

17/946

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} année master



Spécialité : Chimie physique et analytique

Présenté par :

Bencheikh Bochra

Chekatti Leyla

**Propriétés catalytiques des catalyseurs
bimétalliques à base de nickel**

*Sous la
Direction de :*

Dr CHEGUETMI .S & Dr CHETTIBI M.

Juin 2017

Remerciements

*Nous remercions dieu de nous avoir donné la force et le courage ainsi que la volonté
notre projet de fin cycle.*

*Ce mémoire est le résultat d'un peu plus de quatre mois de recherche effectuée au
laboratoire d'université de 8 mai 45 Guelma*

*Nous tenons également à remercier toute les personnes dont la présence et
l'aide nous a été précieuse, nous adressons notamment à Chetteibi Moussa et
Chaguetmi Salem.*

*Un double merci à mes sympathiques à Mr. Boudjehem Abdelghani, qui a su
diriger ce mémoire avec intérêt et compétence, et qui ont su nous conseiller tout en
laissant l'autonomie nécessaire à l'épanouissement d'un future chimiste.*

*Nous adressons tous nos remerciements également à nos parents pour leur
soutien tout au long de nos études à la fois et financier.*

DEDICACES

✿ *Je dédie cette mémoire de fin d'étude à ...* ✍

*Mon très cher père ABD EL AZIZ .Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour,
L'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu*

Pour vous.

*Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs
nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Ma très chère mère SOUAD, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la
bonté par excellence, la source de tendresse et*

L'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et

De prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours

Pour mener à bien mes études.

Ma chère sœur RAYANE

je te le dis je te le crie je te l'affirme: tu n'es pas tout le monde tu es mon monde.

Ma sœur celle qui anime ma vie et que je remercie, je te souhaite plein succès dans

ta future

Ma princesse sœur DOUAA. Je te souhaite plein de bonheur dans ta vie.

*Mon cher frère ABDOU. Le bijou de la famille Je te souhaite un avenir plein de joie, de
bonheur, de*

Réussite et de sérénité.

Mon fiancé pour son implication dans

Ce travail

Ma grand-mère " رحمها الله "

Tous les membres de ma famille, petits et grands

Et à tous les étudiants de SM

BOCHRA

2017

✧ Je dédie cette mémoire de fin d'étude à ... ✧

A mon cher père : " رحمه الله "

*Tu as dépensé toute ta vie pour assurer une éducation exemplaire
à tes enfants.*

*J'espère être digne de l'éducation et des précieux conseils que tu m'as toujours
prodigués.*

*Deux ans déjà que tu nous as quittés, Et quelle tristesse je ressens aujourd'hui
encore à constater ton absence !*

*Tu nous manqueras toujours et le temps n'effacera jamais le vide que tu as laissé.
Puisse Dieu t'accueillir dans son paradis en récompense de toutes les bonnes actions
réalisées sur terre.*

*A ma très chère mère : Tu représente pour moi la source de
Tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as
Fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin
Dans leur vie et leurs études, et
Ce que suis, je lui dis, tu resteras pour moi la plus belle.*

A mes frères : Mounji, Yacin, Nacim et Mehdi

*pour leur tendresse, leur complicité
et leur présence malgré la distance qui nous sépare.*

Sans oublier le nouveau prince : Mouhammed Adam

A mon sūnucé :

*Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans
Égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes
Études.*

*LÆYLA
2017*

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction1

Chapitre 01

1. Généralité sur la catalyse3

2. Catalyseur monométallique à base de nickel3

2.1. Dépôt - précipitation4

2.2. Imprégnation à sec5

2.3. Imprégnation par échange ionique5

2.4. Greffage de composés organométalliques5

2.5. Traitement thermique6

2.6. Conclusion la préparation de catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂7

3. Catalyseur bimétallique à base de nickel7

3.1. Choix du co-métal7

4. Catalyseur bimétallique Ni-Ag supportés8

5. Propriété catalytique des catalyseurs8

5.1. Hydrotraitement des essences pyrolyse9

5.2. Hydrogénation du benzène11

Chapitre 02

1. Partie expérimentale **Erreur ! Signet non défini.**

1.1. Support13

1.2 Réactif13

2.. Préparation des catalyseurs13

2.1. Imprégnation des catalyseurs monométalliques13

2.2. Imprégnation des catalyseurs bimétalliques13

2.2. Imprégnation des catalyseurs bimétalliques.....	13
2.3. Réduction des sels métalliques supportés	14
2.3.1 Réduction des sels monométalliques de nickel.....	14
2.3.2 Réduction des sels bimétalliques	15
3.. Caractérisation des catalyseurs	15
3.1 Diffraction des Rayons X (XRD).....	15
3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)	16
4.. Réactivité, décomposition de l'hydrazine.....	16
5. Etude cinétique	17
Chapitre 03	
1. Etude structural.....	18
1.1. Etude par Diffraction des Rayons X (XRD).....	18
1.2. Etude par la microscopie électronique de balayage MEB.....	19
1.3. L'analyse par de rayons X à dispersion d'énergie	20
2. La réaction de décomposition de l'hydrazine.....	21
3. Effet de pourcentage et la taille des particules de nickel sur la vitesse spécifique.....	22
5. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent.....	25
6. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique.....	26
7. Effet de l'argent sur la réactivité.....	28
8. Effet de la concentration $[N_2H_4]$ sur l'activité catalytique.....	29
9. Effet de la teneur de nickel.....	31
10. Energie d'activation.....	32
11. Etude cinétique	35
Conclusion	36
Référence	38

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1 : Schéma des réactions d'hydrogénation sélective des dérivés alcénylaromatiques en alkylaromatiques et des dioléfines en oléfines simples.....9

Chapitre 2

Figure 1 : schéma reproduisant le montage de la réduction des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés.....14

Figure2. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres.....15

Chapitre 3

Figure 1. Diffraction des rayons X du catalyseur de nickel [76]18

Figure 2. Microscopie électronique a balayage du catalyseur de nickel.....19

Figure 3. EDX du catalyseur de nickel.....20

Figure 4. La vitesse spécifique de nickel en fonction du temps.....21

Figure 5. Effet de pourcentage de nickel sur la vitesse de réactio.....23

Figure 6.Effet de la température sur la vitesse spécifique de nickel.....24

Figure 7 .Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent.....25

Figure 8. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique.....27

Figure 9. Effet de l'ajout d'argent sur la réactivité.....28

Figure 10. Effet de la concentration $[N_2H_4]$ sur l'activité catalytique30

Figure 11. Effet de la teneur en nickel sur la réactivité du catalyseur NiS10.....31

Figure12.Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiS10.....32

Figure 13. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiAgS105.....33

Figure 14. La vitesse de la réaction en fonction de la concentration d'hydrazine pour le Catalyseur NiS08.....34

Figure 15. La vitesse de la réaction en fonction de la concentration d'hydrazine pour le catalyseur NiAgS105.....34

Liste des tableaux

Chapitre 01

Tableau 1 : Caractéristiques d'utilisation des catalyseurs d'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse, d'après Cosyns et al [48].	10
---	----

Chapitre 03

Tableau 1. La vitesse spécifique de nickel en fonction du temps.	22
Tableau 2. Effet de pourcentage de nickel sur la vitesse spécifique de réaction de Décomposition de l'hydrazine.	23
Tableau3. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel.	25
Tableau 4. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent.	26
Tableau 5. Comparaison entre la vitesse spécifique des deux catalyseurs monométallique et bimétallique à la température $T = 50^{\circ}\text{C}$.	26
Tableau 6. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique	28
Tableau 7. Effet de l'ajout d'argent sur la réactivité.	29
Tableau 8. Effet de la concentration $[\text{N}_2\text{H}_4]$ sur l'activité catalytique du catalyseur Ni-Ag105	31
Tableau9 .Effet de la masse du catalyseur utilisée dans la réaction sur la vitesse spécifique.	32
Tableau 10. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiS10 (1% Ni) et Ni-Ag S105 (1% Ni-0.5% Ag)	33
Tableau 11. Ordre de vitesse de la réaction de décomposition d'hydrazine à la température 50°C .	34

Liste des abréviations

COMS : La chimie organométallique de surface.

EDX : la spectroscopie en énergie dispersive des rayons X.

DRX : la diffraction des rayons X.

MEB : la microscopie électronique à balayage.

Introduction

Introduction générale

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 catalyseurs 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].

Les catalyseurs de nickel supportés sont largement utilisés en catalyse hétérogène en raison de leur bonne activité notamment dans les réactions d'hydrogénation [2,17-18]. 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 [19-21]. 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 $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a été inactif dans cette réaction, en raison de la très forte interaction métal-support [19]. Les catalyseurs d'argent supportés sont réputés comme des excellents catalyseurs dans les réactions d'oxydations [22], cependant, ils sont inactifs dans les réactions d'hydrogénation. L'ajout d'argent au nickel supporté, a entraîné une augmentation des performances chimisorptives et catalytiques de ce dernier, toutefois la résistance de nickel au dépôt de coke s'est nettement améliorée [23].

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, du nickel-argent, supportés sur alumine avec une teneur en nickel de 1%, et des proportions en argent allant de 0.2% à 0.8%, préparée par réduction de l'acétate de nickel dans de l'éthylène glycol. Ces catalyseurs ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie en énergie dispersive des rayons X (EDX), la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques sont utilisées pour obtenir des informations sur la structure et la morphologie des catalyseurs monométalliques et bimétalliques. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été examinées dans la réaction de décomposition de l'hydrazine en milieu aqueux à la température 50°C.

Enfin, une étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur les catalyseurs métalliques supportés a été étudiée dans les mêmes conditions opératoires que les tests catalytiques.

Chapitre : 01

**Préparation et propriétés
catalytiques des catalyseurs du
nickel supportés**

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 affectée 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, appelé " 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 le catalyse connaît dès lors un intérêt croissant, tant sur le plan industriel qu'académique [24].

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 réaction, il n'intervient pas dans le bilan réactionnel mais se retrouve dans le mécanisme, généralement associés aux réactifs sous formes d'intermédiaires réactionnel.

En pratique, aucune espèce ne répond rigoureusement à cette définition, car les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver, on est amène souvent à les régénérer [25-26]. En plus, la vitesse spécifique de la réaction catalytique dépend fortement des sites actifs qui se trouvent sur la surface hétérogène des catalyseurs.

2. Catalyseur monométallique à base de nickel

Les méthodes de préparations de catalyseurs/supportes de nickel par voie chimiques sont assez variées et généralement faciles à mettre en œuvre, de plus elles permettent un meilleur contrôle de la taille des particules métallique, de la forme et de la composition chimique de la surface. Dans ce qui suit nous aborderons uniquement les méthodes chimiques, les plus courantes [27-46].

2.1. Déposition-précipitation

La déposition-précipitation, dérivée du procédé sol-gel, part d'un mélange intime de précurseurs du support et de l'espèce métallique active qu'on fait co-précipiter par modulation du pH ou grâce à un agent précipitant. En faisant par exemple précipiter de l'hydroxyde de nickel dans un gel de silice, cette méthode permet d'obtenir de très bonnes dispersions de la phase métallique dans le support [27].

Cependant, les particules de nickel initialement piégées dans la matrice du support ne remontent à la surface du support qu'après décomposition sous H_2 à très haute température (600°C au moins). Malgré cet inconvénient, il a été constaté que les catalyseurs préparés ainsi conservaient une petite taille de particules métalliques en surface du support (3 nm de diamètre pour un catalyseur chargé à 5 %pds en Ni sur silice) [27] et résistaient mieux au frittage qu'un Ni déposé par imprégnation classique sur la silice [28].

2.2. Imprégnation à sec

L'imprégnation à sec est privilégiée lorsqu'il n'existe que peu ou pas d'interaction entre le précurseur métallique et le support. Cette méthode consiste à imprégner le support avec une solution de précurseur métallique. De cette manière on force toutes les espèces en solution à pénétrer par capillarité dans les pores du support, et on contrôle les quantités déposées. Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des petites particules de nickel bien dispersées à la surface. Les diamètres moyens des particules déposées restent relativement élevés même à faible teneur en métal.

