



HAL
open science

Sélectivation de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site

Layane Deghedi

► **To cite this version:**

Layane Deghedi. Sélectivation de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10304 . tel-00683589

HAL Id: tel-00683589

<https://theses.hal.science/tel-00683589>

Submitted on 29 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée
devant l'**UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE
Spécialité : Chimie

pour l'obtention
du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

par

Layane DEGHEDI
Ingénieur ENSIACET

Sélectivité de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site.

Thèse CIFFRE en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole

soutenue le 8 décembre 2009

Directeur de thèse :
M. Jean-Pierre CANDY

JURY : M. François GARIN *Rapporteur*
M. Bernard COQ *Rapporteur*
M. Jean-Marie BASSET
M. Daniel BIANCHI
M. Jean-Pierre CANDY
Mme. Anne-Claire DUBREUIL
M. Lars FISCHER
Mme. Fabienne LE-PELTIER

THESE

présentée
devant l'**UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE
Spécialité : Chimie

pour l'obtention
du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

par

Layane DEGHEDI
Ingénieur ENSIACET

Sélectivité de catalyseurs au nickel : modification et caractérisation contrôlées par site.

Thèse CIFFRE en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole

soutenue le 8 décembre 2009

Directeur de thèse :
M. Jean-Pierre CANDY

JURY : M. François GARIN *Rapporteur*
M. Bernard COQ *Rapporteur*
M. Jean-Marie BASSET
M. Daniel BIANCHI
M. Jean-Pierre CANDY
Mme. Anne-Claire DUBREUIL
M. Lars FISCHER
Mme. Fabienne LE-PELTIER

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J-F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine Lyon Sud – Charles Mérieux

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Institut Universitaire de Technologie A

Institut Universitaire de Technologie B

Institut de Science Financière et d'Assurance

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. Le Professeur F. Gieres

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. B. Guiderdoni

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur C. Coulet

Directeur : M. le Professeur R. Lamartine

Directeur : M. le Professeur J-C. Augros

Directeur : M R. Bernard

SELECTIVATION DE CATALYSEURS AU NICKEL : MODIFICATION ET CARACTERISATION CONTROLEES PAR SITE.

RESUME :

L'objectif de cette étude est de préparer des catalyseurs bimétalliques Ni-X/SiO₂, de les caractériser, et de comparer leur activité en hydrogénation du styrène en éthylbenzène, ainsi que leur sélectivité en hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène, par rapport à l'hydrogénation du noyau benzénique. L'élément X est greffé de manière contrôlée sur le nickel, et est choisi selon son électronégativité, soit inférieure (Zr), soit égale (Sn), soit supérieure (Au) à celle du nickel, dans le but d'étudier les effets géométriques et/ou électroniques qu'il pourrait induire. Parmi les échantillons préparés, le catalyseur Ni-Au/SiO₂ s'est révélé presque aussi actif que le catalyseur non dopé et nettement plus sélectif dans l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène.

MOTS-CLES : nickel, catalyseur bimétallique, hydrogénation sélective, styrène.

SELECTIVATION OF NICKEL CATALYSTS: CONTROLLED-SITE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION.

ABSTRACT:

The aim of the present study is to prepare silica-supported Ni-X bimetallic catalysts, to characterize them, and to compare their catalytic activity in the hydrogenation of styrene, as well as their selectivity in the hydrogenation of the styrene's olefinic double bond instead of the hydrogenation of the aromatic ring. The element X is grafted in a controlled way on the supported nickel particles, and is chosen according to its electronegativity, which is either lower (Zr), or equivalent (Sn), or higher (Au) than the electronegativity of Ni, in order to study the geometrical and/or electronic effects due to the doping of Nickel. Among the prepared samples, the Ni-Au/SiO₂ catalyst has exhibited high activity and high selectivity in the hydrogenation of styrene into ethylbenzene, which makes the doping of Ni by Au a promising alternative for PyGas selective hydrogenation catalysts.

KEYWORDS: Nickel, bimetallic catalyst, selective hydrogenation, styrene.

DISCIPLINE : Catalyse

Université Lyon 1, LC2P2, Laboratoire de Chimie OrganoMétallique de Surface (LCOMS), UMR 5265, CNRS-CPE Lyon, 43 boulevard du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne Cedex, France.

Liste des abréviations

ads. : adsorbé / adsorption

CUS : Coordinatively Unsaturated Site

ind. : industriel

Ni_S : atomes de nickel de surface

ref. : référence

X/Ni : rapport atomique entre la quantité d'élément X et la quantité de nickel

X/Ni_S : rapport atomique entre la quantité d'élément X et la quantité de nickel de surface

Unités

g : gramme

L : litre

mL : millilitre

min. : minute

mg : milligramme

mol : mole

°C : degré Celsius

mmol : millimole

ppm : partie par million

tr/min : tours par minute

Techniques de caractérisation

A. E. : Analyse Élémentaire

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

TEM : Transmission Electron Microscopy

STEM : Scanning Tunnel Electron Microscopy

TPD : thermodésorption programmée

XAS : X-ray Absorption Fine Spectroscopy

XANES : X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

Composés Chimiques

acac : acétylacétonate

acac-H : acétylacétone

COD : cyclooctadiène

EB : éthylbenzène

en : éthylènediammine

EtOH : éthanol

Hyd. : hydrogénation

SnBu₄ : tétrabutylétain

ZrNp₄ : tétranéopenylzirconium

ZrCp₂Me₂ : bis-cyclopentadiényl diméthylzirconium

Styr. : styrène

“Our knowledge can only be finite, while our ignorance must necessarily be infinite.”

Karl POPPER

à Mami,

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'un contrat de thèse CIFRE avec l'Institut Français du Pétrole, entre octobre 2006 et octobre 2009 au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymérisation et Procédés, dans l'équipe de Chimie OrganoMétallique de Surface, à Lyon.

Mes remerciements vont tout d'abord à Monsieur Jean-Marie Basset, Directeur de Recherche au CNRS, qui a bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire et pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de ma thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Jean-Pierre Candy, Directeur de Recherche au CNRS, qui a encadré mes travaux de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour toute l'aide et le soutien qu'il m'a apportés durant ces trois années.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Anne-Claire Dubreuil et Monsieur Lars Fischer, Ingénieurs de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, agissant en qualité de co-encadrants. En dépit de leur éloignement, ils ont été une source constante de conseils et de réflexions. Je leur suis très reconnaissante pour leur confiance et pour leur contribution au développement de ce projet.

Que Madame Fabienne Le-Peltier, ingénieur de recherche à Axens Paris, et Monsieur Daniel Bianchi, Professeur à l'Université Lyon 1, ainsi que Messieurs Bernard Coq et François Garin, Directeurs de Recherche au CNRS, soient vivement remerciés de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

Je tiens également à remercier Madame Cécile Thomazeau, Ingénieur de recherche à l'IFP, pour ses conseils. Merci au service d'analyses de l'IFP-Lyon pour les analyses TEM, STEM et EDS, et merci pour les discussions.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur Jean-Alain Dalmon, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa grande disponibilité, pour ses conseils précieux en magnétisme et en préparation des catalyseurs au nickel. Merci également à Cécile et à Emmanuel ; merci à Marc Pera-Titus pour son aide et ses explications pour les simulations de magnétisme sur Matlab.

Merci à Mme Françoise BOSSELET et à Monsieur Gérard Bergeret pour les analyses DRX. Merci à Kai et à Eric de m'avoir aidée pour les déconvolutions...

Merci à Aimery De Mallemann, à Manuel Correl-Valero et à Laurent Lemaître pour les runs EXAFS. Encore merci à Aimery pour ses conseils, ses discussions et son humeur toujours si chantante...

Merci Dara pour ma formation plomberie, grâce à toi, les swageloks n'auront plus de secrets pour moi...et merci Seb d'avoir pris le relais, et pour toutes les fois où tu m'as conduite en voiture quand j'avais une jambe dans le plâtre...

Merci à Maria-Angelina et à Emmanuelle, pour leur patience, pour leur aide, et pour le sourire toujours présent sur leur visage !

Que tous les membres du laboratoire trouvent dans ces quelques mots l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je pense en particulier aux post-docs, aux étudiants en thèse ou en Master avec lesquels j'ai partagé tout ou une partie de ces trois années, et qui sauront se reconnaître.

En trois ans, nous avons partagé un bon nombre de barbecues, de pauses café, de croissants, et de mots croisés... Merci pour votre aide et vos conseils, merci pour votre soutien et votre bonne humeur surtout ! Merci aussi aux « Ph.D. Comics » pour la touche d'humour hebdomadaire...

Enfin mes remerciements personnels, derniers de ma liste mais premiers dans mon cœur : merci à Marc, à Joana, à Claire, à Leticia, et à toute ma famille pour leur amour et leur soutien constant, sans quoi je ne serais jamais arrivée là...

SOMMAIRE

<u>1. INTRODUCTION.....</u>	<u>1</u>
<u>2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>7</u>
2.1 HYDROGENATION SELECTIVE.....	8
2.2 EMPOISONNEMENT SELECTIVANT PAR LE SOUFRE DES CATALYSEURS A BASE DE NICKEL ..	14
2.3 MECANISMES DE LA SELECTIVATION : EFFET GEOMETRIQUE ET EFFET ELECTRONIQUE....	18
2.3.1 EFFET GEOMETRIQUE	19
2.3.2 EFFET ELECTRONIQUE.....	20
2.4 CATALYSEURS BIMETALLIQUES A BASE DE NICKEL	21
2.4.1 CHOIX DU CO-METAL	21
2.4.2 UN DOPANT NEUTRE : L'ETAIN.....	23
2.4.3 DES DOPANTS ELECTRO-DONNEURS : LE ZIRCONIUM ET LE MANGANESE.....	25
2.4.3.1 Le Zirconium	25
2.4.3.2 Le Manganèse	27
2.4.4 DES DOPANTS ELECTRO-ATTRACTEURS : L'OR ET L'IRIDIUM.....	28
2.4.4.1 L'Or	28
2.4.4.2 L'Iridium.....	30
2.5 PREPARATION DES CATALYSEURS.....	31
2.5.1 PREPARATION D'UN CATALYSEUR MONOMETALLIQUE A BASE DE NICKEL	31
2.5.1.1 Déposition-précipitation	32
2.5.1.2 Imprégnation à sec	32
2.5.1.3 Imprégnation par échange ionique.....	33
2.5.1.4 Greffage de composés organométalliques	35
2.5.1.5 Traitements thermiques.....	36
2.5.1.6 Conclusion sur la préparation de catalyseurs monométalliques Ni/SiO ₂	38
2.5.2 DOPAGE DU CATALYSEUR MONOMETALLIQUE PARENT	39
2.5.2.1 Méthode COMS sur métaux	39
2.5.2.2 Méthode redox	42
<u>3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS.....</u>	<u>45</u>
3.1 CARACTERISATIONS DE LA SURFACE DES CATALYSEURS.....	46
3.1.1 RELATION ENTRE LA TAILLE DES PARTICULES ET LA DISPERSION	46
3.1.2 VOLUMETRIE.....	49
3.1.3 THERMODESORPTION PROGRAMMEE (TPD).....	52
3.1.4 MESURES MAGNETIQUES	53

3.1.5	DIFFRACTION DES RAYONS X	55
3.1.6	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE TEM/STEM ET ANALYSES EDS	56
3.1.7	EXAFS/XANES	57
3.2	TESTS CATALYTIQUES	58
3.2.1	APPAREILLAGES ET MODES OPERATOIRES	58
3.2.1.1	Réduction	58
3.2.1.2	Transfert en autoclave.....	59
3.2.1.3	Autoclave et déroulement d'un test catalytique.....	60
3.2.2	MISE AU POINT DU TEST CATALYTIQUE	62
3.2.2.1	Vérification du fonctionnement en régime chimique	63
3.2.2.2	Mise au point des conditions de test.....	63
3.2.3	MODELE CINETIQUE	67
3.2.4	DEFINITION DE L'ACTIVITE ET DE LA SELECTIVITE	69
4.	<u>CATALYSEURS MONOMETALLIQUES NI/SiO₂ : PREPARATION ET</u>	
	<u>CARACTERISATION</u>	<u>71</u>
4.1	SUPPORT SILICE UTILISE	72
4.2	PREPARATION D'UN CATALYSEUR Ni/SiO₂ PAR ECHANGE CATIONIQUE.....	73
4.2.1	ECHANGE CATIONIQUE A PARTIR DU SEL [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	73
4.2.2	ECHANGE CATIONIQUE A PARTIR D'AUTRES SELS DE NICKEL.....	77
4.3	DECOMPOSITION D'UN COMPLEXE ORGANOMETALLIQUE EN MILIEU ORGANIQUE	78
4.3.1	ACETYLACETONATE DE NICKEL(II).....	78
4.3.1.1	Imprégnation dans le toluène (LD9).....	78
4.3.1.2	Sublimation sous courant d'azote (LD10).....	79
4.3.1.3	Imprégnation dans le THF (LD11)	79
4.3.1.4	Imprégnation à sec dans le pentane (LD18)	79
4.3.2	Ni(COD) ₂	79
4.4	CONCLUSION SUR LA PREPARATION DE CATALYSEURS Ni/SiO₂	79
4.5	CARACTERISATION COMPLETE DES CATALYSEURS Ni/SiO₂ PARENTS	80
4.5.1	CATALYSEUR DE REFERENCE "NiJA"	80
4.5.2	CATALYSEUR DE REFERENCE LD13.....	86
4.5.3	CATALYSEUR DE REFERENCE LD31	91
4.5.4	CONCLUSION : COMPARAISON DES CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SELECTIONNES COMME REFERENCES	95

5. CATALYSEURS BIMETALLIQUES : PREPARATION, CARACTERISATION ET ACTIVITE CATALYTIQUE 97

5.1	PROTOCOLES OPERATOIRES.....	98
5.1.1	REDUCTION	98
5.1.2	GREFFAGE.....	98
5.1.2.1	Greffage <i>in situ</i> , en autoclave	98
5.1.2.2	Greffage en tube de Schlenk.....	99
5.1.2.3	Greffage sur la rampe à vide, ou rampe « COMS ».....	100
5.1.3	STOCKAGE.....	101
5.1.4	TEST CATALYTIQUE.....	101
5.2	CATALYSEURS MODIFIES PAR GREFFAGE <i>IN SITU</i> DE M(ACAC)_x.....	102
5.2.1	GREFFAGE <i>IN SITU</i> DE ZR(ACAC) ₄	102
5.2.2	GREFFAGE <i>IN SITU</i> DE M(ACAC) _x (M=Ni, CR, MN, IR).....	104
5.2.3	EFFET DE LA REMISE A L' AIR SUR LA SELECTIVATION DES CATALYSEURS NI DOPES <i>IN SITU</i> PAR M(ACAC) _x	106
5.2.4	EFFETS ISOLES DE L' ACETYLACETONE, DE L'ETHANOL ET DE L'EAU.....	109
5.2.4.1	Effet de l'acétylacétone	109
5.2.4.2	Effet de l'éthanol	110
5.2.4.3	Effet de l'eau.....	113
5.2.4.4	Conclusion	115
5.3	CATALYSEURS NI-SN OBTENUS PAR REACTION AVEC (C₄H₉)₄SN.....	116
5.3.1	ETUDE PRELIMINAIRE.....	116
5.3.1.1	Greffage d'étain à température ambiante.....	116
5.3.1.2	Greffage d'étain à 400°C	122
5.3.1.3	Conclusion et hypothèses de travail pour le greffage d'étain.....	124
5.3.2	GREFFAGE <i>IN SITU</i> DE (C ₄ H ₉) ₄ SN DANS LE N-HEPTANE	126
5.3.3	GREFFAGE <i>EX SITU</i> DE (C ₄ H ₉) ₄ SN	128
5.3.3.1	Caractérisation des échantillons	129
5.3.3.2	Tests catalytiques.....	137
5.3.4	EFFET DE L'ETAIN	138
5.4	DOPAGE PAR UN ELECTRO-DONNEUR, ZR OU MN	140
5.4.1	GREFFAGE <i>IN SITU</i> DE ZIRCONIUM.....	141
5.4.2	GREFFAGE <i>EX SITU</i> DE ZIRCONIUM	144
5.4.2.1	Préparation et caractérisation.....	144
5.4.2.2	Tests catalytiques.....	153
5.4.2.3	Conclusion sur les greffages <i>ex situ</i> de zirconium.....	154

5.4.3	GREFFAGE DE $Mn(ACAC)_3$	155
5.5	DOPAGE PAR UN ELECTRO-ATTRACTEUR, IR OU AU.....	160
5.5.1	GREFFAGE <i>EX SITU</i> D'IR(ACAC) ₃	160
5.5.2	GREFFAGE DE COMPOSES DE L'OR	164
5.5.2.1	Greffage de $[Au(NH_3)_4]^{3+}$	165
5.5.2.2	Greffage de [AuCN]	170
5.6	SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES	181
6.	<u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL.....</u>	189
7.	<u>ANNEXES</u>	197
7.1	RESULTATS DE PREPARATION DES CATALYSEURS MONOMETALLIQUES Ni/SiO₂.....	198
7.2	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	200
7.3	MESURES MAGNETIQUES	203
7.4	ACQUISITION ET ANALYSE DES DONNEES EXAFS AU HASYLAB.....	208
7.5	TESTS CATALYTIQUES	210
7.5.1	VALIDATION DE L'AUTOCLAVE.....	210
7.5.2	EVALUATION DE LA PRECISION DES RESULTATS	213
8.	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>	215

1. Introduction

Issue de divers procédés de transformation thermique des coupes pétrolières, tels que la viscoréduction, la cokéfaction, ou le vapocraquage, l'essence de vapocraquage ou de pyrolyse contient des hydrocarbures polyinsaturés, fortement instables. Il s'agit de dérivés dioléfiniques et alcénylaromatiques qui polymérisent facilement sous l'action de l'oxygène de l'air ou par simple activation thermique pour conduire dans les étapes ultérieures à la formation de gommes qui encrassent les catalyseurs et nuisent à la qualité de l'essence produite.^[1-3] L'hydrogénation de ces polyinsaturés permet de s'affranchir de ce phénomène. Il faut cependant éviter l'hydrogénation totale des mono-oléfiniques et des cycles aromatiques, ce qui peut conduire 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.

Dans l'industrie, les systèmes catalytiques généralement employés pour l'hydrogénation sélective des essences de vapocraquage sont à base de palladium ou de nickel supportés sur alumine. 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. Cette passivation empêche l'hydrogénation des cycles aromatiques et des mono-oléfines : les dioléfines et les produits alcénylaromatiques ne sont alors que partiellement hydrogénés et le système « Ni-S » ainsi obtenu possède donc les propriétés catalytiques requises.

D'après les travaux de Demuth et al.^[5] sur des surfaces modèles de Ni, puis les travaux de Fischer et Klemen^[6] sur des surfaces de Pt(100), la passivation par H₂S s'effectuerait à raison d'un atome de soufre pour environ quatre atomes de nickel. Cependant, à l'échelle industrielle, il est 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 d'hydrogénation des oléfines et des aromatiques puis des réactions de craquage (toutes fortement exothermiques) ; en cas de sur-passivation, les particules de nickel sont sulfurées à cœur jusqu'à la formation de Ni₃S₂, cette phase étant totalement inactive dans les conditions de température et de pression de l'hydrogénation sélective de l'essence de pyrolyse.^[7, 8]

Plusieurs méthodes ont été envisagées depuis les années 1960 pour « sélectiver » les catalyseurs à base de nickel :

- la passivation des catalyseurs par des « poisons sélectifs » : le monoxyde de carbone ou le soufre (thiophène ou sulfures).^[1] De plus, l'ajout de tungstène au nickel permet d'améliorer la stabilité du système W-Ni-S.^[3]

- la préparation de catalyseurs bimétalliques à base de nickel. Différents travaux dans la littérature ont étudié des catalyseurs Ni-X actifs pour l'hydrogénation sélective du styrène en éthylbenzène (X=Zr,^[9] W,^[1, 3, 4] La,^[10]), ou celle du butadiène en 1-butène (X=K^[11]), ou encore du phénylacétylène en styrène (X=Cu^[12]). Toutefois, bien qu'efficaces à l'échelle du laboratoire, les systèmes décrits n'ont pas pu faire leurs preuves à l'échelle industrielle, car peu stables au cours du temps, ou simplement moins intéressants que le système Ni-S utilisé dans l'industrie. De plus, le dopage du nickel n'étant pas contrôlé dans les systèmes Ni-X préparés, il est difficile d'expliquer les sélectivités obtenues par un simple effet du dopant sans prendre en compte la méthode de préparation ou le support utilisé.

Or, il existe une méthode de préparation de catalyseurs bimétalliques permettant de contrôler parfaitement le dépôt d'un deuxième métal sur un catalyseur parent : il s'agit de la voie COMS/M (Chimie OrganoMétallique de Surface sur les Métaux). Dans de nombreux exemples, cette voie s'est révélée très efficace pour « sélectiver » des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni) par greffage de complexes organométalliques de Pb, Se, Sn, Ge, Al, Zn ou Sb.^[13] Ainsi préparés, à partir de tétrabutylétain, les catalyseurs Pt-Sn se sont avérés très stables et très sélectifs pour la déshydrogénation de l'isobutane en isobutène^[14, 15] ou encore, la présence d'étain sur des catalyseurs Ni/SiO₂ a permis d'améliorer considérablement la sélectivité de la réaction d'isomérisation du 3-carène en 2-carène.^[16]

L'objet de cette thèse est de mettre en œuvre la voie COMS/M pour préparer des catalyseurs à base de nickel et d'un deuxième métal (X), afin d'obtenir de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs pour l'hydrogénation sélective des essences de vapocraquage. A la différence des catalyseurs Ni-S, le dépôt du deuxième métal sera ainsi bien contrôlé. La « sélectivation » du catalyseur pourra alors être optimale en supprimant tout risque d'emballement thermique des réacteurs, tout en conservant une activité catalytique élevée pour l'hydrogénation des dioléfines. Nous avons utilisé comme dopants plusieurs dérivés organométalliques de métaux comme l'étain, le zirconium et l'or afin d'étudier de manière plus systématique le mécanisme de la « sélectivation » du nickel vis-à-vis de l'hydrogénation du cycle benzénique ou des mono-oléfines. Historiquement, la « sélectivation » d'un catalyseur par un dopant est attribuée soit à des effets géométriques (isolation des sites actifs), soit à des effets électroniques (modification de l'environnement électronique des sites actifs).

