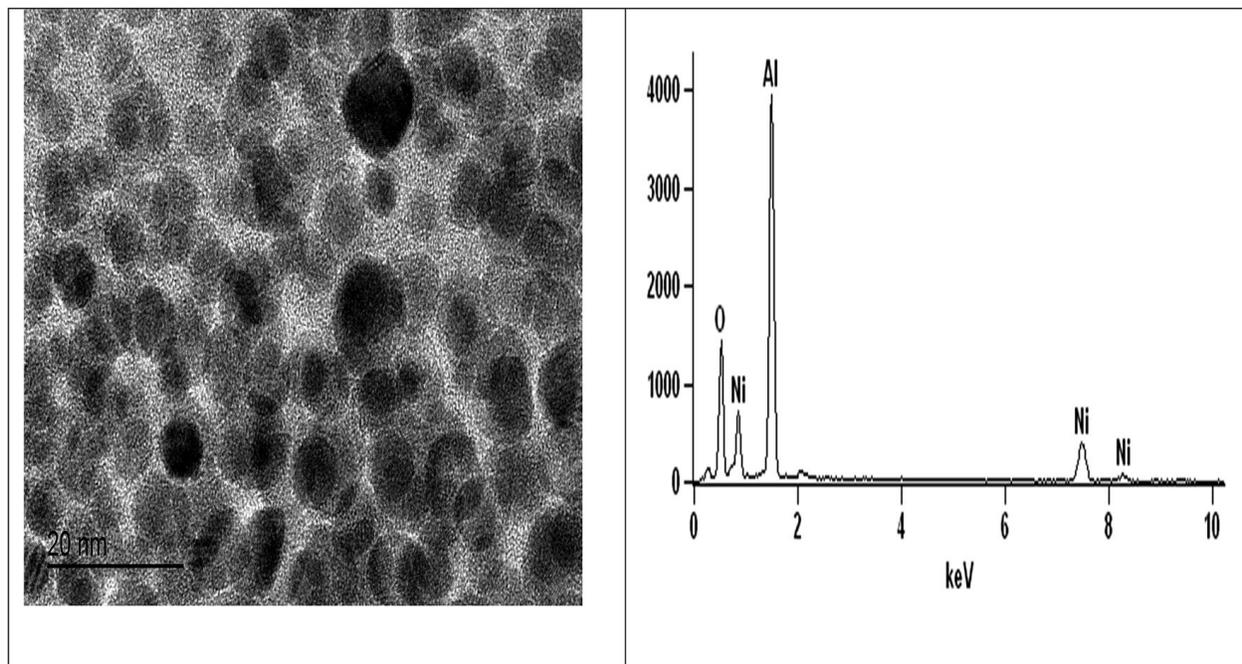


Figure 5. Analyse EDX du catalyseur NiEG30.

Dans le cas du catalyseur NiEG10, l'analyse EDX a été effectuée dans plusieurs points de l'échantillon, d'après les résultats obtenus on a constaté qu'aux points A (**voir Figure 5a**) et B (**voir Figure 5b**) la teneur en nickel est de 0.5% et 2.4%, respectivement, le point D (**voir Figure 5d**) montre une teneur très élevée qui est d'environ de 4.6%, cependant aucun pic n'a été détecté au point E (**voir Figure 5e**) ce qui se traduit par la faible présence de nickel. En conclusion, la teneur en métal déterminée dans divers endroits de l'échantillon se situe dans l'intervalle [0.1% -4.6%].

La teneur en métal peut être déterminée en utilisant la formule suivante :

$$\sum_{j=1}^N (\%Ni)_j / N$$

Ou (%Ni)_j est le pourcentage au point j et N le nombre total de points.

La teneur en nickel aux points A, C (voir Figure 5c), D et E, par exemple est calculée comme suivant :

$$\sum_{j=1}^5 (0.5+0.1+0.7+4.6+0.07)/5 = 1.19$$

Celle aux points A, B, C, D et E, est calculée ainsi

$$\sum_{j=1}^7 (0.5+0.1+2.4+3.8+0.7+4.6+0.07)/7$$

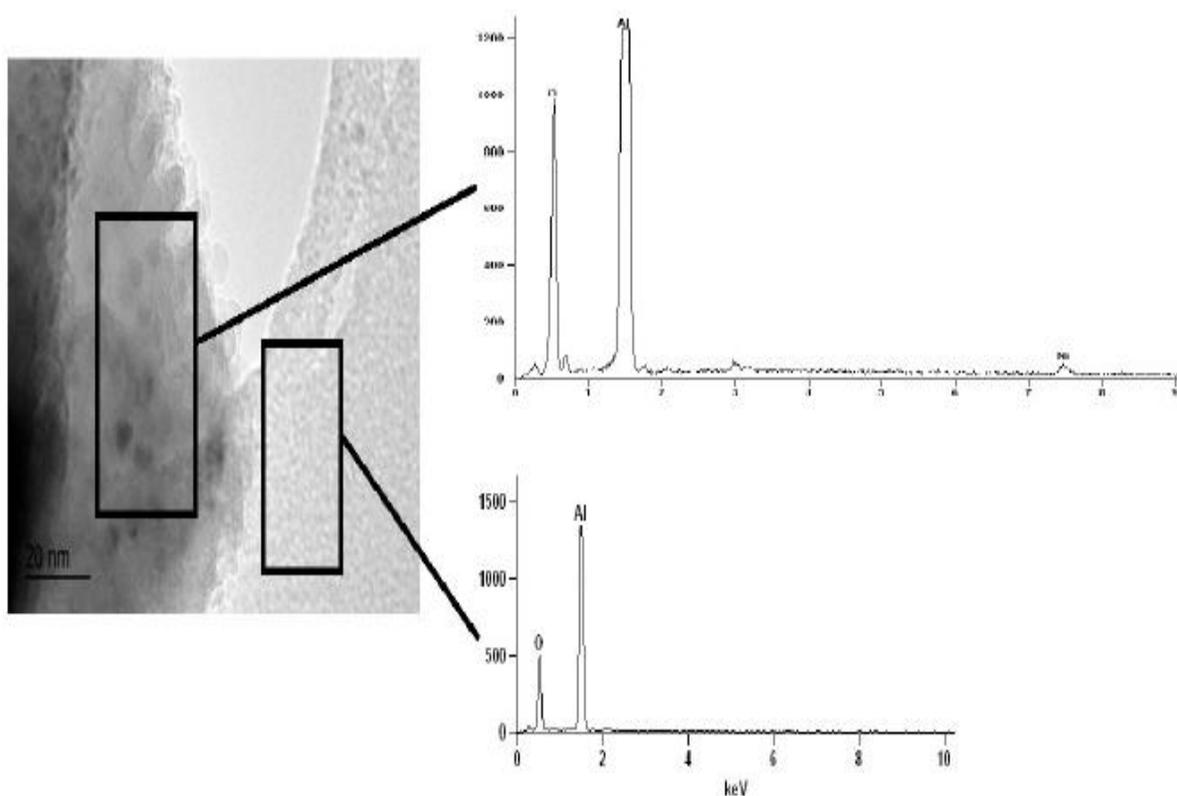


Figure 5a. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point A.

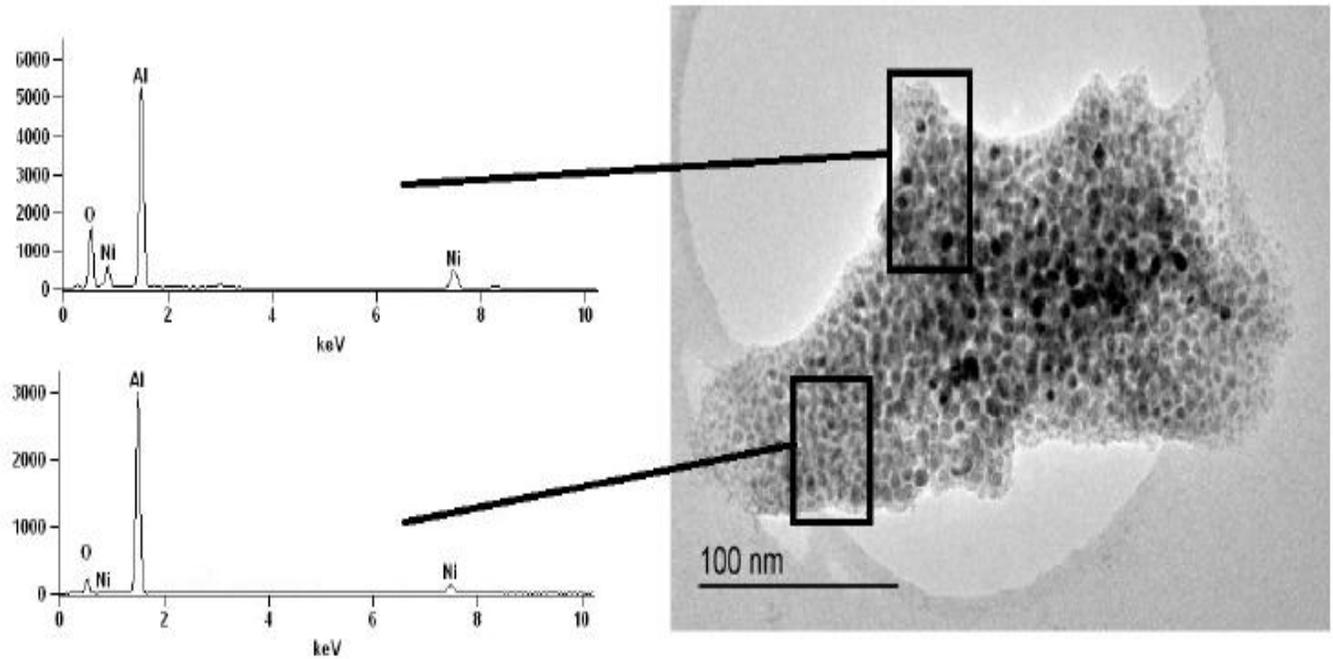


Figure 5b. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point B.

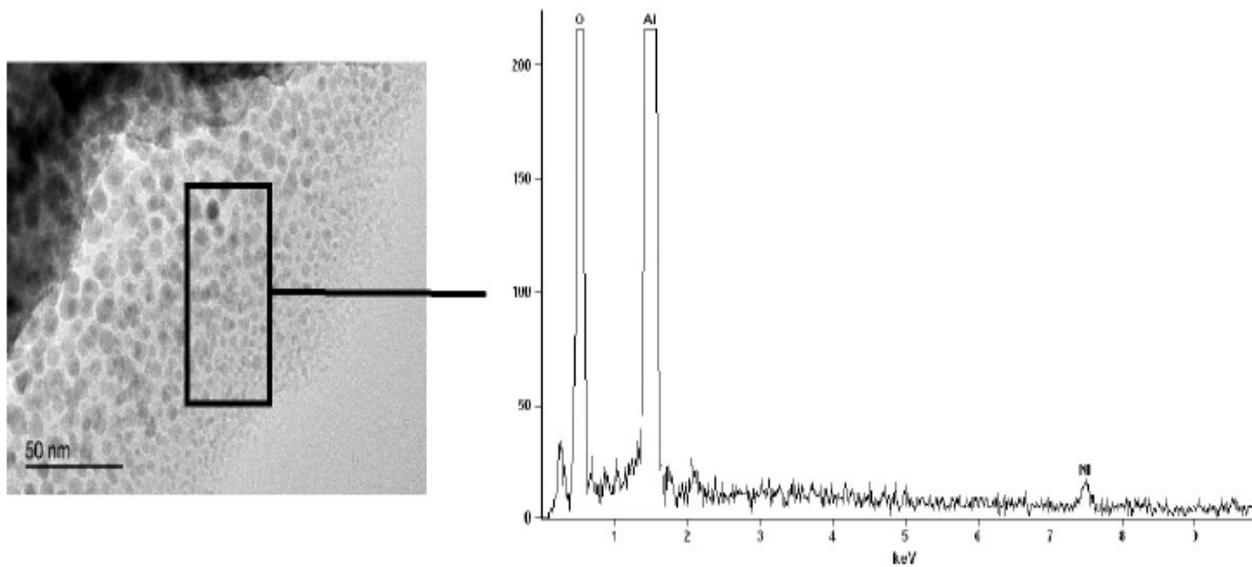


Figure 5c. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point C.

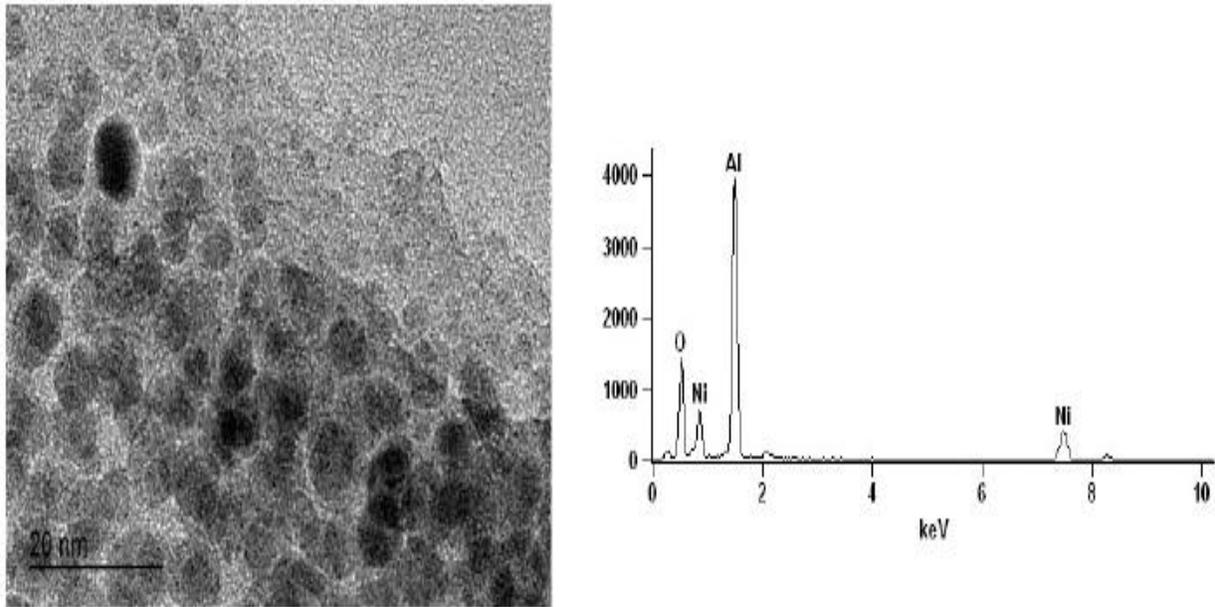


Figure 5d. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point D.