Par exemple, pour un catalyseur Ni/SiO₂ à 10 %pds en Ni, préparé par imprégnation à sec d'une silice par une solution aqueuse de nitrate de nickel, puis réduction sous H_2 à 500 °C pendant deux heures, Tomiyama et al. [27] observent des particules de 10 nm de diamètre, sans compter la présence de gros agrégats métalliques parsemés à la surface.

Par contre, pour des catalyseurs Ni/SiO₂ de 0,7 à 9,6 % pds en Ni, préparés par imprégnation à sec de la silice par une solution de nitrate de nickel dans le butanol, puis séchés à 50 °C pendant une nuit et réduits sous H_2 à 450 °C pendant six heures, Keane et al. [29] mesurent des tailles de particules comprises entre 4,5 et 9,8 nm.

2.3. Imprégnation par échange ionique

L'imprégnation par échange (ou imprégnation en excès de solvant) utilise un volume de solution d'imprégnation largement supérieur au volume poreux du support. Elle met en jeu des interactions entre le précurseur métallique et le support : l'échange ionique est le cas le plus fréquemment rencontré.

Par un jeu d'équilibres entre les espèces en solution, la dispersion et la distribution des espèces actives sont plus facilement maîtrisées. Cependant, la quantité d'espèces imprégnées est limitée par le nombre de sites d'échange sur le support. En effet, selon la polarisation du support, celui-ci jouera le rôle d'échangeur cationique, ou d'échangeur anionique.

Par exemple, cette méthode a permis d'atteindre des dispersions de l'ordre de 70 % pour des teneurs en métal de 1 % pds lorsqu'elle a été utilisée pour la préparation de catalyseurs Pt/SiO₂ à partir du précurseur platine tétraammine [31-33]. Avec le nickel, le maximum de dispersion obtenu est de 31 % pour un catalyseur à 3 %pds de nickel [34]. En outre, Ce catalyseur, préparé par échange de nickel hexaammine, Ni(NH₃)₆²⁺, a été réduit sous H₂ à 450 °C et les mesures de magnétisme ont montré que seulement 58 % du nickel déposé était réduit dans ces conditions.

2.4. Greffage de composés organométalliques

Dans ce paragraphe, nous regroupons aussi bien des méthodes très simples d'imprégnation de complexes organométalliques dans un solvant organique, que des techniques de préparation très lourdes à mettre en œuvre lorsqu'il s'agit de travailler sous atmosphère contrôlée et de faire appel à des complexes organométalliques sensibles et relativement coûteux.

La chimie organométallique de surface (COMS) sur oxydes permet d'obtenir de très petites particules métalliques sur le support par ancrage de complexes organométalliques.

Il s'agit là d'une réaction chimique par laquelle le précurseur métallique est lié de façon covalente à la surface du support. Suivant les caractéristiques du précurseur organométallique choisi, le complexe de nickel pourra être dissout dans un solvant organique puis greffé sur le support sous atmosphère contrôlée ou non, ou alors il pourra être déposé par sublimation sur support. A titre d'exemple, l'acétylacétonate de nickel [Ni^{II}(acac)₂] cité

plusieurs fois dans la littérature, peut être déposé sur la silice par sublimation à 220°C [42] ou par simple imprégnation dans un solvant (benzène [43] THF [44] ou eau avec réduction in situ par l'hydrazine [45-46]. Dans les travaux cités, les catalyseurs Ni/SiO₂ décrits sont faiblement chargés en nickel (< 1% pds) et les dispersions mesurées ne dépassent pas 15 % (*ie.* $d_{moy} > 9$ nm).

2.5. Traitements thermiques

L'espèce métallique déposée sur le support, que ce soit par imprégnation, précipitation ou greffage, conserve en général des ligands dans la sphère de coordination et n'est qu'un précurseur de l'espèce catalytiquement active. Cette dernière est générée après les étapes de séchage et de décomposition/réduction du catalyseur.

Le séchage permet d'éliminer l'excès de solvant d'imprégnation. Il se fait sous air sec ou sous vide, à température ambiante ou à une température de l'ordre de 80 à 120 °C, pour éviter tout risque de frittage de la phase métallique.

Afin de décomposer les précurseurs métalliques déposés et de structurer la phase métallique sur le support, le catalyseur est chauffé à des températures comprises entre 400°C et 600°C, sous atmosphère oxydante (calcination sous air sec), neutre, ou réductrice (réduction sous hydrogène). Le choix de l'atmosphère de décomposition et des conditions de température influencera fortement la taille et la structure des particules métalliques sur le support.

Attire d'exemple, Pour les catalyseurs Ni/SiO₂, le choix de la température de décomposition/réduction a été étudié dans les travaux de Martin et al [47]. Une série de catalyseurs a été préparée par imprégnation de silice dans une solution de nickel hexaammine pendant 24 heures, puis filtration et séchage sous vide à 100°C, pour décomposer le complexe de nickel et former l'hydroxyde de nickel sur la silice. Les solides récupérés après séchage sont lavés avec de l'eau distillée, puis de nouveau filtrés et séchés à 100°C sous vide. Les catalyseurs préparés contiennent entre 4,6 %pds et 12,6 %pds de nickel. Ils ont été traités sous courant d'H₂ (2 L/h) pendant 15 heures à des températures comprises entre 150 et 700 °C.

Les auteurs ont pu ainsi comparer les degrés de réduction des catalyseurs préparés (Le degré de réduction des catalyseurs a été mesuré paramagnétisme) en fonction de la

température de réduction sous H_2 . D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que la réduction du nickel ainsi déposé ne commence qu'à 230 °C, et qu'il faut atteindre 600 °C pour que la réduction soit complète. De plus, ce phénomène semble indépendant de la teneur en nickel du catalyseur, le même comportement étant observé pour les trois catalyseurs chargés respectivement à 4,6 %pds ; 12,6 % pds 7,6 %pds en nickel.

2.6. Conclusion sur la préparation de catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂

A notre connaissance, il n'existe pas encore à ce jour, de description dans la littérature d'un catalyseur Ni/SiO₂ chargé à plus de 10 %pds en nickel, avec des particules métalliques d'environ 3 nm. Nous allons cependant nous inspirer des travaux déjà cités pour préparer des catalyseurs Ni/SiO₂ par réduction de l'acétate de nickel supporté sur alumine par hydrazine en milieu aqueux. Permettant d'obtenir les catalyseurs les plus performants parmi les catalyseurs au nickel décrits dans la littérature.

3. Catalyseurs bimétalliques à base de nickel

L'introduction des systèmes bimétalliques a permis dans de nombreux cas d'améliorer les propriétés catalytiques (activité, sélectivité, durée de vie, résistance à l'empoisonnement) initialement observées pour les systèmes monométalliques. Nous nous intéressons dans notre étude aux catalyseurs à base de nickel, dopés par un élément X (généralement un métal de transition) qui permettrait d'améliorer la sélectivité du catalyseur vis-à-vis de l'hydrogénation des doubles liaisons C=C par rapport à l'hydrogénation d'un noyau benzénique. Plusieurs éléments X seront choisis, sur la base de leur électronégativité par rapport à celle du nickel.

3.1. Choix du co-métal

Pour des raisons électronique ou géométrique, l'ajout d'un co-métal au catalyseur monométallique modifie sa sélectivité. Selon son électronégativité (χ), le dopant choisi pourra jouer le rôle d'électro-donneur vis-à-vis du nickel, si $\chi_X < \chi_{Ni}$, d'électro-attracteur, si $\chi_X > \chi_{Ni}$ ou encore neutre, si $\chi_X = \chi_{Ni}$. Lorsque le co-métal est actif dans la réaction étudiée, des effets de synergie pourront être observés, aussi, dans le but d'étudier plus particulièrement les effets électronique et/ou géométrique, notre choix se portera sur des co-métaux réputés inactifs.

Les dopants ont été choisis parmi les métaux, tout d'abord en tenant compte de leur électronégativité, puis en recherchant les composés organométalliques possibles (disponibilité, toxicité, coût, sensibilité à l'air et à l'humidité, difficulté de mise en œuvre et précautions lors de la manipulation) de façon à les mettre en œuvre par la méthode COMS/M, enfin, nous avons choisi, si possible, des éléments chimiquement neutres pour les réactions d'hydrogénation.

Comme métaux électroniquement neutres vis-à-vis du nickel ($\chi_{\text{Ni}} = 1,91 \pm 0,05$), nous trouvons Co, Cu, Ag, Si, Sn et Pb. Notre choix s'est porté sur Ag car cet élément n'est pas actif en catalyse d'hydrogénation et il est bien connu au laboratoire pour les préparations de catalyseurs bimétalliques par greffage de tétrabutylétain.

Comme métaux moins électronégatifs que le nickel ($\chi_x < 1,5$), nous trouvons Be, Mg, Sc, Hf et Zr. Pour sa forte toxicité vis à vis des organismes vivants, nous écartons Be et son coût élevé élimine le Sc. Hf et Zr ont des propriétés chimiques très proches, sa faible abondance naturelle nous a fait écarter Hf.

Comme métaux plus électronégatifs que le nickel, nous trouvons Au ($\chi_{\text{Au}} = 2,54$). Ce métal a permis de préparer de nombreux catalyseurs bimétalliques sélectifs pour un grand nombre d'applications. Pour son coût élevé nous écartons l'or.

4. Catalyseurs bimétalliques Ni Ag supportés

Pour un catalyseur Ni-Ag, les espèces Ni et Ag pourront être déposées, soit par imprégnations successives, soit par co-imprégnation. Dans le premier cas, le Ni est tout d'abord déposé à la surface du support, séché, calciné ou réduit, puis le dopant Ag est déposé. Dans le second cas, le dépôt des espèces se fait de manière simultanée, la solution d'imprégnation contient les précurseurs de Ni et de Ag, ou un précurseur bimétallique, c'est-à-dire un cluster contenant à la fois le métal (Ni) et le dopant (Ag) intimement liés au sein de la même molécule.

5. Propriété catalytique des catalyseurs

Les catalyseurs de nickel supportés sont largement utilisés en catalyse hétérogène en raison de leur bonne activité notamment dans les réactions d'hydrogénation [2]. 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 dépend fortement de la nature du support, qui peut modifier les propriétés électroniques de la phase active [17]. 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. Dans ce paragraphe nous présentons deux types de réactions d'hydrogénation, les plus fréquemment rencontrés dans l'industrie.

5.1. Hydrotraitement des essences de pyrolyse

L'essence de pyrolyse est un mélange d'hydrocarbures contenant plus de 5 atomes de carbone (C_5^+), issus principalement du vapocraquage de naphta, mais également d'autres procédés de transformation thermique des coupes pétrolières, tels que la viscoréduction ou la cokéfaction.

L'essence de pyrolyse est un produit hautement valorisable tant dans le domaine des carburants que dans celui de la pétrochimie. Mais c'est également un liquide très instable en raison de ses constituants dioléfiniques et alcénylaromatiques pouvant polymériser facilement au contact de l'air et former des gommes qui encrassent les catalyseurs dans les étapes de transformations ultérieures et nuisent ainsi à la qualité de l'essence produite [48-50].

Pour s'affranchir de ce phénomène, l'essence de pyrolyse subit un hydrotraitement visant à éliminer les composés polyinsaturés. Dans cette étape, il faut éviter l'hydrogénation totale des mono-oléfiniques et des cycles aromatiques, ce qui conduirait non seulement à une diminution de l'indice d'octane de l'essence mais aussi à un emballement thermique de la réaction. Il faut donc hydrogéner de manière sélective les dioléfines en oléfines simples et les dérivés alcénylaromatiques en alkylaromatiques, comme schématisé sur la Figure 1.