Avec l'étain, de même électronégativité que le nickel, nous nous intéresserons uniquement à l'effet géométrique du dopage ; avec le zirconium, moins électronégatif que le nickel, et l'or, plus électronégatif que le nickel, nous étudierons les effets électroniques du dopage sur le nickel.

Dans notre étude, nous nous attacherons, dans un premier temps, à préparer des catalyseurs parents à base de nickel, parfaitement caractérisés, dans le but d'obtenir des systèmes modèles. Le catalyseur parent sera supporté sur silice, un support chimiquement inerte (à la différence de l'alumine utilisée dans l'industrie). La teneur en nickel du catalyseur parent sera comprise entre 10 % et 20 % en poids, comme dans le cas des catalyseurs industriels. Les particules de nickel déposées seront de tailles contrôlées, si possible comprises entre 2 et 3 nm, afin d'obtenir une proportion moyenne de sites d'arêtes et de coins comprise entre 10 % et 20 %.

Dans un deuxième temps, les catalyseurs parents au nickel seront dopés par un deuxième métal X dans le but de « sélectionner » le catalyseur. Les conditions opératoires de greffage seront adaptées en fonction du complexe organométallique du dopant choisi. L'évolution de la sélectivité des systèmes Ni-X obtenus en fonction de la nature du dopant X (étain, avec une électronégativité proche de celle du Ni ; or, dopant électro-attracteur vis-à-vis du nickel car plus électronégatif ; et zirconium, dopant électro-donneur vis-à-vis du nickel car moins électronégatif) devrait nous permettre d'identifier le mécanisme de la « sélectivité » et de le décrire en termes d'effets géométriques et/ou électroniques.

Nous tenterons, par diverses techniques, de caractériser au mieux les surfaces des catalyseurs préparés. La volumétrie d'adsorption d'hydrogène permet de mesurer le nombre d'atomes de nickel à la surface des particules métalliques (Ni_S). Par mesures magnétiques, on peut estimer la taille des particules, et mesurer le degré de réduction du nickel. La diffraction des rayons X nous permettra non seulement d'évaluer la taille des cristallites supportées, mais également de détecter les phases bimétalliques cristallisées s'il en existe. Par microscopies électroniques TEM et STEM couplées à l'analyse EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) nous pourrions évaluer la taille et la composition chimique des particules détectées. Enfin, les mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) réalisées aux seuils des différents dopants X permettront d'identifier les voisins de l'élément X, et de vérifier ainsi le caractère bimétallique d'un échantillon.

Le but de notre étude étant de préparer des catalyseurs Ni-X pour l'hydrogénation sélective de l'essence de vapocraquage, les catalyseurs obtenus seront testés en hydrogénation

du styrène, sélectionné comme molécule modèle car il contient à la fois une double liaison oléfinique et un cycle aromatique. L'hydrogénation du styrène en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane est conduite dans un réacteur « batch ». Pour un catalyseur donné, l'activité sera évaluée à partir de la vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, et la sélectivité, à partir du rapport des vitesses d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène d'une part, et de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane d'autre part. Le catalyseur Ni-X optimal devra enregistrer la sélectivité la plus élevée possible, sans trop de perte d'activité.

Enfin, la confrontation des différents résultats nous permettra de relier les caractéristiques structurales des catalyseurs à leurs propriétés catalytiques, et nous renseignera sur le mécanisme de « sélectivation » des catalyseurs au nickel.

La suite de ce document est organisée en sept chapitres de la façon suivante :

- Le chapitre 2 présente le contexte du sujet (hydrogénation sélective, empoisonnement par le soufre, effets géométriques et électroniques) ainsi qu'une étude bibliographique concernant différents dopants et des méthodes de préparation de catalyseurs monométalliques et bimétalliques.

- Le chapitre 3 décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés, ainsi que le test d'hydrogénation mis en œuvre pour évaluer l'activité et la sélectivité des catalyseurs.

- Le chapitre 4 est consacré aux catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂ : il décrit les différentes préparations testées, et détaille la caractérisation complète des catalyseurs parents sélectionnés pour cette étude.

- Le chapitre 5 est consacré aux catalyseurs bimétalliques. Il décrit dans un premier temps les différents protocoles opératoires utilisés pour le greffage des dopants du nickel. Il présente ensuite les effets observés lors du greffage de différents complexes métal-acétylacétonate en présence d'éthanol, et l'influence de quelques traces d'éthanol ou d'eau sur les propriétés catalytiques du nickel. On détaille ensuite les résultats obtenus après modification du catalyseur parent par ajout de différents dopants métalliques (étain, zirconium, manganèse, or et iridium). Ces résultats sont confrontés dans un dernier paragraphe de synthèse.

- Le chapitre 6 résume les travaux réalisés au cours de cette thèse, il s'efforce de répondre aux objectifs formulés ci-dessus et de proposer une conclusion et des perspectives à cette étude.

- Les annexes regroupées dans le chapitre 7 détaillent quelques paramètres de préparation des catalyseurs Ni/SiO₂, de microscopie électronique, de mesures magnétiques et de tests catalytiques.

- Les références bibliographiques sont listées dans le chapitre 8.

2. Etude bibliographique

2.1 Hydrogénation sélective

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. Une composition type d'essence de pyrolyse est représentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition type d'une essence de pyrolyse, d'après Chauvel et al.^[2]

Essence C_5^+	Composition (% pds)
Paraffines et naphènes	11,8
Oléfines	5,5
Dioléfinés	18,1
Aromatiques	
- Benzène	28,0
- Toluène	13,9
- C_8	7,2
- Alcénylaromatiques (styrène)	3,0
- C_9^+	12,5
Total aromatiques	64,6
Total	100,0
Teneur en soufre (ppm)	220

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 gommages qui encrassent les catalyseurs dans les étapes de transformations ultérieures et nuisent ainsi à la qualité de l'essence produite.^[1-3]

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 dioléfinés en oléfines simples et les dérivés alcénylaromatiques en alkylaromatiques, comme schématisé sur la Figure 1.

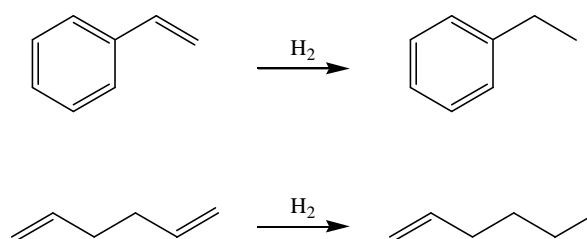


Figure 1. Schéma des réactions d'hydrogénation sélective des dérivés alcénylaromatiques en alkylaromatiques et des dioléfines en oléfines simples.

Dans l'industrie, l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse est effectuée en phase liquide, à des températures comprises entre 50°C et 180°C et des pressions d'hydrogène comprises entre 25 bar et 30 bar.^[1-3] 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 (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques d'utilisation des catalyseurs d'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse, d'après Cosyns et al.^[3]

Catalyseur utilisé		Pd sur alumine	Ni sur alumine ou silice	Sulfures de Ni-W sur alumine
Teneur en métal (% pds)		0,2 à 0,5	7 à 15	10 à 20
Tolérance aux inhibiteurs et aux poisons	Monoxyde de carbone (vpm)	3 000	3 000	10 000
	Soufre total (ppm)	2 500	2 500	20 000
	Disulfures et mercaptans (ppm)	150	50	5 000
	Sulfure de dihydrogène (vpm)	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)		25 à 30	25 à 30	40 à 45
Vitesse spatiale relative (par rapport à la vitesse spatiale obtenue avec le nickel).		2,5	1	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.^[7, 8]

D'après des études réalisées sur charges réelles, dans les conditions générales de fonctionnement déjà énoncées, on estime que l'hydrogénation des dioléfines et des alcénylaromatiques évolue globalement suivant une cinétique formelle d'ordre 1, et que la cinétique de réaction ne dépend pas de la pression d'hydrogène.^[1] Celle-ci est maintenue autour de 25-30 bar afin d'éviter également les réactions de polymérisation.^[17, 18]

L'essence de pyrolyse ayant une composition relativement complexe, elle est souvent substituée par des mélanges d'hydrocarbures représentatifs des charges réelles, afin d'étudier la cinétique d'hydrogénation des principales familles de composés. Le Tableau 3 présente un aperçu des travaux décrits dans la littérature.

Tableau 3 : revue de la littérature sur les études cinétiques d'hydrogénation de charges représentatives d'une essence de pyrolyse

Auteurs	Composition des mélanges	Catalyseur	Conditions opératoires	Observations
Cheng et al. ^[17]	Isoprène.....12 % Benzène..... 12 % Toluène.....76 %	Pd/Al ₂ O ₃ 0,3 % Pd	Autoclave 100°C 33 bar d'H ₂	Hyd. totale : diène → mono-oléfine → alcane
	Styrène.....12 % Benzène.....12 % Toluène.....76 %			Hyd. partielle : Styr → EB
Nijhuis et al. ^[18]	Styrène.....23 % Toluène.....77 %	Pd/Al ₂ O ₃ 0,4 et 0,5 % Pd	Autoclave – 500 mL 50 – 90 °C 5 à 30 bar d'H ₂	Hyd. partielle : Styr → EB modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood
Hoffer et al. ^[19]	<i>n</i> -Heptane.....50 % Toluène.....35 % Styrène.....10 % 1,3-Pentadiène..1,5-5,0 % 1-Octène.....3,5 %	Ni/Al ₂ O ₃ 12 % Ni et	Réacteur continu à lit ruisselant 47 – 127 °C débit ~ 17 g _{charge} /g _{cat} /h	Hyd. totale dans le cas du Ni peu ou pas sulfuré, Hyd. Partielle dans le cas des Ni sulfurés à 4 – 6 % de S.
	Toluène.....87,5 % Styrène.....5 % 1,3-Pentadiène.....2,5 % 1-Octène.....5 %	Ni-S / Al ₂ O ₃ 1,4 – 6 % S	Autoclave – 300 mL 150°C 15 bar d'H ₂	
de Medeiros et al. ^[20]	Toluène (solvant) + 15 mélanges différents avec : Styrène Dicyclopentadiényl 1,7-Octadiène 1-Octène	Pd/Al ₂ O ₃ 0,3 % Pd	Réacteur continu à lit ruisselant 35 – 100 °C 2 – 70 h ⁻¹ P=30bar H ₂ /charge=132NL/kg	Hyd. totale des dioléfines Hyd. Partielle Styr → EB
Zhou et al. ^[21]	Styrène.....10 % <i>n</i> -Heptane.....90 %	Pd/Al ₂ O ₃ ind. 0,3 % Pd	Autoclave – 600 L 40 – 70°C 20 – 50 bar d'H ₂	Hyd. totale des dioléfines Hyd. Partielle Styr → EB
	Styrène.....5 % Cyclopentadiène.....5 % 1-Hexène.....3 % <i>n</i> -Heptane.....87 % Cyclopentène.....3 % 1-Hexène.....3 % <i>n</i> -Heptane.....94 %			

D'après le Tableau 3, nous remarquons que de nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude de la cinétique d'hydrogénation de mélanges styrène/dioléfine/mono-oléfine. Cependant, les conditions expérimentales choisies permettent seulement l'hydrogénation des oléfines en alcanes et du styrène en éthylbenzène. A notre connaissance, l'étude, au cours du même test, de l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane n'a pas encore été réalisée.

L'équipe de J.M. Marinas a étudié à la fois l'hydrogénation du 1-hexène en *n*-hexane,^[22] et celle du styrène en éthylbenzène^[23] sur un catalyseur Ni/SiO₂ (20 %pds en Ni) dans un autoclave de 500 mL, sous 4,1 bar d'hydrogène, pour des températures comprises entre 20°C et 60°C. Elle a pu mesurer les énergies d'activation de 16 kJ/mol et 18 kJ/mol respectivement pour l'hydrogénation du 1-hexène en *n*-hexane et du styrène en éthylbenzène. La vitesse d'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène est donc du même ordre de grandeur que celle d'une mono-oléfine. Cette observation a été confirmée par les travaux de Cheng et al.^[17] et, plus récemment, par ceux de Zhou et al.^[21] qui ont montré que l'énergie apparente d'activation mesurée pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est du même ordre de grandeur que celle d'une mono-oléfine hydrogénée dans les mêmes conditions.

Cependant, Hoffer et al.^[19] ont étudié l'hydrogénation compétitive entre le styrène, le 1-octène et le 1,3-pentadiène en autoclave, sur un catalyseur Ni/Al₂O₃ chargé à 12 %pds en Ni, sous pression d'hydrogène de 20 bar, et à 50°C. L'évolution des espèces au cours du temps est représentée à la Figure 2.

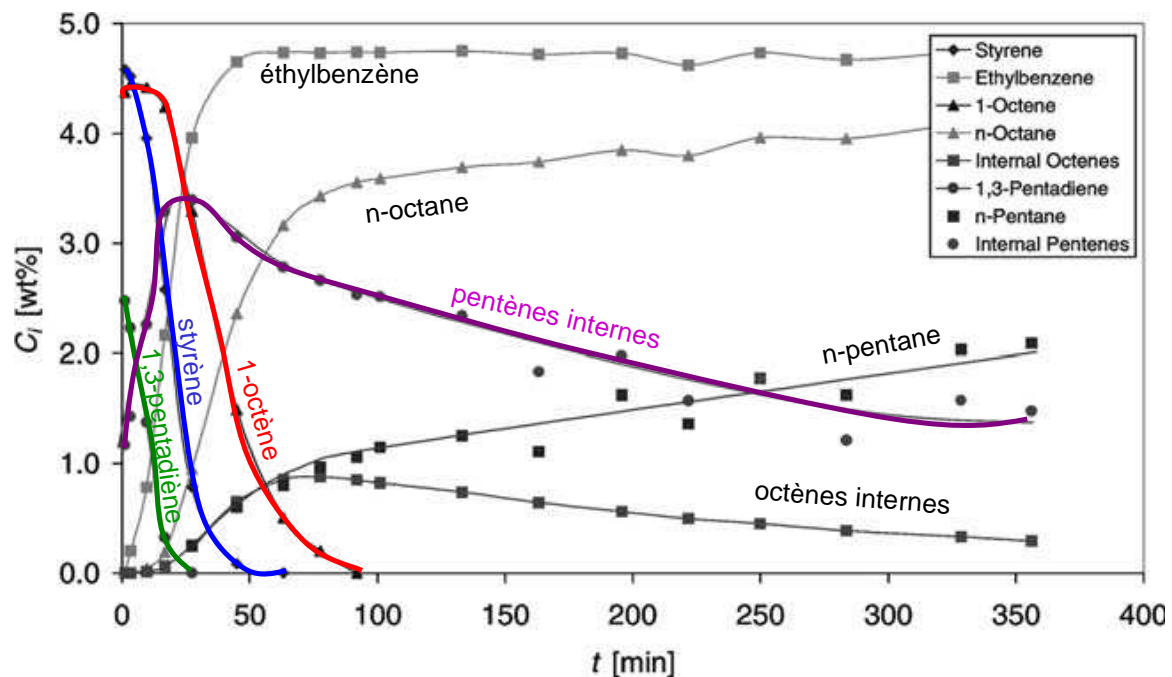


Figure 2. Hydrogénation compétitive du styrène, 1-octène, et 1,3-pentadiène (réacteur discontinu, catalyseur Ni/Al₂O₃, 12%Ni, réduit passivé, P(H₂)=20 bar, 50°C), d'après Hoffer et al.^[19]

Sur ces catalyseurs, à relativement basse température (50°C), l'hydrogénation du styrène s'arrête à l'éthylbenzène. L'hydrogénation du 1-octène est fortement ralentie en présence de styrène et de 1,3-pentadiène. Les auteurs expliquent ces résultats par une adsorption du styrène sur le catalyseur beaucoup plus forte que celle des mono-oléfines, ce qui se traduit par

une inhibition de l'hydrogénation du 1-octène tant que du styrène résiduel se trouve dans le milieu réactionnel.

Il serait peut-être intéressant de noter que, dans un réacteur continu, à pression atmosphérique, sur un catalyseur au Ni, l'hydrogénation du benzène en cyclohexane à des températures comprises entre 75°C et 150°C permet de calculer une énergie apparente d'activation d'environ 50 kJ/mol^[24], en accord avec les travaux précédents^[25, 26] et près de trois fois plus élevée que celle mesurée pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène.

Les travaux d'Anderson et al.^[27] comparent les vitesses d'hydrogénation du styrène et du benzène en réacteur continu à lit fixe, sous pression atmosphérique, sur des catalyseurs Ni/sépiolite à différentes teneurs en Ni. Les activités mesurées pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et l'hydrogénation du benzène en cyclohexane sont comparées dans le Tableau 4. Malgré les légères différences dans les conditions opératoires, on remarque surtout que l'hydrogénation de la liaison oléfinique du styrène est environ 100 fois plus grande que la vitesse d'hydrogénation du noyau benzénique.

Tableau 4 : Propriétés catalytiques des catalyseurs Ni/sépiolite en hydrogénation du styrène et du benzène, d'après Anderson et al.^[27]

Catalyseur Ni/Sépiolite Teneur en Ni (%pds)	Activité (mol.h ⁻¹ g ⁻¹ _{Ni})	
	Styrène*	Benzène**
1,7	13,5	0,06
4,2	5,2	0,1
5,8	5,0	0,04

* T=120°C, W/F=3,5 g.mol⁻¹h, mesure effectuée après 15 min de réaction.

** T=70°C, W/F=27 g.mol⁻¹h, mesure effectuée après 15 min de réaction.

W=masse de catalyseur mise en jeu (en g) ; F=débit de substrat (en mol.h⁻¹).

Les catalyseurs préparés dans notre étude seront destinés à hydrogéner de manière sélective les doubles liaisons oléfiniques sans toucher aux noyaux benzéniques. Le styrène, regroupant dans une même molécule ces deux fonctions, constitue un substrat modèle pour comparer la sélectivité des catalyseurs étudiés. A notre connaissance, le styrène n'a pas encore fait l'objet d'une étude cinétique complète comparant son hydrogénation en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane. C'est ce que nous nous attacherons à faire, en adaptant les conditions de tests catalytiques (température et pression d'hydrogène) de manière à étudier à la fois l'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène, et de son noyau aromatique.

2.2 Empoisonnement sélectif par le soufre des catalyseurs à base de nickel

Un catalyseur au nickel seul n'est pas suffisamment sélectif pour hydrogéner le styrène en éthylbenzène, sans affecter le noyau aromatique. Il est donc passivé par le soufre, considéré comme un « poison sélectif », et introduit industriellement sous forme de thiophène ou de sulfures R-S-R'. Mais cette sélectivité se fait au détriment d'une baisse d'activité du catalyseur.

Hoffer et al.^[19] comparent quatre catalyseurs Ni-S/Al₂O₃ à différentes teneurs en soufre, comme décrit dans le Tableau 5 :

Tableau 5 : Caractéristiques des catalyseurs Ni-S/Al₂O₃ préparés à partir de Ni/Al₂O₃ à 11,9 %pds de Ni et activité catalytique dans l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (r_{Styr}) et de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane (r_{EB}).^[19]

Catalyseur*	Teneur en S (% pds)	S_{Ni} * (m ² /g _{Ni})	r_{Styr} ** (mmol/kg _{cat.s})	r_{EB} *** (mmol/kg _{cat.s})
Ni	0,0	170	4,8	2,4
Ni-S(1)	1,0	14,3	1,2	0,1
Ni-S(3)	4,2	<0,8	<0,07	0
Ni-S(4)	6,4	<0,8	<0,07	0

* Surface de nickel mesurée par chimisorption d'H₂, en respectant la stoechiométrie 1 H/Ni_s, et en considérant qu'un atome de Ni occupe 0,0645nm².

** Activité en hydrogénation du styrène en éthylbenzène, réacteur continu à lit ruisselant, T= 52°C, P(H₂)= 20 bar, débit = 17,5 g_{charge} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

*** Activité en hydrogénation de l'éthylbenzène, réacteur continu à lit ruisselant, T= 127°C, P(H₂)= 25 bar.

D'après les mesures de chimisorption d'H₂, les auteurs estiment que pour les catalyseurs Ni-S(3) et Ni-S(4) les particules de nickel sont recouvertes d'au moins une monocouche de soufre. Les catalyseurs présentés dans le Tableau 5 sont testés en hydrogénation d'une charge modèle composée de styrène et de 1,3-pentadiène, en réacteur continu, dans les conditions déjà précisées dans le Tableau 3. Ces composés sont hydrogénés de manière totale sur le catalyseur au Ni seul et sur le catalyseur Ni-S(1) à faible teneur en soufre, alors que sur les catalyseurs Ni-S(3) et Ni-S(4) l'hydrogénation du styrène s'arrête à l'éthylbenzène et celle du pentadiène, au pentène. Comme le montrent les valeurs reportées dans le Tableau 3, cette sélectivité est obtenue au prix d'une forte diminution de l'activité catalytique.

La littérature sur l’empoisonnement des catalyseurs à base de nickel par le soufre est très riche (cf. Tableau 6), mais les auteurs ne s’accordent pas toujours sur l’effet des différents poisons et leurs interactions avec la surface métallique empoisonnée.