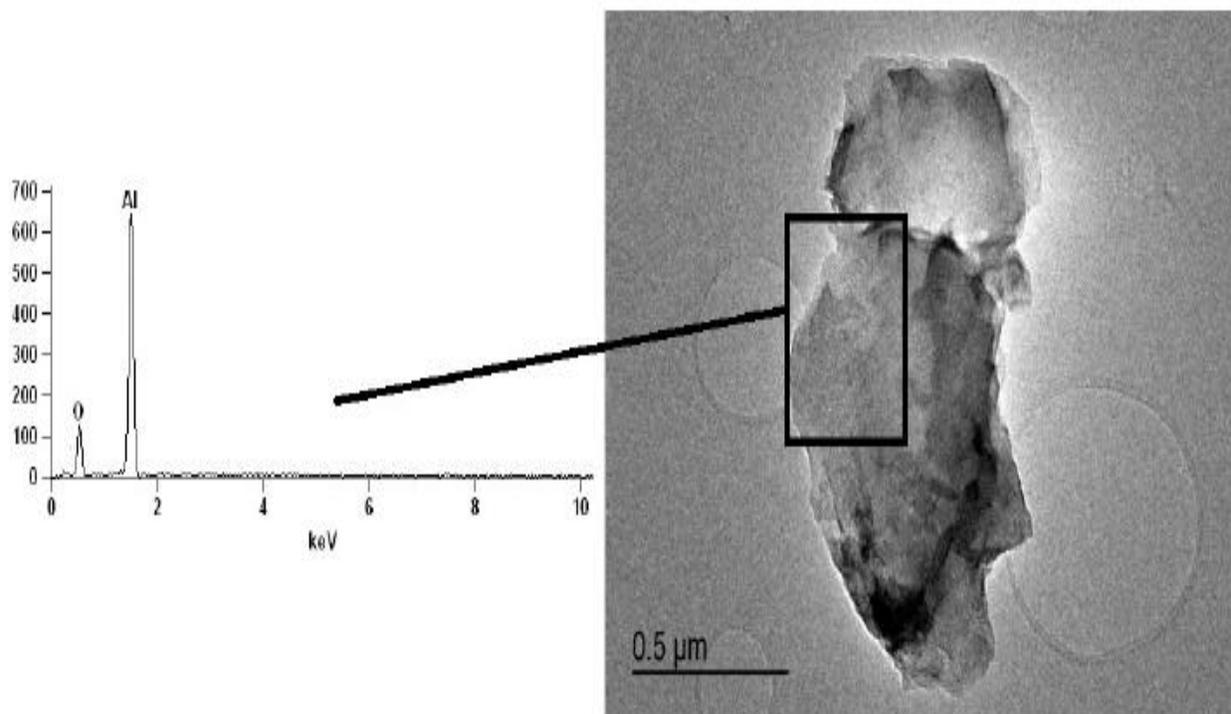


Figure 5e. Analyse EDX du catalyseur NiEG10 au point E.

On se basant sur ces résultats, on peut estimer que cette formule fournit une valeur approximative de la teneur et ne reflète pas la quantité réelle du métal dans le catalyseur, en outre, la teneur en métal de tous les catalyseurs préparés, dont le présent travail, par la méthode de polyol, a été déterminée par la SAA (spectroscopie d'absorbance atomique). Dans notre cas, l'analyse EDX a été utilisée uniquement pour confirmer la présence des particules de nickel métallique sur la surface de l'alumine.

1. 3. Traitement thermique sous argon.

Le catalyseur de nickel supporté (NiEG30) a été traité sous argon en température programmée de 30 °C à 750 °C. Les résultats obtenus sont reproduits dans la **figure 6**. Le catalyseur désorbe essentiellement de l'oxyde de carbone (CO) et une plus petite quantité de méthane, deux pics de température sont observés vers 365 °C et 568 °C pour la désorption du CO, un autre pic trop faible apparaît vers 368°C dans le cas du méthane. La désorption de CO et CH₄ résulte de la décomposition de la matrice organique provenant du sel précurseur utilisé pour la préparation du catalyseur, et de l'éthylène glycol probablement adsorbés sur la surface métallique des nanoparticules préparées. Les mêmes résultats ont été obtenus avec des catalyseurs de nickel supportés préparés par la méthode d'hydrazine et des polyols [29-31].

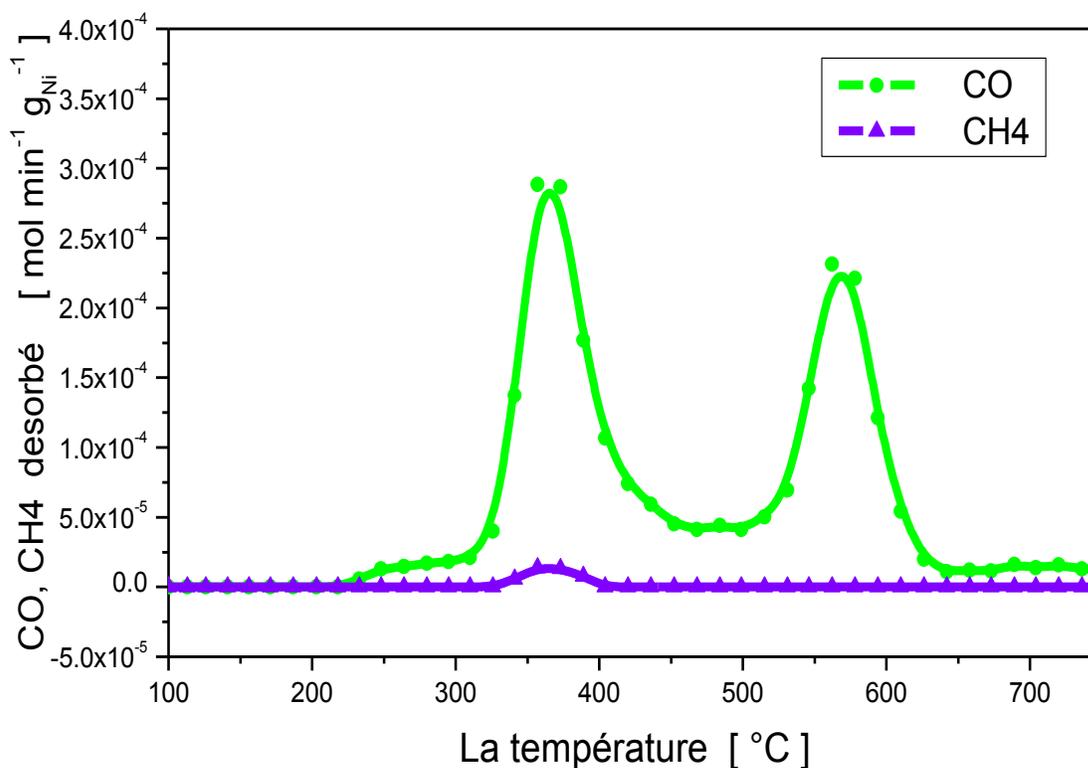


Figure 6. Traitement thermique sous argon du catalyseur NiEG30.

1.4. Analyse thermique ATG / ATD

L'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle du catalyseur NiEG10 est illustrée sur la [figure 7](#), l'échantillon est chauffé jusqu'à 700°C, le thermogramme obtenu présente une perte totale du poids de 1.1125%. Elle se divise en deux étapes :

- Entre 25°C et 410°C : 0.4193 %, correspondant à l'évaporation de l'éthanol et une partie de la matrice organique adsorbée sur la surface du catalyseur
- Entre 410°C et 580°C : 0.6932 %, qui correspond au dégagement du CO et CH₄ provenant de la décomposition totale de la matrice organique.

Aucun phénomène ATD exothermique ou endothermique n'a été observé. Ces résultats confirment la présence d'une matrice organique sur la surface des catalyseurs.

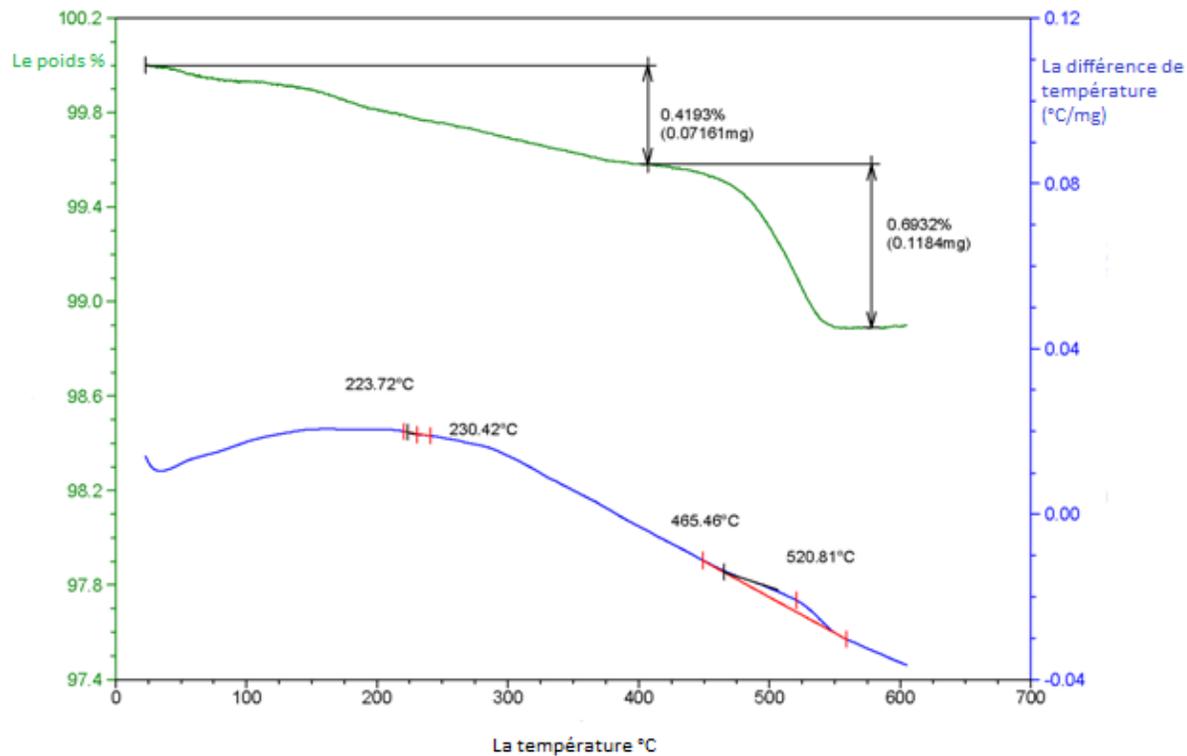


Figure 7. Thermogramme du catalyseur NiEG10

1.5. Chimisorption d'hydrogène

Plusieurs études sur des catalyseurs de nickel supportés ont montré que la dispersion de la phase active dépend de nombreux facteurs tels que la teneur en métal, le sel précurseur, la température du prétraitement et la nature ainsi que la surface spécifique du support [32-35]. L'aire de surface métallique et la dispersion dans les catalyseurs de nickel classique sont généralement déterminées par adsorption d'hydrogène H_2 à la température ambiante [18, 19,24].

Dans le présent travail, l'adsorption de l'hydrogène sur les catalyseurs de nickel supportés sur alumine a été effectuée à la température ambiante après un traitement thermique sous hydrogène pendant deux heures.

1.5.1. Le support

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

1.5.2. Catalyseurs supportés

Les résultats de chimisorption d'hydrogène obtenus pour les catalyseurs supportés sont rapportés dans le **tableau 2**.

Tableau 2. Chimisorption et aire métalliques des catalyseurs supportés de nickel.

Catalyseur	Composition en Ni %	H ₂ adsorbé $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$	Surface métallique $\text{m}^2 \text{g}^{-1}_{\text{Ni}}$	Dispersion %
Al ₂ O ₃	-	-	-	/
NiEG05	0.5	808.3	61.6	8.91
NiEG08	0.8	487.8	37.2	5.38
NiEG10	1.0	351.6	26.8	3.88
NiEG30	3.0	236.2	18.0	2.6
NiEG50	5.0	172.1	13.1	1.90

L'adsorption de l'hydrogène est très sensible à la teneur en nickel (**Tableau 2**). La quantité d'hydrogène chimisorbé diminue considérablement lorsque la teneur en nickel augmente, passant ainsi de 808.3 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ à 172.1 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ quand la teneur en nickel passe de 0,5 % à 5.0 %. Par exemple, le catalyseur NIEG05 adsorbe 3,4 fois plus d'hydrogène que le catalyseur NIEG30 (808,3 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ contre 236,3 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$) cette différence a été attribuée à la grande dispersion des particules de nickel sur le support dans le cas de catalyseur NIEG05. En outre, la teneur en nickel a également un effet important sur la surface métallique (**voir Tableau 2**). Elle augmente progressivement avec une diminution de la teneur en nickel.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les catalyseurs de nickel supportés sur la silice préparés par réduction en milieu aqueux en utilisant l'hydrazine.

1.6. Thermodésorption d'hydrogène en température programmée

L'étude TPD-H₂ peut éclaircir davantage la différence des interactions métal-support et des propriétés électroniques des nanoparticules de nickel supportées [36, 37].

1.6.1. Le support

Il a été signalé précédemment que le support, non traité ou traité par l'éthylène glycol, n'adsorbe pas de l'hydrogène à température ambiante, cependant une quantité d'hydrogène non négligeable a été désorbée en température programmée. Les résultats obtenus sont rapportés dans la **figure 8** et le **tableau 3**.

Tableau 3 : TPD d'hydrogène du support et des catalyseurs supportés de nickel.

Catalyseur	Composition en Ni %	H ₂ désorbé ($\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$)
Al ₂ O ₃	-	14.3
NiEG05	0.5	3815.0
NiEG08	0.8	2155.0
NiEG10	1.0	1102.6
NiEG30	3.0	521.3
NiEG50	5.0	254.0

La courbe TPD-H₂ du support (**Figure 8**) montre un pic large à 500 °C. On constate aussi que la désorption d'hydrogène commence à partir de 300 °C. Le support désorbe 14.3 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{supp}}$

après un traitement sous hydrogène à 300 °C pendant 2 h. L'hydrogène désorbé a été attribué à l'hydrogène retenu par le support pendant le traitement thermique.

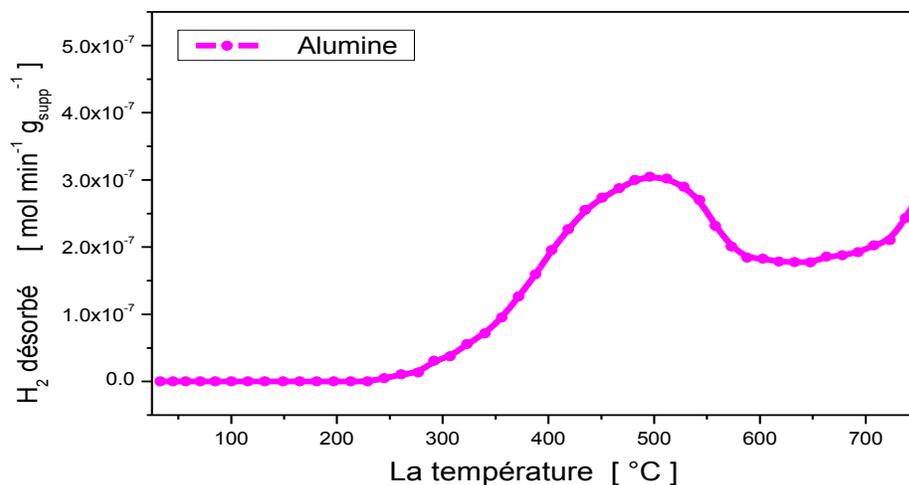


Figure 8. TPD d'hydrogène de l'alumine.