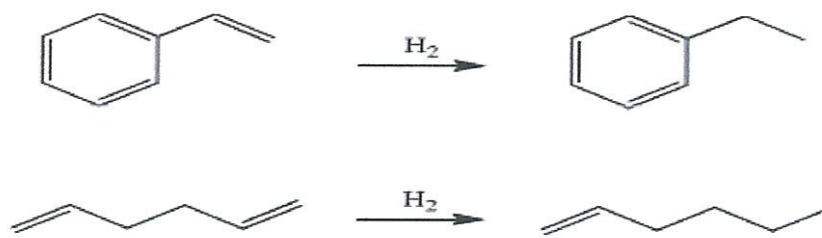


Figure 1 : Schéma des réactions d'hydrogénation sélective des dérivés alcénylaromatiques en alkylaromatiques et des dioléfines en oléfines simples.

Dans l'industrie, l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse est effectuée en phase liquide, à des températures comprises entre 50 et 180 °C et des pressions d'hydrogène comprises entre 25 et 30 bars [48-50]. Les catalyseurs généralement employés sont à base de palladium ou de nickel supportés sur alumine, le choix du catalyseur dépendant de la nature de la charge à traiter (voir tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques d'utilisation des catalyseurs d'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse, d'après Cosyns et al [48].

Catalyseur utilisé		Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	NiW- W/Al ₂ O ₃
Tolérance	Monoxyde de carbone (ppm)	3 000	3 000	10 000
	Soufre total (ppm)	2 500	2 500	20 000
Aux inhibiteurs et aux poisons	Disulfures et mercaptans (ppm)	150	50	5 000
	Sulfure de dihydrogène (ppm)	100	2	> 200
Température moyenne d'entrée du réacteur (°C)		90	90	130
Température moyenne de sortie du réacteur (°C)		170	170	200
Pression totale (bar)				
Vitesse spatiale relative (par rapport à la vitesse spatiale obtenue avec le nickel).		25 à 30 2,5	25 à 30 1	40 à 45 0,75

Les catalyseurs à base de palladium sont plus sélectifs que les catalyseurs au nickel, mais ils gardent des inconvénients à l'échelle industrielle en raison de leur coût élevé. Les catalyseurs à base de nickel les plus courants appartiennent à la famille des « Ni-S » [4]: le nickel réduit est passivé en surface par des composés organiques soufrés, généralement des sulfures comme le diméthylsulfure ou le thiophène, pour le rendre sélectif. Il est cependant difficile de contrôler le dépôt du soufre sur le nickel et de maîtriser la stabilité du système: en cas de passivation insuffisante ou inhomogène du nickel par le soufre.

Un risque d'explosion du réacteur se présente lors du démarrage de l'unité en raison de l'emballement possible des réactions fortement exothermiques d'hydrogénation des oléfines et des aromatiques puis des réactions de craquage ; en cas de sur-passivation, la réaction ne démarre pas car les particules de nickel sont sulfurées à cœur jusqu'à la formation de Ni_3S_2 , cette phase étant totalement inactive dans les conditions de température et de pression de l'hydrogénation sélective de l'essence de pyrolyse [51-52].

D'après des études réalisées sur charges réelles, dans les conditions générales de fonctionnement déjà énoncées, on estime que l'hydrogénation des dioléfinés et des alcényls aromatiques évolue globalement suivant une cinétique formelle d'ordre 1, et que la cinétique de réaction ne dépend pas de la pression d'hydrogène [48]. Celle-ci est maintenue autour de 25-30 bar afin d'éviter également les réactions de polymérisation [53-54].

5.2. 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 [55-56], 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 [57-58].

De plus cette réaction est aussi utilisée pour évaluer les performances catalytiques des divers catalyseurs et les corréler ensuite avec leurs propriétés de surface. En outre, l'hydrogénation du benzène a été choisie comme un modèle de base pour les hydrogénations des composés aromatiques. Or les interactions entre métal et support sont impliquées [59]. 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 [60-61].

L'hydrogénation des molécules aromatiques est encore l'objet d'intenses études en raison du besoin de combustibles liquides à bases concertations et produits benzéniques [65-66]. L'hydrogénation du benzène a été choisie comme réaction modèle pour les réactions d'hydrotraitement [64,67-68]. Elle a aussi été utilisée comme réaction modèle en catalyse hétérogène dans le cas des métaux ou des interactions métal support interviennent [30,67-

69]. Le rôle d'hydrogène spillover dans cette réaction a été mis en évidence.

Teinchner et coll. ont montré, à l'aide d'un appareillage approprié que l'alumine devient active en hydrogénation du benzène en présence du catalyseur Pt/Al₂O₃, ce dernier fournit l'hydrogène spillover [61]. Antonucci et coll. ont rapporté une grande augmentation d'activité catalytique en hydrogénation du benzène sur Pt/Al₂O₃ due à l'hydrogène spillover [70].

L'activité augmente quand le catalyseur en platine est dilué avec Al₂O₃. Ceckiewicz et Delman [62] ont aussi mis en évidence le phénomène spillover en hydrogénation du benzène. Quand 0.6% Pt/Al₂O₃ est mécaniquement dilué avec le support alumine dans le rapport 1 : l'activité spécifique augmente de quatre fois.

Wang et coll. [71] ont prouvé que l'hydrogénation spillover est responsable de l'augmentation de la conversion globale du benzène, toluène et o-xylène sur Pt/Al₂O₃ dilué dans les supports Acides ou WO₃, un semi-conducteur de type n. Cet effet n'a pas été observé lorsque le catalyseur est dilué dans une base MgO. Yang Coll. [48] ont montré que l'activité de l'hydrogénation de toluène augmente, quand le catalyseur NiS/SiO₂ est dilué dans la zeolithe par rapport au catalyseur seul. Cette augmentation est attribuée à l'activation des sites actifs d'hydrogénation sur la surface de la zeolithe par l'hydrogène spillover. Falconer et Coll. [74] ont montré, en se basant sur la réduction en température programmée, qu'il existe deux types de sites pour la méthanation sur Ni/Al₂O₃. Keane et Coll. [75] ont montré pour l'hydrogénation des dichlorobenzène, trichlorobenzène et benzène que l'activité augmente lorsque le catalyseur Pt/Al₂O₃ est dilué dans la silice. Cette augmentation est attribuée à l'hydrogène spillover.

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 $170 \text{ m}^2.\text{g}$ 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 bi-métalliques.

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

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 5 g d'alumine ont été ajoutée, la suspension ainsi obtenue est laissée sous agitation magnétique pendant

plusieurs heures. Après évaporation à la température 80 ° C, le solide est récupéré dans des flacons.

2.3 Réduction des sels métalliques supportés

2.3.1 Réduction des sels monométalliques de nickel

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 100 ml 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 pendant une demi heure à température ambiante, ensuite elle est portée progressivement jusqu'à la température d'ébullition de l'éthylène glycol, la couleur verte de la suspension s'accroît (vert sombre) ensuite devient noire. Le solide (Ni/Al₂O₃) ainsi obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, il est séché et stocké sous argon dans des flacons.

2.3.2 Réduction des sels bimétalliques

La réduction des catalyseurs bimétalliques est réalisée de la même manière que les catalyseurs monométalliques.

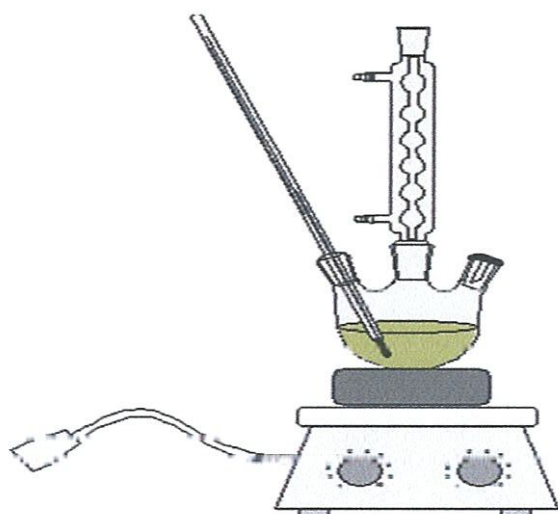


Figure 1 : schéma reproduisant le montage de la réduction des catalyseurs monométalliques et bimétalliques préparés.

3. Caractérisation des catalyseurs

3.1. Diffraction des Rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est la technique d'investigation structurale, largement utilisée pour caractériser des matériaux solides sous forme de poudre. Elle permet d'identifier les diverses phases cristallines des catalyseurs et de déterminer la taille 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 solide analysé.

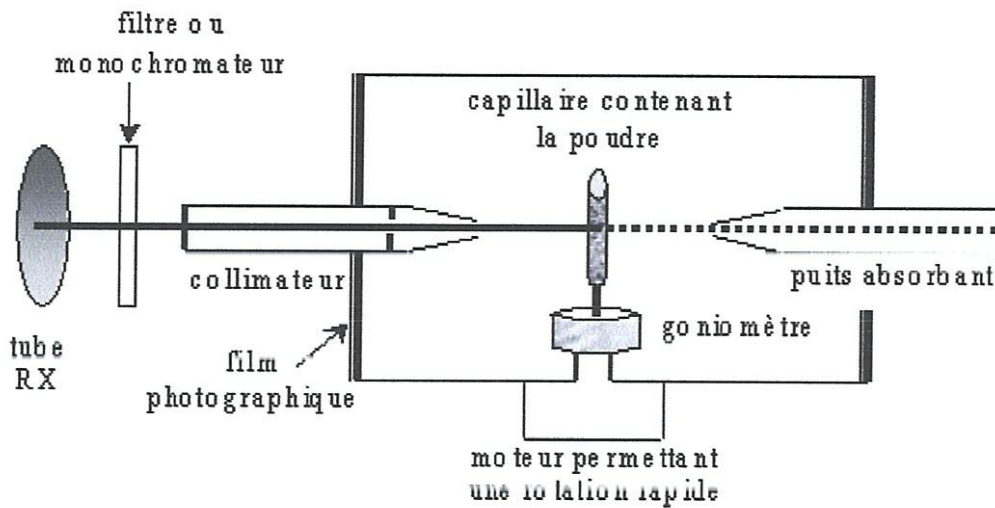


Figure 2. Schéma de principe de diffraction des rayons X sur poudres

Les spectres de diffractions ont été enregistrés 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 des particules de nickel est estimée à partir de l'équation de Debye-Scherrer.

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

K : constante égale à 0.9.

λ : longueur d'onde de la radiation.

β : largeur à mi hauteur.

θ : angle de Bragg.

3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique, qui permet l'observation directe de la surface, 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.....)

Equippé 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 basé 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 décomposition élémentaire locale).

Les échantillons préparés sont analysés en utilisant la microscopie électronique à balayage FEI Nova Nano Labo instrument (10 -15 kV).

4. Réactivité, décomposition de l'hydrazine

Pour mettre en évidence la réactivité des particules métalliques supportées par la méthode chimique, on a choisi la réaction de décomposition de l'hydrazine comme réaction modèle pour examiner les performances catalytiques de particules métalliques de nickel et nickel-argent.

4.1. La décomposition de l'hydrazine

Les tests de décomposition de l'hydrazine à pression atmosphérique et à température de 50 °C, ont été effectués dans un tricol de 250 mL muni d'un septum et rlié à un tuyau plongé dans un cristalliseur rempli d'eau. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique. On introduit dans un tricol 250 ml, 10 ml d'eau plus 8 ml de l'hydrazine et en agitant pendant 5 min, la décomposition de l'hydrazine a été suivie en se basant sur le gaz dégagé.

5. Étude cinétique

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'hydrazine a été effectuée à la température de 50°C. Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que les tests catalytiques.

Chapitre : 03

Résultats-Discussion

1. Etude structural

1.1. Etude par Diffraction des Rayons X (XRD)

Les spectres DRX des particules métalliques préparées (Figure 1) montrent que la structure de nickel est *fcc* et des tailles des particules variant avec les conditions opératoires mais en moyenne, de l'ordre de 25 nm.