Tableau 6 : Revue de la littérature sur l’empoisonnement par le soufre

Ref.	Poison	Mode opératoire
[8]	H ₂ S	Chimisorption sur catalyseur Ni supporté, 10 %pds en Ni, T = 550 – 645°C, réacteur continu, P _{atm} , débit d’H ₂ =2 mol/h, avec H ₂ S=0,4 – 1,7 mg _s /h
[5]	H ₂ S	Chimisorption sur des surfaces modèles de Ni (001) (110) et (111), T = 25°C
[6]	H ₂ S	Chimisorption sur une surface de Pt (001), T = 25°C, sous vide (10 ⁻¹¹ bar), puis étude de la réactivité vis-à-vis de CO, NO, benzène et acétylène
[7]	H ₂ S	Chimisorption sur poudre de Ni et sur Ni/Al ₂ O ₃ (5 %pds), T = 200 – 600°C, Patm d’H ₂ avec moins de 1ppm (pds) d’H ₂ S
[28]	Thiophène	Chimisorption sur Ni/Al ₂ O ₃ (10 – 20 %pds), T = 25°C, P _{atm} , thiophène dilué dans H ₂ à 1:1000
[29]	Thiophène	Empoisonnement de l’hydrogénation sur Pd/SiO ₂ (0,3 %pds) - Hyd. Styène → Ethylbenzène charge : toluène (95%) + styrène (5%) + thiophène (100 ppm), en autoclave, à 80°C, P(H ₂)=22 bar. - Hyd. Ethylbenzène → Ethylcyclohexane charge : décaline (70%) + éthylbenzène (30%) + thiophène (100 ppm), réacteur continu à lit fixe, 250°C, P=30 bar, débit=3h ⁻¹ , H ₂ /EB=10
[30]	Thiophène Thiolane n-C ₆ – SH n-C ₃ – SH H ₂ S	Empoisonnement de l’hydrogénation du benzène sur cat. Ni (5-23%pds), T = 50 – 150°C, réacteur continu, P _{atm} (H ₂ =95% et benzène=5%), débit=10,8 L/h, le composé soufré est dilué dans H ₂ et injecté avant la réaction
[31]	H ₂ S	Chimisorption et thermodesorption, T = 50 – 550°C, réacteur continu, Patm, H ₂ S dilué dans H ₂ à 50 ppm (pds)
[32]	Thiophène	Empoisonnement de l’hydrogénation du benzène sur cat. Ni (15,5%pds), T = 200°C, réacteur continu, Patm avec 0,06 bar de benzène + thiophène (5,6 %pds)
[33, 34]	Thiophène	Empoisonnement de l’hydrogénation du styrène sur cat. Ni, charge : toluène (95%) + styrène (5%) + thiophène (1 000 ou 3 000 ppm), en autoclave, à T = 90°C, P(H ₂)=22 bar
[35]	Thiophène H ₂ S	Empoisonnement de l’hydrogénation du benzène sur Ni/SiO ₂ (15%pds), T = 200°C, réacteur continu à lit fixe, Patm - Benzène + 5 ppm de thiophène - Benzène + 0,15 ppm d’H ₂ S (10ppm d’H ₂ S dans flux d’H ₂)
[36]	-	Revue des mécanismes d’empoisonnement
[37]	^t Bu-S _x - ^t Bu (x~4,2)	Sulfuration puis caractérisation de catalyseurs Ni/Al ₂ O ₃ (11,9 %pds) dopage par des polysulfures organiques ^t Bu-S _x - ^t Bu (x~4,2)
[38]	n-C ₄ – SH	Empoisonnement de l’hydrogénation du benzène sur cat. Ni (23%pds), T = 135°C, réacteur continu, P=20 bar, débit de benzène=23,6mmol/h, charge : benzène + n-C ₄ – SH (5 ppm) + solvant hexane

Dès 1974, Demuth et al.^[5] expliquent le rôle sélectivant du soufre en considérant que celui-ci occupe les sites les plus réactifs de la particule de nickel, ces sites étant les atomes situés sur les coins et les arêtes de la particule, encore appelés « CUS » (Coordinatively Unsaturated Sites). Privé de ses sites les plus actifs, le catalyseur au nickel ne peut plus hydrogéner les composés aromatiques.

Lors de l'étude de la désactivation de catalyseurs au Ni pour l'hydrogénation du benzène à faible température (50-150°C), Marecot et al.^[30, 31] ont comparé les effets de divers poisons soufrés, et ont proposé de les classer par ordre de toxicité croissante, en considérant le nombre d'atomes de Ni de surface impliqués dans l'adsorption : H₂S < thiols < thiophène.

De nombreux auteurs^[35, 36] se sont intéressés à l'empoisonnement des catalyseurs par le sulfure de dihydrogène, comme reporté dans le Tableau 6. Cependant, si la majorité s'accorde sur un mécanisme d'adsorption dissociative d'H₂S sur le nickel, ils ne sont pas d'accord sur le nombre d'atomes de Ni de surface impliqués. De plus, des analyses LEED (diffraction des électrons à basse énergie) sur des surfaces modèles de Ni et de Pt,^[5-8] ont mis en évidence le recouvrement progressif de la surface de nickel lors de l'adsorption de H₂S jusqu'à saturation (formation d'une monocouche entre 0,25 et 0,5 S/Ni_s) puis une sulfuration à cœur du catalyseur par formation de la phase cristalline Ni₃S₂ très stable.

Dans leurs travaux sur la chimisorption d'H₂S sur une surface de Pt(100), Fischer et al.^[6] se sont intéressés à la réactivité chimique de la surface empoisonnée vis-à-vis du monoxyde de carbone, du monoxyde d'azote, du benzène et de l'acétylène. Ils ont établi qu'au-delà de 0,5 atome de soufre par atome de platine de surface (noté S/Pt_s) le système obtenu est totalement inerte : aucune adsorption ou réaction n'est possible sur la surface obtenue. Entre 0,25 et 0,5 S/Pt_s, les molécules sont adsorbées à la surface du platine empoisonné, mais ne réagissent pas entre elles. Enfin, pour un recouvrement de surface inférieur à 0,25 S/Pt_s à la fois l'adsorption et la réaction des molécules sont possibles à la surface du catalyseurs, c'est d'ailleurs dans ce domaine que les catalyseurs à applications industrielles sont passivés. Ces observations s'appliquent au nickel également compte tenu de leurs structures identiques vis-à-vis de l'adsorption de soufre.^[5, 6] La Figure 3 résume de manière très schématique les observations précédentes.

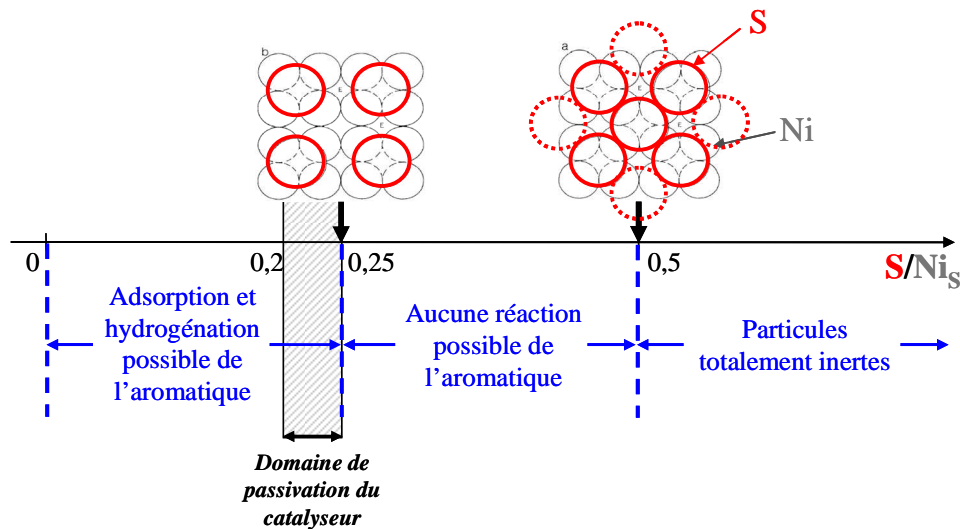


Figure 3. Différents domaines d'empoisonnement par le soufre, d'après les travaux cités sur la chimisorption d' H_2S sur des surfaces Ni(100) et Pt(100) [5, 6, 36]

Dans le cas de l'empoisonnement par le thiophène, deux modes d'adsorption à la surface sont généralement proposés. Selon Arcoya et al.^[29] l'adsorption du thiophène sur le nickel aurait lieu à plat, mettant en jeu cinq atomes de nickel de surface ($\text{S}/\text{Ni}_s=0,2$) aux faibles températures (80°C) ou perpendiculairement à la surface, mettant en jeu deux atomes de nickel de surface ($\text{S}/\text{Ni}_s=0,5$) à des températures plus élevées (170°C). Diaz et al.^[35] observent un dégagement de butane mettant en évidence l'hydrogénolyse des liaisons S-C du thiophène, même à température ambiante. D'après eux les deux modes d'adsorption coexistent et sont compétitifs, ce qui est en accord avec les travaux de Marecot et al.^[30] déjà cités. Enfin, d'après Ahmed et al.^[28], c'est la taille de particules de Ni qui détermine tel ou tel mode d'adsorption.

Lorsque Marecot et al.^[30, 31] ont proposé leur classement par ordre de toxicité croissante des composés soufrés ($\text{H}_2\text{S} < \text{thiols} < \text{thiophène}$), ils ont aussi précisé que cette toxicité dépendait de la capacité du catalyseur à hydrogénolyser le dérivé soufré. Selon les conditions opératoires, la dissociation d' H_2S à la surface du nickel pourrait conduire à la formation de polysulfures, adsorbés à la surface, ou à la migration d'atomes de soufre au cœur de la particule de nickel. La toxicité d' H_2S , des thiols, et du thiophène dépendrait alors, non seulement de leur mécanisme d'adsorption à la surface du nickel, mais également de la capacité du catalyseur à les hydrogénolyser.

2.3 Mécanismes de la sélectivité : effet géométrique et effet électronique

Deux effets sont généralement invoqués pour expliquer les sélectivités observées avec des catalyseurs bimétalliques par rapport aux propriétés des systèmes monométalliques :

- un effet basé sur la modification de la géométrie du système liée à la répartition d'un deuxième métal (inactif) à la surface du catalyseur (actif). Cela conduit généralement à l'isolation des sites actifs les uns par rapport aux autres (séparés par le deuxième métal). Il s'agit de l' « effet géométrique ».

- un effet basé sur la modification de l'environnement électronique des sites actifs liée à la présence d'un deuxième métal (M) dont l'électronégativité χ_M (selon l'échelle de Pauling) est différente de celle du nickel. Celui-ci serait alors enrichi en électrons si $\chi_M < \chi_{Ni}$, le deuxième métal jouant dans ce cas le rôle d'électro-donneur, ou au contraire appauvri en électrons si $\chi_M > \chi_{Ni}$, le deuxième métal jouant le rôle d'électro-attracteur. Il s'agit de l' « effet électronique ».

Dans les différents travaux reportés dans le Tableau 6, les auteurs expliquent la sélectivité des catalyseurs au nickel par le soufre au moyen d'effets géométriques. Ils s'efforcent de proposer des modèles d'adsorption des composés soufrés à la surface des catalyseurs étudiés. La toxicité d'un composé soufré serait alors d'autant plus grande que le nombre d'atomes de nickel de surface masqués lors de son adsorption sera grand.^[30, 35] Cependant, on a également mis en évidence que le soufre migrerait progressivement au cœur des particules de nickel (par exemple lors des études de chimisorption d' H_2S dans les travaux de Marecot et al.^[31]), et que la présence de soufre au cœur de la particule de nickel (et non à la surface, dans le cas des catalyseurs régénérés) continuait d'affecter l'activité et la sélectivité des catalyseurs.^[38] Dans ce cas, nous ne pouvons pas expliquer les propriétés catalytiques observées par des phénomènes d'ordre uniquement géométrique. Or, les électronégativités du nickel et du soufre sont très différentes (sur l'échelle de Pauling, $\chi_{Ni}=1,91$ et $\chi_S=2,58$) et nous ne pouvons pas exclure une interaction d'ordre électronique entre le soufre et le nickel.^[12, 39, 40]

Georges et al.^[39] ont étudié l'effet de la présence de soufre sur la sélectivité en butène-1 ou en butène-2, lors de l'hydrogénation du butadiène à 100°C sur des catalyseurs au Ni et au Co. Ils arrivent ainsi à distinguer les effets électroniques dus à la présence de soufre en surface

ou au cœur des particules métalliques. Après confrontation de plusieurs travaux de la littérature sur le Ni-S, ces auteurs affirment que l'empoisonnement par le soufre mettrait en jeu des effets géométriques et électroniques et proposent les modèles représentés dans la Figure 4 :

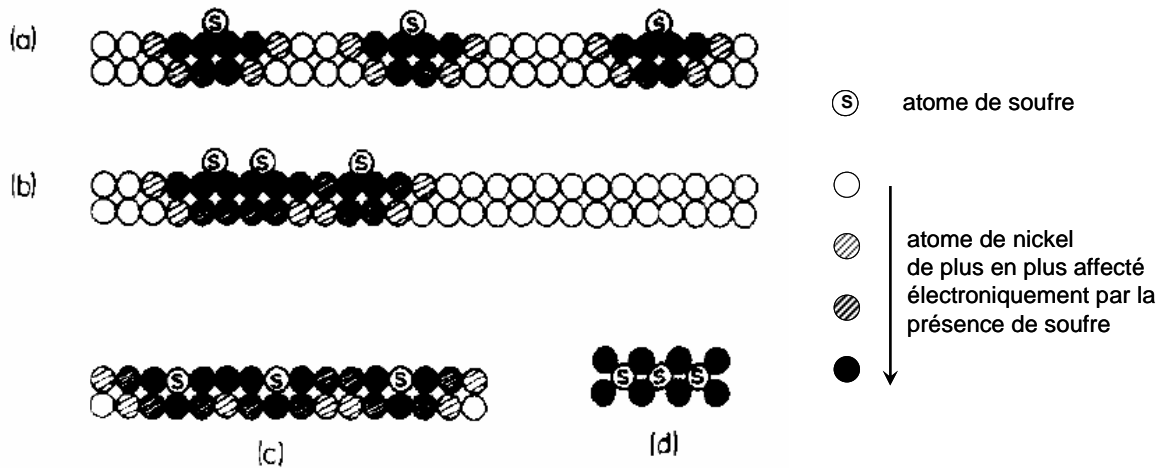


Figure 4. Modèles d'empoisonnement d'une surface de nickel (ou cobalt) par le soufre, d'après les travaux de Georges et al.^[39] : (a) adatoms de soufre dispersés à la surface ; (b) clusters de soufre à la surface ; (c) atomes de soufre incorporés dans la surface ; (d) formation d'une phase sulfure (solution solide).

Nous détaillerons dans les lignes suivantes quelques exemples de la littérature pour illustrer des effets géométriques d'une part, et électroniques d'autre part, pouvant expliquer certains cas de sélectivité de catalyseurs bimétalliques.

2.3.1 Effet géométrique

L'effet géométrique se traduit par le phénomène d'isolation des sites actifs.^[27] Il est effectivement admis que l'hydrogénation d'un noyau benzénique se produit sur les faces des particules de nickel puisqu'elle nécessite la présence de plusieurs atomes Ni⁰ adjacents pour une adsorption « à plat » du cycle aromatique. Masquer ces sites particuliers aura pour conséquence l'inhibition de l'hydrogénation du cycle aromatique, et forcera donc le catalyseur à hydrogéner uniquement les doubles liaisons oléfiniques.

L'isolation de sites est un moyen de sélectivité décrit dans plusieurs travaux de la littérature.^[27, 29, 41-43] Ainsi, pour l'hydrogénation du styrène sur des catalyseurs Ni-La, Damyanova et al.^[10] expliquent la sélectivité en éthylbenzène des catalyseurs dopés par la formation de plaques d'oxyde de lanthane La₂O₃ masquant les surfaces de nickel. Par ailleurs, à 120°C et en phase gaz, Anderson et al.^[27] observent sur les catalyseurs Ni/Sépiolite réduits

entre 30 % et 90 %, une corrélation nette entre la fraction de nickel non réduit et la vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Cette situation est à l'opposé des résultats obtenus par des auteurs de la même équipe^[41] dans le cas de l'hydrogénation du benzène où l'augmentation de la fraction de nickel non réduit entraîne une diminution de la vitesse de réaction. Ils expliquent ces résultats en admettant que les atomes de nickel non réduit diminuent la taille des ensembles de nickel réduit, ce qui inhibe l'adsorption "à plat" du benzène.^[44] Par contre, dans le cas du styrène, l'adsorption de la double liaison oléfinique serait favorisée sur des sites incomplètement réduits.

D'autres études^[28, 29, 35] se sont intéressées au cas particulier de l'empoisonnement des catalyseurs Ni par le thiophène en proposant deux modes possibles d'adsorption de la molécule sur la surface : à plat, sur 5 atomes adjacents de Ni de surface (Ni_5), ou bien perpendiculairement, sur 2 Ni_5 . Ils expliquent ainsi la sélectivité du système Ni-S par l'effet de «dilution de sites» et occupation préférentielle des sites de coins et d'arêtes des particules de nickel par le soufre.

Plus récemment, l'équipe de Corma et. al.^[45] parvient par simple traitement thermique à rendre des catalyseurs au Ni, Pt ou Ru supportés sur TiO_2 sélectifs pour l'hydrogénation des nitro-aromatiques. Ils expliquent les sélectivités observées par un fort effet SMSI (Strong Metal Surface Interaction) qui se manifeste par la décoration de la surface du métal par des plages mobiles du support. Ils observent en effet par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) de l'oxyde de titane sur des particules de platine supportées ayant subi un traitement à 450°C sous H_2 pendant trois heures. La décoration des particules par des plaques de TiO_2 diminue le nombre d'atomes de surface adjacents, ce qui revient à redisperser la phase métallique, ou à travailler avec un système de particules de plus petite taille. De cette manière, l'adsorption des cycles aromatiques sur les faces des particules est impossible. Seuls les groupes nitro- s'adsorbent et réagissent sur les sites à forte insaturation de coordination, d'où les sélectivités obtenues sans perte d'activité.

Enfin, l'ajout d'étain par la voie COMS/M en très faible quantité sur un catalyseur au nickel, a permis d'améliorer sensiblement la sélectivité de l'isomérisation du 3-carène en 2-carène.^[16]

2.3.2 Effet électronique

Plusieurs équipes de chercheurs^[27, 29, 41] ont remarqué que la présence d'atomes de Ni non réduits, donc liés à de l'oxygène (nettement plus électrophile que le nickel : $\chi_0 = 3,5$),

empêchait l'hydrogénation des cycles benzéniques. Ces observations semblent s'accorder sur le fait que la présence d'atomes de Ni électro-déficients améliore la sélectivité des catalyseurs pour l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène.

S'appuyant sur l'hypothèse des effets électroniques, Pawelec et. al.^[38] comparent des catalyseurs Ni/Al₂O₃ dopés au Li (électrodonneur) ou au Pd (électroattracteur) pour l'hydrogénation du benzène en présence de thiophène. Ils observent un fort effet désactivant dans le cas des catalyseurs rendus « basiques » au sens de Lewis après ajout du Li, c'est-à-dire dans le cas où l'environnement électronique du nickel est enrichi. Au contraire, les catalyseurs rendus « acides » au sens de Lewis, après dopage au Pd sont fortement activés, dans ce cas, l'environnement électronique du nickel est appauvri. Les auteurs en déduisent une meilleure résistance à l'empoisonnement par le thiophène pour les catalyseurs à Ni électrodéficient.

2.4 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 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.

2.4.1 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 électronégativités des éléments selon l'échelle de Pauling sont reportées sur la Figure 5.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Groupe (vertical) Période (horizontal)	1	H 2,20																	He	
	2	Li 0,98	Be 1,57															F 3,98	Ne	
	3	Na 0,93	Mg 1,31															S 2,58	Cl 3,16	Ar
	4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00	
	5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,6	
	6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn	
	7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf 0,9	Db 0,9	Sg 0,9	Bh 0,9	Hs 0,9	Mt 0,9	Ds 0,9	Rg 0,9	Uub 0,9	Uut 0,9	Uuq 0,9	Uup 0,9	Uuh 0,9	Uus 0,9	Uuo 0,9	
Lanthanides		*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27			
Actinides		**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,3			

Figure 5. Electronégativités des éléments du tableau périodique, selon l'échelle de Pauling.

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 (le platine et le palladium ont ainsi été exclus).

- 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 Sn 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 ($\chi_{\text{X}} < 1,5$), 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. Notre choix s'est porté sur Zr qui est de plus, cité dans la littérature pour la sélectivité de catalyseurs au nickel (voir chapitre 2.4.3.1) et les complexes tétranéopentylzirconium, bis-cyclopentadiényldiméthylzirconium, et acétylacétonate de zirconium ont déjà été étudiés au laboratoire COMS pour le greffage sur supports oxydes.^[46-48]

- 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 (voir chapitre 2.4.4.1). Parmi ses complexes, le cyanure d'or est traditionnellement connu en joaillerie comme précurseur des dépôts de couches minces d'or.

Parallèlement au zirconium et à l'or, nous avons envisagé de compléter notre étude avec deux dopants supplémentaires : le manganèse et l'iridium, respectivement moins et plus électronégatif que le nickel, et disponibles sous forme de complexes acétylacétonates.

2.4.2 Un dopant neutre : l'étain

La sélectivité par ajout d'étain a été étudiée par diverses équipes de chercheurs, pour différentes réactions sur des catalyseurs à base de Pt, Rh, Ru et Ni.^[14, 15, 49-58] Nous ne nous intéresserons dans ce paragraphe qu'aux catalyseurs bimétalliques Ni-Sn.

L'équipe de Masai et al.^[59, 60] a préparé des catalyseurs Ni-Sn/SiO₂ par précipitation d'un gel de silice dans une solution de nitrate de nickel et de chlorure d'étain en différentes

concentrations. Le solide obtenu après séchage, est calciné sous air à 500°C, puis réduit sous H₂ à 500°C. Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les auteurs ont ainsi pu mettre en évidence la présence de phases d'alliages NiSn, Ni₃Sn₂ et Ni₃Sn₄. Testés en hydrogénation du benzène^[61] à 180°C en réacteur continu, les catalyseurs Ni-Sn se sont révélés moins actifs que le catalyseur Ni seul. Alors que dans les conditions de test, une conversion de 100% en cyclohexane était obtenue au bout d'une heure de réaction sur le catalyseur au Ni, on n'observe plus que 14 % de conversion avec le catalyseur à 0,1 Sn/Ni, et seulement 9 % pour le catalyseur à 0,13 Sn/Ni. Avec 0,4 Sn/Ni, aucune trace d'hydrogénation du benzène en cyclohexane n'est visible. Grâce aux caractérisations par DRX et XPS, les auteurs expliquent cette baisse d'activité par l'affaiblissement de la force d'adsorption du benzène sur la surface Ni-Sn, par rapport à une surface de nickel seul.