1.6.2. Catalyseurs supportés

Les résultats de la désorption d'hydrogène en température programmée sont rapportés dans le **tableau 3**, Les profils TPD- H_2 des différents catalyseurs de nickel supporté sur alumine sont reproduits dans la **figure 9**.

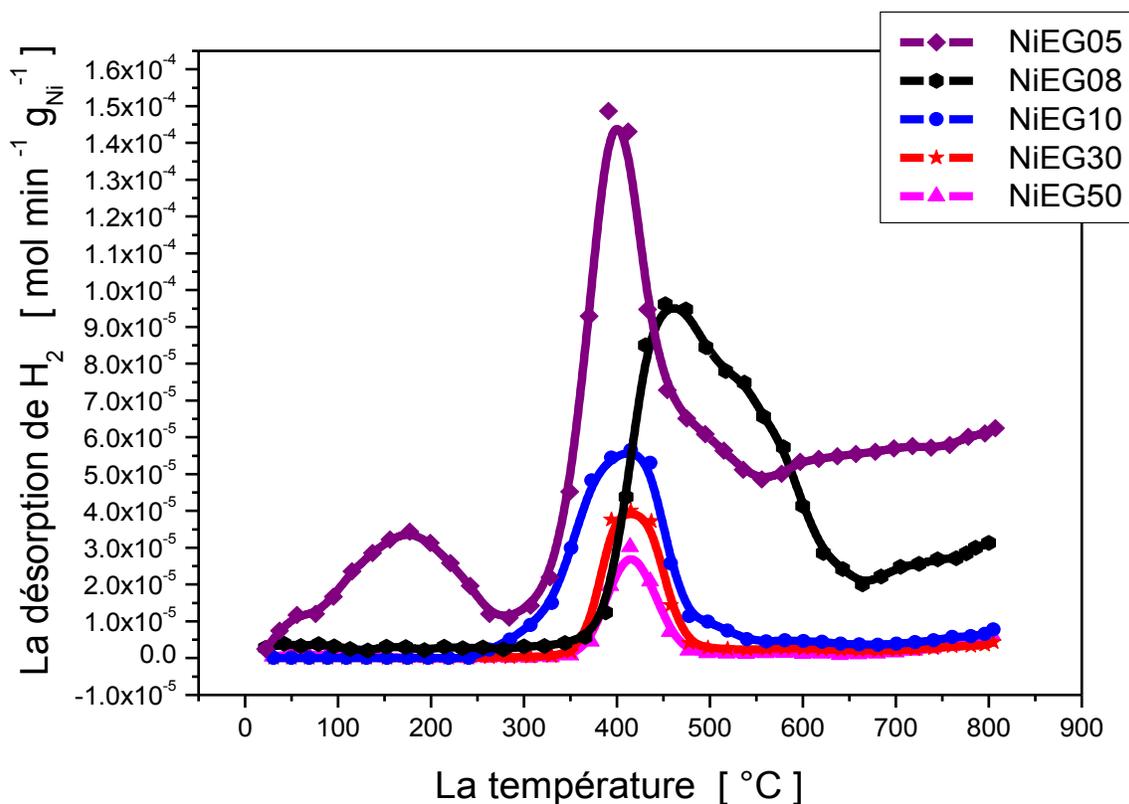


Figure 9. TPD d'hydrogène des catalyseurs de nickel supporté.

Les profils de NiEG10, NiEG30 et NiEG50 (**Fig 10**), présentent tous un large pic de désorption centré à environ 410 °C et l'intensité des pics augmentent avec la diminution de la teneur en nickel. Il est clair que l'intensité du pic dans le cas du catalyseur NiEG50 est assez faible par rapport aux autres, ce qui laisse supposer que les particules de nickel formé sont plus grandes pour ce catalyseur. Ceci est en bon accord avec les résultats de DRX et MET.

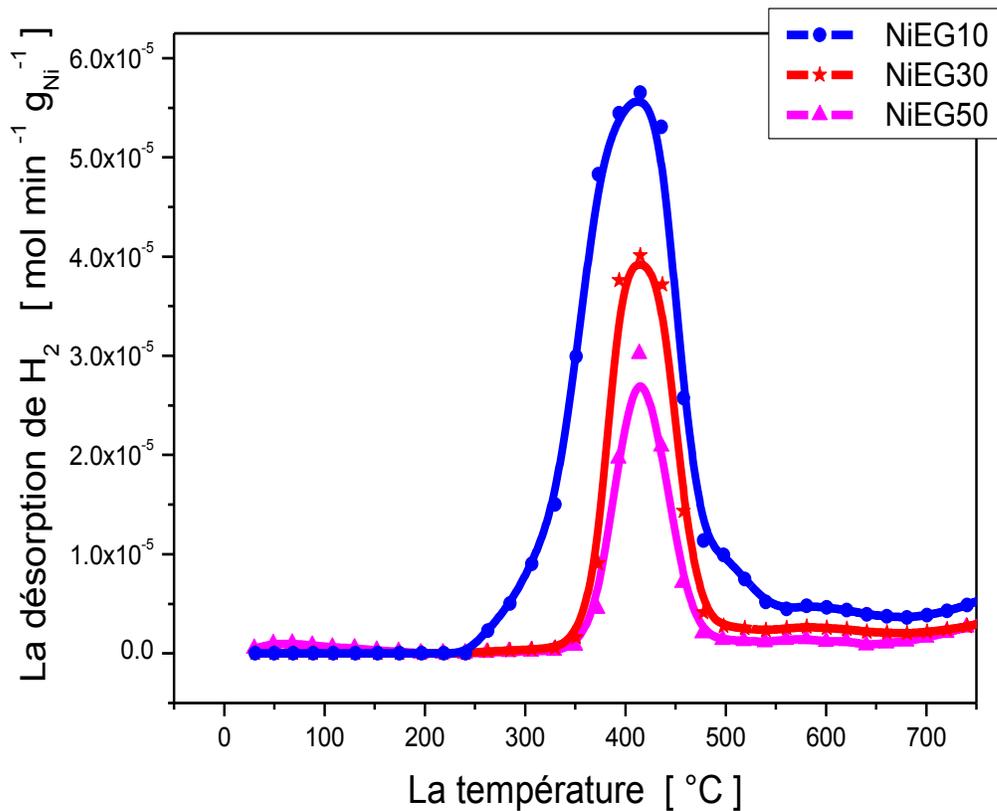


Figure 10. TPD d'hydrogène des catalyseurs NiEG10, NiEG30 et NiEG50.

Dans le cas du catalyseur NiEG08 (**Fig 11**), en plus du pic au-dessus de 470 °C, un autre pic apparaît à environ 520 °C. Les pics qui apparaissent à des températures plus élevées sont attribués à l'hydrogène fortement liées à la surface métallique ou à l'hydrogène retenu à l'interface métal-support par effet spillover [2 ,38].

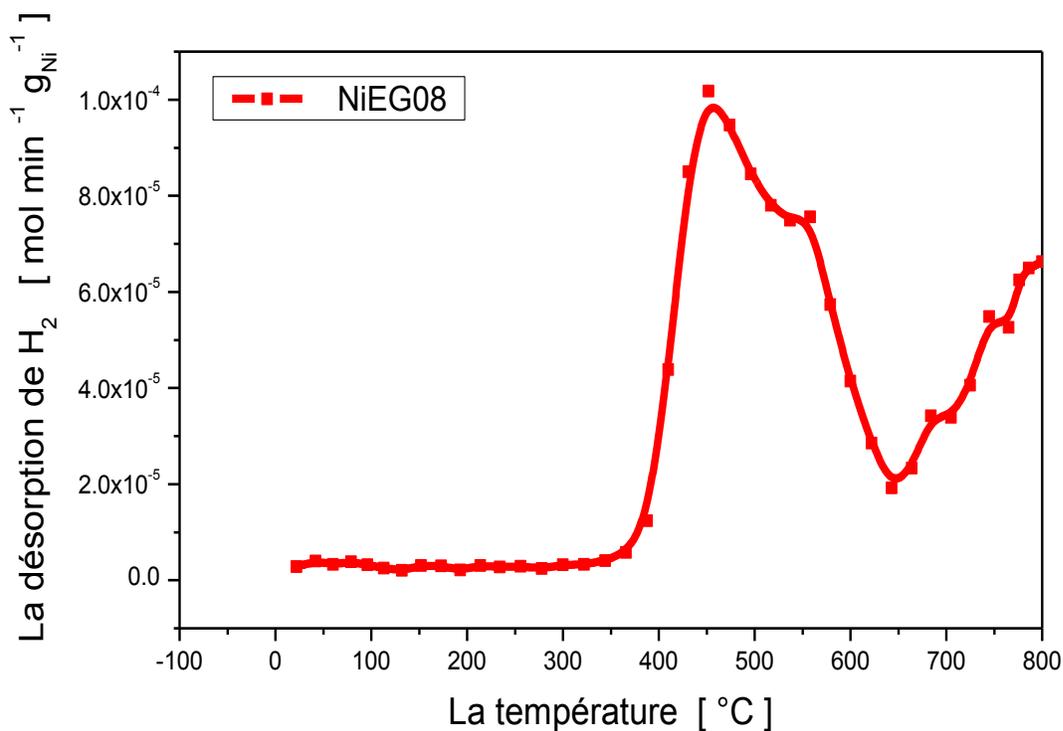


Figure 11. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG08.

Pour le catalyseur NiEG05 (**Fig 12**), le profil TPD-H₂ comprend deux domaines de désorption d'hydrogène. Dans le premier domaine deux pics apparaissent à 110 °C et 178 °C respectivement, ces pics à basses températures (< 250 °C) ont été attribués à l'hydrogène faiblement liés aux sites actifs de nickel. Dans le second domaine un pic principal apparaît à une température plus élevée (inférieure à 470 °C), ce qui est similaire à ceux décrit précédemment pour les autres catalyseurs.

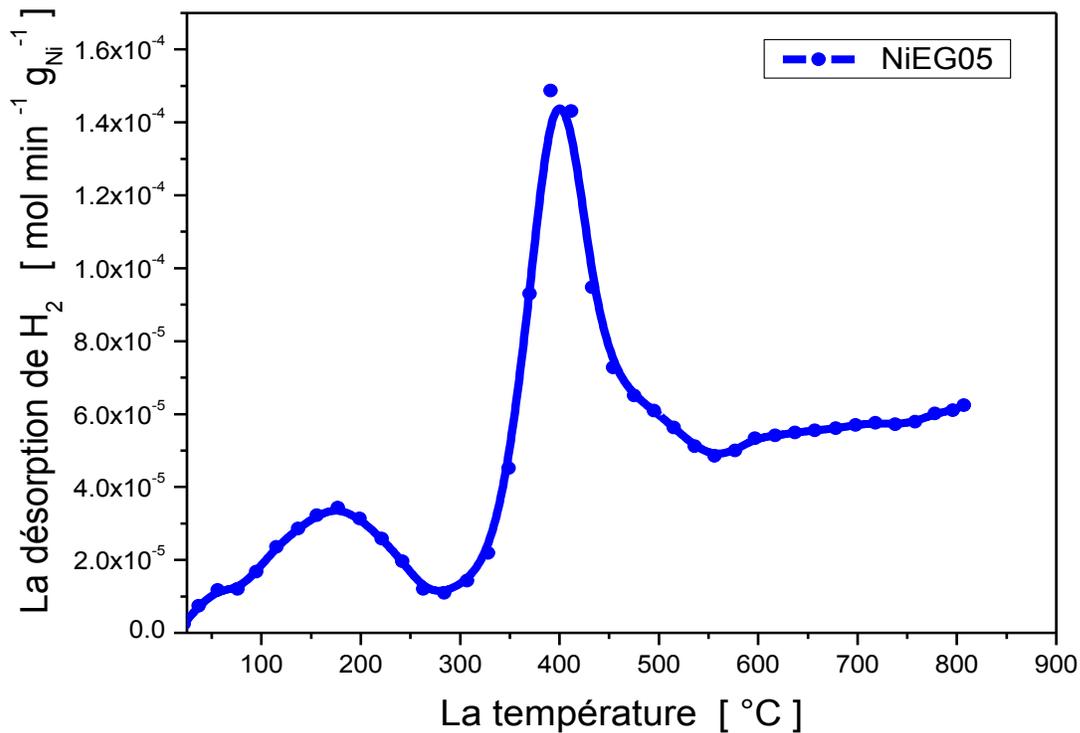


Figure 12. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG05.

Les profils TPD-H₂ pour les catalyseurs classiques de nickel montrent deux ou plusieurs pics de désorptions en raison de la formation de plusieurs sites actifs [39-41]. Par exemple, les profils TPD-H₂ pour les catalyseurs Ni/SiO₂ avec différentes teneurs présentent plusieurs pics de désorption pour des températures allant de 150 à 850 °C [39]. Ces pics indiquent que plusieurs sites d'adsorption existent. Les pics qui apparaissent aux basses températures (< 300 °C) et aux températures élevées (> 300 °C) ont été attribués, respectivement, à l'hydrogène fortement et très fortement adsorbé sur la surface du catalyseur. Les profils TPD-H₂ des catalyseurs Ni/Al₂O₃ montrent deux domaines de désorption d'hydrogène, le premier se situe à des températures inférieures à 450 °C et le second au-dessus de 450 °C [40]. Les pics aux basses températures (< 450 °C) sont attribués à l'hydrogène chimisorbé sur les particules métalliques, et les pics des températures élevées (> 450 °C) sont attribués à l'hydrogène retenu par effet spillover à

l'interface métal-support. Des profils TPD-H₂ similaires ont été également rapportés pour des catalyseurs de nickel déposé sur d'autres supports [32,41].

A partir du **tableau 3**, on peut noter que les quantités de l'hydrogène désorbé par les catalyseurs de nickel supporté sont supérieures à celles qu'ils ont adsorbées respectivement, l'excès de l'hydrogène désorbé provient des molécules d'hydrogène retenu au cours du prétraitement des catalyseurs à 300 °C sous un flux d'hydrogène à la surface des catalyseurs. Ces molécules sont fortement adsorbées à l'interface du métal-support ou sur le support (effet spillover) [21-22, 41-44]. Ainsi, ces catalyseurs se sont comportés comme des réservoirs d'hydrogène. Une observation similaire a été rapportée pour les nanoparticules de nickel supporté sur silice préparées par l'hydrazine en milieu aqueux [13]. Les catalyseurs de nickel, comme d'autres catalyseurs à base de métaux de transition, se sont avérés de bons réservoirs d'hydrogène, ils sont capables d'adsorber et de stocker de grandes quantités d'hydrogène [45,46].