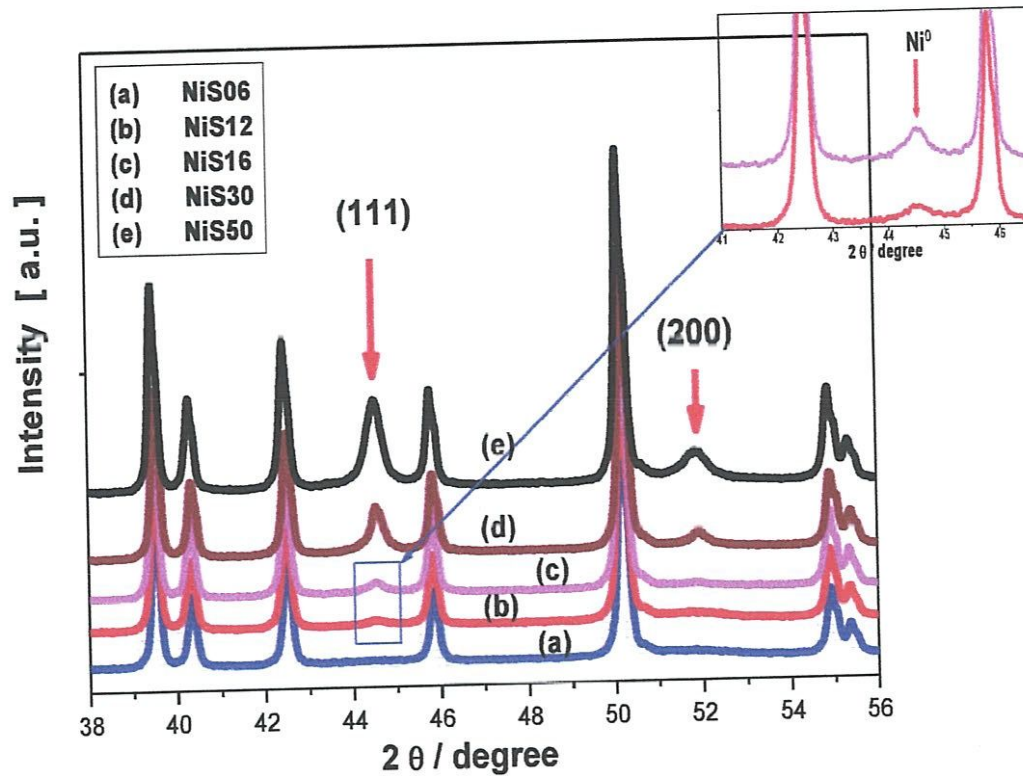


Figure 1. Diffraction des rayons X du catalyseur de nickel [76]

Les spectres obtenus montrent deux pics intenses à 44.5° et 51.8° qu'on identifie respectivement au plan réticulaire (111) et (200), caractéristiques du nickel métallique avec une structure cristalline *fcc*. La taille moyenne des particules métalliques obtenues, est estimée à partir de la formule de Debye-esherrer. 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 augmente de 0.5 à 5.0 %.

1.2. Etude par la microscopie électronique à balayage MEB

Les particules métalliques ont également été étudiées par la microscopie électronique à balayage MEB (**Figure 2**). Cette technique permet de déterminer la morphologie et les tailles des particules obtenues par la méthode chimique. L'image (**Figure 2**) confirme la présence de nickel et indique une variation de la taille des particules entre 10 et 35 nm.

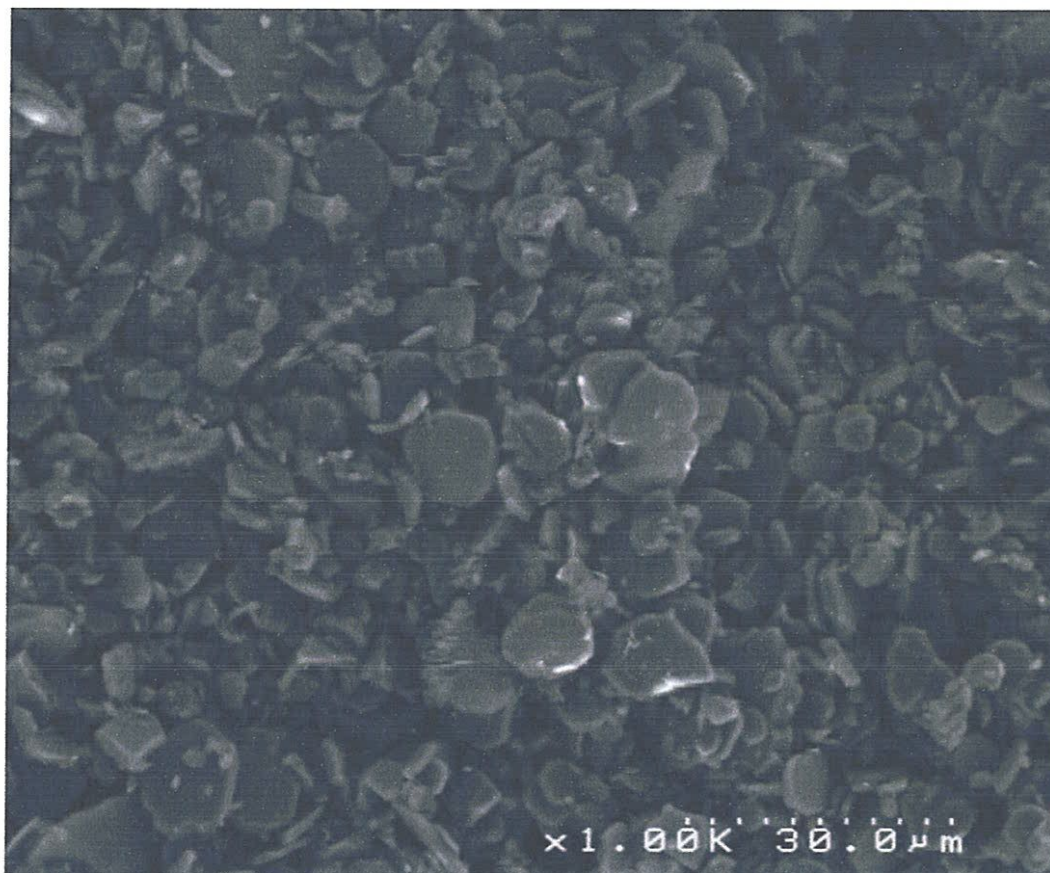


Figure 2. Microscopie électronique a balayage du catalyseur de nickel.

1.3. L'analyse par l'énergie dispersive des rayons X (EDX).

L'analyse par l'énergie dispersive des rayons X (EDX) confirme la présence de nickel à l'état métallique (Ni^0) sur la surface du catalyseur voir (**Figure 3**). Ce qui confirme que les ions Ni^+ ont été totalement réduit à l'état de nickel métallique. Les teneurs en Nickel des catalyseurs supportes données par l'analyse (EDX) sont en bon accord avec celles calculées théoriquement pendant la préparation des échantillons. Ces valeurs sont aussi en bon accord avec celles calculées par diffraction des rayons X.

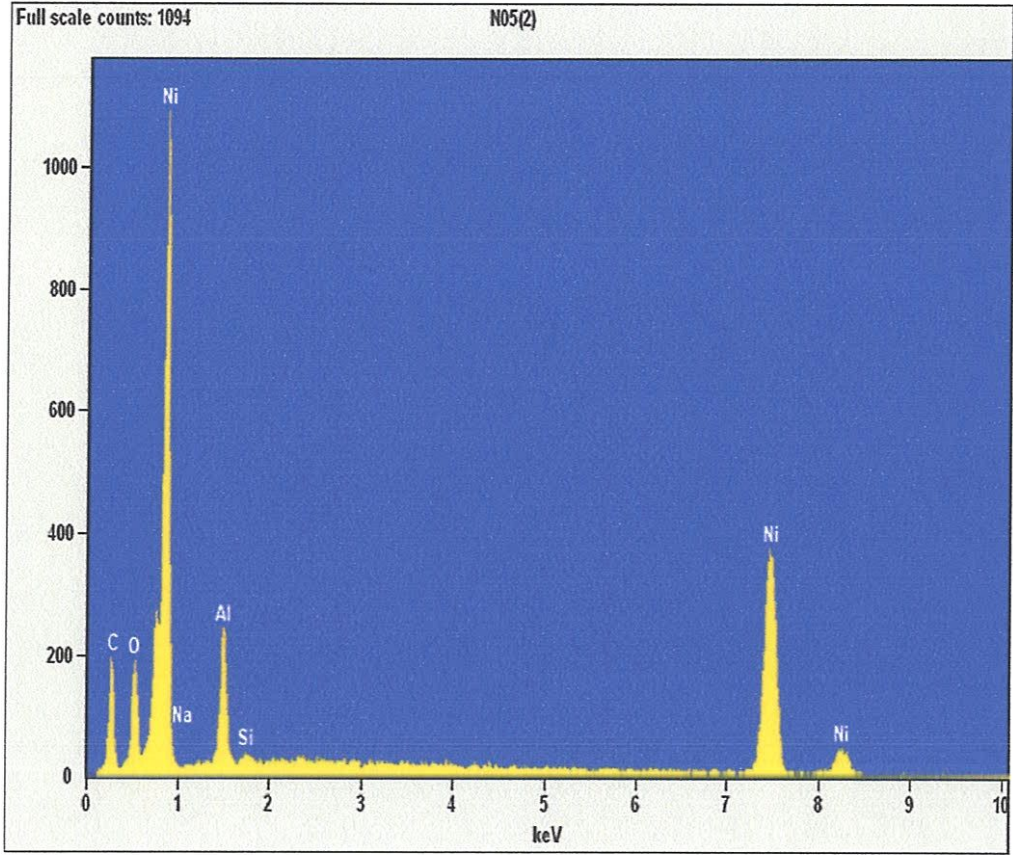


Figure 3. EDX du catalyseur de nickel

2. La réaction de décomposition de l'hydrazine en présence de catalyseur au nickel NiS08.

Pour mettre en évidence la réactivité des catalyseurs préparés par la méthode chimique, on a choisi la réaction de décomposition de l'hydrazine comme réaction modèle pour tester les propriétés catalytiques des catalyseurs.

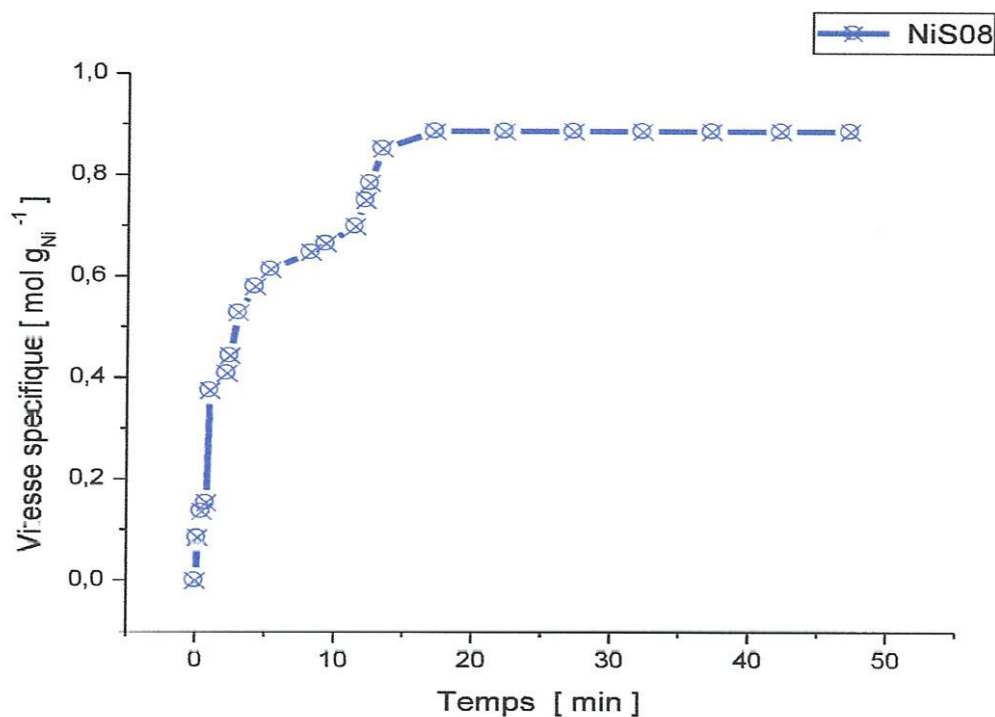


Figure 4. La vitesse spécifique de nickel en fonction du temps.