Dans sa revue,^[49] Stytsenko décrit la modification de catalyseurs Ni/SiO₂ par greffage de sels d'étain (SnCl₂ et SnCl₄) ou de complexes organométalliques d'étain (tétrabutylétain, SnBu₄ et tétraphénylétain, SnPh₄) en vue d'obtenir des catalyseurs bimétalliques Ni-Sn/SiO₂ chargés à 56 %pds en nickel et 5 %pds en étain. Le catalyseur Ni/SiO₂ est préalablement réduit à 400°C sous H₂. Il est ensuite recouvert d'une solution du sel d'étain dans l'éthanol, ou d'une solution du complexe d'étain dans le benzène ou le n-hexane, puis laissé réagir pendant vingt heures à température ambiante sous atmosphère d'H₂. A la suite du greffage, le catalyseur est décomposé sous hélium à 400°C. L'ensemble des catalyseurs préparés ont été testés pour la déshydrogénation et l'hydrogénolyse du cyclohexane en réacteur continu, sous pression atmosphérique, à des températures comprises entre 90 et 500°C. D'après les résultats obtenus, l'auteur soulignait l'augmentation nette d'activité et de sélectivité en benzène, dans le cas du greffage des complexes organométalliques SnBu₄ ou SnPh₄ sur le catalyseur Ni/SiO₂. Dans le cas du greffage de SnCl₄ et de SnCl₂ aucune modification significative d'activité ou de sélectivité n'a été signalée.

Au laboratoire, les travaux de Lesage et al.^[62] se sont intéressés à la préparation de catalyseurs Ni-Sn/SiO₂ par la voie COMS/M. Le catalyseur parent Ni/SiO₂ est préalablement réduit à 500°C sous H₂. Le greffage de tétrabutylétain sur la surface de nickel réduit, Ni_S-H, est effectué en phase gaz, sous 30 mbar d'H₂, à différentes températures : 25°C, 50°C, 100°C et 150°C. La réaction du SnBu₄ avec la surface de nickel est totale. L'hydrogénolyse des fragments butyles est suivie par analyse GC de la phase gaz pendant la réaction. Différentes teneurs en étain par nickel de surface sont introduites : 0,1 ; 0,5 et 1 Sn/Ni_S. La structure du

fragment organométallique d'étain greffé sur la surface dépendra non seulement de la température de greffage, mais également de la quantité d'étain introduite (taux de recouvrement de la surface de nickel) et de la durée de réaction. A 50°C, après dix heures de greffage de l'équivalent de 0,5 Sn/Ni_s, un étain greffé à la surface du nickel dispose encore d'en moyenne 2,5 fragments butyles. A 100°C, tous les fragments butyles sont hydrogénéolysés en dix heures environ pour un échantillon à 1 Sn/Ni_s. Les mesures de chimisorption d'H₂ ont également confirmé qu'une fois dépourvu de tous ses fragments butyles, l'étain était présent à la surface, et non au cœur des particules de nickel, même après chauffage à 150°C. Par ailleurs, d'autres travaux réalisés au laboratoire^[50, 63] ont démontré que le tétrabutylétain ne réagissait pas avec la surface de la silice à température ambiante, mais réagissait rapidement, en présence d'hydrogène, sur la surface du nickel réduit, avec formation de fragments organométalliques $-\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_x$ greffés sur la surface métallique. Un traitement thermique ultérieur sous hydrogène permet d'obtenir, à partir de ces fragments organométalliques greffés, un alliage Ni_aSn_b de surface, après hydrogénéolyse totale des groupements alkyles à 150°C.

Le système Ni-Sn ainsi préparé (avec 0,04 Sn/Ni_s, à température ambiante, pendant 30 min) a permis d'obtenir un système catalytique sélectif à plus de 90% à 50% de conversion, pour l'isomérisation du 3-carène en 2-carène à 120°C.^[16]

La préparation de catalyseurs Ni-Sn par la voie COMS/M nous permettra d'étudier l'effet géométrique du dopage sur le catalyseur au nickel.

2.4.3 Des dopants électro-donneurs : le Zirconium et le Manganèse

2.4.3.1 Le Zirconium

Dans les travaux de Qixun et al.,^[9] l'alliage Ni₆₇Zr₃₃ amorphe est comparé à un catalyseur Ni/ZrO₂ de teneur comparable en nickel. Le catalyseur Ni/ZrO₂ a été préparé par imprégnation à sec du support ZrO₂ avec une solution aqueuse de nitrate de nickel, suivie d'un séchage à 120°C puis d'une réduction sous H₂ à 300°C. L'alliage Ni₆₇Zr₃₃ a subi trois cycles successifs d'oxydation sous courant d'air à 400°C pendant trois heures suivie d'une réduction sous H₂ à 300°C pendant trois heures. L'alliage a été caractérisé avant et après ce traitement par DRX, XPS, adsorption d'H₂ et microscopie électronique. Ces diverses techniques ont mis en évidence une ségrégation progressive de la composition en Ni et en Zr du catalyseur Ni₆₇Zr₃₃. L'alliage de départ est amorphe, il adsorbe peu d'H₂, et est composé d'une surface plus riche en zircone qu'en NiO (environ 95% de Zr pour 5% de Ni). Après les

cycles d'oxydation et de réduction, le catalyseur est composé d'une phase Ni, et d'une phase ZrO_2 en plus de quelques traces de $NiZr_2$; il adsorbe environ 30 fois plus d' H_2 que l'alliage non traité, et est composé d'une surface plus riche en nickel (87%) qu'en zirconium, avec aucune trace de zirconium métallique dans l'ensemble de la particule. Les deux catalyseurs Ni/ZrO_2 et $Ni_{67}Zr_{33}$ (après traitements) ont été testés en hydrogénation du styrène en réacteur continu, sous pression atmosphérique et à $180^\circ C$. Pour les deux catalyseurs la conversion du styrène est totale. Cependant, avec Ni/ZrO_2 le styrène est hydrogéné en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane, alors qu'avec le catalyseur $Ni_{67}Zr_{33}$ l'hydrogénation s'arrête exclusivement à l'éthylbenzène. $Ni_{67}Zr_{33}$ est donc sélectif en hydrogénation de la liaison oléfinique du styrène par rapport au noyau aromatique. Les auteurs expliquent ce phénomène de sélectivité par un effet géométrique dû à la ségrégation de la surface du catalyseur après les traitements successifs sous air et sous H_2 .

Suivant le même principe, et selon d'autres équipes de chercheurs,^[64, 65] des alliages bimétalliques amorphes à différentes compositions en Zr et Ni ont permis de préparer des catalyseurs plus sélectifs que leurs homologues monométalliques. A partir d'une matrice homogène Zr-Ni une re-dispersion efficace de la phase métallique est facilement obtenue par ségrégation de surface après traitements successifs sous air et sous atmosphère d'hydrogène réductrice. En effet, lors du traitement oxydant sous air, le zirconium, plus oxophile que le nickel, va préférentiellement migrer à la surface où il s'oxydera en ZrO_2 . Il en résulte une surface pauvre en NiO et très riche en ZrO_2 . Cet oxyde est très difficilement réductible, contrairement au NiO. Lors du traitement sous hydrogène, seul le nickel oxydé se réduira, au milieu des plages d'oxyde de zirconium qui resteront non réduites. Il en résultera de très petites particules de Ni réduit à la surface des particules NiZr. Le dopage au zirconium a eu pour effet un éclatement des grosses particules de NiZr en petites particules de Ni^0 entourées d'ensembles d'oxyde ZrO_2 . En plus d'augmenter la dispersion de la phase métallique, le Zr aurait pour effet de rendre le Ni moins facilement oxydable.^[66]

D'après des travaux plus récents,^[67] des catalyseurs NiZr sont préparés par imprégnation d'un support zéolithe ZSM-5 par une solution de complexes π -arène et bis-diène de nickel et de zirconium. Cette solution est obtenue par vaporisation du métal (Ni ou Zr) suivie de sa condensation dans une solution de butadiène-toluène (environ 40:100). Il en résulte la formation de complexes π -arène et bis-diène du métal, thermiquement instables, et utilisés par la suite pour des greffages à température ambiante. Pour le catalyseur NiZr/ZSM-5 le support est d'abord imprégné par la solution de Ni, puis séché sous vide, et traité deux heures à $25^\circ C$

sous H₂, avant l'imprégnation par la solution de Zr et un séchage final avant le traitement deux heures à 25°C sous H₂. Les catalyseurs ainsi préparés sont testés en hydroconversion des alcanes C₅-C₈ en réacteur continu, sous pression atmosphérique et à des températures comprises entre 240 et 280°C. Comparé aux catalyseurs Ni/ZSM-5 (1,5%pds) et Zr/ZSM-5 (0,6%pds), le bimétallique NiZr/ZSM-5 (0,5%pds en Ni et 0,6%pds en Zr) est plus actif et plus sélectif. Par exemple, la conversion du *n*-heptane est de 30% sur les catalyseurs monométalliques, alors qu'elle est de 83% sur le catalyseur NiZr. De plus, sur NiZr, le *n*-pentane est transformé en iso-pentane à plus de 92%, le *n*-hexane en 2 et 3-méthylpentanes à plus de 93%.

D'après l'ensemble de ces travaux, seul un effet d'ordre géométrique semble justifier les phénomènes de sélectivité observés avec les catalyseurs NiZr.

Pour finir, nous signalons que les complexes bis-cyclopentadiényldiméthylzirconium (ZrCp₂Me₂),^[46] tétranéopentylzirconium (ZrNp₄),^[47] et acétylacétonate de zirconium (Zr(acac)₄)^[48] sont connus au laboratoire pour le greffage par la voie COMS sur supports oxydes (silice et alumine) et la génération d'espèces hydrures de zirconium (Zr-H) à la surface. Ces hydrures sont dotés, entre autres, d'une activité hydrogénante non nulle.^[68, 69]

2.4.3.2 Le Manganèse

Chuang et al.^[70] ont préparé un catalyseur MnNi/SiO₂ à 5 %pds en Ni et 0,5 Mn/Ni par co-imprégnation de la silice avec les dérivés nitrates de nickel et de manganèse. Le solide a été ensuite séché à l'air à 30°C puis réduit sous courant d'H₂ à 400°C pendant 16 heures. La caractérisation par chimisorption d'hydrogène et par DRX indique que le catalyseur préparé est constitué de cristallites de Ni et de MnO, sans aucune preuve d'alliage Mn-Ni.

Y-B. Zhao et Y-W. Chung^[71] ont étudié la chimisorption du CO à -73°C sur une surface de Ni(111) modifiée par vaporisation de poudre de MnO₂ puis réduction à 427°C sous H₂ pendant dix minutes. La surface obtenue est un Mn-O_x-Ni(111) avec x compris entre 0,2 et 0,5. D'après les résultats de thermodésorption de CO, et de spectroscopie des électrons Auger, les auteurs suggèrent que la présence d'oxyde de manganèse empêche la chimisorption de CO sur la surface Ni(111), et qu'il y a création de nouveaux sites à l'interface MnO_x – Ni favorisant la dissociation et l'insertion de la molécule CO. Ils rapprochent leurs observations avec l'effet SMSI connu pour les surfaces d'oxyde de manganèse.

Dans les travaux cités, et la littérature explorée, aucune méthode de greffage contrôlé du manganèse sur le nickel n'a été décrite, de plus, le manganèse semble être connu surtout pour

son effet « SMSI » (Strong Metal-Support Interaction) ce qui pourrait suggérer un effet d'ordre électronique plutôt que géométrique.

2.4.4 Des dopants électro-attracteurs : l'Or et l'Iridium

2.4.4.1 L'Or

L'or seul est connu pour être très sélectif pour un grand nombre de réactions^[72-74] mais il est également connu pour être en général bien moins actif que les catalyseurs « classiques » au Pt ou au Pd. Par contre, sous forme de très petites particules (3 nm) dispersées sur un support, il devient très intéressant en termes d'activité et de sélectivité pour l'hydrogénation des nitro-aromatiques,^[75, 76] l'hydrogénation sélective du 1-3 butadiène en butène à 127-177°C, du crotonaldéhyde en majoritairement la butylaldéhyde à 227°C^[77] ou encore, dans l'hydrogénation sélective de l'acétylène en éthylène^[78] à des températures comprises entre 40°C et 250°C. En effet, la taille des particules d'or semble avoir une grande influence sur leurs propriétés catalytiques, par exemple, des particules de 3 nm à 6 nm supportées sur TiO₂ sont actives et sélectives dans l'hydrogénation de l'acétylène en éthylène, alors que des particules de 30 nm sont totalement inactives.^[79] En ce qui concerne la capacité des particules d'or à chimisorber l'hydrogène, des travaux anciens réalisés sur des surfaces monocristallines d'or (Au(110)) semblent indiquer que l'hydrogène n'est pas adsorbé avec dissociation,^[80] par contre, des travaux plus récents^[81] décrivent une adsorption dissociative activée de l'hydrogène sur les coins et les arrêtes de particules d'or de taille comprise entre 1,4 nm et 10 nm, supportées sur alumine.

Dans les travaux de Yuan et al.^[82] un catalyseur NiAu/SiO₂ est préparé par co-imprégnation de la silice dans une solution aqueuse d'éthylènediamine or et nickel, [Ni(en)₃](NO₃)₂ et [Au(en)₂]Cl₃. Après imprégnation pendant une heure à température ambiante, le solide est séché sous vide à 100°C pendant deux heures. Le catalyseur ainsi préparé est chargé à 5 %pds en nickel et 1,6 %pds en or, soit 0,1 Au/Ni (rapport molaire total). Le catalyseur est exposé à l'air, puis réduit sous H₂ à 330°C pendant quatre heures. Il est comparé au monométallique Ni/SiO₂ préparé de même et chargé à 5 %pds en nickel. Les deux catalyseurs sont caractérisés par différentes techniques. D'après les mesures de thermodésorption programmée, pour le catalyseur Ni, un large pic de désorption est mis en évidence à 330°C, alors que pour le catalyseur NiAu, deux pics assez fins apparaissent à plus faible température, 312°C et 345°C, ce qui traduirait un caractère plus « réductible » du catalyseur NiAu/SiO₂ par rapport au monométallique Ni/SiO₂. En chimisorption d'H₂, le

catalyseur NiAu adsorbe environ 47 fois moins d'hydrogène que le Ni seul. Par microscopie électronique, on mesure des tailles de particules comprises entre 1 nm et 6 nm pour le Ni/SiO₂, et entre 10 nm et 150 nm pour le NiAu/SiO₂ ! L'analyse EDS sur un échantillon de catalyseur bimétallique a révélé une composition très variable des particules en Au et en Ni, et a mis en évidence l'existence de particules monométalliques d'or et de nickel. Mais, si aucune preuve d'existence d'alliage Au-Ni n'est fournie, l'analyse TEM/EDS confirme que les deux métaux sont intimement liés au sein des particules. Enfin, les propriétés catalytiques de ces catalyseurs sont testées lors de la réaction de déchlorination du 2,4-dichlorophénol en réacteur continu à lit fixe, sous pression atmosphérique, à 200°C, pendant huit heures. Ce premier « cycle » de réaction est suivi d'une phase de régénération du catalyseur sous hydrogène pendant deux heures à 330°C. Ensuite, un deuxième cycle de réaction est conduit dans les mêmes conditions que le premier. Pour le premier cycle de réaction, l'activité du catalyseur NiAu est environ 2,5 fois supérieure à celle du Ni/SiO₂, après régénération du catalyseur, l'activité du NiAu augmente alors que celle du Ni seul diminue ; l'activité du NiAu est 7 fois plus élevée que celle du Ni seul. Pour les auteurs, ce gain en activité et en stabilité du catalyseur obtenu par ajout d'or ne peut s'expliquer que par une synergie entre le nickel et l'or intimement liés à la surface de la silice : l'Au activerait la liaison C-Cl pendant que le Ni dissocierait la molécule d'H₂.

Les travaux de Chin et al.^[83] décrivent deux catalyseurs Ni/MgAl₂O₄ (à 8,8 et 15,8 %pds en Ni) préparés par imprégnation à sec du support puis calcinés sous air à 500°C pendant quatre heures. Ces catalyseurs ont été modifiés par imprégnation d'HAuCl₄ (0,2 et 0,4 %pds d'Au sur catalyseur final) après réduction sous H₂ à 700°C pendant deux heures, et passivation pendant une nuit, à température ambiante, par un courant d'O₂ dilué à 1% dans l'He. A la suite de l'imprégnation par l'Au, les catalyseurs sont séchés à l'air, puis chauffés sous He à 200°C pendant au moins huit heures. D'après les mesures de chimisorption d'H₂ réalisées sur les catalyseurs obtenus, les auteurs constatent que l'ajout de 0,2 % d'Au sur le catalyseur à 15,8 % de Ni, soit 10 μmol d'Au/g_{cat}, entraîne une baisse de la quantité d'hydrogène chimisorbé de 65 μmol d'H/g_{cat}, ce qui dépasse largement un simple effet de blocage de sites Ni par greffage d'Au. Les auteurs expliquent ce phénomène par un effet électronique de l'Au sur plusieurs sites Ni adjacents. Des mesures EXAFS réalisées au seuil L_{III} de l'or ont pu confirmer l'existence d'une forte interaction Au-Ni⁽⁰⁾ et, d'après les mesures XANES, suggérer un transfert électronique de l'Au vers le Ni.

L'or et le nickel présentent en effet un large domaine de non miscibilité et il est admis que dans des conditions "douces", température de traitement inférieure à 500°C, la formation d'un alliage massif n'est pas possible. Par contre, la formation d'un alliage de surface stable dans la première couche atomique d'une particule métallique, tel que représenté sur la Figure 6 a été démontrée par des études combinées en XPS, LEIS, TEM et Monte Carlo, d'après Rousset et al.^[84] ou encore par EXAFS, TEM et XRD, selon les travaux de Molenbroek et al.^[85, 86].

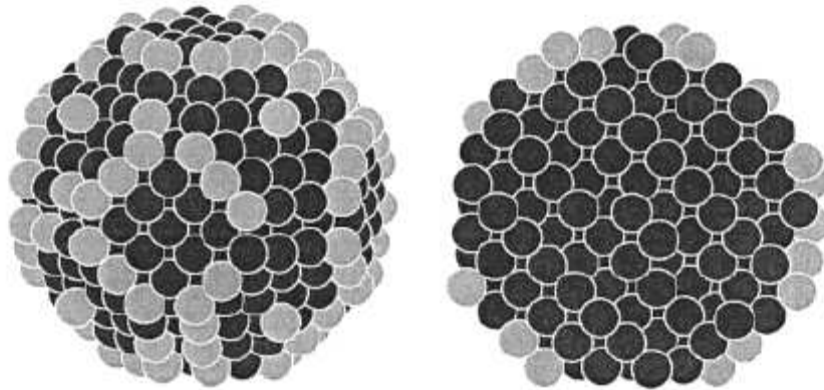


Figure 6. Modèle de nanoparticule Ni-Au, obtenu par simulation Monte Carlo à 300K, d'après Molenbroek et al.^[85] Particule de 2,6 nm de diamètre, composée de 100 atomes d'Or (clair) et de 583 atomes de Ni (foncé). A gauche : particule Ni-Au avec les atomes d'Or présents sous forme d'alliage de surface sur le cluster de Ni. A droite : représentation en coupe au centre de la particule.

Dans une partie de ces travaux,^[85] les catalyseurs bimétalliques NiAu/SiO₂ étudiés ont été préparés par imprégnation du catalyseur monométallique Ni/SiO₂ préalablement réduit, dans une solution aqueuse du complexe [Au(NH₃)₄](NO₃)₃. Le catalyseur obtenu après filtration est séché à l'air à 110°C. S'appuyant sur les résultats des analyses EXAFS et des simulations Monte Carlo, les auteurs proposent un dépôt préférentiel de l'Or sur les arêtes et les coins d'une particule de nickel, la rendant moins sensible au cokage lors de l'hydroréformage du butane par exemple. D'autre part, des calculs DFT sur des surfaces d'alliages Au-Ni(111) indiquent une diminution de la densité locale en électrons des états d du nickel entouré d'atomes d'or,^[87, 88] synonyme d'un effet électro-attracteur de l'Or sur le Ni.

2.4.4.2 L'Iridium

L'Iridium seul n'est pas un métal inerte, il a déjà été cité pour son activité hydrogénante,^[89] mais il est surtout connu pour son activité hydrogénolytante.^[90] Nakagawa et al.^[91] décrivent la préparation d'un catalyseur NiIr/La₂O₃ (0,25 %pds en Ir et 0,5 %pds en Ni)

par co-imprégnation en phase aqueuse de nitrate de nickel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, et de chlorure d'iridium, IrCl_4 . Le catalyseur est séché à température ambiante puis calciné sous air à 600°C pendant cinq heures. Le catalyseur $\text{NiIr}/\text{La}_2\text{O}_3$ est comparé aux monométalliques $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ (0,5 %pds en Ni) et $\text{Ir}/\text{La}_2\text{O}_3$ (0,25 %pds en Ir) pour la réaction d'oxydation partielle du méthane (mélange $\text{CH}_4:\text{O}_2=5:1$) en gaz de synthèse, dans un réacteur continu à lit fixe, sous pression atmosphérique, à 600°C . Dans ces conditions, le catalyseur Ni-Ir s'est révélé très actif, alors que les monométalliques Ni ou Ir sont totalement inactifs à si faible teneur de métal supporté. Les auteurs expliquent le phénomène observé par un effet de synergie entre les particules de Ni et de NiO d'une part, et les particules d'Ir et d' IrO_2 d'autre part. Aucune explication d'ordre géométrique n'est formulée.

2.5 Préparation des catalyseurs

Pour un catalyseur Ni-X, les espèces Ni et X 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 X 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 X, ou un précurseur bimétallique, c'est-à-dire un cluster contenant à la fois le métal (Ni) et le dopant (X) intimement liés au sein de la même molécule.