La quantité d'hydrogène désorbé par les catalyseurs de nickel supporté dépend fortement de la teneur en nickel (**Tableau 3**). La quantité d'hydrogène désorbé augmente quand la teneur en nickel diminue. Ainsi, elle augmente de 254 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ à 3815 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ quand la teneur en nickel passe de 5.0 à 0.5%, ces variations sont en relation avec la taille des particules de nickel et de l'interaction nickel-alumine. On constate que la quantité d'hydrogène désorbé augmente avec la diminution de la taille des particules métalliques de ces catalyseurs. On peut également voir que l'intensité de l'effet spillover augmente avec la surface métallique: plus la taille des particules métalliques du catalyseur est petite, plus le nombre de sites actifs à partir desquels l'hydrogène diffuse au support d'alumine devient conséquent.

2. Activité catalytique

L'hydrogénation des composés aromatiques est d'une importance majeure dans l'industrie chimique en raison des réglementations environnementales strictes régissant leur concentration dans les carburants [47-48]. L'hydrogénation du benzène pour former du cyclohexane a été choisi comme réaction modèle dans l'hydrogénation des aromatiques. De plus, elle a également été utilisée en catalyse hétérogène par des métaux dans lesquels les interactions métal-support interviennent [49-51].

2.1. Le support

Le support traité ou non par l'éthylène glycol a été trouvé inactif dans l'hydrogénation du benzène.

2.2. Catalyseurs supportés

Les catalyseurs de nickel supporté fraîchement préparés ont été trouvés inactif dans l'hydrogénation du benzène, cependant, après un traitement thermique sous hydrogène pendant 2 heures ils deviennent actifs dans l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, pour chaque température de réaction seul le cyclohexane est trouvé comme produit de la réaction d'hydrogénation du benzène.

Les résultats obtenus pour les catalyseurs supportés de nickel dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse sont rapportés dans le **Tableau 4 et les Figures 13 et 14**.

On remarque que l'activité des catalyseurs supportés de nickel augmente avec l'augmentation de la température. Tous les catalyseurs supportés présentent un maximum d'activité autour de la température de 190 °C. Cette activité maximale a été 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 nickel (**Figure 13 et 14 et Tableau 3**). Les catalyseurs à faible teneur en nickel ont une forte activité catalytique [NiEG05 (0.5%Ni) et NiEG08 (0.8%Ni)]. Les catalyseurs à teneur en nickel élevée sont beaucoup moins actifs [NiEG30 et NiEG50]. L'activité des catalyseurs préparés par cette méthode augmente avec la diminution de la teneur en nickel, soit les petites particules qui sont les plus actives. Par exemple, la vitesse spécifique augmente de $2,4 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ à $20,5 \mu\text{mol min}^{-1} \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ quand la teneur du métal passe de 1% à 0.5%. La différence d'activité catalytique est d'environ 88%. La vitesse spécifique élevée du catalyseur NIEG05 est attribuée à la plus grande dispersion des particules de nickel sur le support d'alumine (**voir le tableau 5**). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de notre étude de chimisorption d'hydrogène (**Tableau 2**) : la surface métallique augmente avec la diminution de la teneur en nickel

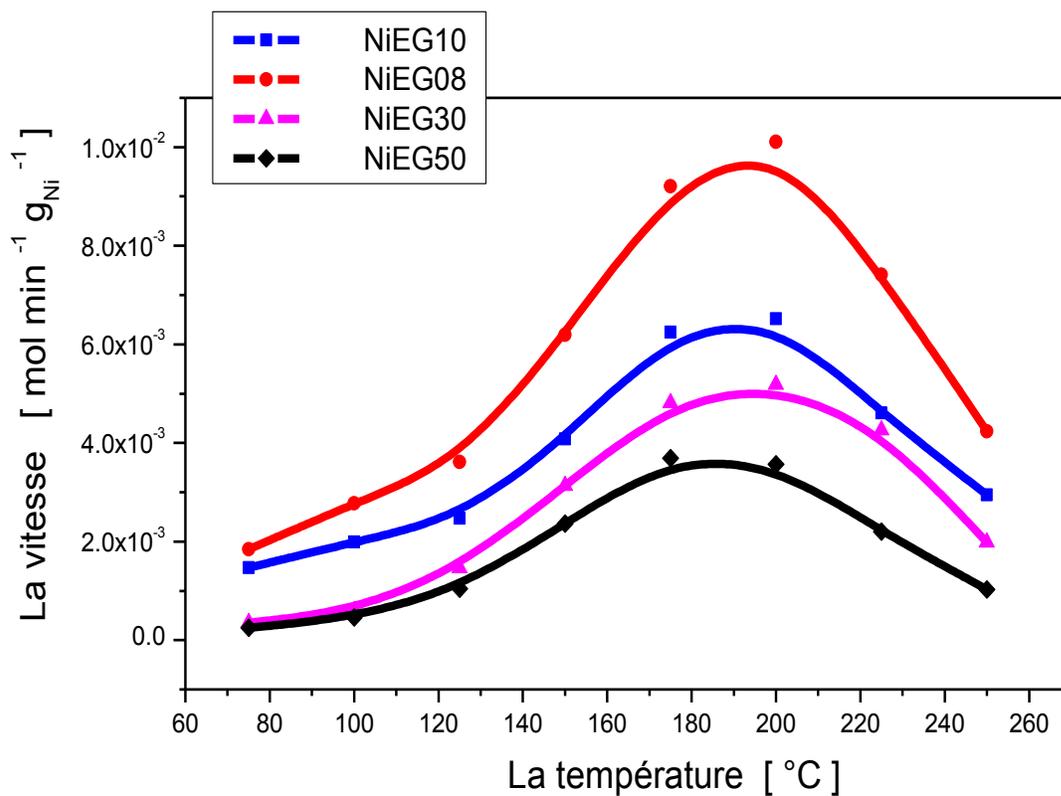


Figure 13. Hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés [NiEG08, NiEG10, NiEG30 et NiEG50].

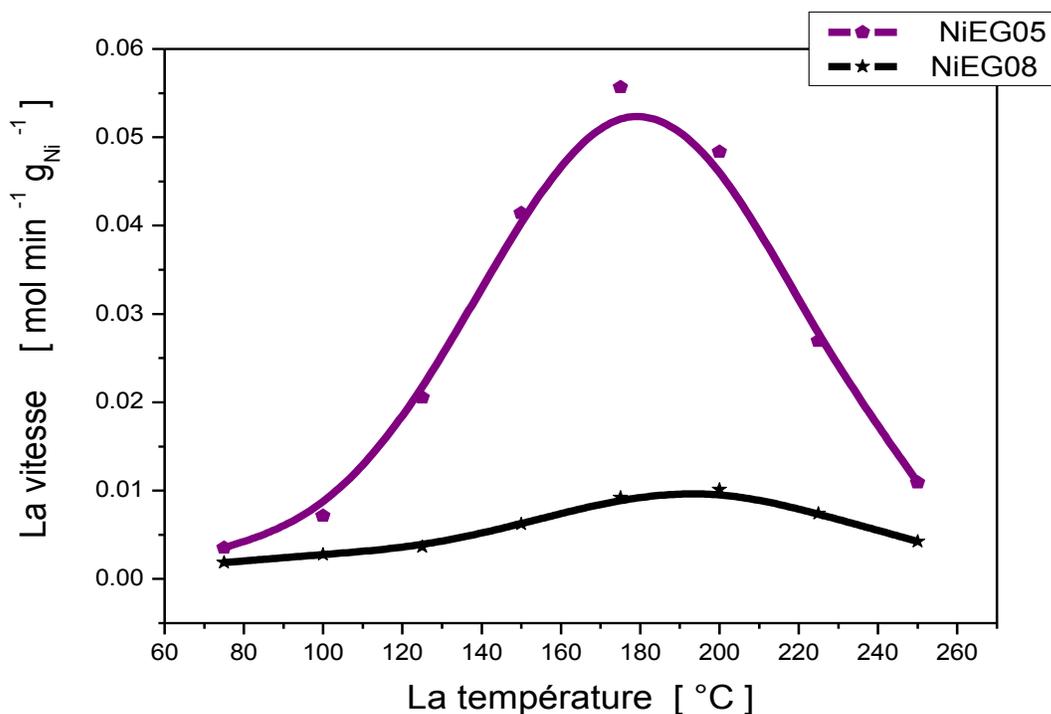


Figure 14. Hydrogénation du benzène des catalyseurs de nickel supportés [NiEG05 (0.5%Ni) et NiEG08 (0.8%Ni)].

L'utilisation du (TOF : turnover frequency) permet de faire une comparaison utile de l'activité intrinsèque des atomes de nickel de la surface. Les valeurs de TOF déduites à partir de l'étude de chimisorption d'hydrogène ont été calculées à 125 °C (voir le tableau 5). On remarque que le TOF est directement lié à la surface métallique. Par exemple, le catalyseur NIEG05 donne une valeur de $(21,1 * 10^{-2} s^{-1})$, soit quatre fois plus élevé que le catalyseur NIEG50 $(4,7 * 10^{-2} s^{-1})$. Cela peut être attribué à une diminution du nombre de sites métalliques actifs avec la teneur en nickel, suite à l'agglomération des particules de nickel au cours de la réduction.

Il est également important de noter qu'il existe une bonne corrélation entre l'activité catalytique et la quantité d'hydrogène stocké dans les catalyseurs (**voir tableau 4**). Il est clair que l'activité catalytique augmente fortement, lorsque la quantité d'hydrogène emmagasiné augmente de 81,9 à 3006,7 μmol de H_2 par g_{Ni} , passant ainsi de $9,7 * 10^{-4}$ à $20,5 * 10^{-3} \text{ mmol min}^{-1} \text{ g}_{\text{Ni}}^{-1}$;

soit, une augmentation de 95%. Ceci indique que la présence d'hydrogène à proximité de la surface métallique d'un catalyseur améliore la réactivité intrinsèque des sites métalliques de surface.

Tableau 4. Vitesse spécifique, TOF, et la quantité d'hydrogène emmagasiné des catalyseurs de nickel supportés.

Catalyseurs	Vitesse spécifique. ($10^3 \text{ mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Ni}}$)	TOF (10^2 s^{-1})	Q ($\mu\text{mol de H}_2 \text{ par g}_{\text{Ni}}$)
NiEG05	20.5	21.1	3006.7
NiEG08	3.6	6.2	1667.2
NiEG10	2.4	5.8	751.0
NiEG30	1.5	5.2	285.1
NiEG50	0.97	4.7	81.9

- ❖ Q : représente la différence entre la quantité d'hydrogène desorbée et celle adsorbée par les catalyseurs de nickel supportés.

I.4.2 Stabilité des catalyseurs

La stabilité des catalyseurs en fonction du temps a été testée dans l'hydrogénation du benzène à la température de réaction 175 C°. Les résultats obtenus sont rapportés dans la **Figure 15**. Les courbes montrent que les catalyseurs testés sont presque stables dans l'hydrogénation du benzène pour une durée de 700 minutes (environ 12 h). La diminution de l'activité catalytique ne dépasse pas 6% pour tous les catalyseurs supportés pendant un travail de 400 minutes. Cette désactivation pourrait être attribuée à la formation de coke sur les catalyseurs.

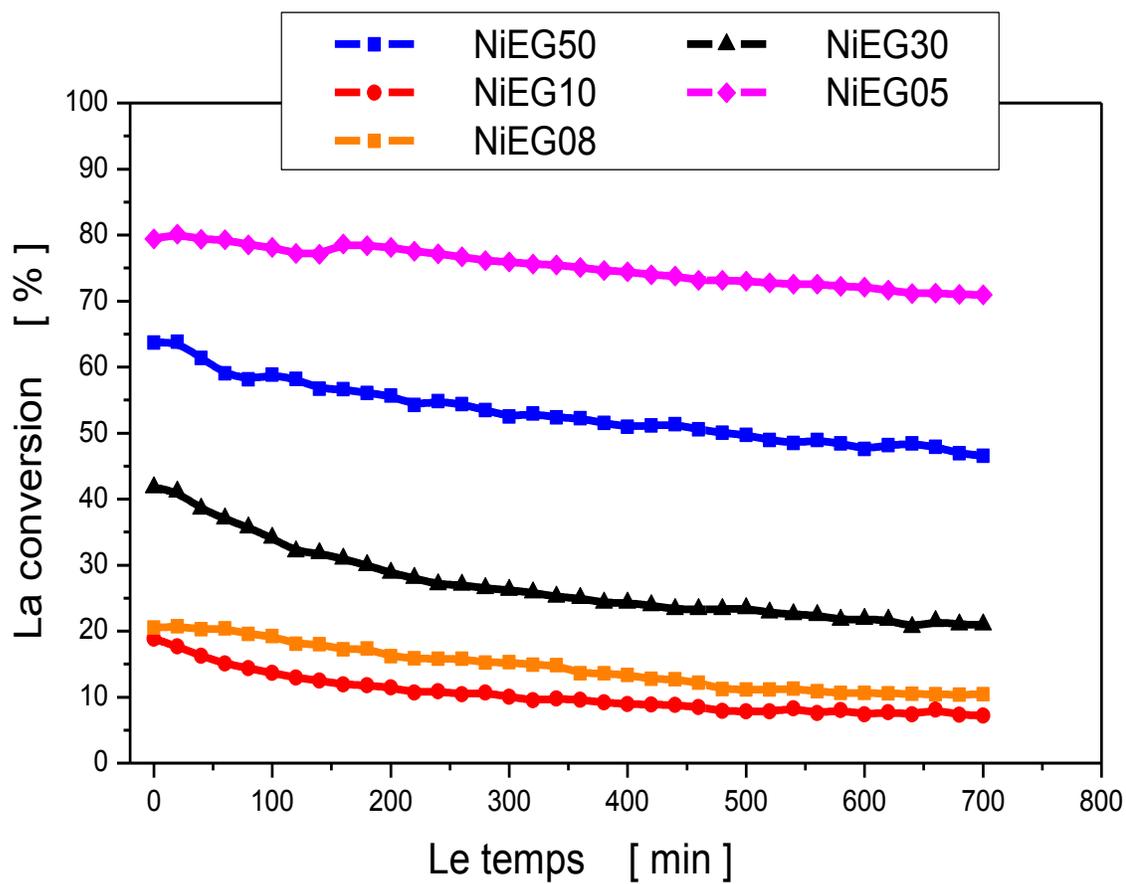


Figure 15. Test de stabilité des catalyseurs de nickel supportés.