La vitesse spécifique des catalyseurs de nickel en fonction du temps est représentée sur la Figure 4. On observe que la vitesse augmente avec l'augmentation du temps. À titre d'exemple à $t = 1 \text{ min}$ la vitesse spécifique est $37,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}_{\text{Ni}}$, à $t = 12 \text{ min}$ la vitesse spécifique $75,03 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}_{\text{Ni}}$ cela représente une augmentation de double.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 1. Ces résultats montrent que la vitesse spécifique de nickel est proportionnelle au temps.

Tableau 1. La vitesse spécifique de nickel en fonction du temps.

Catalyseur	Nickel S08			
Temps (min)	1	5	12	25
Vitesse spécifique (mol/g _{Ni})*10 ²	37.51	61.38	75.03	88.7

3. Effet de pourcentage et la taille des particules de nickel sur la vitesse spécifique.

Nous avons étudiés aussi l'effet du pourcentage et de la taille des particules de nickel sur la vitesse spécifique des catalyseurs. Les résultats obtenus dans cette étude sont rapportés dans le **Tableau 2** et représentées sur la **Figure 5**..

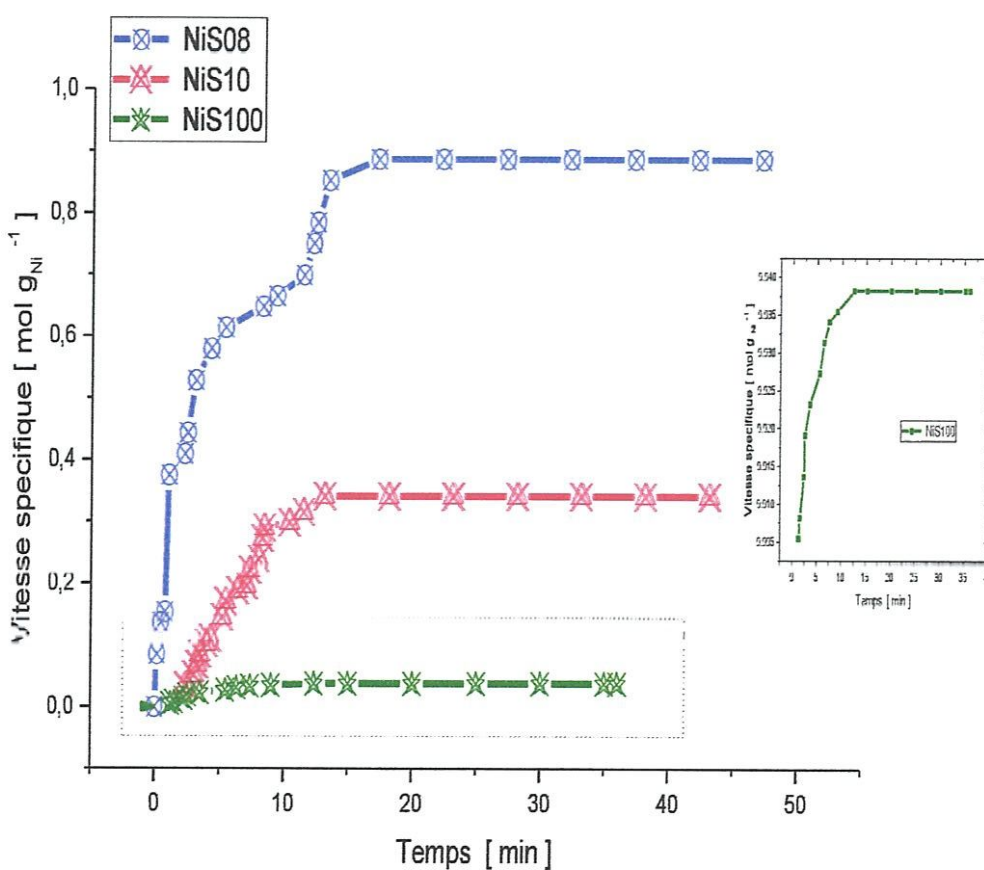


Figure 5. Effet de pourcentage de nickel sur la vitesse de réaction

Ces résultats montrent que la teneur en nickel a également un effet important sur la taille des particules. Elle augmente progressivement avec l'augmentation de la teneur en nickel (**Tableau2**).

La vitesse spécifique des catalyseurs augmente avec la diminution de pourcentage de nickel. En revanche la vitesse augmente avec la diminution de la taille des particules. Ceci est atteint par l'augmentation du nombre des sites actifs qui intervient dans la réaction quand la teneur en Ni diminue (**Tableau2**), le nombre de site actif augmente. Ce résultat est confirmé par d'autres analyses réalisées par notre équipe.

Tableau 2. Effet de pourcentage de nickel sur la vitesse spécifique de réaction de Décomposition de l'hydrazine.

Catalyseur	% Ni	Taille des particules	Temps (min)		Vitesse spécifique (mol/g _{Ni}) * 10 ²	
			5 ⁽¹⁾	14 ⁽²⁾	61.4 ⁽¹⁾	88.7 ⁽²⁾
NiS08	0.8%	2.0	5 ⁽¹⁾	14 ⁽²⁾	61.4 ⁽¹⁾	88.7 ⁽²⁾
NiS10	1%	14.2	5 ⁽¹⁾	14 ⁽²⁾	17.1 ⁽¹⁾	34.10 ⁽²⁾
NiS100	10%	>30	5 ⁽¹⁾	14 ⁽²⁾	2.7 ⁽¹⁾	3.82 ⁽²⁾

4. Effet de la température sur la vitesse spécifique de nickel

La **Figure 6** représente la réactivité des particules de nickel supporté en fonction de la température. La réactivité des particules métalliques dans la réaction de décomposition de l'hydrazine est très sensible à la température.

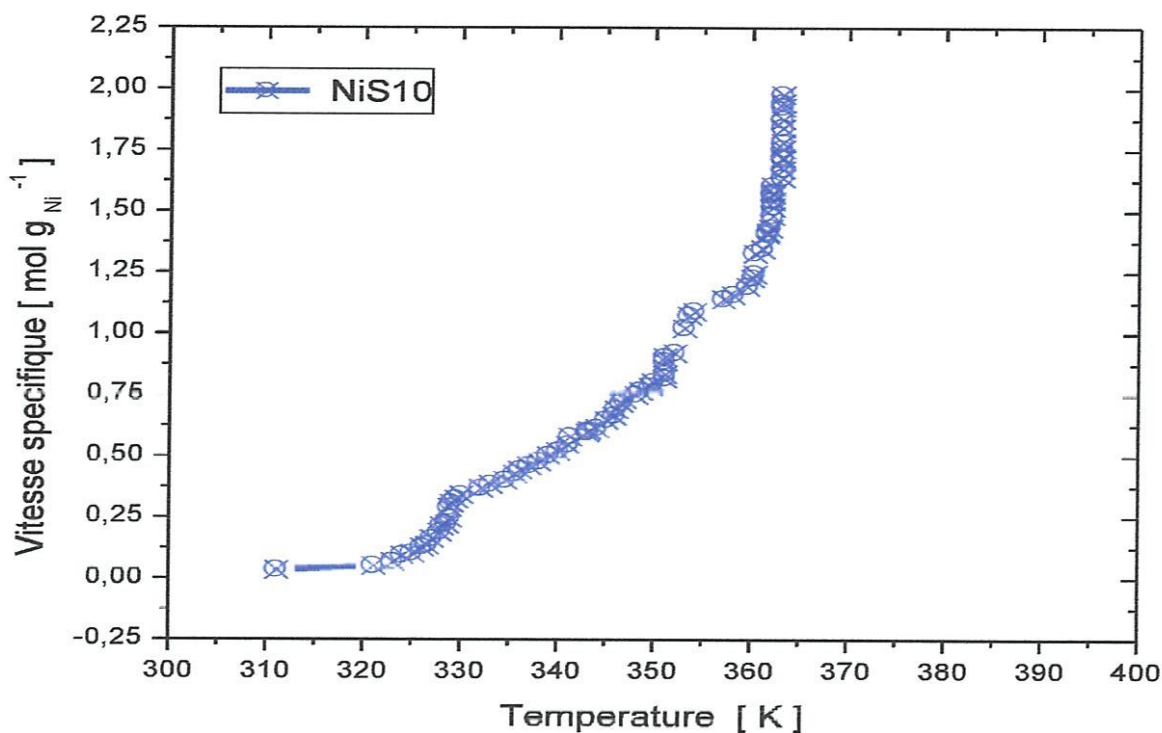


Figure 6. Effet de la température sur la vitesse spécifique de nickel.

La vitesse spécifique des particules de nickel augmente quand la température augmente comme le montre le **Tableau 3**. Donc, la réactivité des particules de nickel supportées est favorisée à des températures très élevées.

A titre d'exemple la vitesse spécifique des particules de nickel à la température 323 K est deux fois plus grande que lorsque la température est à 311 K voir (**Tableau 3**).

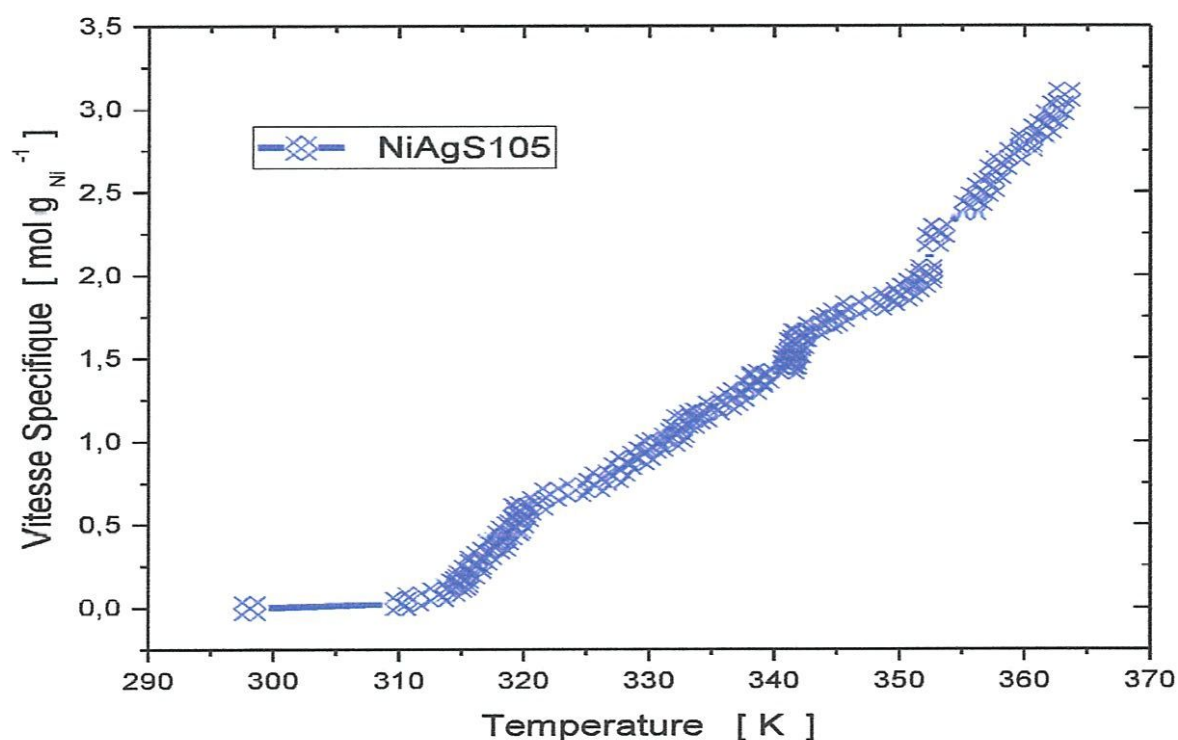
Tableau3. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel.

catalyseur	Nickel S10	
	Température (K)	311
Vitesse spécifique (mol/g _{Ni})*10 ²	3.4	6.80

5. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent

De la même manière que précédemment, nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un deuxième métal (Ag) au nickel sur l'activité catalytique pour le catalyseur bimétallique

Ni-Ag105. Les résultats sont montrés dans la [Figure 7](#) et [Tableau 4](#)

**Figure 7.** Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent.

On observe pour le catalyseur bimétallique Ni-Ag (S105) la vitesse spécifique augmente avec l'augmentation de la température. Par exemple la vitesse spécifique des particules augmente de $5.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}_{\text{Ni}}$ à $70.9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}_{\text{Ni}}$ quand la température passe de 311 K à 323 K (voir **Tableau 4**). La vitesse spécifique à la température 323 K est presque 13 fois la vitesse spécifique à la température 311 K.