Dans notre étude, nous utiliserons la méthode d'imprégnations successives. Nous commencerons par préparer des échantillons de Ni/SiO_2 parfaitement caractérisés, puis, nous déposerons de manière contrôlée un précurseur du co-métal X à la surface du nickel. Nous décrirons dans les paragraphes qui suivent à la fois les différentes méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques supportés, puis les différentes techniques de dopage.

2.5.1 Préparation d'un catalyseur monométallique à base de nickel

Nous cherchons à préparer pour notre étude des catalyseurs monométalliques Ni/SiO_2 qui nous serviront de catalyseurs modèles, toutefois représentatifs des catalyseurs utilisés dans l'industrie. Ainsi nous visons des teneurs en nickel comprises entre 10 et 20 %pds, avec le meilleur contrôle possible de la taille des particules de nickel supporté, l'objectif étant d'atteindre des diamètres moyens autour de 2-4 nm afin de pouvoir, si possible, étudier des systèmes où les sites de coins et d'arêtes représentent plus de 20% du nombre total d'atomes à la surface de la particule (cf. Figure 17). Le choix du support silice, et non alumine, comme

fréquemment utilisé dans l'industrie, vient du souci de préparation d'un système le moins complexe possible, c'est ainsi que tout support connu pour un effet SMSI (par exemple titane ou magnésie) est également exclu de notre choix. De plus, la silice choisie sera la plus pure possible, c'est-à-dire une silice de flamme, non poreuse.

Les méthodes les plus fréquemment citées pour la préparation de catalyseurs^[92] sont : la déposition-précipitation, l'imprégnation à sec, l'échange ionique ou le greffage de composés organométalliques sur une surface de support oxyde. La littérature présente de nombreux exemples de préparation de catalyseurs Ni supportés sur silice ou sur alumine à partir de ces différentes méthodes. Les propriétés physico-chimiques obtenues varient selon la méthode utilisée.

2.5.1.1 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.^[93] Cependant, les particules de nickel initialement piégées dans la matrice du support ne remontent à la surface du support qu'après décomposition sous H₂ 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)^[93] et résistaient mieux au frittage qu'un Ni déposé par imprégnation « classique » sur la silice.^[94]

Nous ne retiendrons pas cette méthode pour notre étude car elle ne permet pas un contrôle de la taille des particules.

2.5.1.2 Imprégnation à sec

L'imprégnation à sec est privilégiée lorsqu'il n'existe que peu ou pas d'interaction entre le précurseur métallique choisi et le support. Cette méthode consiste à imprégner le support avec une solution de précurseur métallique de volume égal au volume poreux du solide. 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 :

- 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 H₂ à 500°C pendant deux heures, Tomiyama et al.^[93] observent des particules de 10 nm de diamètre, sans compter la présence de gros agrégats métalliques parsemés à la surface.

- 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 H₂ à 450°C pendant six heures, Keane et al.^[95] mesurent des tailles de particules comprises entre 4,5 et 9,8 nm.

- pour un catalyseurs Ni/SiO₂ à 5 %pds de Ni, préparé par imprégnation à sec de la silice par une solution aqueuse de nitrate de nickel, puis séché sous air à 127°C pendant huit heures, ensuite calciné à 450°C pendant quatre heures, et enfin réduit sous H₂ à 450°C pendant quatre heures, Onda et al.^[96] observent que la taille moyenne des particules est de 8 nm, alors qu'elle est de 3 nm pour le catalyseur Ni/SiO₂ à 5 %pds de Ni, préparé par imprégnation par échange, puis séché sous air à 70°C pendant douze heures, et enfin réduit sous H₂ à 450°C (5°C/min puis palier d'une heure).

Nous éliminerons donc la méthode d'imprégnation à sec au profit de l'imprégnation par échange ionique.

2.5.1.3 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 si le pH de la solution est supérieur au point isoélectrique, ou d'échangeur anionique si le pH est inférieur. Dans le cas de la silice (Figure 7) le nombre de sites d'échange cationique augmente fortement à partir de pH > 7. Cependant, la silice commence à se dissoudre de façon significative pour un pH supérieur à 6 (Figure 8).

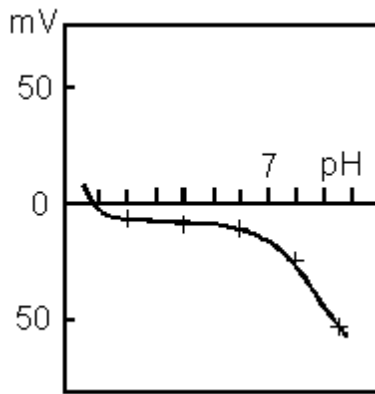


Figure 7. Polarisation de la silice déterminée par électrophorèse, d'après J.P. Brunelle^[97]

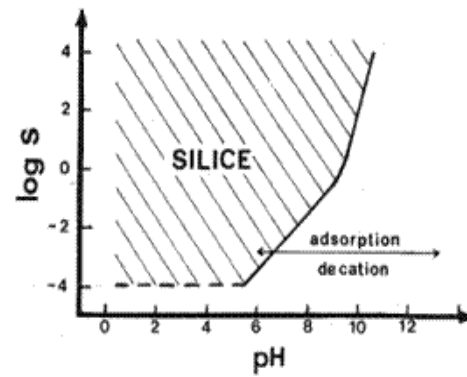


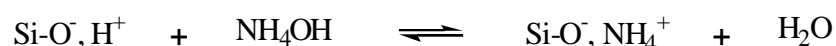
Figure 8. Solubilisation de la silice en fonction du pH, d'après J.P. Brunelle^[97]

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.^[98-100] Avec le nickel, le maximum de dispersion obtenu est de 31 % pour un catalyseur à 3 % pds de nickel.^[101] 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.

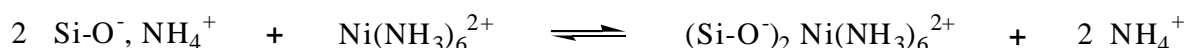
Nous reprendrons la méthode de préparation des catalyseurs par échange cationique pour préparer nos catalyseurs parents Ni/SiO₂, mais nous chercherons à optimiser le protocole opératoire afin d'atteindre des dispersions de l'ordre de 30% avec des teneurs en Ni plus élevées, de l'ordre de 10 à 20%, et un traitement thermique permettant de réduire plus de 90% de la phase métallique.

Dans le cas de l'échange cationique de Ni(NH₃)₆²⁺ sur silice, la solution d'imprégnation est une solution ammoniacale où du nitrate de nickel est préalablement dissout. Le complexe hexaammine nickel est formé in situ. A la surface de la silice, les deux équilibres suivant ont lieu^[96, 98, 102-104] :

- échange des protons de surface de la silice avec les ions ammoniacaux de la solution d'imprégnation :



- échange des ions ammoniacaux de surface avec l'hexaamminenickel en solution :



Afin d'obtenir un bon compromis entre maximum de polarisation de la silice (donc maximum de sites d'échange) et minimum de solubilité de la silice, Clause et al.^[104] introduisent en solution un sel d'ammonium pour favoriser la formation du précurseur hexaamminenickel à des pH inférieurs à 9. La Figure 9 illustre la répartition des espèces ammine nickel dans une solution molaire de nitrate d'ammonium en fonction du pH.

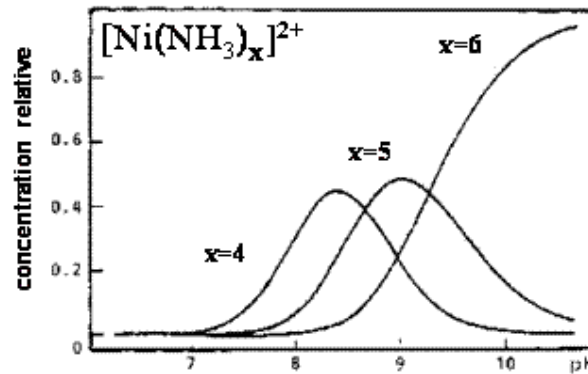


Figure 9. Distribution des espèces $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x$ en solution en fonction du pH $[\text{Ni}_{\text{total}}]=0,1\text{M}$; $[\text{NH}_4^+]=1\text{M}$, d'après Clause et al.^[104]

Les sels nickel amine ont été fréquemment utilisés pour la préparation de particules métalliques bien dispersées à la surface du support.^[105] Cependant, si l'équilibre en solution d'imprégnation peut encore être contrôlé afin que l'espèce majoritaire soit l'hexaammine nickel, lors des étapes ultérieures de séchage et de décomposition le ligand ammine est très vite remplacé par une molécule d'eau, ce qui conduit à la condensation des complexes nickel puis à la formation de plus grosses particules de phyllosilicates ou d'hydroxydes de nickel. D'autres ligands plus encombrants, comme l'éthanediamine^[95, 106] ou l'éthylènediamine^[107, 108] peuvent également être utilisés dans le but d'obtenir des particules métalliques mieux dispersées à la surface.

2.5.1.4 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 le support. A titre d'exemple, l'acétylacétonate de nickel $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ cité plusieurs fois dans la littérature, peut être déposé sur la silice par sublimation à 220°C ,^[109] ou par simple imprégnation dans un solvant (benzène,^[25, 110] THF,^[111] ou eau avec réduction *in situ* par l'hydrazine^[112, 113]). 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.* $d_{\text{moy}} > 9 \text{ nm}$).

Nous avons tout de même décidé de nous inspirer de ces travaux pour étudier le greffage de l'acétylacétonate de nickel(II) $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ et du bis-cyclooctadiényl nickel $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ (cf. Figure 10) sur une surface de silice déshydroxylée à 500°C , dans le but de préparer un catalyseur Ni/SiO₂, faiblement chargé en Ni mais hautement dispersé (dispersion >50%). Ce catalyseur pourrait alors servir de « précurseur » de catalyseur parent, si on considère les espèces de Ni greffées à la surface comme des « germes » de croissance de plus grosses particules. Ce serait un moyen de contrôler la dispersion des catalyseurs Ni/SiO₂ parents, comme dans le cas des catalyseurs au platine préparés par recharges successives (cf. paragraphe 2.5.2.2 et Mezenot et al.^[114]).

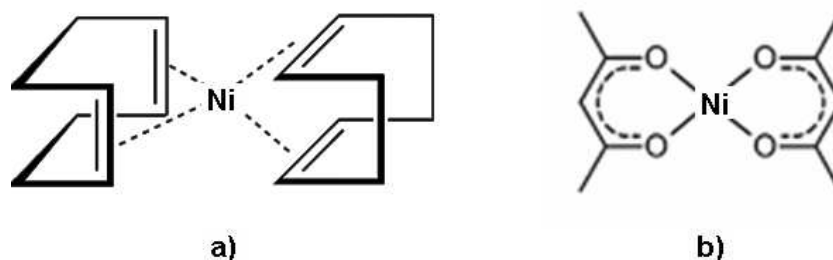


Figure 10. Complexes organométalliques du nickel : a) bis-cyclooctadiényl nickel $[\text{Ni}^0(\text{COD})_2]$: $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$; b) acétylacétonate de nickel(II) $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2]$: $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

2.5.1.5 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 80-120°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.

Le choix de l'atmosphère de décomposition a été étudié en particulier dans les travaux de Goguet et al.^[100] dans le cas de catalyseurs Pt/SiO₂ préparés par échange cationique de platine tétraammine Pt(NH₃)₄²⁺. Après imprégnation de la silice puis séchage à 100°C sous vide, la thermodécomposition des catalyseurs sous atmosphère neutre (10 % He ; 90 % Ar), oxydante (10 % He ; 10 % O₂ ; 80 % Ar), ou réductrice (10 % He ; 10 % H₂ ; 80 % Ar) a été suivie par spectrométrie de masse. Le débit de gaz mesuré est de 150 mL/min, la température de l'échantillon est progressivement augmentée de 25°C à 500°C, avec une rampe de chauffage de 2°C/min. Les dispersions des catalyseurs préparés, mesurées par chimisorption d'hydrogène, sont comparées en fonction de la température et de l'atmosphère de décomposition. Les résultats obtenus ont mis en évidence la formation de Pt⁽⁰⁾ sous atmosphère réductrice, de PtO sous atmosphère oxydante, et d'un mélange des espèces Pt⁽⁰⁾ et PtO sous atmosphère neutre. La dispersion d'un catalyseur chargé à 5 % pds en Pt est comprise entre 70 % et 80 % si l'échantillon est chauffé à 500°C sous atmosphère réductrice. Sous atmosphère neutre, celle-ci est comprise entre 42 % et 72 % et dépend fortement de la température de traitement, ainsi que de la teneur en métal. Enfin, sous atmosphère oxydante, une dispersion de 65 % est mesurée lorsque la décomposition est conduite à 250°C, mais celle-ci chute à 20 % si la température de décomposition atteint 500°C. Les auteurs en concluent que la décomposition de la phase métallique sous atmosphère réductrice est la plus intéressante.

Pour les catalyseurs Ni/SiO₂, le choix de la température de décomposition/réduction a été étudié dans les travaux de Martin et al.^[115, 116] 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' H_2 (2 L/h) pendant 15 heures à des températures comprises entre 150°C et 700°C. Le degré de réduction des catalyseurs a été mesuré par magnétisme, selon la méthode décrite au paragraphe 3.1.4. Les auteurs ont pu ainsi comparer les degrés de réduction des catalyseurs préparés en fonction de la température de réduction sous H_2 . D'après les résultats obtenus, représentés à la Figure 11, on constate 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 et 7,6 %pds en nickel.

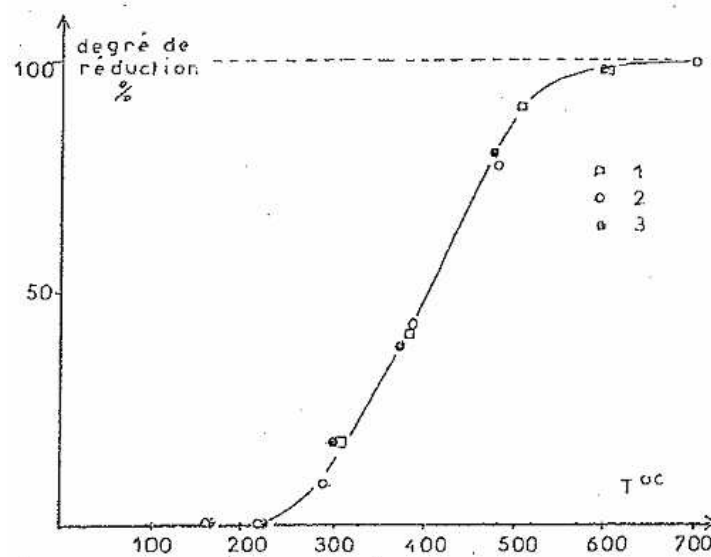


Figure 11. Degré de réduction en fonction de la température, d'après Martin et al.^[116] Les catalyseurs 1, 2 et 3 sont des Ni/SiO_2 à 4,6 %pds; 12,6 %pds et 7,6 %pds en Ni respectivement, préparés par échange de $Ni(NH_3)_6^{2+}$ sur silice, puis séchage sous vide à 100°C, et réduction sous H_2 pendant 15 heures, aux températures indiquées, comprises entre 150°C et 700°C.

Pour notre étude, les catalyseurs Ni/SiO_2 préparés seront donc décomposés sous courant H_2 dans le but d'obtenir une phase métallique bien dispersée sur la silice. La température de décomposition sera au moins égale à 500°C afin d'obtenir une phase métallique réduite à au moins 90 %.

2.5.1.6 Conclusion sur la préparation de catalyseurs monométalliques Ni/SiO_2

A notre connaissance, il n'existe pas encore à ce jour, de description dans la littérature d'un catalyseur Ni/SiO_2 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/SiO_2 par échange cationique de précurseurs amines du nickel, méthode

permettant d'obtenir les catalyseurs les plus intéressants parmi les catalyseurs au nickel décrits dans la littérature. Dans un but exploratoire, nous allons également étudier quelques préparations à partir du greffage des deux complexes organométalliques $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{acac})_2$ et $\text{Ni}^0(\text{COD})_2$. Les catalyseurs préparés seront traités sous courant d'hydrogène à 500°C afin d'obtenir une phase Ni métallique bien dispersée sur le support, et réduite à 90 % au moins.

2.5.2 Dopage du catalyseur monométallique parent

Il existe deux méthodes principales d'obtention des catalyseurs bimétalliques :

- Dans la première méthode, les deux métaux sont introduits simultanément sous forme soit d'un mélange de sels métalliques, soit d'un sel bimétallique, soit encore d'un complexe moléculaire des deux métaux. Le système déposé sur le support est ensuite décomposé pour obtenir une phase bimétallique. Dans cette méthode il arrive souvent que les deux précurseurs métalliques ne se décomposent pas simultanément, ce qui conduit à une ségrégation de phases.^[117]

- Dans la seconde méthode, un sel ou encore un complexe organométallique du métal dopant est amené, suivant les conditions opératoires, à réagir sur la surface métallique du catalyseur parent (et non sur le support). Dans ce cas, le dopant se trouve localisé sur le site actif, donc précisément là où sa présence est souhaitée.

C'est pourquoi nous privilégierons cette dernière méthode. Pour cela, nous pourrions procéder selon deux voies.^[49, 118] La première implique la chimie organométallique de surface sur métaux (COMS/M) et la deuxième met en jeu des réactions redox entre un sel inorganique de X et la surface du nickel réduit.

2.5.2.1 Méthode COMS sur métaux

La Chimie OrganoMétallique de Surface sur Métaux (COMS/M) est une méthode de dépôt sélectif d'un dérivé organométallique du dopant XR_n à la surface du métal. En présence d'hydrogène, le précurseur réagit sur la surface du nickel préalablement réduit Ni-H en perdant progressivement ses ligands organiques. Selon les conditions choisies, le co-métal X pourra se trouver ainsi greffé sous différentes espèces à la surface des particules de nickel.^[13] Pour fixer les idées, la Figure 12 représente schématiquement la réaction de greffage du tétrabutylétain sur une surface de nickel préalablement réduit sous hydrogène.

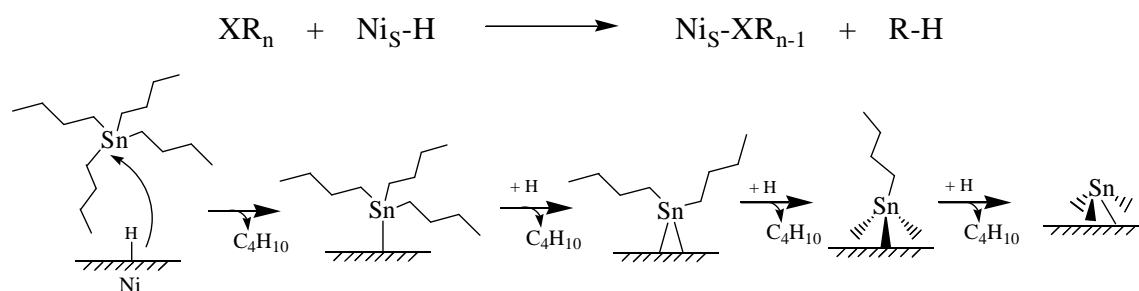


Figure 12. Exemple de greffage par la voie COMS/M de SnBu_4 sur une surface de Ni préalablement réduit sous H_2

La préparation de catalyseurs bimétalliques par la méthode COMS/M comporte beaucoup d'exemples dans la littérature. Le greffage de différents précurseurs XR_n (avec $\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Se}, \text{Zn}$ ou Si , et $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_5$ ou C_6H_5) a été décrite depuis les années 1980.^[118] Le Tableau 7 présente quelques exemples de la littérature de catalyseurs bimétalliques préparés par cette voie.

Tableau 7 : Revue de quelques exemples de catalyseurs bimétalliques préparés par la méthode COMS/M, d'après Candy et al.^[13]

Ref.	Métal M du groupe VIII	Composé organo-métallique $\text{X}'\text{R}_n$	Support oxyde	Conditions de préparation	Teneur en M' (%pds, M'/M)	Présence de fragments organométalliques ?	Application en catalyse
[119]	Ni	$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Al_2O_3	27°C	3,1-13 % Pb	Oui	Hydrogénation d'acrylonitrile
[120]	Rh	$\text{Se}(\text{CH}_3)_2$	ZrO_2	100°C, 30 min, sans solvant	0,01-0,17 Se/Rh	Oui	Hydroformylation d'éthylène
[50, 121, 122]	Rh, Ru, Ni	$\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$	SiO_2	97°C, 24 h, n-heptane	0-1,7 Sn/Rh	Non	Hydrogénolyse d'acétate d'éthyle
[52, 123]	Rh	$\text{Sn}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$	SiO_2	147°C, n-heptane	0,1-1,07 M'/Rh	Oui	Hydrogénation de nitrobenzène
[124, 125]	Rh	$\text{M}'(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4$ $\text{M}' = \text{Ge}, \text{Pb}, \text{Sn}$	SiO_2	100°C, 1 h, n-heptane	0,12-0,25 % Sn	Oui	Hydrogénation de citral
[126, 127]	Pt	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Al_2O_3	50°C, benzène	0-0,056 Sn/ Pt_S	Non	Déshydrogénation de MCP
[128]	Pt	$\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	Al_2O_3	50°C, benzène	0,09-0,31 % Sn 0,31 % Pb 0,11 % Ge	Oui	Hydrogénation de pyruvate d'éthyle
[126, 129, 130]	Pt, Rh, Ru	$\text{M}'\text{R}_x$ $\text{M}' = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ge}, \text{Al}, \text{Zn}$	Al_2O_3	60°C, 4 h, n-heptane	-	Non	Conversion d'alcane
[131]	Pd	$\text{M}'(\text{n-C}_4\text{H}_9)_x$ $\text{M}' = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Sb}$	Al_2O_3	60°C, n-heptane	-	Non	Déshydrogénation d'isoprène

Ce mode de greffage a été largement utilisé au laboratoire.^[15, 62, 101, 132-136]

En particulier, dans les travaux de Lesage et al.^[62] déjà cités au paragraphe 2.4.2, le greffage de tétrabutylétain en phase gaz, sous 30 mbar d'H₂, sur un catalyseur Ni/SiO₂ (6,6 %pds en Ni avec une dispersion de 24% correspondant à un diamètre moyen de particules de 4 nm) préalablement réduit sous H₂ à 500°C, est étudié à 25°C, 50°C, 100°C et 150°C. La phase gaz est analysée par chromatographie pendant le greffage pour mesurer la quantité de fragments butyles issus de l'hydrogénolyse de SnBu₄ sur la surface de nickel. Le catalyseur est caractérisé par spectroscopie infrarouge, microscopie électronique, mesures magnétiques et EXAFS. D'après les résultats obtenus, les auteurs concluent que la stoechiométrie de greffage, et d'hydrogénolyse de SnBu₄ dépend fortement du recouvrement de la surface de nickel par l'étain et de la température de réaction. Cette réaction est relativement lente, l'équilibre est atteint au bout de 40 heures environ. Le maximum d'étain greffé à la surface du nickel correspondrait à 0,7 Sn/Ni_s. Après dix heures de greffage de l'équivalent de 0,5 Sn/Ni_s, à 50°C, un étain greffé à la surface du nickel dispose encore d'en moyenne 2,5 fragments butyles, et est lié à 1,3 Ni_s en moyenne. Au dessus de 100°C, tous les fragments butyles sont hydrogénolysés, un atome d'étain est entouré de quatre atomes Ni_s en moyenne, suggérant la présence d'adatoms de surface, voire la formation d'un alliage de surface Ni-Sn. La microscopie électronique suggère de plus un grossissement des particules métalliques d'environ 1,5 nm.