Conclusions

Dans cette étude, des nanoparticules de nickel supporté sur alumine ont été synthétisées avec succès par le procédé des polyols. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par DRX, MET, EDX, H₂-chimisorption et TPD- H₂. Leurs performances catalytiques ont été évaluées dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Des particules de nickel métallique avec une taille de particule moyenne allant de 2 à 29 nm ont été obtenues. La dispersion du métal déterminée par chimisorption d'hydrogène, est fortement influencée par la teneur en métal dans les catalyseurs. Elle augmente avec la diminution de la teneur en nickel. L'étude TPD-H₂ a mis en évidence la capacité des catalyseurs à stocker de l'hydrogène. En outre, les catalyseurs Ni/Al₂O₃ préparés présentent une bonne activité et sélectivité dans l'hydrogénation du benzène. L'activité catalytique de ces catalyseurs dépend de la surface métallique disponible déterminée à partir chimisorption de l'hydrogène. Elle augmente avec l'augmentation de la dispersion métallique. Ceci est attribué à l'augmentation du nombre de sites actifs de nickel sur le support d'alumine. La plus grande dispersion a été trouvée pour le catalyseur NIEG-05, ce dernier était le plus actif de tous les catalyseurs.

Il est aussi très intéressant de noter que la quantité d'hydrogène stocké dans les catalyseurs peut améliorer l'activité catalytique. Cela montre qu'il existe une corrélation entre la quantité d'hydrogène stocké dans les catalyseurs et l'activité catalytique.

Références bibliographiques

- [1] A. Szegedi and M. Popova, J. Porous Mater., 2010, 17, 663.
- [2] M. Chettibi, A. Boudjahem and M. Bettahar, Transition Met. Chem., 2011, 36, 163.
- [3] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul, M.M. Bettahar. J.Mol. Catal. 2006, 253, 79.
- [4] M.M.Selim, I.H.A. Maksoud. Microporous et mesoporous .Mater, 2005, 85, 273.
- [5] A. Miyazaki, I. Balint, K. Aika and Y. Nakano, J. Catal., 2001, 204, 364.
- [6] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy and M. M. Bettahar, Int. J. Hydrogen Energy, 2007, 32, 1024.
- [7] J. Xie, D. Falcone and R. J. Davis, J. Catal., 2015, 332, 38.
- [8] M. Munoz, S. Ponce, G. R. Zhang and B. J. Etzold, Appl. Catal., B, 2016, 192, 1.

- [9] J. M. Gonzalez-Carballo, F. J. Perez-Alonso, F. J. Garcia- Garcia, M. Ojeda, J. G. Fierro and S. Rojas, *J. Catal.*, 2015, 332, 177.
- [10] R. A. Al-Alawi, K. Laxman, S. Dastgir and J. Dutta, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 377, 200.
- [11] A. Boudjahem, A. Redjel and T. Mokrane, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2012, 18, 303.
- [12] Y. Li, B. P. Bastakoti, H. Abe, W. Liu, A. Minett, Z. Alothman and Y. Yamauchi, *RSC Adv.*, 2015, 5, 97928.
- [13] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy and M. M. Bettahar, *J. Catal.*, 2004, 221, 325.
- [14] J. Panpranot, O. Tangjitwattakorn, P. Praserthdam and J. G. Goodwin Jr, *Appl. Catal., A*, 2005, 292, 322.
- [15] A. Boudjahem, T. Mokrane, A. Redjel and M. Bettahar, *C. R. Chim.*, 2010, 13, 1433.
- [16] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy and M. M. Bettahar, *Catal. Lett.*, 2004, 97, 177.
- [17] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. T. K. Baker and J. A. Horsley, *Science*, 1981, 211, 1121.
- [18] D. G. Mustard and C. H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1981, 67, 186.
- [19] C. H. Bartholomew, R. B. Pannell, J. L. Butler and D. G. Mustard, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1981, 20, 296.
- [20] F. Li, L. Wang, X. Han, P. He, Y. Cao and H. Li, *RSC Adv.*, 2016, 6, 45894.
- [21] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja and M. M. Bettahar, *Catal. Lett.*, 2002, 84, 115.
- [22] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek and M. M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 242, 81.
- [23] C. K. Vance and C. H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, 1983, 7, 169.
- [24] R. Molina and G. Poncelet, *J. Catal.*, 2001, 199, 162.
- [25] F.F. Castillon, N. Bodganchikova, S. Fuentes, M. Alavos-Borja, *Appl. Catal.*, 1998, 175, 55.
- [26] M. J. Lazaro, Y. Suelves, J. M. Palacios, R. Moliner, *Appl. Catal.* 2007. 329, 22.
- [27] Y. Kolytyn, A. Fernandez, T.C. Rojas, J. Palma, R. Prozorov and A. Gedanken, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1331.
- [28] Ji-Rui Song, Li-Xiong Wen, Zeng-Min Xia, Jian-Feng Chen, *Fuel Processing Technology* 2007, 88 , 443.
- [29].G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *J. Coll. Inter. Scien.* 2007, 311. 461 .

- [30] D. Franquin, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, Y. Fort, *J. Mater. Sci.* 1999, 34, 4481.
- [31] S. Lefondeur, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, Y. Fort, *J. Mater. Sci.* 2001, 36, 2633 .
- [32] Y. Ikushima, M. Arai and Y. Nishiyama, *Appl. Catal.*, 1984, 11, 305–316.
- [33] C. Hoang-Van, Y. Kachaya and S. J. Teichner, *Appl. Catal.*, 1989, 46, 281.
- [34] A. Gil, A. Diaz, L. M. Gandia and M. Montes, *Appl. Catal., A*, 1994, 109, 167.
- [35] P. Biswa and D. Kunzru, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32, 969.
- [36] E. J. Shin, A. Spiller, G. Tavoularis and M. A. Keane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 3173.
- [37] W. C. Conner and J. L. Falconer, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 759.
- [38] S. T. Srinivas and P. Kanta Rao, *J. Catal.*, 1994, 148, 470.
- [39] J. A. Konvalinka, P. H. Van Oeffelt and J. F. Sholten, *Appl. Catal.*, 1981, 1, 141.
- [40] S. Velu and S. K. Gangwal, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 803.
- [41] R. Wojcieszka, S. Monteverdi, M. Mercy, I. Nowak, M. Ziolek and M. M. Bettahar, *Appl. Catal., A*, 2004, 268, 241.
- [42] K.V.R. Chary, P.V. Ramana Rao, V. Vishwanathan, *Catal. Commun.*, 2006, 7, 974.
- [43] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal.* 2005, 242, 81.
- [44] K.V.R. Chary, K.S. Lakshmi, P.V. Ramana Rao, K.S. Rama Rao, M. Papadaki, *J. Catal. Mol.* 2004, **223**, 353.
- [45] M. P. Sohier, G. Wrobel, J. P. Bonnelle and J. P. Marq, *Appl. Catal., A*, 1992, 84, 169.
- [46] L. Jalowiecki, G. Wrobel, M. Daage and J. P. Bonnelle, *J. Catal.*, 1987, 107, 375.
- [47] K. Weissmerl and H. J. Arple, in *Industrial Organic Chemistry*, VCH, New York, 3rd edn, 1997.
- [48] A. Stanislaus and B. H. Cooper, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1994, 36, 75.
- [49] B. Coughlan and M. A. Keane, *Zeolites*, 1991, 11, 483.
- [50] K. J. Yoon and M. A. Vannice, *J. Catal.*, 1983, 82, 457.
- [51] R. Burch and R. Flambard, *J. Catal.*, 1984, 85, 16.

Chapitre 04

Nanoparticules bimétalliques

Ni-Ag supportés sur alumine

Introduction

Les nanoparticules bimétalliques, sous forme biphasée, suscitent un intérêt considérable dans la catalyse hétérogène [1-4], elles présentent des propriétés physiques nouvelles et ouvrent des perspectives prometteuses en termes d'application. Les nanoparticules bimétalliques peuvent être préparées par réduction simultanée ou par réductions successives de deux ions métalliques en présence d'un stabilisateur approprié. Le contrôle de la réduction, la nucléation, et le taux de croissance des deux composants peut être efficace pour contrôler la taille, la structure, et la composition des nanoparticules bimétalliques [5-7].

Les nanoparticules métalliques de nickel supportées ont attiré une attention significative due à leur activité catalytique élevée et leur bonne sélectivité, notamment, dans les réactions d'hydrogénation [8-15]. Les études ont montré que leur taille et forme influencent considérablement leurs propriétés physicochimiques [8,16]. Par exemple dans la réaction d'hydrogénation du benzène, l'activité catalytique dépendait fortement de la nature du support qui modifie les propriétés de la phase active, la teneur en métal, et la méthode de préparation. De plus, l'acidité du support et l'intensité des interactions métal-support jouent un rôle important dans la chimie complexe des catalyseurs supportés de nickel [15]. Pour promouvoir les performances catalytiques du nickel et améliorer sa résistance, l'ajout d'un second métal est l'un des moyens utilisés en raison de la modification des propriétés structurales et électroniques du premier métal [17-18]. Ainsi notre groupe de recherche a entrepris une étude sur les nanoparticules métalliques de nickel supportées sur silice de faible surface spécifique, préparées par la réduction de l'acétate de nickel par l'hydrazine en milieu aqueux, l'ajout du cuivre au nickel supporté, a entraîné une baisse des performances chimisorptives et catalytiques de ce dernier, toutefois la résistance de nickel au dépôt de coke s'est nettement amélioré [19-21].

Les catalyseurs d'argent supportés sont réputés comme des excellents catalyseurs dans les réactions d'oxydation [22], cependant, ils sont inactifs dans les réactions d'hydrogénation.

A notre connaissance les études consacrées à la préparation et à la caractérisation des nanoparticules bimétalliques de Ni-Ag supportés sont presque rares [17,23-29]. Les données reportées dans la littérature montrent que l'argent incorporé dans la phase active de nickel améliore considérablement sa réductibilité et sa stabilité [26-27]. De plus, l'ajout de l'argent aux catalyseurs de palladium améliore leurs propriétés d'hydrogénation, notamment leur sélectivité dans l'hydrogénation de l'acétylène [30].

Dans le présent travail, nous rapportons la synthèse des catalyseurs du nickel, d'argent et du nickel-argent, supportés sur alumine avec une teneur en nickel de 1%, une teneur en argent de 1% pour le monométallique, et des proportions en argent allant de 0.2% à 0.8% dans le cas des bimétalliques, préparée par réduction de l'acétate de nickel dans de l'éthylène glycol. Leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par diverses techniques de caractérisation. La diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie en énergie dispersive des rayons X (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB), chimisorption d'hydrogène et la désorption d'hydrogène en température programmée (TPD-H₂). Ces techniques sont utilisées pour obtenir des informations sur la structure et la morphologie des catalyseurs monométalliques et bimétalliques, ainsi que sur les propriétés de surface. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été examinées dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse dans l'intervalle de températures variant de 75 à 250 °C.

1. Caractérisation des catalyseurs bimétalliques

1.1. Etude DRX

1.1.1. Catalyseur monométallique de nickel (1 % Ni) NiEG10

Le spectre des rayons X du catalyseur monométallique de nickel NiEG10 (1 % Ni) est illustré dans la **Figure 1**, les pics caractéristiques du nickel métallique avec une structure cristalline **ccf** ont été détectés.

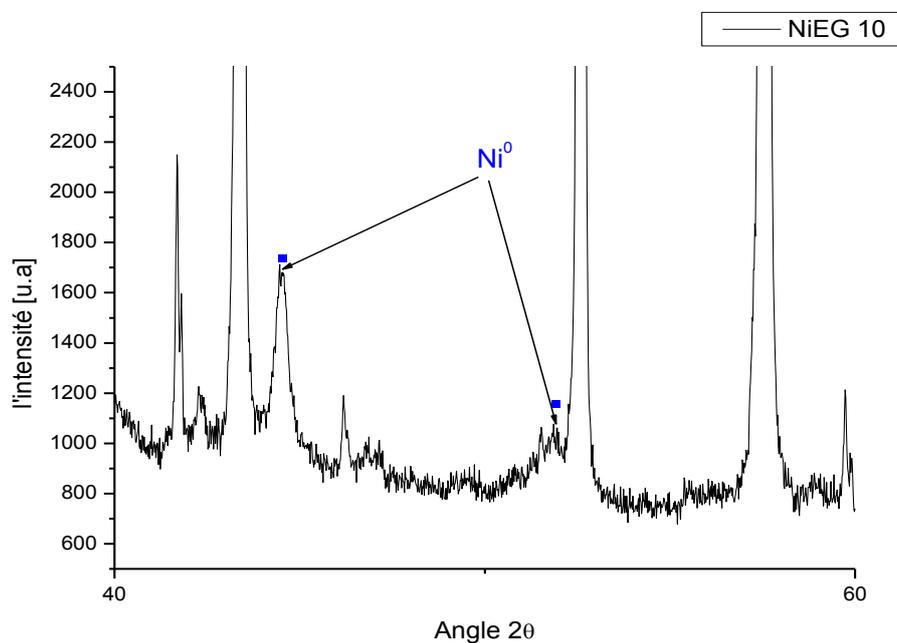


Figure 1 : Spectres DRX du catalyseur supporté NiEG10 (1 % Ni)

1.1.2. Catalyseur monométallique d'argent (1 % Ag) AgEG10

Le catalyseur de l'argent supporté sur alumine préparé par réduction dans l'éthylène glycol (EG) AgEG10 a été aussi caractérisé par la diffraction des rayons X (DRX). Le spectre présenté (**voir Figure 2**) montre un pic à 38,1° caractéristique de l'argent métallique qu'on identifie à une structure cristalline *ccf*.