Tableau 4. Effet de la température sur la vitesse spécifique des particules de nickel-Argent.

Catalyseur	Nickel-Argent S105	
	311	323
Température (K)	311	323
Vitesse spécifique ($\text{mol/g}_{\text{Ni}} \cdot 10^2$)	5.5	70.9

En comparant, avec le catalyseur monométallique (NiS10) on observe que la vitesse spécifique de ce dernier est 10 fois inférieure à celle de (NiAgS105) (voir **Tableau 5**).

Cela indique que l'ajout d'argent au nickel favorise les performances catalytiques des catalyseurs. Cette augmentation dans la vitesse a été attribuée à l'augmentation de nombre de sites actifs à la surface des catalyseurs. Le catalyseur bimétallique est donc plus actif que leur homologue monométallique.

Tableau 5. Comparaison entre la vitesse spécifique des deux catalyseurs monométallique et bimétallique à la température $T = 323 \text{ K}$.

Catalyseur	NiS10	NiAgS105
Vitesse spécifique maximale ($\text{mol/g}_{\text{Ni}} \cdot 10^2$)	6.8	70.9

6. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique du catalyseur monométallique

Dans cette étude, nous avons aussi étudié l'effet de la concentration d'hydrazine en milieu réactionnel sur l'activité catalytique du catalyseur monométallique NiS08. Les résultats obtenus ont été rapportés dans le [Tableau 6](#) et la [Figure 8](#).

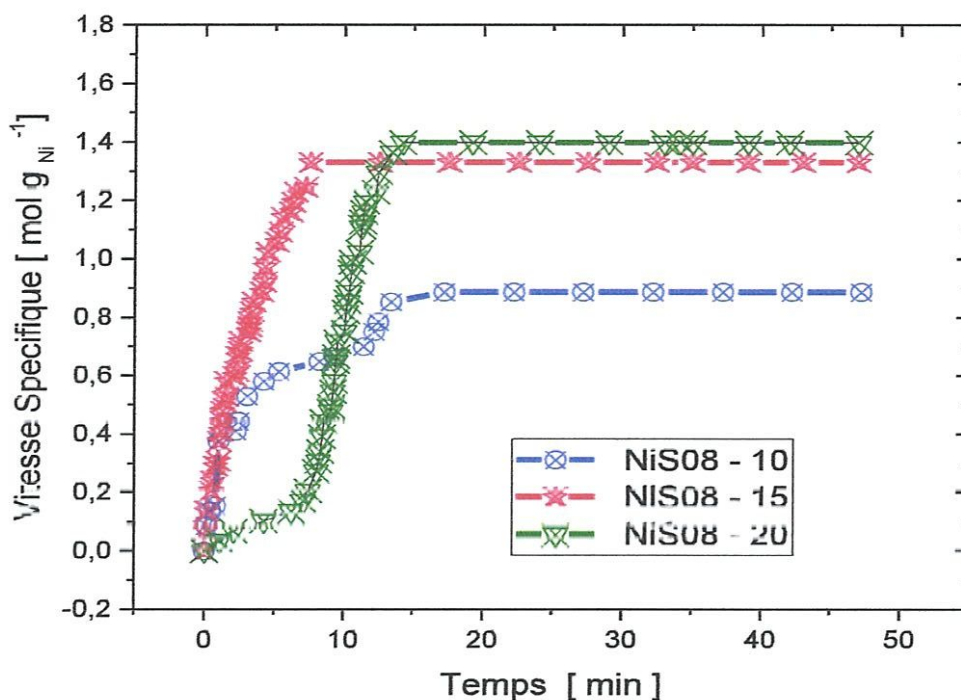


Figure 8. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique.

Dans cette figure on observe que la vitesse spécifique maximale est atteinte après 15 min. Elle augmente avec l'augmentation de la concentration d'hydrazine dans le milieu réactionnel. Par exemple la vitesse spécifique passe de 0,89 à 1,40 mol g_{Ni}⁻¹ lorsque la concentration molaire passe de 0,085 mol.l⁻¹ à 0,042 mol.l⁻¹ (Voir [Tableau 6](#)). Cela est dû à la réactivité intrinsèque des particules qui augmente avec l'augmentation de molécules d'N2H4 dans le milieu réactionnel. Ceci est justifié par la valeur de TOF qui augmente considérablement avec la concentration d'N2H4. Par exemple il passe de 909 à 1433 quand la concentration passe de $8,5 \cdot 10^{-2}$ à $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

Tableau 6. Effet de la concentration de l'hydrazine sur la vitesse spécifique.

Volume [N ₂ H ₄]/ mL	Concentration molaire de N ₂ H ₄	Vitesse spécifique maximale mol/g _{Ni} ⁻¹	TOF molécules/site (N ₂ H ₄ décomposée /site)
10	0.085	0.89	909
15	0.056	1.33	1363
20	0.042	1.40	1433

7. Effet de l'argent sur la réactivité.

L'effet de la concentration d'argent sur la vitesse spécifique a été étudié avec les catalyseurs supportés Ni-Ag 102 (0.2 % Ag), Ni-Ag 105 (0.5 % Ag), et Ni-Ag 108(0.8 % Ag) respectivement. Les résultats obtenus pour ces catalyseurs bimétalliques sont rapportés dans (le **Tableau 7**) et représentées sur la **Figure 9**.

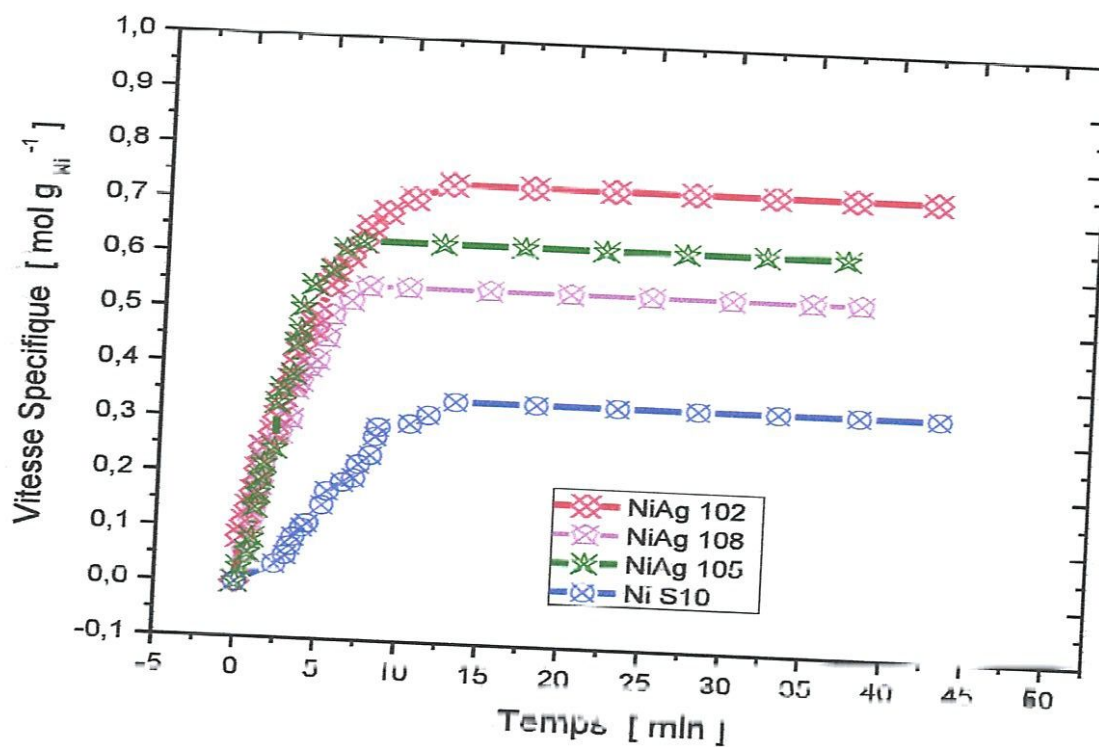
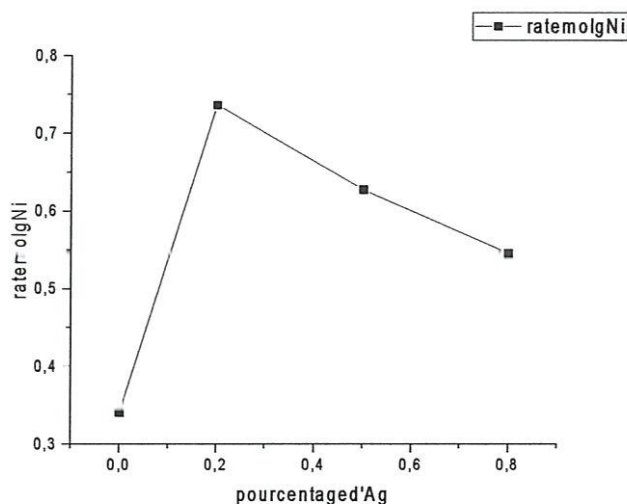


Figure 9. Effet de l'ajout d'argent sur la réactivité.

Ces résultats montrent que la vitesse spécifique dépend de la concentration de l'argent ajouté au nickel. La réactivité est donc favorisée par l'ajout d'une faible quantité d'argent.

A partir du tableau 7 on constate que la vitesse spécifique passe de $73.7 \cdot 10^{-2}$ (mol/g_{Ni}) à $62.7 \cdot 10^{-2}$ (mol/g_{Ni}) lorsqu'on passe de 0.2 % Ag à 0.5 % Ag. Même comportement a été observé pour le TOF. Par exemple le TOF du catalyseur Ni-Ag (S102) est 2.16 fois le TOF du catalyseur monométallique Ni (S10). Donc on peut dire que l'ajout d'un deuxième métal (Ag) au nickel améliore les performances catalytiques des catalyseurs bimétalliques.



En plus, nous constatons que le meilleur résultat concernant la vitesse spécifique est obtenu pour le catalyseur Ni Ag 102. Cela signifie que l'activité catalytique du catalyseur est maximale quand le rapport Ag/Ni est 0.2.

Tableau 7. Effet de l'ajout d'argent sur la réactivité.

Catalyseur	Ni (S10)	Ni-Ag(S102)	Ni-Ag(S105)	Ni-Ag(S108)
Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ni}) ^h 10 ⁷	34.1	73.7	62.7	54.6
TOF molécule/site	485	1047	892	776

8. Effet de la concentration $[N_2H_4]$ sur la vitesse spécifique du catalyseur bimétallique Ni/Ag.

L'effet de la concentration de l'hydrazine en milieu réactionnel sur la vitesse de la réaction de décomposition pour le catalyseur 0.5 % Ag a été étudié à la température 50 °C.