Une étude similaire^[14, 134] a été réalisée sur un catalyseur Pt/SiO₂ (1,6 %pds en Pt, dispersion de 34 % correspondant à un diamètre moyen de particules de 1,5 nm). Le tétrabutylétain est greffé en phase gaz de la même manière sur la surface du catalyseur préalablement réduit. L'évolution des espèces greffées à la surface du catalyseur est étudiée entre 25°C et 550°C. Les mêmes conclusions des travaux de Lesage et al.^[62] semblent s'appliquer aux catalyseurs Pt-Sn préparés après greffage et hydrogénolyse entre 25°C et 150°C. La caractérisation par EXAFS des catalyseurs Pt-Sn obtenus après hydrogénolyse à 300°C et 550°C vient compléter ces travaux, l'étain semble en effet migrer progressivement au cœur des particules de platine jusqu'à formation d'un alliage Pt_aSn_b. La Figure 13 représente schématiquement l'évolution d'une espèce tétrabutylétain greffée sur le catalyseur Pt/SiO₂, du fragment organométallique à l'alliage, en passant par l'adatome.

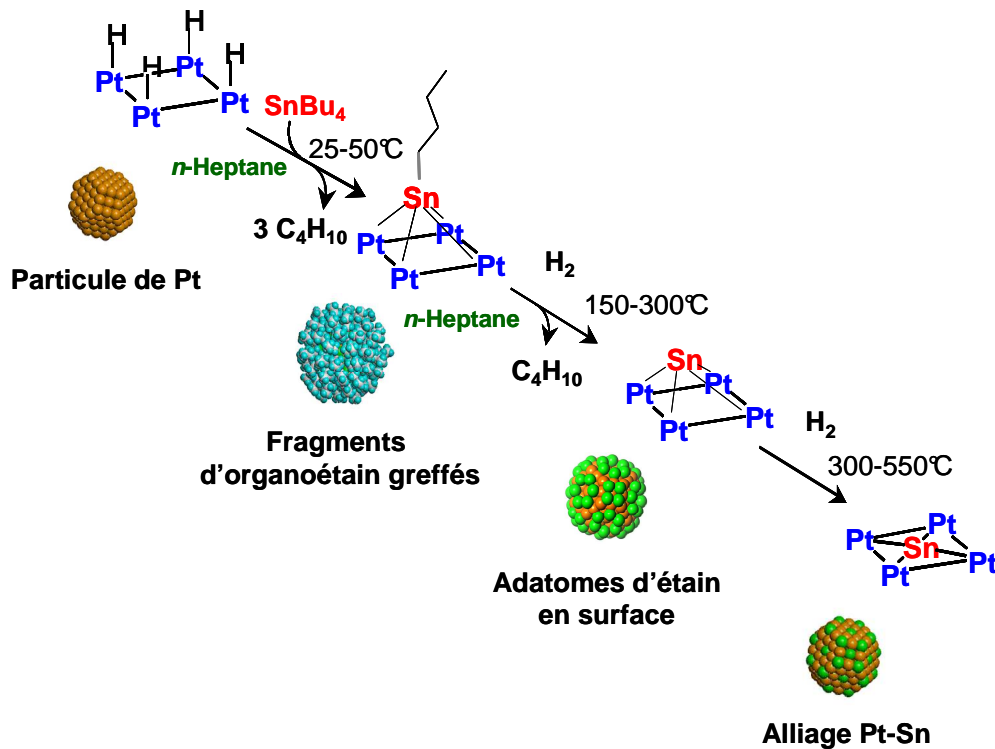
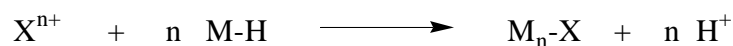


Figure 13. Greffage de tétrabutylétain sur platine : évolution du système bimétallique en fonction du traitement thermique, d'après Humblot et al.^[134]

Enfin, dans les travaux de Bentahar et al.^[15, 137] l'étude du greffage de tétrabutylétain sur deux catalyseurs Pt/ Al_2O_3 de dispersions différentes (88% de dispersion pour le catalyseur chargé à 0,7 %pds en Pt ; et 41% de dispersion pour le catalyseur chargé à 3,2 %pds en Pt) a permis de préciser que le SnBu_4 se déposait d'abord sur les faces de la particule de platine, puis migrait progressivement vers les arêtes et les coins, et que l'hydrogénolyse des fragments butyles était plus forte sur les faces que sur les coins ou les arêtes de la particule.

2.5.2.2 Méthode redox

La préparation de catalyseurs bimétalliques par voie redox consiste à réduire en milieu aqueux un sel inorganique du co-métal X par la phase métallique de surface préalablement réduite sous hydrogène (M-H). De très nombreux systèmes bimétalliques ont été préparés par cette méthode^[138] qui peut se décrire par l'équation suivante :



Cette méthode a été largement développée par Barbier et al. pour le dépôt de cuivre,^[139, 140] de rhénium^[141-143] ou d'or^[144] sur une surface de platine Pt-H, et elle a été plus récemment mise en œuvre dans l'élimination des métaux toxiques de l'eau.^[143, 145]

Les travaux de Womes et al.^[146] s'inspirent de ce mode de greffage pour préparer une gamme de catalyseurs Pt de dispersions variées. Il est en effet possible de contrôler la taille des particules de platine en partant d'un catalyseur parent très dispersé qu'on fait « grossir » progressivement par recharges successives de Pt²⁺ réduit sur le Pt-H de surface.^[114]

Il s'agit donc de réactions d'oxydoréductions soumises aux lois de l'électrochimie. Ce mode de dépôt pourra s'appliquer aux couples redox dont le potentiel électrochimique est supérieur à celui du couple H_{ads}/H⁺, soit H₂/H⁺ dans une première approximation.

D'après la loi de Nernst : $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$, à 25°C et sous pression atmosphérique, le potentiel électrochimique du couple H₂/H⁺ est de:

$$E(H_2/H^+) = E^0(H_2/H^+) - 0,059 \log \frac{1}{[H^+]} = -0,059 \text{ pH}$$

A pH = 7, E(H₂/H⁺) = -0,414 V. La Figure 14 compare les potentiels électrochimiques de quelques couples redox. A titre d'exemple, les ions Au⁺, Au³⁺, Pt²⁺, Ni²⁺ dont les potentiels standards sont supérieurs à celui de l'hydrogène, pourront être réduits à l'état métallique par l'hydrogène adsorbé sur la surface métallique (du Ni par exemple). Ce n'est pas le cas pour les ions Mn²⁺. Les ions Cr₂O₇²⁻ (Cr^{VI}) pourront être réduits à l'état Cr³⁺ (Cr^{III}), mais les ions Cr³⁺ ne seront pas réduits à l'état métallique. Ce ne sont là bien évidemment que des premières prévisions hâtives qu'il faudrait compléter avec les activités respectives réelles des oxydants et réducteurs suivant les concentrations des différentes espèces dans le milieu réactionnel, la température et le pH, pour savoir si la réaction est possible.

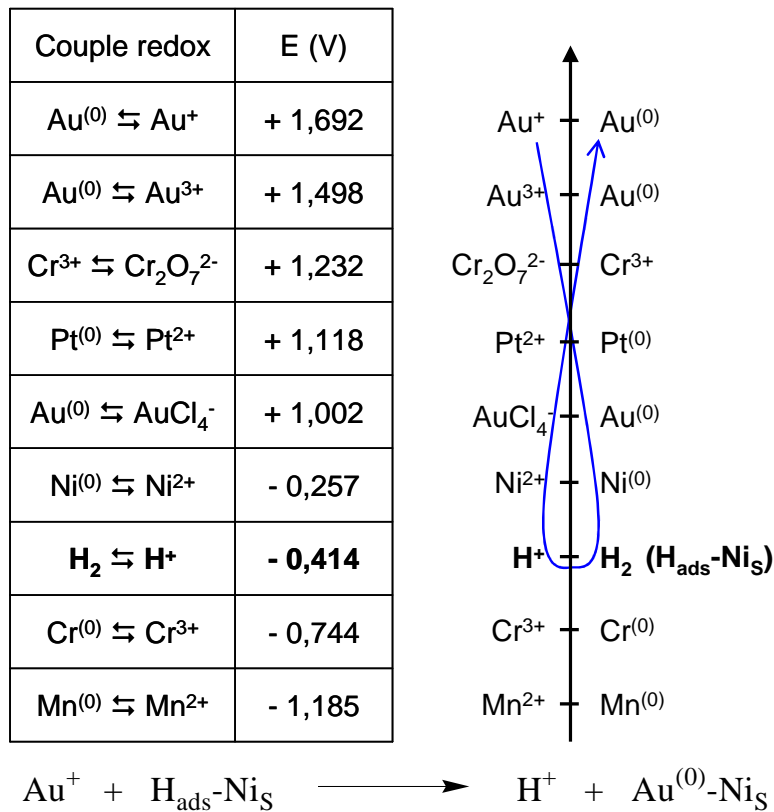


Figure 14. Potentiels électrochimiques standards (1atm, 25°C) de quelques couples redox^[147] ; exemple de réaction lors du dépôt redox d' Au^+ sur une surface Ni-H.

Pour les catalyseurs Ni/SiO₂, appliquer cette technique de préparation nécessitera de choisir un précurseur adéquat du dopant, et des conditions opératoires (pH essentiellement) pour lesquels la réaction entre Ni-H et Xⁿ⁺ est possible (selon les potentiels des couples redox mis en jeu) tout en restant en dehors des domaines de solubilité de la silice (pH basiques) et du nickel (pH acides). A titre d'exemple, les conditions appliquées par Barbier et al.^[144] pour le greffage d' AuCl_4^- sur Pt-H ne pourront pas être appliquées dans notre cas en raison des conditions de travail en milieu très acide où le nickel serait dissout. Cependant, le précurseur amine $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ représente un bon candidat. Il est obtenu à partir d'acide tétrachloroaurique.^[148-150] Molenbroek et al.^[85] préparent ainsi des catalyseurs Au-Ni/SiO₂ par la méthode redox.

3. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Afin de caractériser les catalyseurs que nous avons préparés, nous avons eu recours à diverses techniques : volumétrie d'adsorption d' H_2 , thermodésorption programmée, mesures magnétiques, microscopie électronique, DRX et EXAFS. Elles sont décrites dans la première partie de ce chapitre. L'activité et la sélectivité des catalyseurs que nous avons préparés ont été mesurées sur la réaction d'hydrogénation du styrène. La mise en place des tests catalytiques est décrite dans la seconde partie de ce chapitre.

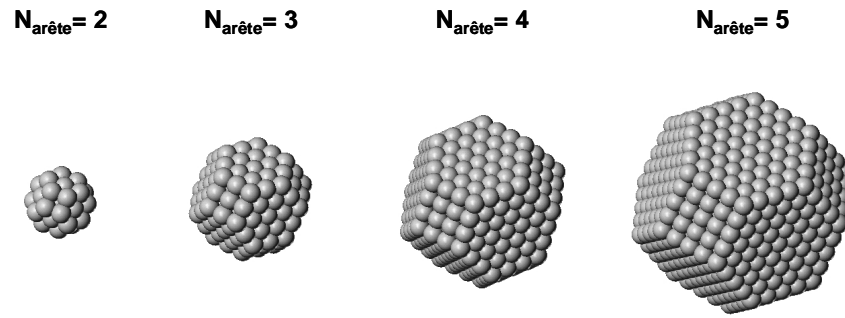
3.1 Caractérisations de la surface des catalyseurs

Les solides préparés, à la fois catalyseurs monométalliques et dopés, sont caractérisés par volumétrie d'adsorption d'hydrogène et mesures magnétiques afin d'estimer leur dispersion et d'évaluer l'effet du dopage sur les particules de nickel. La thermodésorption programmée, la microscopie électronique, la diffraction des rayons X et l'EXAFS viendront compléter ces premières techniques dans la caractérisation des particules déposées.

3.1.1 Relation entre la taille des particules et la dispersion

Certaines techniques de caractérisation permettent de mesurer la dispersion du catalyseur (ratio atomique du nombre de sites accessibles sur le nombre total d'atomes de nickel), la volumétrie et les mesures magnétiques par exemple, alors que d'autres techniques donnent accès à la taille des particules, la microscopie et la DRX par exemple. Il est possible de relier ces deux grandeurs, taille des particules et dispersion, en considérant que toutes les particules de nickel ont la même taille, et en les assimilant à des octaèdres tronqués. Il est également possible de quantifier le ratio entre le nombre d'atomes sur les arêtes et les coins et le nombre total d'atomes constituant la surface de la particule. Ce modèle est décrit ci-dessous.

Une particule métallique supportée peut être assimilée à un octaèdre tronqué composé de 6 faces carrées et de 8 faces hexagonales régulières. Il est caractérisé par le nombre d'atomes sur chacune de ses arêtes. Connaissant le nombre N_s d'atomes de surface, et le nombre total N_t d'atomes composant l'octaèdre tronqué, on calcule la dispersion par $D = N_s/N_t$. La Figure 15 illustre l'évolution de N_t , N_s et D en fonction de $N_{\text{arête}}$.



$N_{\text{arête}}$	2	3	4	5
N_t	38	201	586	1289
N_S	32	122	272	482
$D=N_S/N_t$	84 %	61 %	46 %	37 %

Figure 15 : Relation entre $N_{\text{arête}}$, N_t , N_S et D , la dispersion, pour une particule cuboctaédrique tronquée de nickel.

D'autre part, la masse, m_{part} d'une particule sphérique de diamètre, d_{part} , composée de N_t atomes de nickel s'exprime des deux façons suivantes :

$$m_{\text{part}} = M_{\text{Ni}} \cdot \frac{N_t}{\mathcal{N}_A} = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{\text{part}}}{2} \right)^3$$

avec M_{Ni} la masse moléculaire du nickel, \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro et ρ la masse volumique du nickel $\rho=8,908 \text{ g.cm}^{-3}$.

On peut alors, grâce à ce modèle simple, relier le diamètre des particules (d_{part}) au nombre d'atome qu'elles contiennent et, en faisant l'hypothèse que les particules de Ni sont octaédriques tronquées et toutes de même taille, à leur dispersion. Ceci est illustré sur la Figure 16 : nous pouvons relier par exemple une particule de nickel de 3 nm de diamètre à la valeur de dispersion $D=37 \%$, ce qui revient à lui associer un octaèdre tronqué à 5 atomes par arête (cf. Figure 15).

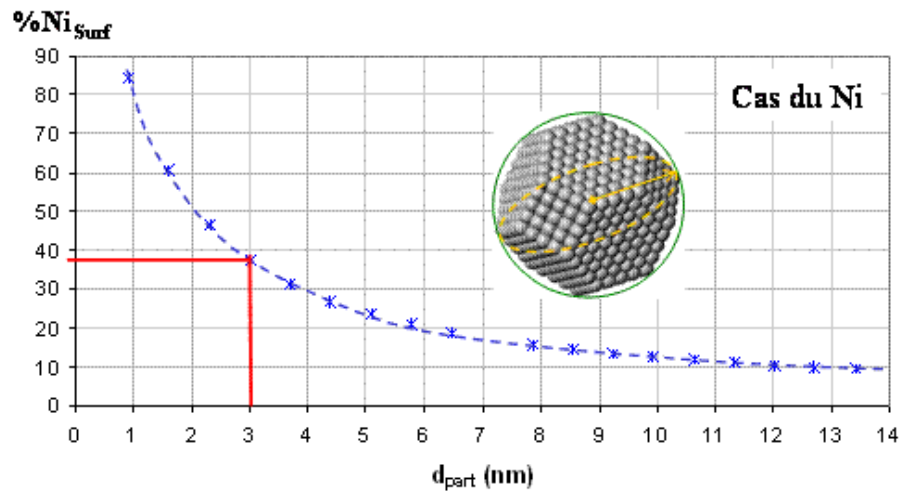


Figure 16. Relation entre diamètre des particules (d_{part}) et dispersion ($D=\%Ni_{surf}$), pour des octaèdres tronqués.

D'autre part, nous pouvons calculer le ratio entre le nombre d'atomes sur les arêtes et les coins ($Ni_{coins+arêtes}$: sites à faible coordination, appelés « défauts de surface » et supposés être les plus réactifs) et le nombre total d'atomes constituant la surface de la particule ($Ni_{surface}$). L'évolution de ce ratio en fonction de la taille de particule est illustrée sur la Figure 17.

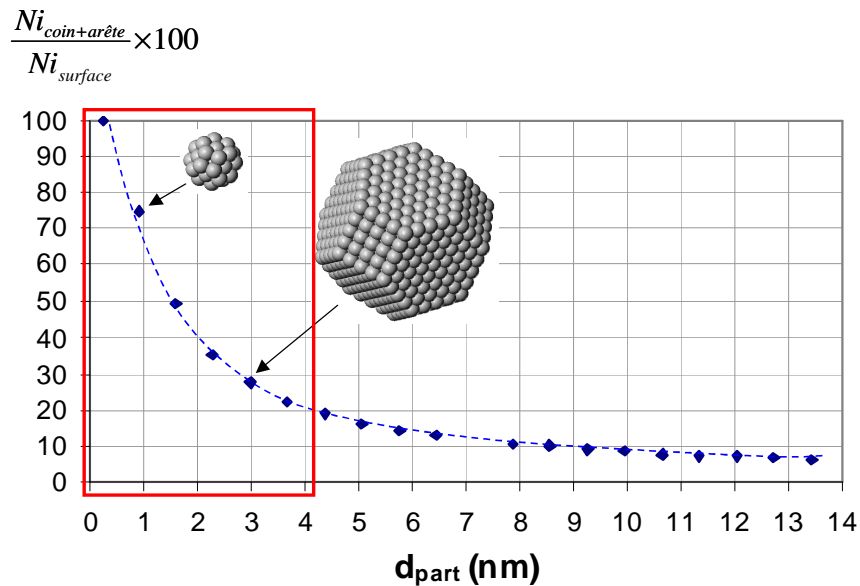


Figure 17. Proportion d'atomes de nickel sur les différents sites (arêtes + coins / surface) d'octaèdres tronqués de diamètre moyen d_{part} .

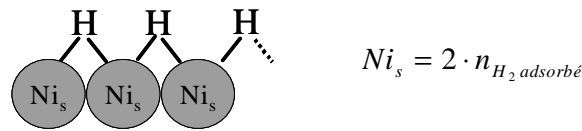
Dans notre étude, nous nous sommes fixés pour objectif de préparer un catalyseur parent supporté sur silice ayant des particules de nickel de diamètre compris entre 2 et 4 nm avec une répartition en taille assez étroite. En effet, d'après la Figure 16, les valeurs de dispersions des

catalyseurs varient fortement dans cette gamme de taille (de 50 à 30 %), de même que la proportion d'atomes de coins et d'arêtes par rapport aux atomes de surface ($Ni_{\text{coins+arêtes}}/Ni_{\text{surface}}$), qui elle aussi varie nettement de 40 à 20 % (cf. Figure 17). Travailler dans cette gamme de tailles de particules nous permettrait d'étudier le rôle des différents « sites » présents sur les particules, à faible coordinence (coins et arêtes) ou à forte coordinence (faces), sur la sélectivité et l'activité du catalyseur.

3.1.2 Volumétrie

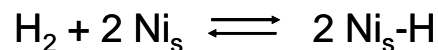
La chimisorption d'hydrogène s'avère particulièrement intéressante pour la caractérisation des catalyseurs supportés. A partir de la quantité d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur et de la stœchiométrie d'adsorption (nombre d'atome d'hydrogène adsorbé sur 1 site actif), on en déduit facilement le nombre de site actifs.^[151]

Dans le cas du nickel, on admet qu'une molécule d' H_2 s'adsorbe de manière dissociative sur deux atomes de nickel de surface.^[152]



L'isotherme d'adsorption à température ambiante est de type Langmuir. Ceci sous-entend que les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- la surface du solide est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- il y a équilibre entre les molécules des deux phases, tel que



Et à l'équilibre, on peut écrire : $\theta = \frac{S^*}{S_0} = \frac{\sqrt{k \cdot P_{H_2}}}{1 + \sqrt{k \cdot P_{H_2}}}$

Avec θ : taux de recouvrement de la surface

L'appareillage utilisé pour la mesure des quantités d'hydrogène adsorbées sur un catalyseur fait appel à la volumétrie en statique et utilise une jauge « Texas » (jauge à spirale de quartz) qui permet de mesurer des pressions de 0 à 10^3 mbar avec une incertitude de 10^{-1} mbar. Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes permettant d'atteindre un vide primaire, avec une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-3} mbar contrôlée par la jauge « Pirani ». Une pompe à diffusion de mercure permet d'obtenir un vide plus poussé, avec une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mbar, contrôlée grâce à une jauge à ionisation. L'ensemble du système est appelé rampe à vide, ou rampe « COMS », il est schématisé à la Figure 18.