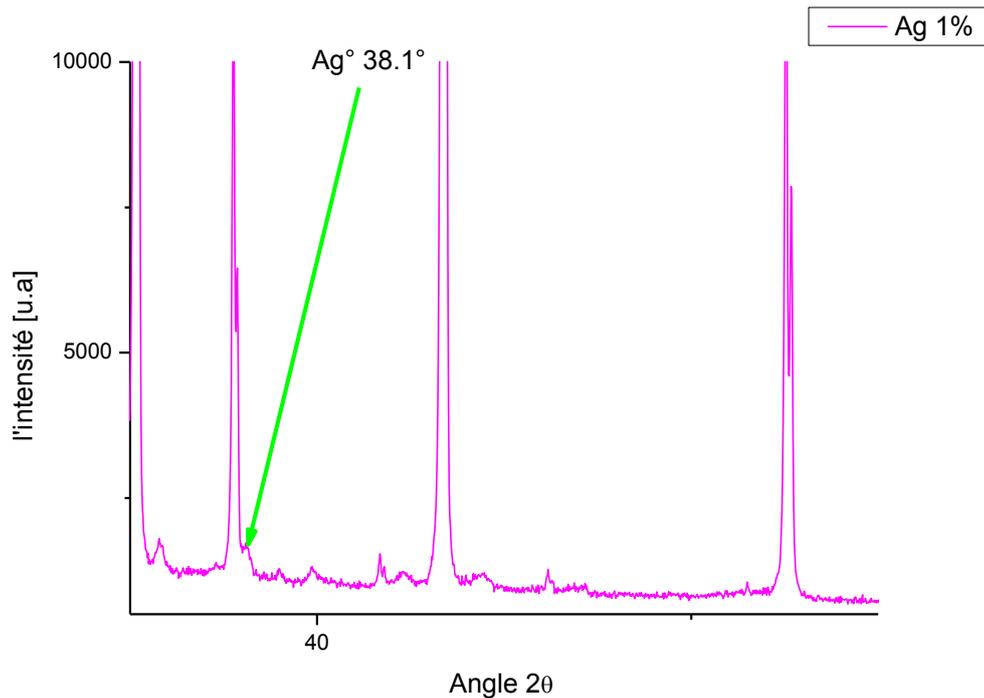


Figure 2 : Spectres DRX du catalyseur supporté AgEG10 (1 % Ag)

1.1.3. Catalyseurs bimétalliques nickel-argent

L'obtention de particules métalliques bien cristallisées a été confirmée par une étude DRX des catalyseurs bimétalliques (Ni-Ag) supportés préparés par l'éthylène glycol. Les spectres obtenus, présentés en **Figure 3**, montrent deux pics à $38,1^\circ$ et $44,5^\circ$ caractéristiques de l'argent et du nickel métallique respectivement, avec une structure cubique à faces centrées **cfc**. La faible intensité du signal des pics observés peut être interprétée par la formation des particules extrêmement petites, et par une bonne dispersion de la phase active sur le support. On remarque que l'intensité du signal du pic observé à $38,1^\circ$ augmente avec la teneur en argent, on note aussi qu'aucun pic correspondant à la formation d'un alliage bimétallique Ni/Ag n'a été détecté.

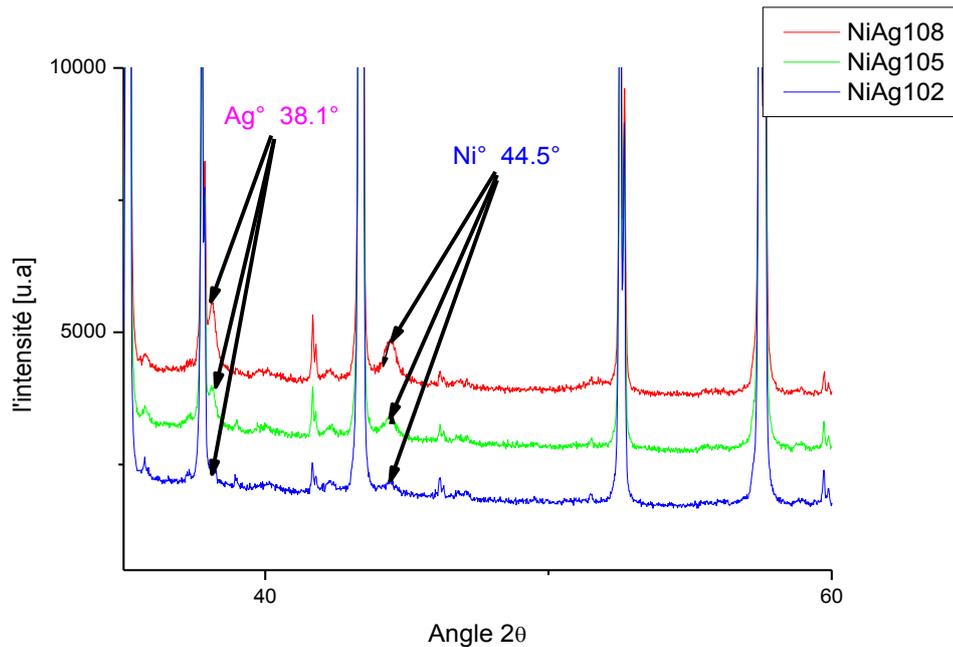


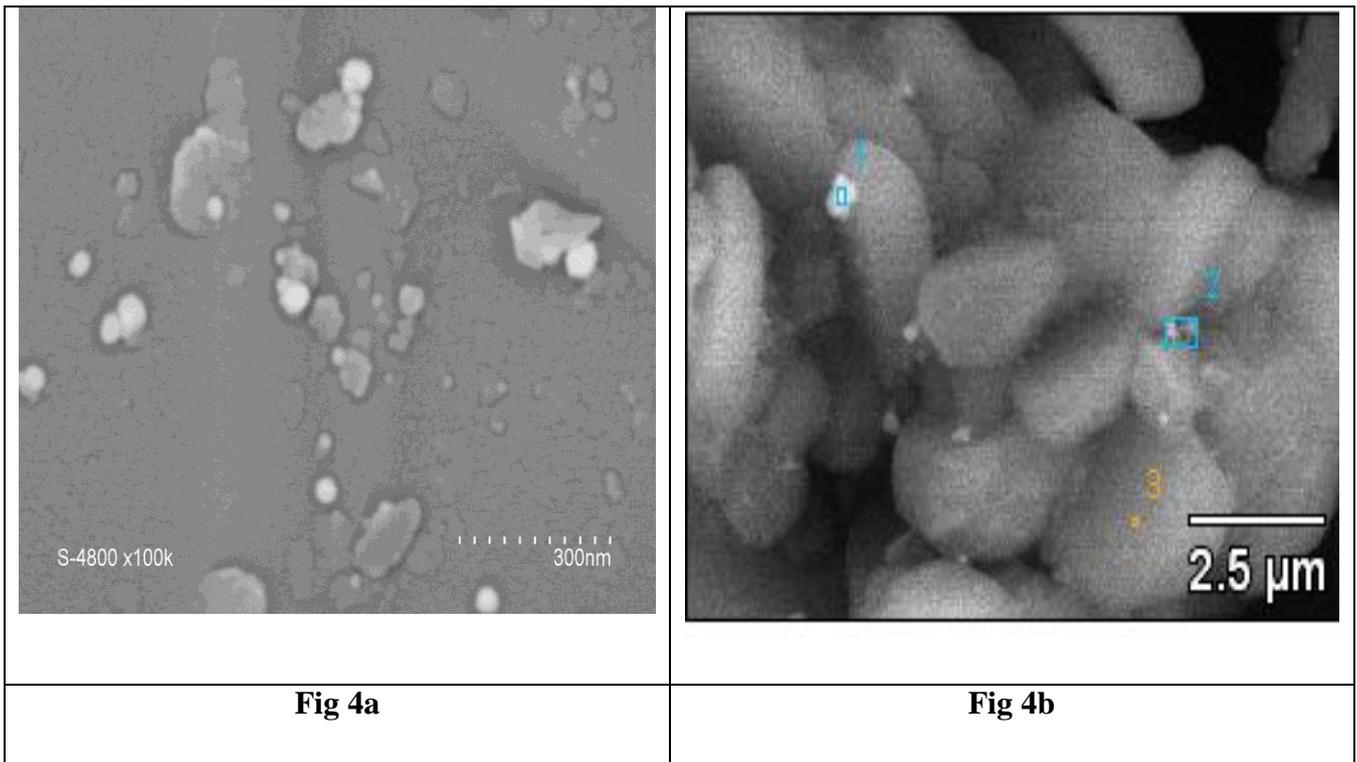
Figure 3 : Spectres DRX des catalyseurs bimétalliques Ni-Ag supportés

1.2. Etude MEB

La morphologie des catalyseurs a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus pour le catalyseur NiAgEG108 sont rapportés sur la **Figures 4**, l'image montre de grosses particules du support sur lequel des particules de nickel et d'argent de forme quasiment sphérique sont bien dispersées.

L'analyse EDX (spectroscopie en énergie dispersive des électrons X) est illustrée dans la **Figures 5**, les résultats obtenus nous ont permis d'identifier le nickel et l'argent métallique sur la surface de support, Ce qui nous prouve que les ions Ni^{2+} et Ag^+ ont été totalement réduits à l'état de nickel et d'argent métallique respectivement.

Aucune phase intermétallique n'a été détectée sur les catalyseurs préparés. Les particules Ni et Ag ont été trouvées en tant phases séparées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans la littérature [26-27]. En effet, le nickel et l'argent ne forment pas de solutions solides stables. Des alliages Ni/Ag métastables ont été observés dans des conditions spécifiques [31,32]. Ces alliages métastables donnent lieu à une séparation de phase et par conséquent la formation des particules de nickel et d'argent [31].



Figures 4 : image MEB du catalyseur NiAgEG108

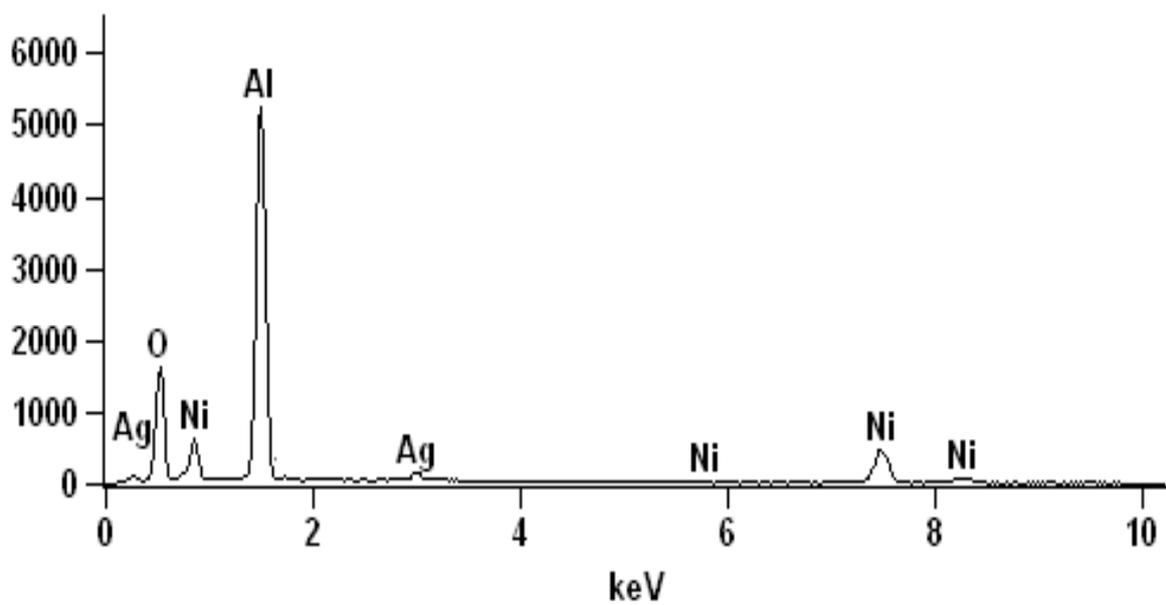


Figure 5. Analyse EDX du catalyseur NiAgEG108

1.3. Analyse thermique (ATD-ATG)

L'analyse thermique du catalyseur NiAgEG108 a été effectuée en chauffant l'échantillon jusqu'à 700 °C sous air. Sur le thermogramme obtenu, on observe deux pertes de poids distinctes correspondant à la décomposition thermique de ce catalyseur, on note qu'une perte totale de poids de 0.83 % a été enregistré, Elle se divise en deux étapes :

- Entre 25°C et 350°C : 0.5198 %.
- Entre 350°C et 580°C : 0.3098 %.

Ces pertes de poids sont attribuées à la décomposition de la matrice organique adsorbée sur la surface des catalyseurs. On constate aussi qu'aucun phénomène ATD exothermique ou endothermique n'a été observé.

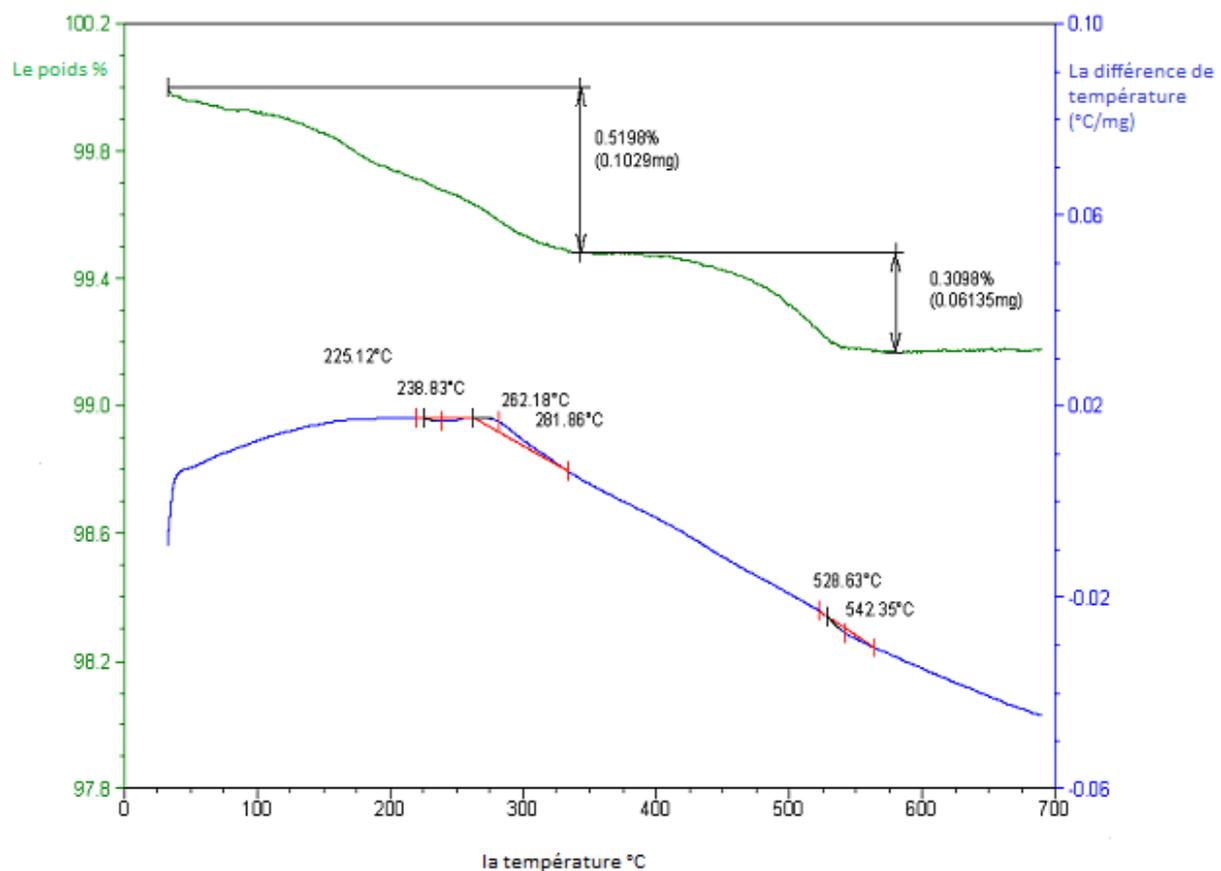


Figure 6. Thermogramme du catalyseur NiAgEG108

1.4. La chimisorption d'hydrogène

L'adsorption de l'hydrogène sur les catalyseurs supportés, monométalliques et bimétalliques, a été effectuée à la température ambiante après un prétraitement sous hydrogène à 300 °C pendant deux heures, il convient de rappeler que sans ce prétraitement aucun catalyseur n'adsorbe de l'hydrogène.