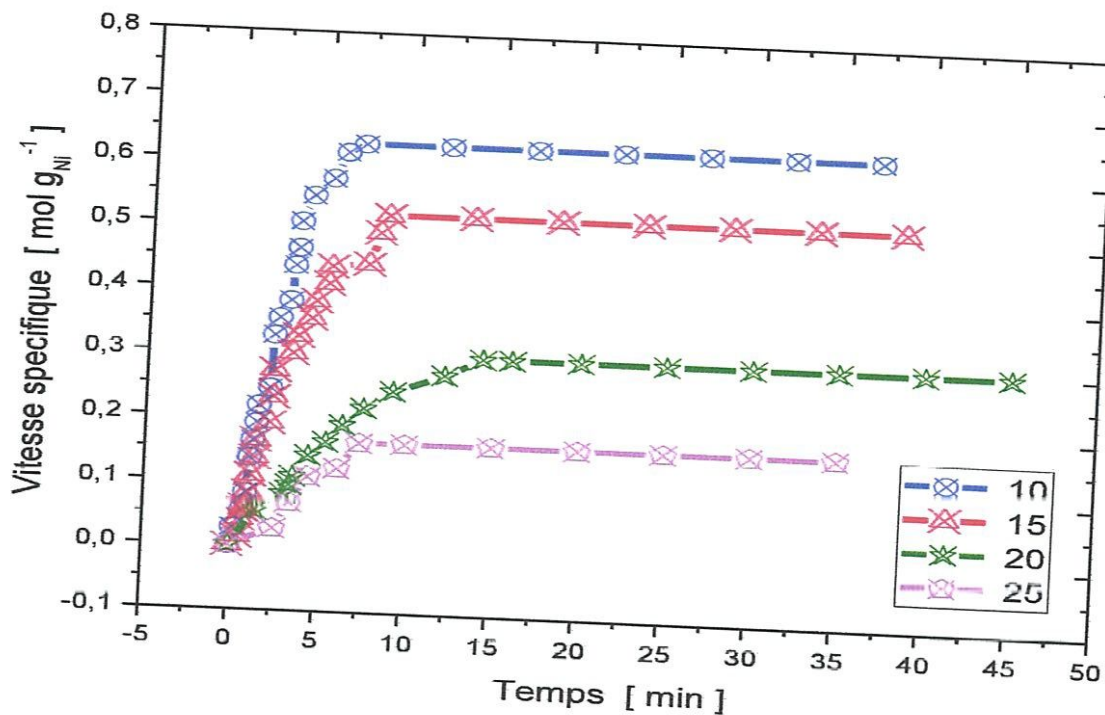


Figure 10. Effet de la concentration $[N_2H_4]$ sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus ont été rapporté dans le [Tableau 8](#) et la [Figure10](#). Dans ce cas, la vitesse spécifique maximale augmente avec la diminution de la concentration d'hydrazine $[N_2H_4]$.

Par exemple la vitesse spécifique diminue de $62.7 \cdot 10^2 \text{ mol/g}_{Ni}$ à $51.8 \cdot 10^2 \text{ mol/g}_{Ni}$ lorsque la concentration d'hydrazine $[N_2H_4]$ augmente de 0.085 mol.l^{-1} à 0.056 mol.l^{-1} ([Tableau 8](#)). Donc, l'activité catalytique diminue de 50%. Cela est attribué à la forte adsorption de la molécule d'hydrazine sur les sites actifs qui intervient dans le milieu réactionnel

Tableau 8. Effet de la concentration [N₂H₄] sur l'activité catalytique du catalyseur Ni-Ag105

Concentration mol.l ⁻¹	NiAg105 (C=0.085 mol.l ⁻¹)	NiAg105 (C=0.056 mol.l ⁻¹)	NiAg105 (C= 0.042mol.l ⁻¹)	NiAg105 (C=0.034 mol.l ⁻¹)
Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ni})*10 ²	62.7	51.8	30.0	16.4
TOF N ₂ H ₄ /site	892	461	427	233

9. Effet de la teneur de nickel

Nous avons étudié l'effet de la teneur en nickel sur la réactivité du catalyseur au nickel NiS10 dans la réaction de decomposition de l'hydrazine .Les resultats obtenus pour ces catalyseurs ont été rapportés dans la [Figure 11](#) et représentées sur le [Tableau 9](#)

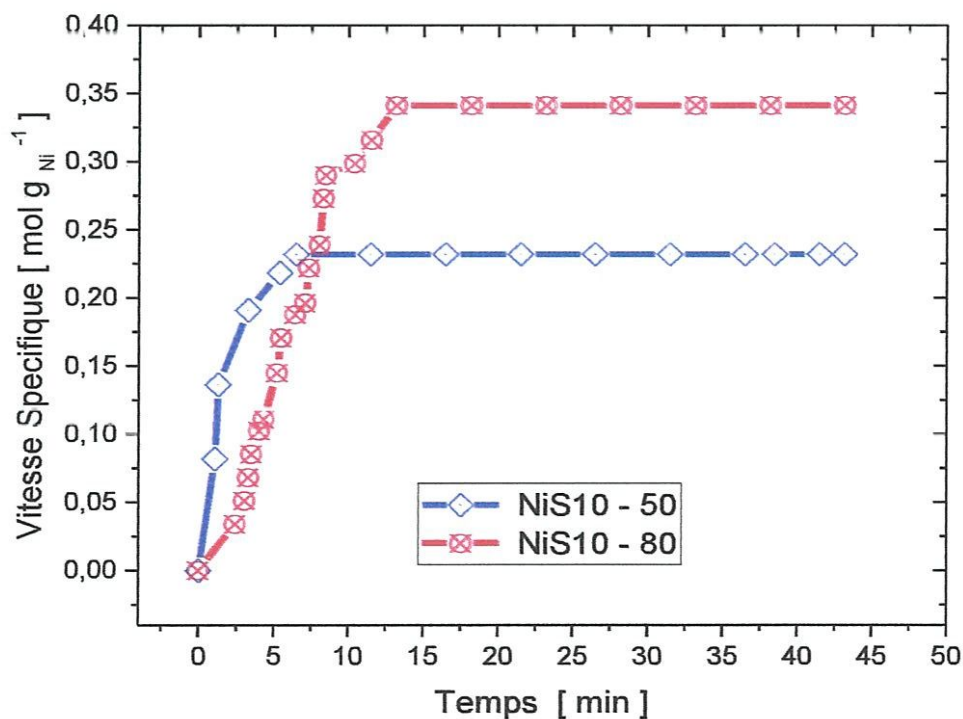


Figure 11. Effet de la teneur en nickel sur la réactivité du catalyseur NiS10.

Ces résultats montrent que la vitesse spécifique augmente légèrement en changeant la teneur en nickel. Les mêmes résultats ont été observés pour le TOF ([Tableau 9](#)). Cela est en relation avec le nombre de sites actifs qui intervient dans le milieu réactionnel. Ce nombre de sites actifs augmente aussi avec l'augmentation de la teneur en nickel.

Tableau 9 .Effet de la masse du catalyseur utilisée dans la réaction sur la vitesse spécifique.

Catalyseur	NiS10-50	NiS10-80
Vitesse spécifique maximale (mol/g _{Ni}) * 10 ²	23.2	34.1
TOF molecule/site	330	485

10. Energie d'activation.

L'énergie d'activation pour les catalyseurs a été déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius ($k = k_0 \exp(-E_a/RT)$) pour les catalyseurs monométallique NiS10 et bimétallique NiAgS105. Les résultats obtenus dans cette étude, sont rapportés sur les figures 12 et 13

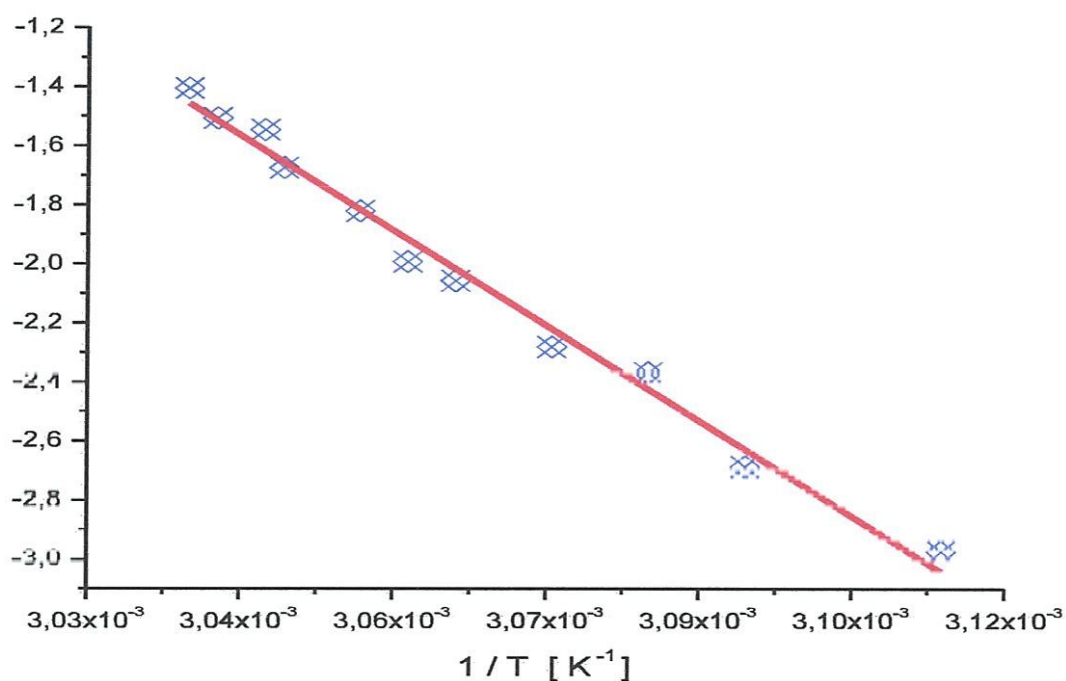


Figure 12 .Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiS10.

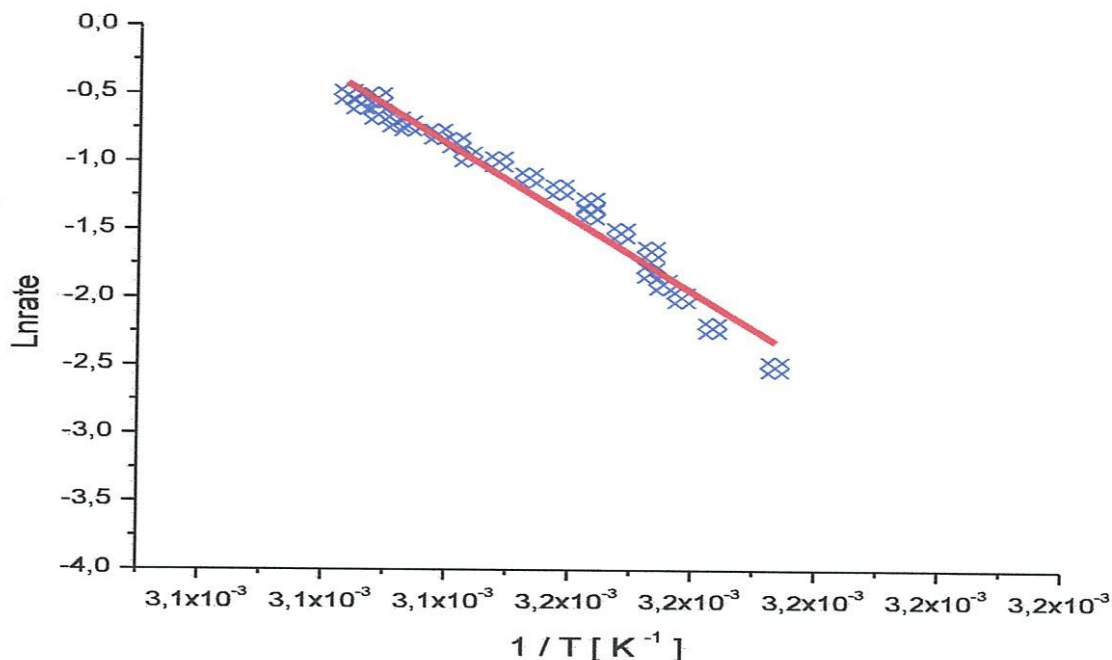


Figure 13. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiAgS105.

L'énergie d'activation pour le catalyseur NiS10 est 178.5 KJ/mol, et pour le catalyseur Ni-Ag S105 est 226.1 KJ/mol, On peut dire d'après les résultats obtenus que la réaction décomposition de l'hydrazine est très sensible à l'ajout d'un deuxième métal. L'ajout d'un deuxième métal (Ag) au nickel augmente l'énergie d'activation des catalyseurs. Ceci est attribué à la forte interaction entre les deux phases métalliques.