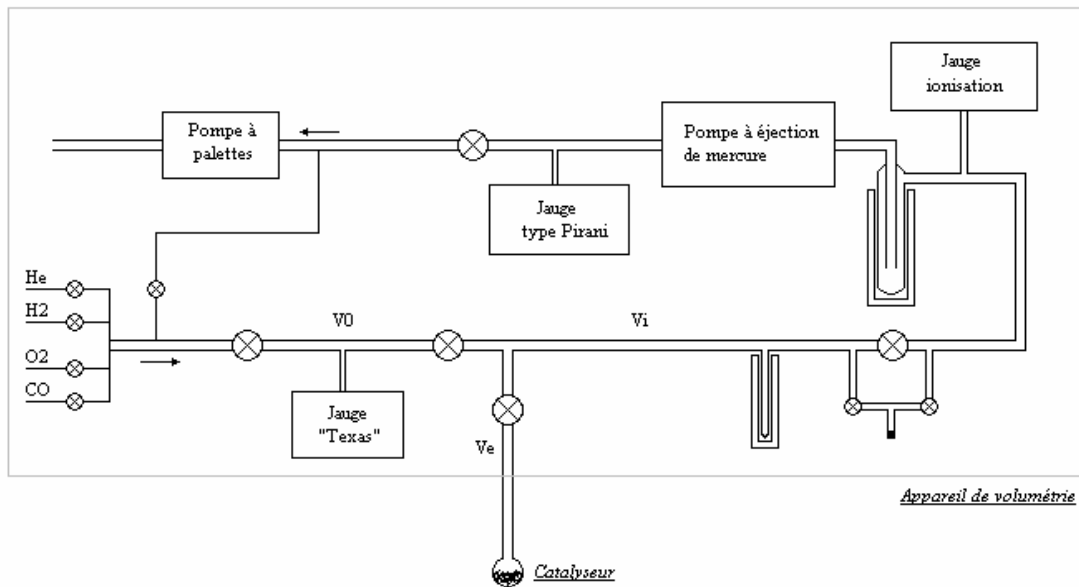


Figure 18. Appareil de volumétrie schéma général.

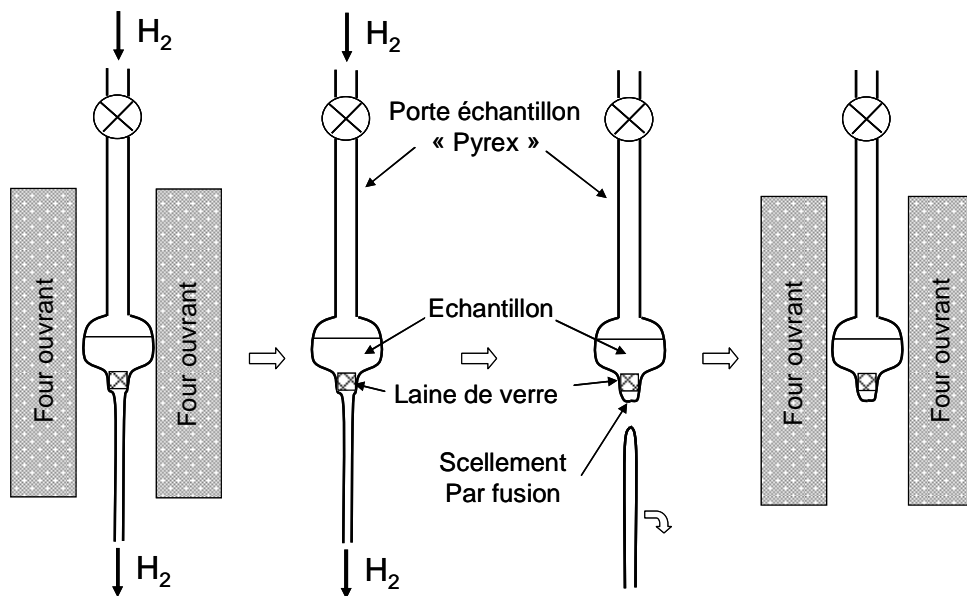


Figure 19. Appareil de volumétrie, détail du porte échantillon utilisé pour la chimisorption de H₂.

Préalablement aux mesures de volumétrie, le catalyseur est réduit à 400°C pendant 10 h sous courant d'hydrogène, puis, après refroidissement le tube de l'évent est scellé par fusion (Figure 19). L'hydrogène chimisorbé sur le nickel est ensuite évacué en plaçant l'échantillon sous vide (10^{-5} mbar) à 350°C pendant 3 h. Après refroidissement à température ambiante, le catalyseur constitué de particules de nickel au degré d'oxydation zéro est prêt pour une volumétrie d'adsorption.

De l'hydrogène, très pur (tamis moléculaire pour déshydrater et cuivre pour désoxygéner), est introduit dans un volume étalon V_i . La mesure de la pression P_i dans ce volume conduit à la quantité de gaz introduit ($Q_i = P_i V_i / RT$). L'échantillon est ensuite mis en contact avec ce gaz et la pression d'équilibre atteinte P_e dans le volume total V_e donne accès à la quantité de gaz restant après la chimisorption ($Q_e = P_e V_e / RT$). Par différence avec la quantité introduite, on obtient la quantité de gaz adsorbé sur le catalyseur (Q_{ads}) sous cette pression d'équilibre P_e :

$$Q_{ads} = Q_i - Q_e = (P_i V_i - P_e V_e) / RT$$

On peut alors calculer le nombre d'atomes de nickel de surface à partir du volume total d'hydrogène adsorbé, exprimé en moles d' H_2 par gramme d'échantillon. On en déduit la valeur de la dispersion du catalyseur :

$$D = \frac{Ni_s}{Ni_{tot}} = \frac{2 \cdot n_{H_2 \text{ adsorbé}}}{\% \text{ pds Ni} / 58,7}$$

La précision des mesures est de l'ordre de 1 micromole pour un échantillon de 1 g.

Pour avoir accès à la totalité des sites actifs du catalyseur, il est nécessaire d'éliminer totalement l'hydrogène adsorbé, préalablement à la mesure de la quantité adsorbée à 25°C. Pour cela, on traite le catalyseur sous vide à une température suffisamment élevée. Il peut s'avérer cependant riche en information de connaître la quantité d'hydrogène qui reste sur l'échantillon après désorption à différentes températures. En particulier, après désorption à température ambiante pendant 3 h sous vide dynamique (10^{-5} mbar), il est d'usage de qualifier de « réversible » l'hydrogène adsorbé par la suite à température ambiante. La différence entre la quantité d'hydrogène adsorbée après désorption à 350°C, $[H_2]_{tot}$, et celle adsorbée après désorption à température ambiante, $[H_2]_{rev}$, est appelée quantité d'hydrogène irréversible :

$$[H_2]_{irrev} = [H_2]_{tot} - [H_2]_{rev}$$

3.1.3 Thermodésorption programmée (TPD)

La thermodésorption permet de mesurer la quantité d'hydrogène désorbé de l'échantillon à différentes températures, et distinguer ainsi différents sites selon la chaleur de désorption de l'hydrogène. Cette méthode permet donc idéalement de dessiner un profil bien distinct pour chaque échantillon caractérisé par un nombre de sites d'adsorption actifs à différentes températures. Elle peut être réalisée par mesures de volumétrie en statique comme décrit dans le paragraphe précédent, ou en dynamique à l'aide d'un réacteur construit au laboratoire, et schématisé à la Figure 20. Dans ce cas, l'échantillon est introduit dans une cellule en verre, placée au sein d'un four à température régulée à $\pm 1^\circ\text{C}$. L'échantillon est traversé par un flux de gaz choisi (N_2 , H_2 , He , Ar , O_2 ...) grâce à un système de vannes. Le débit est régulé à 3 mL/min. La programmation de température est contrôlée par l'intermédiaire d'une interface électronique. Les flux de gaz sont analysés par une série de quatre $\mu\text{-GC}$ pour déterminer leur composition après avoir traversé l'échantillon de catalyseur.

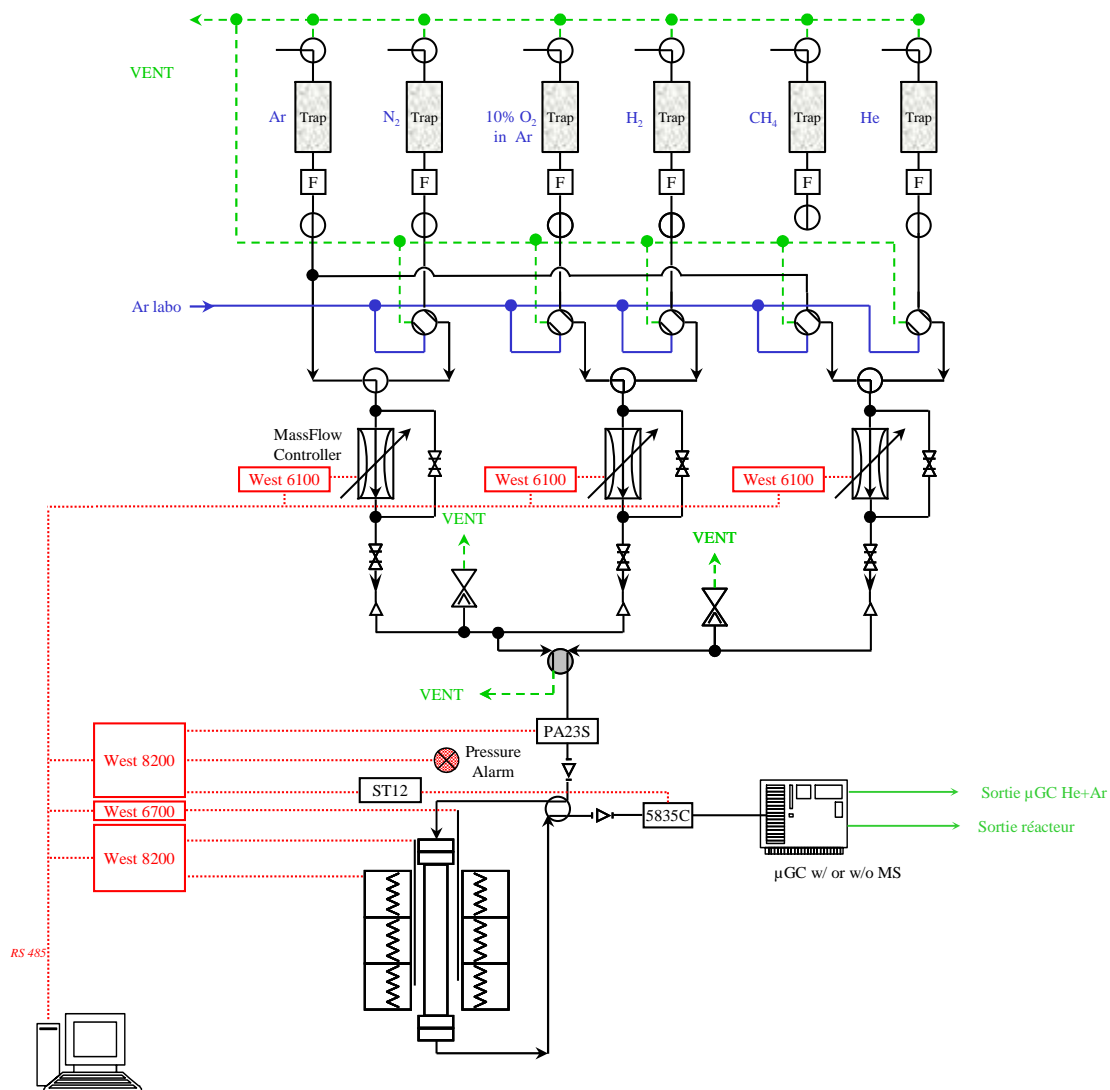


Figure 20. Réacteur de TPD

3.1.4 Mesures magnétiques

Le nickel est un métal ferromagnétique à l'état massif. En dessous de sa température de Curie (354°C) il présente une aimantation rémanente même en l'absence de champ magnétique. Lorsque les domaines magnétiques (correspondants aux particules métalliques) sont de petite taille (inférieure à 15 nm), le nickel devient superparamagnétique : l'aimantation de ces nanodomains augmente avec le champ magnétique (H) appliqué jusqu'à atteindre une valeur de saturation (M_s) et l'aimantation rémanente (à champ nul) de l'échantillon est quasiment nulle.^[153-159]

Le superparamagnétisme du nickel est lié à l'existence d'un électron célibataire dans son cortège électronique. La formation d'une liaison covalente, par exemple entre un atome d'oxygène et un atome de nickel en appariant l'électron, annule la contribution magnétique de l'atome de nickel. Les mesures de magnétisme permettent donc d'évaluer le degré de réduction d'un échantillon donné. Celui-ci est mesuré par comparaison de l'aimantation à saturation de l'échantillon (M_S) avec l'aimantation à saturation théorique (M_S^*) du nickel métallique Ni^0 :

$$\%_{red} = \frac{M_S}{M_S^*} \text{ avec } M_S = \lim_{H \rightarrow \infty} (M) \text{ déduit par extrapolation de } M \text{ quand } 1/H \text{ tend vers } 0.$$

Le superparamagnétisme est lié à un effet collectif des atomes de nickel, il dépend donc de la taille des domaines magnétiques (particules métalliques). Pour un champ magnétique donné, la contribution d'une population de grosses particules de nickel est nettement plus forte que celle d'une population de petites particules. Aux champs faibles, l'augmentation de l'aimantation avec le champ sera majoritairement due aux particules de grande taille ; c'est dans cette partie de la courbe $M=f(H)$ que nous pourrions évaluer le diamètre moyen des plus gros grains de nickel. Inversement, aux champs forts, les grosses particules auront atteint leur aimantation à saturation tandis que l'aimantation des plus petites continuera d'augmenter. On pourra estimer, avec une précision de $\pm 20\%$, la taille moyenne des populations de plus petites et plus grosses particules métalliques d'après les formes simplifiées des équations de Langevin aux valeurs de champs limites:^[157, 159]

$$\text{Aux champs faibles, le diamètre moyen des plus grosses particules : } D = \left[\frac{M}{H} \cdot \frac{18.k.T}{\pi.\rho.M_S^2} \right]^{1/3}$$

$$\text{Aux champs forts, le diamètre moyen des plus petites particules : } d = \left[\frac{6.k.T}{(M_S - M).\pi.\rho.H} \right]^{1/3}$$

Avec k , constante de Boltzman, T , la température, et ρ la masse volumique du nickel dans notre cas.

Un échantillon de catalyseur est d'autant plus homogène en taille de particules que les diamètres moyens d et D sont proches. La Figure 21 illustre les allures des courbes d'aimantations théoriquement attendues pour des échantillons homogènes en taille de particules, par comparaison avec un échantillon polydispersé :

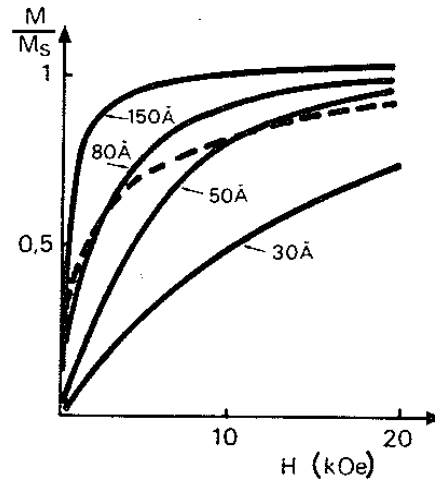


Figure 21. Isothermes magnétiques $M/M_s=f(H)$ à $T=300K$ pour différents diamètres la courbe en pointillés illustre le cas d'un catalyseur polydispersé. ^[157, 159]

Au cours de l'année 2008, une collaboration entre l'IRCE Lyon, le LAGEP, et l'IFP (Ms J.A Dalmon et K. Fiaty, dans le cadre du stage de Master de S. Adjimi.) a permis d'élaborer une méthode de calcul de la répartition en taille des particules superparamagnétiques à partir de l'isotherme magnétique. Il s'agit d'un programme développé sur Matlab. Son principe est détaillé en annexe 7.3.

Les mesures magnétiques sont réalisées à l'IRCE Lyon, à température ambiante, sur un magnétomètre fonctionnant selon la méthode d'extraction de Selwood. ^[157, 159] L'appareillage utilisé est décrit en annexe 7.3.

Cette technique nous permettra de comparer rapidement les catalyseurs Ni préparés en nous renseignant sur l'homogénéité de la dispersion des échantillons, le diamètre moyen des particules déposés et leur degré de réduction. Avant sa caractérisation en magnétisme, un échantillon de catalyseur (100-200 mg) est introduit dans un tube en verre de 10 mm de diamètre (la hauteur du lit catalytique est de 8 mm). Sur la rampe à vide, l'échantillon est réduit sous courant d' H_2 à 400°C durant 14 h, puis traité sous vide 3h à 350°C afin d'éliminer l'hydrogène adsorbé, et enfin scellé et conservé sous vide.

Pour 100 mg de catalyseur chargé à 10 % en Ni (entièrement réduit), à température ambiante et à 2 Tesla, l'appareil pourra mesurer la réponse de particules de 2 nm au minimum. Il faudrait un champ H plus élevé (ou une température plus faible) pour orienter les moments magnétiques des particules de plus petite taille. Rappelons qu'au dessus de 15 nm le comportement superparamagnétique des particules n'existe plus, les particules deviennent ferromagnétiques, ce qui se traduit par une aimantation rémanente non nulle.

3.1.5 Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X permet d'identifier les phases cristallines et d'évaluer la taille des particules. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$. L'identification des phases cristallines se fait par comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature (fichiers JCPDS et diffractogrammes de référence). La taille des domaines cristallins ($d > 1$ nm) qui en général peuvent être assimilés à la taille des particules, est estimée d'après la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction obtenues d'après la formule de Scherrer :

$$T = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \sqrt{H^2 - H'^2}}$$

T étant la taille des particules (en Å), λ la longueur d'onde de la mesure (en Å), θ le demi angle de Bragg, H la largeur à mi-hauteur mesurée et H' la largeur à mi-hauteur instrumentale (en radians). Cette estimation de taille est cependant limitée aux domaines cristallins de taille supérieure à 1 nm.

Pour les solutions solides, il est possible de déterminer la composition métallique par la méthode de Rietveld. On part de concentrations arbitraires (concentrations théoriquement attendues) et on simule le diffractogramme que l'on obtiendrait, en utilisant la théorie de la diffraction. Pour cela, on s'appuie sur la loi de Végard qui indique que pour les solutions solides de substitution, le paramètre du réseau varie linéairement avec la composition atomique. On ajuste ensuite les concentrations afin de rapprocher au mieux le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré (méthode des moindres carrés).

Les analyses DRX sont réalisées sur un échantillon broyé, conservé à l'air, à l'aide de deux appareils:

- Un diffractomètre Bruker D5005, utilisé en mode réflexion, sous air, à température ambiante. Le système est muni d'un monochromateur graphite permettant de travailler à la longueur d'onde $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ (raie $K\alpha$ moyenne du Cu).
- Il est également possible d'enregistrer des diffractogrammes lors d'une thermoréduction programmée (TPR). L'appareil utilisé est un diffractomètre Versatile Panalytical X'Pert Pro MPD. Il est muni d'une chambre-réacteur Parr XRK 900°C dans laquelle l'échantillon est placé. Cette chambre est positionnée au sein d'un four et peut être traversée par un flux de gaz choisi (hydrogène pour une TPR).

3.1.6 Microscopie électronique TEM/STEM et analyses EDS

La microscopie électronique permet, par diffraction d'électrons, de visualiser l'organisation des atomes, les défauts de surface, les joints de grains et les dislocations.

Les particules de nickel déposées sur silice seront visibles pour des diamètres supérieurs à 2 nm. Le décompte des particules permet de dresser des histogrammes de répartition en taille des particules et d'estimer ainsi la dispersion de l'échantillon de catalyseur analysé.

Deux modes d'imagerie ont été employés pour l'analyse des résultats en TEM : en champ clair, mode classique, et en champ sombre lorsque la résolution en champ clair permettait difficilement de mesurer la taille des particules et de les compter. Ces modes seront détaillés en annexe.

La microscopie électronique à balayage par transmission (MEBT ou STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) est un type de microscopie électronique dont le principe de fonctionnement allie certains aspects du microscope électronique à balayage et du microscope électronique en transmission. Une source d'électrons focalise un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon. Un système de lentilles magnétiques permet à ce faisceau de balayer la surface de l'échantillon à analyser.

Couplée à l'analyse EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) la microscopie électronique permettra de vérifier le caractère bimétallique des solides caractérisés. Les analyses EDS semi-quantitatives ont été réalisées en TEM et en STEM. La zone d'analyse en TEM varie de 10 à 50 nm, celle en STEM est de l'ordre de 1 nm.

Les clichés de microscopie électronique ont été réalisés à l'Institut français du Pétrole de Lyon-Solaize, à l'aide des appareils Tecnai 2100 et Jeol 2100(F) sous 200keV.

3.1.7 EXAFS/XANES

L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) consiste à mesurer le coefficient d'absorption d'un échantillon soumis à un rayonnement X. En provoquant une transition des électrons de cœur d'un atome, un photoélectron est éjecté. Mais l'onde électronique sortant de l'atome interfère avec celles réfléchies par les atomes voisins. Ces interférences sont à l'origine des oscillations du coefficient d'absorption lorsque l'énergie des photons incidents varie. Ce sont ces oscillations qui constituent le signal EXAFS. C'est une technique très performante, applicable à tous types de matériaux. En choisissant un des seuils d'absorption d'un élément sélectionné, on peut étudier son environnement local (nature et nombre de voisins, longueur de liaison). Les informations structurales sont déduites des spectres EXAFS en essayant de reproduire au mieux les oscillations expérimentales par un modèle théorique adapté. Les paramètres structuraux sont ainsi obtenus par ajustement de la courbe expérimentale à une courbe théorique. Cet ajustement repose sur un modèle en chemins de diffusion dans l'environnement de l'atome absorbeur; dans le cas où seule la réflexion simple intervient, un chemin est équivalent à une couche de réflecteurs. Les programmes utilisés pour l'étude des spectres EXAFS sont : ATHENA, FEFF 8, et une série de programmes développés par A. Michalowics : MAX (Cherokee et RoundMidnight pour Windows).