Les résultats obtenus de chimisorption d'hydrogène pour les catalyseurs supportés sont rapportés dans le **Tableau 1**. Comme il a été prévu le catalyseur monométallique d'argent n'adsorbe pas de l'hydrogène à la température ambiante.

Tableau 1 : Chimisorption, dispersion, Aire métallique et désorption d'hydrogène des catalyseurs supportés.

Catalyseur	Composition		H ₂ adsorbé μmol g ⁻¹ _{Ni}	H ₂ désorbé μmol g ⁻¹ _{Ni}	Dispersion %	Aire métallique (m ²)
	%Ni	%Ag				
NiEG10	1.0	-	351.6	1102.6	4.13	28.50
NiAgEG102	1.0	0.2	653.68	1566.7	7.67	53.02
NiAgEG105	1.0	0.5	923.00	3413.3	10.83	74.86
NiAgEG108	1.0	0.8	214.2	1296.0	2.51	17.37
AgEG10	0.0	1.0	0	5266.7	/	/

- **Effet de la teneur en argent dans le cas bimétallique**

Dans le cas des catalyseurs bimétalliques l'adsorption de l'hydrogène est très sensible à la teneur en argent (**Tableau 1**), l'ajout d'argent au nickel entraîne d'abord une augmentation prononcée des quantités d'hydrogène chimisorbé qui passent par un maximum puis elles diminuent, ainsi la quantité d'hydrogène chimisorbé augmente de 653.68 μmol g⁻¹_{Ni} à 923 μmol g⁻¹_{Ni} quand la composition en argent passe de 0.2% à 0.5%, puis elle diminue à 214.2 μmol g⁻¹_{Ni} quand la teneur en argent passe à 0.8 %. L'ajout d'argent au catalyseur de nickel a un effet positif sur la chimisorption d'hydrogène de ce catalyseur uniquement a faible teneur en argent par rapport au nickel.

L'aire de surface de la phase active ainsi que la dispersion du métal à la surface du support, estimée par la quantité d'hydrogène chimisorbé, sont rapportés dans le **Tableau 2**.

La dispersion métallique (D) augmente de 7.67% à 10.83% quand la teneur en argent passe de 0.2% à 0.5%, puis elle diminue à 2.51% quand la teneur en argent passe à 0.8 %.

La dispersion métallique (D) dans le cas des catalyseurs bimétalliques peut être expliquée par plusieurs facteurs, notamment les conditions de réduction, la formation des particules métalliques suit un mécanisme en deux étapes ; la nucléation et la croissance. La différence dans les propriétés observées résulte de la différence dans le nombre de germes formés ou/et du taux de croissance. Cette différence dépend des conditions de réduction (concentration en ion métallique, et nature du support).

Pour les catalyseurs préparés par imprégnation, la dispersion de métal est déterminée lors de l'imprégnation et dépend du rapport Ni/Ag. De plus, pendant la réduction, la nucléation et la croissance ont lieu principalement sur le support. Les particules d'argent sont formées en premier lieu et par conséquent jouent le rôle de centres actifs pour la réduction de nickel. La croissance des germes se fait par diffusion à travers la surface du support presque pour tous les germes formés, ainsi la taille finale serait déterminée par les particules métalliques primaires formées.

1.5. Etude TPD d'hydrogène

Les résultats de désorption d'hydrogène en température programmée (TPD-H₂), des catalyseurs monométalliques de nickel et d'argent, et des catalyseurs bimétalliques nickel-argent, sont rapportés dans le **Tableau 1** et illustrés dans les **Figures 7,8 et 9** respectivement.

On remarque d'après le **Tableau 1** que la quantité d'hydrogène désorbé par tous les catalyseurs est nettement élevée à celle adsorbée à la température ambiante. Ces excès d'hydrogène désorbé peuvent être attribués aux molécules d'hydrogène retenues sur le catalyseur pendant le prétraitement thermique sous le flux d'hydrogène, ces molécules sont fortement adsorbées, probablement, à l'interface métal-support ou sur le support par effet spillover. Ce dernier provient de la dissociation de la molécule d'hydrogène sur les sites de nickel ou d'argent et ensuite la diffusion de ces espèces sur le support. On note que le phénomène de spillover d'hydrogène est favorisé par des supports, ayants une grande aire de surface, et / ou possédants des sites acides en surface et enfin par une bonne interaction métal-surface.

Les profils TPD-H₂ des catalyseurs monométalliques de nickel et d'argent supportés montre un seul pic avec un maximum de désorption vers 410°C pour le catalyseur de nickel et vers 475°C pour le catalyseur d'argent.

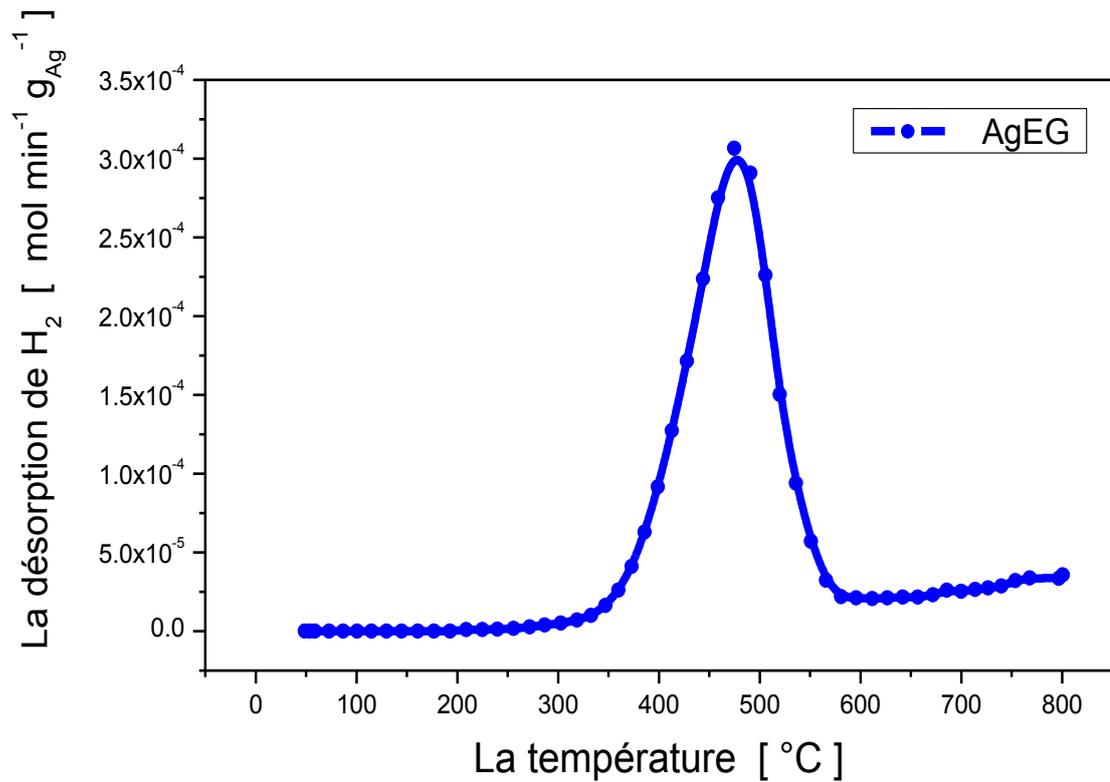


Figure 7. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté AgEG10.

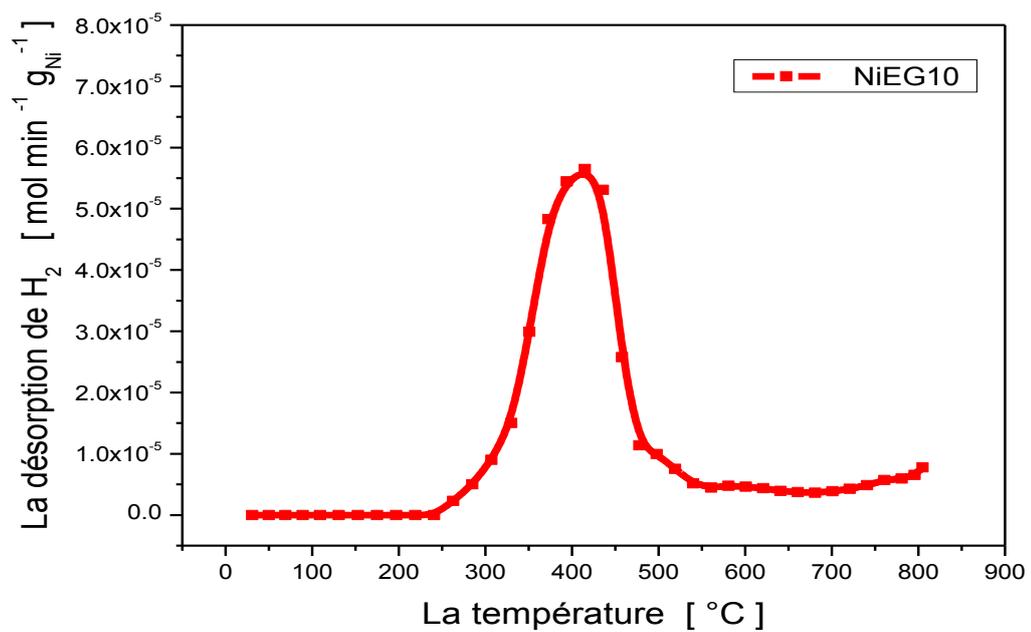


Figure 8. TPD d'hydrogène du catalyseur supporté NiEG10.

Les profils TPD- H_2 des catalyseurs bimétalliques (**figure 9**) comprennent un seul domaine de température de désorption, avec un seul pic, à 400 °C pour NiAgEG108 et vers 427 °C pour NiAgEG102. Et deux pics à 410 °C et 575 °C pour NiAgEG105.

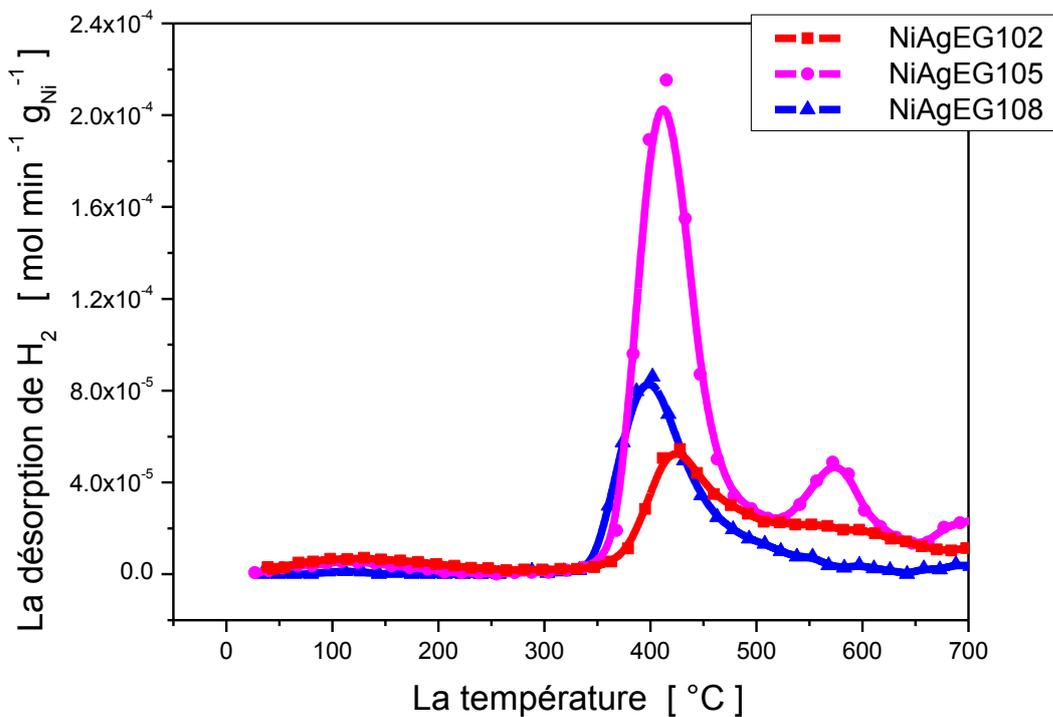


Figure 9. TPD d'hydrogène des catalyseurs supportés Ni-Ag.

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.

La quantité d'hydrogène desorbé par les catalyseurs de nickel-argent supportés est supérieure à celle désorbée par le catalyseur monométallique de nickel supporté et elle largement inférieure à celle du catalyseur d'argent supporté. L'ajout de l'argent au catalyseur de nickel supporté n'est pas sans conséquence sur la quantité d'hydrogène désorbé, en effet, l'introduction de 0.2 % et 0.5 % en Ag fait passer la quantité d'hydrogène désorbé de 1102.6 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ à 1566.7 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ et à 3413.3 $\mu\text{mol g}_{\text{Ni}}^{-1}$ respectivement, puis elle diminue à

1296.0. $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Ni}}$ quand 0.8 % en Ag sont ajoutés. Le catalyseur NiEGAg102 désorbe trois fois plus d'hydrogène que le catalyseur monométallique NiEG10.

2. réactivité dans l'hydrogénation du benzène.

Les performances catalytiques des catalyseurs préparés ont été testées dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse, les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 2** et la **figure 10**

Les catalyseurs supportés de nickel et de nickel-argent sont actifs dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Ces catalyseurs ont été trouvés actifs, le cyclohexane fut le seul produit formé, au cours de cette réaction quelques soit les conditions opératoires. Le catalyseur supporté à base d'argent (AgEG10) a été trouvé inactif dans l'hydrogénation du benzène.