Tableau 10. Détermination de l'énergie d'activation pour le catalyseur NiS10 (1% Ni) et Ni-Ag S105 (1% Ni-0.5% Ag)

Catalyseur	Ni S10	Ni Ag S105
Energie d'activation Kj/mol	178.5	226.1

11. Etude cinétique

Nous avons effectué l'étude cinétique avec les catalyseurs NiS08 (0.8 % Ag) et Ni-Ag S105 (1% Ni-0.5% Ag). L'étude cinétique a été réalisée à la température de 50 °C.

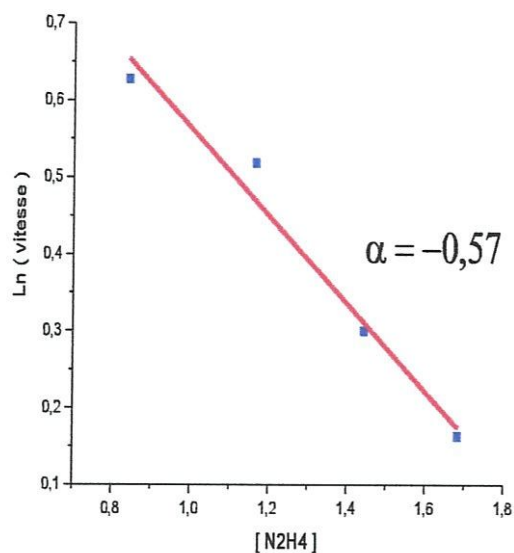


Figure 14. La vitesse de la réaction en fonction de la concentration d'hydrazine pour le Catalyseur NiS08.

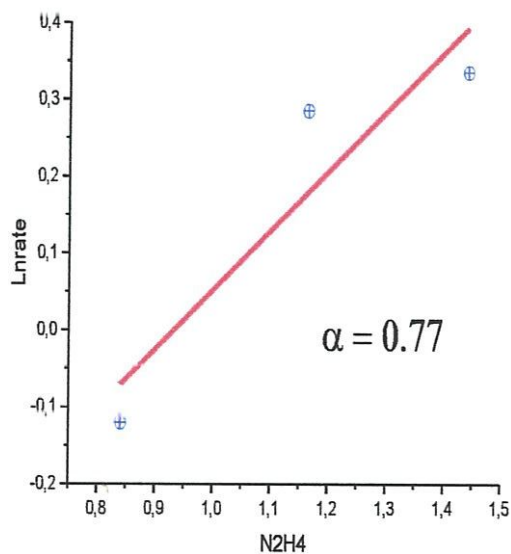


Figure 15. La vitesse de la réaction en fonction de la concentration d'hydrazine pour le catalyseur NiAgS105.

L'ordre de la réaction de décomposition de l'hydrazine a été déterminé en supposant une réaction empirique de la forme : $r=k [N_2H_4]^\alpha$, où k et α sont la constante de vitesse et l'ordre de la réaction respectivement. La courbe du logarithme de la vitesse **Figure 14** et **Figure 15** permet d'accéder à l'ordre de la réaction. Les résultats obtenus sont rapportés dans le **Tableau 11** :

Tableau 11. Ordre de vitesse de la réaction de décomposition d'hydrazine à la température 50°C.

Catalyseur	α
NiS08 (1% Ni)	-0.57
NiAgS105 (1%Ni-0.5% Ag)	0.77

Pour le catalyseur bimétallique Ni-Ag 105, l'ordre de la réaction par rapport à l'hydrazine est environ 1 (0.77), Cette valeur est en bon accord avec les valeurs rapportées dans l'alittérature pour les catalyseurs en nickel.

Pour le catalyseur monométallique NiS08. L'ordre négatif pour cette réaction exprime le caractère inhibiteur de réactif. Cette diminution de la vitesse spécifique est attribuée à la forte adsorption de l'hydrazine sur les sites actifs qui intervient dans la réaction.

Conclusion

Conclusions :

Dans cette étude, nous avons préparé des catalyseurs monométalliques et bimétalliques par la méthode chimique. Les catalyseurs ont été caractérisés par DRX, MEB et EDX. La réactivité de ces catalyseurs a été testée dans la réaction de décomposition de l'hydrazine.

Les principaux résultats obtenus dans ce travail de recherche sont résumés ci-dessous :

1. les spectres DRX montrent que la structure de nickel est *fcc* et les tailles des particules variant avec les conditions opératoires. Par exemple la taille des particules de nickel augmentent avec le teneur en nickel.
2. La réaction de décomposition de l'hydrazine a été choisie comme réaction modèle pour tester les propriétés catalytiques des catalyseurs métallique.
3. la réactivité des particules métalliques dans la réaction de décomposition de l'hydrazine est très sensible à la température. En plus La vitesse spécifique dépend fortement sur la teneur en nickel.
4. la vitesse spécifique des particules de nickel dépend fortement de la température de la réaction et de la concentration de l'argent. En plus, les résultats montrent que l'effet de la taille des particules métalliques est presque négligeable sur la réactivité des catalyseurs.
5. la vitesse spécifique d'un catalyseur monométallique est 10 fois inférieure à celle de catalyseur bimétallique, Cette augmentation dans la vitesse a été attribuée à l'augmentation de nombre de sites actifs. Les catalyseurs bimétalliques sont plus actifs que leur homologue monométallique.
6. l'étude cinétique de décomposition de l'hydrazine sur les particules de nickel conduit à un ordre négatif (-0.75) qui exprime le caractère inhibiteur de l'hydrazine.
7. les énergies d'activation obtenus pour les catalyseurs sont dans l'intervalle 178.5-226.1 KJ/mol dans le domaine de température 25-90 °C. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature

Références

- [1] M.Brust,M. Walker,D,bethel.D,J.schiffrin,R. Whyman,J.Soc.chem.Commun.1994,7,80
- [2] M .M .Oliveria,D.Zanchet,D.Urgat,A.J.G.Zarbin,J.Cilloid interface Sci .2005,292,429.
- [3] W.P.Halperin.Rev.Mod.Phys.1998.58.533.
- [4] Y.Volotkin,J.Sinzig,L.J.De Jong G.Schmid,M.N.Vargaftik,I.IMoisse,Nature.1996,384,621.
- [5]D.Frantiquin,S.Monteverdi,S.Molina,,M.M.Bettaher,Y.Fort,J.Mater.Sci.1999.34.4481.
- [6]A.G.Boudjahem.S.Monterverdi.M,Mercy,M.M.Bettahar.International.J,OfHydrogen Energy.2007,32,1024
- [7]M.Zielinski,R.Wojcieszak,S.Montervardi,M.Mercy,M.M..Bettahar.International.J,Of Hydrogen Energy.2007.32.1024.
- [8] Aghil Sabbaghi.Frank.L.Y.Lam.Xijun Hu.J.of Mol .catal.A:2015.409 69
- [9] S.J.Tauster.S,C.Fung,R.T.K.Baker and J.A.Horsley.Science,1981,211,1121.
- [10] : C.H.Bartholomew,J.I.Bulter .Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.,1981,20,296.
- [11] : F.Li,L.wang,X.Ilan,P,Ile,Y.Cao and H.Li,RSC Adv.,2016,6,45894.
- [12] M.M.Selim.I.H.A.Maksoud.Microporous et mesporous.Mater,2005,85,273.
- [13] A.Louloud,J.Michalopoulos,N.H.Gangas,N.Papayannakos,Appl.Catal,A:2003.242.41.
- [14] A.Louloudi,N.Papayannakos,Applied Ctal A:2000,204,167.
- [15] R.Molina,G.Poncelet,Journal of catal2001,199,1962.
- [16] C.Song,X.Ma,Appl.Catal.B.2003,41,207.
- [17] J.P. Wilcoxon, A . Martino, R .L. Baughmann, E . Klavctter, A.P . Sylwester, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 286 (1993) 131.
- [18] J.P . Wilcoxon, P.P. Newcomer, G .A. Samara, J. Appl. *Phys.* 81 (1997) 7934.
- [19] M.L. Steigerwald, L .E. Brus, Acc. Chem. Res . 23 (1990) 183.
- [20] N.L. Pocard, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, T .X. Neenan, M .R. Callstrom, J. Am. Chem. Soc . 114 (1992) 769.

- [21] Y. Ng Cheong Chan, R.R. Schrock, R. E. Cohen, Chem. Mater. 4 (1992) 205.
- [22] T. Bala, A. Swami, B.L.V. Prasad, M. Sastry, Journal of colloid and interface science .2005, 283, 422.
- [23] R. WOJCIESZAK. Thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré, Nancy- I 2006..
- [24] Jeans Hagen .Industrial Catalysis :A Practical Approach , Second Edition .WILEY-VCH Verlag GmbH & Co .KGaA, Weinheim :2006.
- [25] S.J. Thomson, G. Webb. Heterogeneous catalysis. Ed Olivier and Boyd, 1968.
- [26] J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, B. Juign, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. V. Landeghem. Catalyse de contact: conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Ed Technip, 1978.
- [27] S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Yoshida, Appl. Catal., A 241 (2003) 349-361.
- [28] P. Buratin, M. Che, C. Louis, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7060-7074.
- [29] G. Pina, C. Louis, M.A. Keane, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 1924-1931.
- [30] J.P. Brunolle, Pure Appl. Chem. 50 (1978) 1211-1229.
- [31] A. Goguet, PhD Thesis, Claude Bernard University, UCB-Lyon I, N° 34-2001 (2001).
- [32] A. Goguet, M.A. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, A. De Mallmann, D. Schweich, J.P. Candy, J. Catal. 209 (2002) 135-144.
- [33] A. Goguet, D. Schweich, J.P. Candy, J. Catal. 220 (2003) 280-290.
- [34] M. Agnelli, J.P. Candy, J.M. Basset, J.P. Bournonville, O.A. Ferretti, J. Catal. 121 (1990) 236.
- [35] P. Lesage. 1993. Chimie organométallique de surface sur métaux et valorisation des terpènes. Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon.
- [36] A. Goguet, M. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, D. Schweich, J.P. Candy, Chem. Commun. (2000) 1417-1418.

- [37] O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4709-4718.
- [38] L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermarec, D. Olivier, M. Che, *J. Colloid Interface Sci.* 134 (1990) 534.
- [39] J.Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, M. Verdaguer, A. Michalowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2059-2070.
- [40] M. Che, Z.X. Cheng, C. Louis, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2008.
- [41] K.-Q. Sun, E. Marceau, M. Che, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1731-1738.
- [42] I.V. Babich, Y.V. Plyuto, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 267-272.
- [43] N.N. Nichio, M.L. Casella, G.F. Santori, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, *Catal. Today* 62 (2000) 231-240.
- [44] J.A.R. Van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* 85 (1989) 389-413.
- [45] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [46] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177-183.
- [47] M. Primet, J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* 46 (1977) 25-36.
- [48] Jeans Hagen .*Industrial Catalysis :A Pratical Approach* , Second Edition .WILEY-VCH Verlag GumbH & Co .KGaA, Weinheim :2006.
- [49] S.J.Thomson,G.Webb. *Heterogenous catalysis*.Ed Olivier and boyd,1968.
- [50] J.F.Lepage,J.Cosyns,PCourty,E.Freund,J.P.Franck,Y.Jacquin,B.Juigin,C.Marcilly,G.Martino,J.Miquel,R.montarnal,A.Sugier,H.V.Landeghem.*Catalyse de contact:conception,preparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*,Ed Technip,1978.
- [51] J.G. McCarty, H. Wise, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6332-6337.

-
- [71] P. Antonucci, N. V. Truong, N. Giordano, R. Maggiore, *J. Catal* 75 (1982) 14.
- [72] M. A. Keane, G. Tavoularis, *React. Kinet. Catal. Lett.* 78 (2003) 11.
- [73] S. T. Srinivas, P. K. Rso, *J. Catal. Len* 148 (1994) 470.
- [74] J. Wang, L. Huang, H. Chem. Q. Li, *Catal. Len* 55 (1998) 157.
- [75] M. G. Yang, L. Nakamura, K. Fujimoto, *Appl. Catal, A* 127 (1995) 115.
- [76] T. Mokrane, A. Boudjahem, M. Bettaher, *RSC Adv* 6(2016) 59858