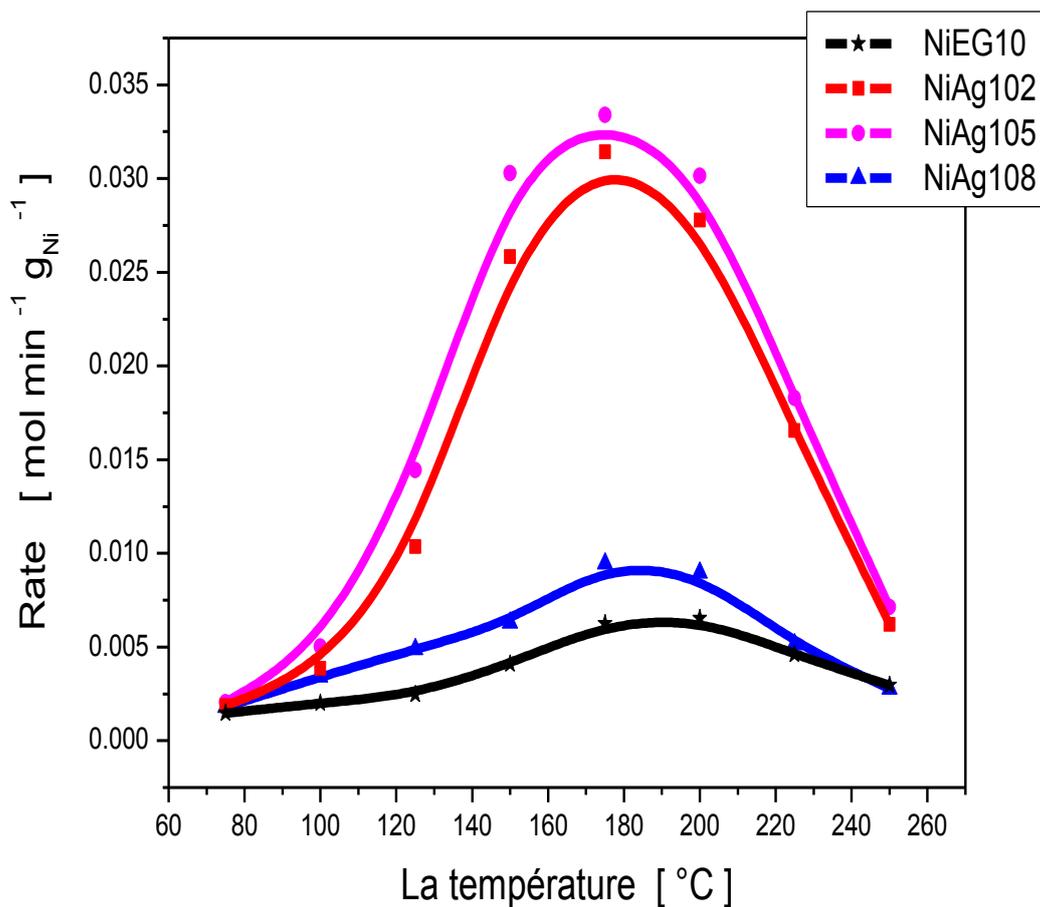
Sur la **figure 10**, on remarque que l'activité des catalyseurs supportés augmente avec l'augmentation de la température, elle atteint un maximum puis elle diminue. Le catalyseur monométallique de nickel présente un maximum d'activité aux alentours de 190 °C. Ce maximum d'activité est observé vers 177 °C, 174 °C et 186 °C pour les catalyseurs bimétalliques NiAgEG102, NiAgEG105 et NiAgEG108 respectivement. L'activité maximale est attribuée à l'adsorption compétitive des molécules du benzène et d'hydrogène. On note aussi que l'activité catalytique est faible aux basses températures, Ceci peut être attribué à la forte adsorption des molécules de benzène, sur la surface des catalyseurs, qui gêne la chimisorption des molécules d'hydrogène sur les sites d'adsorption. Quant aux températures élevées, l'activité catalytique diminue, probablement, suite à l'adsorption faible des réactifs pour cette zone de température.

L'ajout d'argent au catalyseur de nickel améliore énormément son activité, les catalyseurs bimétalliques ont été trouvés largement plus actifs que leur homologue monométallique. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature. De plus Robert et col ont rapporté que le maximum d'activité observé pour le catalyseur monométallique de nickel est décalé considérablement vers les basses températures dans le cas des systèmes bimétalliques Ni-Ag qui ont été préparés par la méthode d'hydrazine [26-27].

L'activité catalytique des catalyseurs de nickel-argent dépend fortement de la teneur en argent (**Figure 10 et Tableau 2**), elle augmente quand la teneur en argent augmente de 0.2% à 0.5% puis elle diminue quand la teneur en argent passe de 0.5% à 0.8%.

Tableau 2. Vitesse spécifique du catalyseur de nickel supporté et des catalyseurs Ni-Ag.

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

**Figure 10.** Hydrogénation du benzène par le catalyseur de nickel supporté et les catalyseurs Ni-Ag.

La stabilité des catalyseurs a été vérifiée dans l'hydrogénation du benzène à 175°C pour une durée de 700 minutes. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 11**. Les courbes montrent que tous les catalyseurs étaient presque stables, dans les conditions opératoires, en fonction du temps. De plus, parmi tous les catalyseurs, le catalyseur bimétallique NiAgEG102 (1% de Ni, 0.2 % en Ag) est le plus stable, seulement 8 % de diminution du taux de conversion a été observé. La faible désactivation enregistrée pour ces catalyseurs provient, probablement, par l'empoisonnement des centres actifs par la formation de coke.

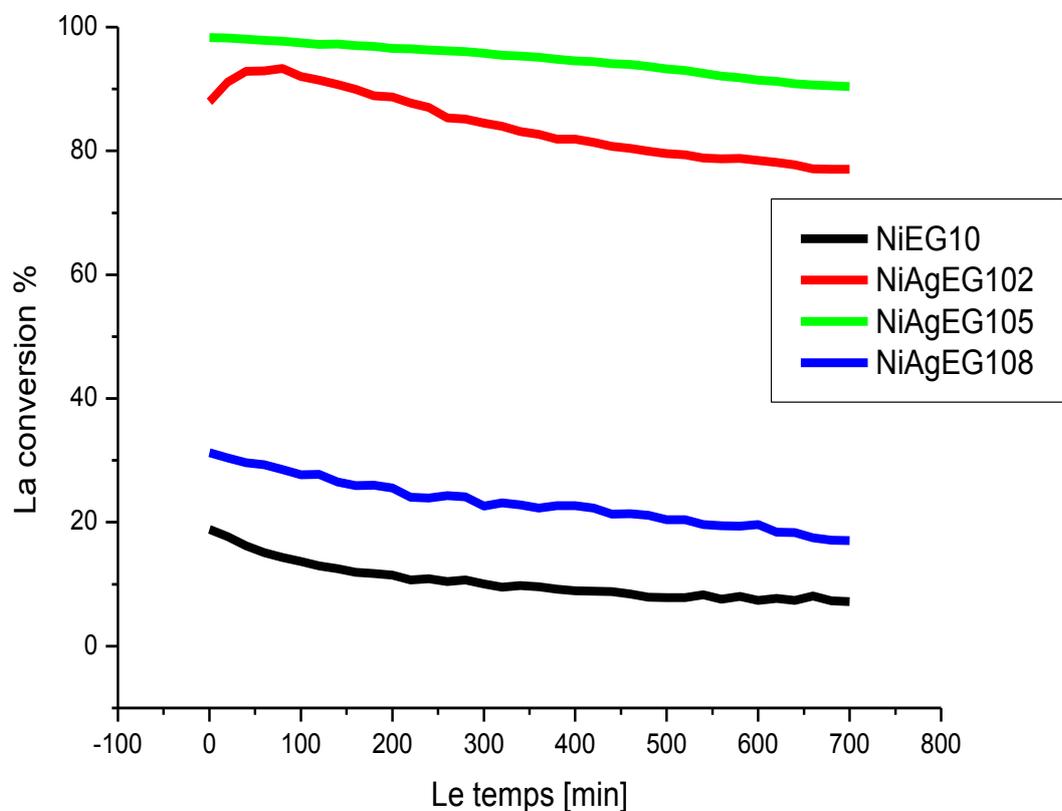


Figure 11. Test de stabilité du catalyseur de nickel supporté et des catalyseurs Ni-Ag.

Conclusion

Dans cette étude, des nanoparticules de nickel, d'argent, et de nickel-argent, supportées sur alumine ont été synthétisées avec succès par le procédé de polyol. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par DRX, MEB, EDX, chimisorption d'hydrogène et TPD-H₂. Leurs performances catalytiques ont été examinées dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- 1- l'ajout d'argent métallique en faible teneur au nickel supporté améliore les performances chimisorptives du catalyseur monométallique.
- 2- L'activité catalytique des catalyseurs bimétalliques est nettement meilleure que celle du catalyseur monométallique.
- 3- la dispersion du nickel métallique dans les catalyseurs bimétalliques augmente avec la teneur en argent. Elle atteint le maximum pour une teneur en Ag de 0.5% puis elle diminue.
- 4- le catalyseur monométallique d'argent est inactif dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Les catalyseurs bimétalliques de Ni-Ag sont actifs et la conversion atteint son maximum pour une teneur en argent de 0.5%.
- 5- le nickel et l'argent dans le cas des catalyseurs bimétalliques se trouvaient dans des phases distinctes, aucun alliage Ni/Ag n'a été formé.

Références bibliographiques :

- [1] N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993,89, 2537.
- [2] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, *J. Phys. Chem.* 1992,96, 9927.
- [3] Y.M. Chung, H.K. Rhee, *J. Mol. Cat. A.* 2003,206,291.
- [4] Y.M. Chung, H.K. Rhee, *Cat. Lett.* 2003,85, 159.
- [5] J.Y. Park, Y. Zhang, S.H. Joo, Y. Jung, G.A. Somorjai, *Catal. Today.* 2012,181, 133.
- [6] H.J. Kim, S.M. Choi, S.H. Nam, M.H. Seo, W.B. Kim, *Appl. Catal. A: Gen.* 2009,352, 145.
- [7] Y.-L. Fang, J.T. Miller, N. Guo, K.N. Heck, P.J.J. Alvarez, M.S. Wong, *Catal. Today.* 2011,160, 96.
- [8].G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, A. J. G. Zarbin, *J. Coll. Inter. Scien.* 2007,311, 461.

- [9] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja and M. M. Bettahar, *Catal. Lett.*, 2002, 84, 115.
- [10] D. Franquin, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, *Y. Fort, J. Mater. Sci.* 1999, 34,4481.
- [11] S. Lefondeur, S. Monteverdi, S. Molina, M. M. Bettahar, *Y. Fort, J. Mater. Sci.* 2001, 36, 2633.
- [12] A. G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar. *Catal. Lett.* 2004, 97, 177.
- [13] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, and M.M. Bettahar. *J. of Catal.* 2004, 221, 325
- [14] M. Chettibi, A. Boudjahem and M. Bettahar, *Transition Met. Chem.*, 2011, 36, 163.
- [15] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolek and M. M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2005, 242, 81.
- [16] M. Cerro-Alarcón, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos. *J. Mol. Catal. A:* 2006, 258, 221.
- [17] M. G. Prakash, R. Mahalakshmy, K. R. Krishnamurthy, B.Viswanathan. *Catal Today*, 2016, 263,105.
- [18] Z.F. Zhao, Z.J. Wu, L.X. Zhou, M.H. Zhang, W. Li. K.Y. Tao . *Catal Communications* 2008,9, 2191.
- [19] A.-G. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar. *J mater sci.* 2006, 41,2025.
- [20] A. Boudjahem , W. Bouderbala , M. M. Bettahar. *Fuel Proces Tech.*2011, 92, 500.
- [21] A.-G. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. M. Bettahar. *J N N.*2009, 9, 3546.
- [22] S.R. Seyedmonir, D.E. Strohmayer, G.L. Geoffroy, M.A. Vannice, H.W. Young, J.W. Linowski, *J. Catal.*1984, 87,424.
- [23] T. Bala, A. Swami, B.L.V. Prasad , M. Sastry. *Journal of Colloid and Interface Science.*2005, 283, 422.
- [24] T. Bala, S. D. Bhame, P. A. Joy, B. L. V. Prasad. M. Sastry .*J. Mater. Chem.*2004, 14, 2941.
- [25]D. H. Chen, S. R. Wang. *Mater Chem and Phys.*2006, 100,468.
- [26] R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, *J. Colloid Interface Sci.* 2008,317,166.
- [27]M.M. Bettahar , R. Wojcieszak, S. Monteverdi . *J Colloid and Interf Sci.*2009, 332, 416.
- [28] H. Jeong, M . Kang . *Applied Catal .*2010, 95,446.

- [29] N.V. Parizotto , K.O. Rocha , S. Damyanova , F.B. Passos , D. Zanchet , C.M.P. Marques , J.M.C. Bueno. *Applied Catal.*2007, 330;12–22
- [30] Q. Zhang, J. Li, X. Liu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A Gen.* 2000,197, 221.
- [31] A. Kumar, Ch. Damle, M. Sastry, *Appl. Phys. Lett.* 2001,79,3314.
- [32] D. Poondi, J. Singh, *J. Mater. Sci.* 2000,35, 2467.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la présente étude nous avons préparé des nanoparticules de nickel et de nickel-argent supportées sur alumine par voie chimique en utilisant l'éthylène glycol comme agent réducteur. Les catalyseurs obtenus ont été caractérisés par DRX, MET, MEB, EDX, Chimisorption d'hydrogène et TPD-H₂. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été testées dans l'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous

1. L'étude DRX des catalyseurs montre que les nanoparticules de nickel obtenues ont une structure métallique cubique à faces centrées (*cfc*) et la taille moyenne des particules varie entre 2 et 29.1 nm.
2. L'analyse EDX a confirmé l'état métallique des particules de nickel synthétisées.
3. Les images MET montrent que les particules de nickel sont bien dispersées sur le support avec des formes sphériques et elliptiques.
4. Pour les catalyseurs monométalliques l'adsorption d'hydrogène montre que la quantité adsorbée est très sensible à la teneur en nickel, elle augmente avec la diminution de la teneur en nickel.
5. Les catalyseurs de nickel préparés présentent une bonne activité et sélectivité dans la réaction d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse. Cette activité catalytique dépend de la dispersion métallique qui a été estimée par la chimisorption de l'hydrogène.
6. le nickel et l'argent dans le cas des catalyseurs bimétalliques se trouvaient dans des phases séparées, aucun alliage Ni/Ag n'a été formé.
7. Le catalyseur d'argent est inactif dans l'hydrogénation du benzène, cependant, les catalyseurs bimétalliques de nickel-argent sont tous actifs.
8. l'ajout d'argent métallique en faible teneur au nickel supporté a amélioré les performances chimisorptives de ce dernier.
9. l'ajout d'argent métallique au nickel supporté a amélioré les performances catalytiques de ce dernier.
10. L'étude TPD-H₂ des catalyseurs monométalliques indique qu'ils stockent de l'hydrogène. l'ajout d'argent métallique au catalyseur du nickel a augmenté considérablement cette capacité de stockage.

11. Les catalyseurs monométalliques de nickel et bimétallique nickel-argent obtenus par le procédé polyol ont montré une bonne stabilité dans la réaction d'hydrogénation du benzène.