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) repose sur le même principe que l'EXAFS mais concerne un domaine d'énergie au voisinage du seuil d'absorption des rayons X par le noyau étudié (Figure 22). Cette technique permet de sonder la géométrie 3D du solide autour de l'atome absorbeur (distances interatomiques, polyèdres de coordination...) ainsi que la structure électronique.

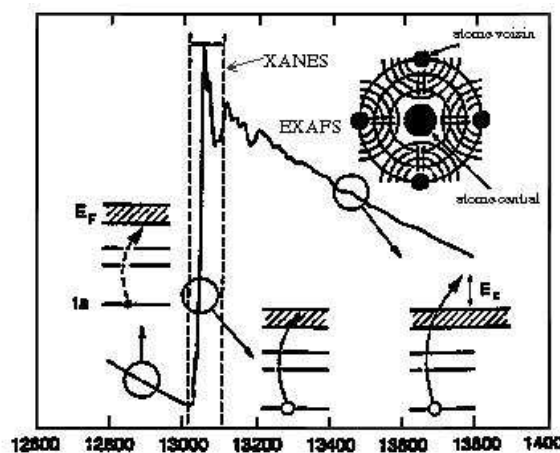


Figure 22. Domaines d'énergie pour l'EXAFS et le XANES

3.2 Tests catalytiques

La réaction choisie pour tester les propriétés catalytiques (activité et sélectivité) des catalyseurs que nous avons préparés est l'hydrogénation du styrène. En effet, le styrène présente simultanément les fonctions oléfinique et benzénique et cette réaction permettra d'identifier les catalyseurs Ni-X capables d'hydrogéner de manière sélective une double liaison oléfinique sans affecter les noyaux aromatiques. La réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane est illustrée sur la Figure 23. Les protocoles opératoires de réduction et de test, la mise au point du test catalytique, ainsi que le modèle cinétique que nous avons utilisé sont décrits dans les paragraphes ci-dessous.

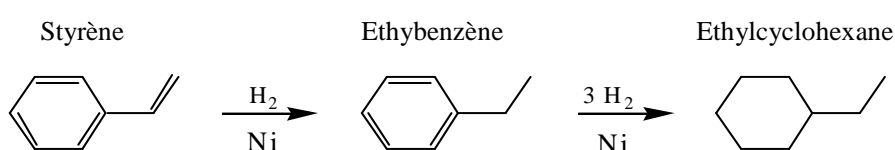


Figure 23. Hydrogénation du styrène en éthylbenzène puis en éthylcyclohexane.

3.2.1 Appareillages et modes opératoires

Préalablement au test catalytique, le catalyseur est réduit puis transféré dans l'autoclave à l'abri de l'air. Les modes opératoires et les appareillages nécessaires sont décrits ci-dessous.

3.2.1.1 Réduction

Le montage de réduction des catalyseurs est schématisé à la Figure 24. Il se compose d'un tube en verre, de diamètre interne 22 mm, muni d'un fritté, et connecté à un tube de Schlenk. 200 mg de poudre de catalyseur broyé et dilué à 1/10^e avec de la silice Aerosil 200 de Degussa[®] sont déposés sur le fritté (cela correspond à une hauteur d'environ 1 cm). Le système peut être balayé par de l'hydrogène ou de l'argon fournis chez Air Liquide[®]. L'hydrogène utilisé est appelé « hydrogène basse pression », il est de qualité U (*ie.* pur à 99,95 %). L'argon utilisé pour inerte le réacteur provient de la vaporisation d'argon liquide, il contient moins de 2 ppm d'oxygène. Le débit de gaz (~ 3 NL/h) est contrôlé à l'aide d'un bulleur. Les catalyseurs sont réduits à 400°C pendant 10 heures (montée en température en 4 heures – soit à 1,6°C/heure).

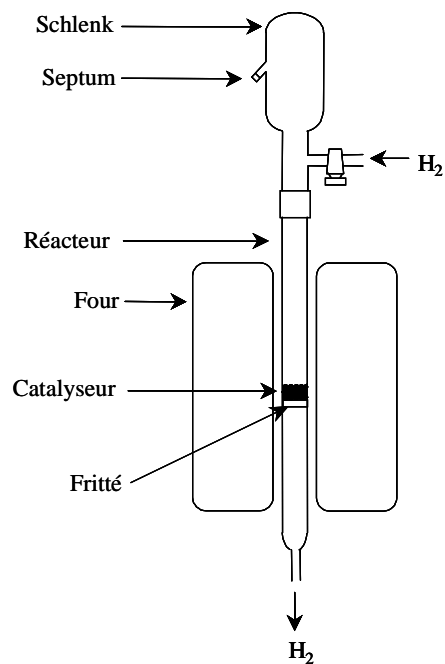


Figure 24. Montage utilisé pour la réduction des catalyseurs

3.2.1.2 Transfert en autoclave

De nombreuses précautions sont mises en œuvre pour transférer le catalyseur réduit de la cellule de réduction à l'autoclave, à l'abri de l'air. Elles sont décrites ci-dessous et résumées sur la Figure 25.

- 1) Après réduction, le réacteur est retourné pour laisser tomber le solide dans le tube de Schlenk (étape non représentée sur la Figure 25).
- 2) A température ambiante, sous flux d'hydrogène, du n-heptane (fourni par Acros Organics® : 99+%, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal, conservé sous inerte) est introduit via le septum jusqu'à recouvrir entièrement le catalyseur réduit. Ainsi, les particules de nickel sont conservées à l'état Ni-H dans le solvant.
- 3) Un balayage d'argon est ensuite effectué afin de garder à l'abri de l'air la suspension de catalyseur dans l'heptane. Le tube de Schlenk est déconnecté du réacteur de réduction et apporté en sac à gants.
- 4) C'est là que la suspension de catalyseur est transvasée dans l'autoclave ; elle est recouverte de 50 mL d'heptane.

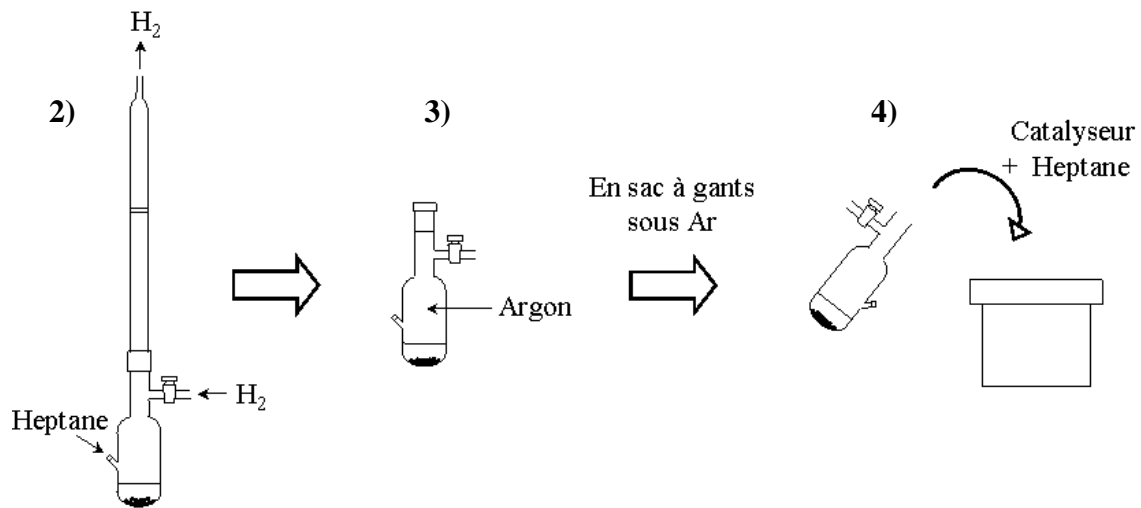


Figure 25. Transfert du catalyseur réduit en autoclave, à l'abri de l'air. Le n-heptane est dégazé et conservé sur tamis moléculaire.

3.2.1.3 Autoclave et déroulement d'un test catalytique

Le montage utilisé pour les tests catalytiques est schématisé à la Figure 26. Il se compose d'un autoclave (PARR) de 100 mL de capacité, pouvant supporter jusqu'à 100 bar de pression. Il est muni d'un agitateur mécanique à entraînement magnétique et d'une collerette chauffante. Un réservoir d'hydrogène (pression P_1) communique avec l'autoclave via un mano-détendeur qui impose la pression de travail constante P_2 dans l'autoclave. Un deuxième réservoir sert à introduire les réactifs dans l'autoclave une fois la consigne de température atteinte. L'heptane est fourni par Acros Organics® (99+%, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal), de même pour le styrène (95 %, styrène stabilisé par du ^tBu-catéchol à 10-20 ppm) ; l'étalon interne *n*-décane est fourni par Sigma-Aldrich® (99+%, qualité Reagent Plus). Ces produits sont dégazés avant utilisation. L'hydrogène haute pression utilisé provient d'une bouteille d' H_2 -AlphaGaz1, fournie par Air Liquide®, il est pur à 99,99999 % (qualité N50).

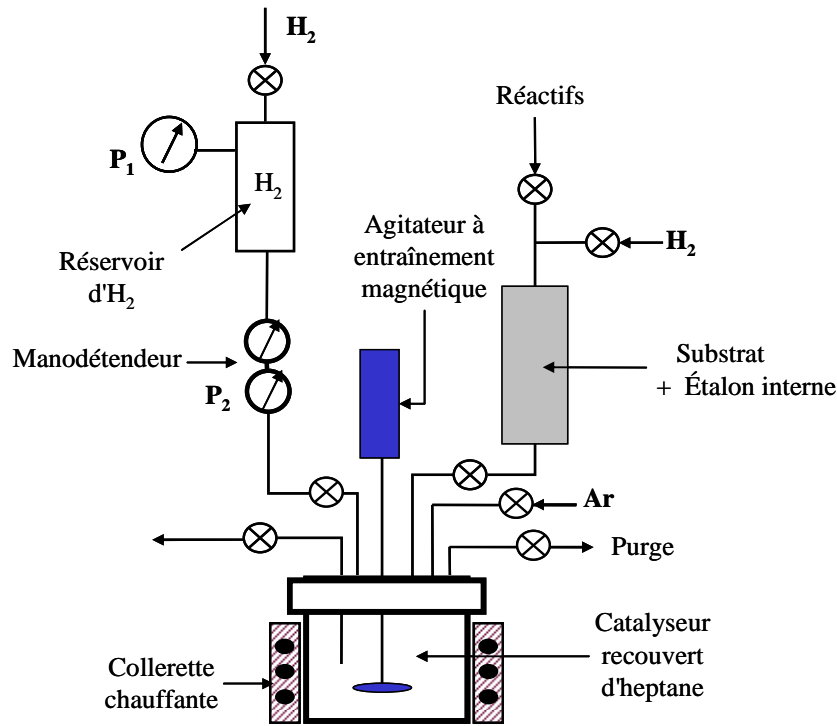


Figure 26. Schéma du montage utilisé pour les tests catalytiques.

Un test catalytique se déroule de la manière suivante : l'autoclave contenant le catalyseur réduit (200 mg de poudre de catalyseur broyé et dilué à $1/10^{\circ}$ dans de la silice) et recouvert d'heptane (50 mL) est fixé au reste du montage. Après des purges à l'argon et à l'hydrogène, en l'absence du substrat à hydrogéner, l'autoclave est chauffé à la température finale du test, sous pression d'hydrogène et sous agitation, pendant 2 heures, puis refroidi. Cette étape de mise en condition avant le démarrage de la réaction sert à s'assurer de la stabilité du système catalytique. Dès que la température de début de réaction est atteinte, l'autoclave est dépressurisé, et le styrène et l'étalon interne (n-décane) sont introduits dans l'autoclave sans agitation. Le manodétendeur (réglé à la pression P_2) est alors ouvert pour mettre le système sous la pression d'hydrogène de début de test, puis l'agitation est mise en route (700 tr/min). L'avancement de la réaction est suivi par prélèvements réguliers d'échantillons liquides analysés par chromatographie en phase gaz. La consommation d'hydrogène dans le volume réservoir (P_1) est également enregistrée.

Les courbes de la Figure 27 illustrent l'évolution de la composition du milieu réactionnel lors de l'hydrogénation du styrène à 55°C , sous 30 bar d'hydrogène en autoclave agité à 700 tr/min sur un échantillon de catalyseur industriel $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ broyé, référencé LDX. Le ratio molaire entre la quantité de styrène introduit et la quantité de sites actifs, c'est-à-dire

la quantité d'atomes de nickel de surface calculée à partir de la dispersion du catalyseur et de la masse mise en jeu, noté styrène/ Ni_s , est de 1600. On constate que le styrène disparaît rapidement du milieu réactionnel pendant que l'éthylbenzène est formé. Lorsqu'environ 80 % du styrène est hydrogéné en éthylbenzène, la présence d'éthylcyclohexane est détectée en solution. L'évolution de la quantité d'éthylcyclohexane est lente. L'absence de produits autres que styrène, éthylbenzène et éthylcyclohexane, en quantité mesurable, est mise en évidence par le bilan matière (somme des quantités molaires de styrène, éthylbenzène et éthylcyclohexane présents au temps t) qui reste toujours égal à la quantité de styrène introduit au temps $t=0$. De plus, on remarque que les deux réactions d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane sont successives ; la courbe d'apparition de l'éthylcyclohexane a une pente nulle à l'origine ($t=0$).

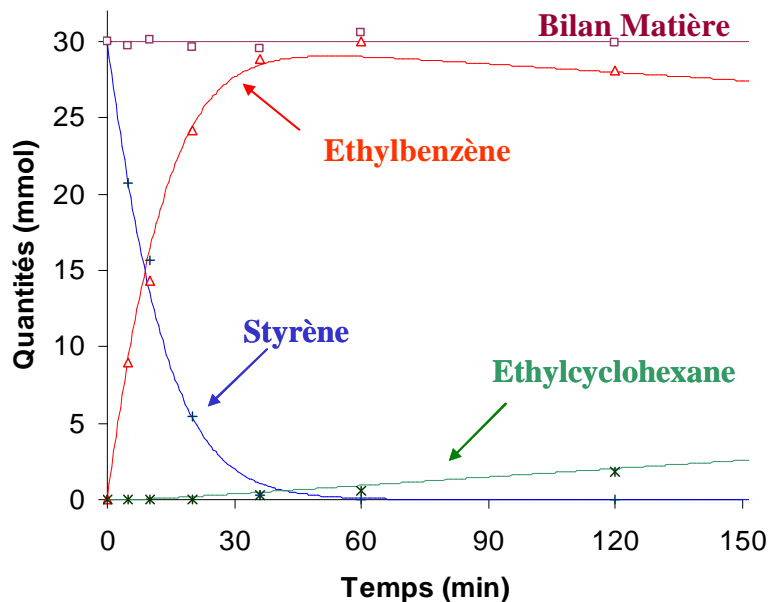


Figure 27. Exemple d'hydrogénation du styrène par un catalyseur industriel Ni/Al_2O_3 (21,2 %pds en Ni ; Dispersion=18 %). Les conditions opératoires sont : $T=55^\circ C$, $P(H_2)=30$ bar, vitesse d'agitation=700 tr/min, masse de catalyseur=30 mg, (catalyseur dilué dans 270 mg de $\gamma-Al_2O_3$ et broyé jusqu'à une granulométrie $\varnothing < 75 \mu m$) ; volume de styrène=5 mL, soit un ratio styrène/ $Ni_s=1600$.

3.2.2 Mise au point du test catalytique

La mise au point du test catalytique a consisté à déterminer les conditions opératoires à la fois pour réaliser un test dans le régime chimique et pour mesurer les vitesses des deux réactions d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène puis d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane.

3.2.2.1 Vérification du fonctionnement en régime chimique

Afin de garantir un fonctionnement en régime chimique, différents tests ont été réalisés pour définir la gamme de conditions réactionnelles adaptées. Ils sont décrits en Annexe 7.5.1. On en déduit les gammes suivantes de conditions opératoires permettant de réaliser des tests en absence de limitations intra- et extra- granulaires, et avec un bon transfert entre les phases gaz, liquide, et solide :

- Catalyseur broyé (poudre fine de granulométrie $< 75 \mu\text{m}$).
- Masse de catalyseur comprise entre 0 et 50 mg, le catalyseur est dilué à $1/10^{\text{e}}$ dans le support (silice ou alumine) pour faciliter la manipulation d'une masse si faible.
- Conditions de température et de pression adaptées au catalyseur utilisé afin que le temps de demi-réaction soit supérieur à 5 min, le temps de prise d'échantillon étant estimé à une minute. Par exemple, pour le catalyseur LDX, pour un rapport molaire substrat/catalyseur compris entre 1500 et 3000, on a choisi une température de 55°C et une pression d'hydrogène de 30 bar.
- Vitesse d'agitation de 700 tr/min, suffisante pour assurer un bon transfert entre les phases gaz/liquide/solide.

3.2.2.2 Mise au point des conditions de test

Les courbes représentées sur la Figure 27 soulignent la grande différence qui existe entre la vitesse d'hydrogénation de la double liaison oléfinique et celle du noyau benzénique. Cette observation rejoint celle d'Anderson et al.^[27] qui affirmaient que la vitesse d'hydrogénation d'un cycle benzénique est 100 fois plus faible que celle d'une double liaison non conjuguée.

Il est alors difficile de comparer l'activité du catalyseur dans l'hydrogénation de la double liaison oléfinique et dans l'hydrogénation du noyau benzénique au cours d'un même test réalisé à température constante. Nous avons donc adapté les conditions opératoires de température et de pression d' H_2 afin de suffisamment ralentir l'hydrogénation de la liaison oléfinique dans un premier temps, puis d'accélérer l'hydrogénation du cycle benzénique dans un deuxième temps. Le test d'hydrogénation du styrène est donc réalisé en deux étapes de la façon suivante :

1) La réaction est démarrée à 5°C sous 15 bar d'hydrogène, afin de suivre l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Comme indiqué au 3.2.1.3, la formation d'éthylcyclohexane est négligeable pendant cette première étape.

2) Lorsqu'environ 80 % du styrène est transformé en éthylbenzène, l'agitation est fortement ralentie (~ 100 tr/min), la pression diminuée (~ 5 bar d' H_2) et le système est chauffé à 150°C en 1 heure environ. Un prélèvement de la phase liquide analysé en GC marquera

alors le point « zéro » de la deuxième partie du test catalytique, c'est-à-dire de l'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane. La pression d'hydrogène est ensuite amenée à 60 bar et l'agitation (700 tr/min) remise en route. L'analyse GC effectuée au point « zéro » de la deuxième partie du test catalytique permet également de vérifier qu'il n'y a plus de styrène dans le milieu réactionnel. En effet, en absence de catalyseur, nous n'observons pas d'hydrogénation du styrène à 7°C, sous 15 bar d'H₂, par contre, lors de la montée en température jusqu'à 150°C, le styrène est totalement hydrogéné en éthylbenzène, en accord avec les données de la littérature.^[17] Une fois l'éthylbenzène formé, même après trois heures de réaction à 150°C sous 60 bar d'H₂, nous n'observons pas de formation d'éthylcyclohexane en absence de catalyseur.

A chaque prélèvement de la phase liquide, nous mesurons les concentrations respectives de styrène, éthylbenzène et éthylcyclohexane et nous vérifions que la somme de ces trois produits (correspondant au bilan matière) reste bien constante et égale à la concentration initiale en styrène.

Dans la suite de ce document, nous présenterons uniquement l'évolution au cours du temps de la concentration en éthylbenzène pour étudier les cinétiques des deux parties de la réaction, comme représenté sur la Figure 28.

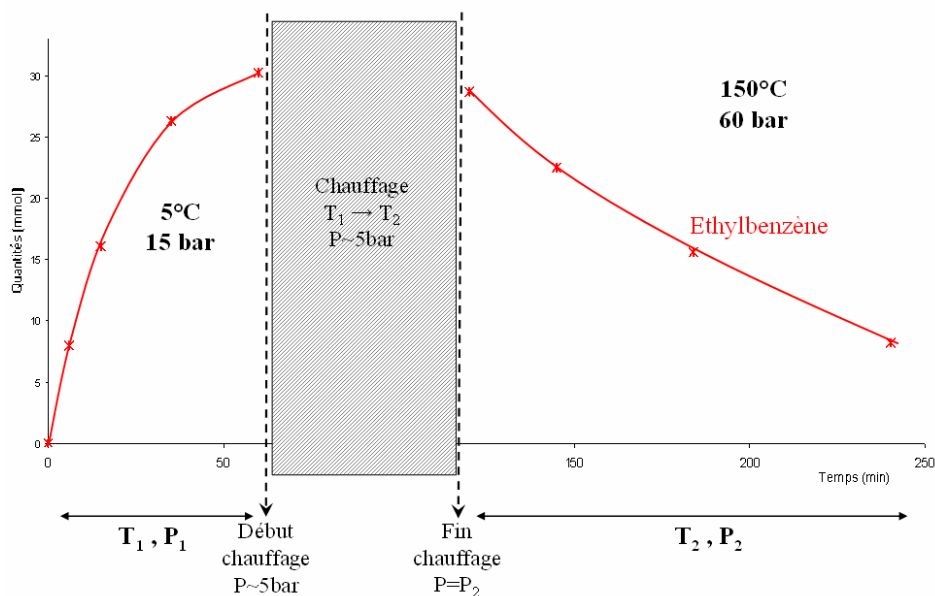


Figure 28. Evolution au cours du temps de la quantité en éthylbenzène, lors de l'hydrogénation du styrène par le catalyseur Ni/SiO₂ référencé LD31. Conditions opératoires : masse de catalyseur LD31 (Ni/SiO₂ à 8% pds en Ni, dispersion=20%)=40mg, catalyseur dilué à 1/10^e dans de la silice (masse de silice=360mg) et broyé à Ø<75 μm ; volume de styrène=4mL ; 1^{ère} partie du test : hydrogénation du styrène en éthylbenzène à 5°C sous 15 bar d'H₂, puis 2^e partie : hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane à 150°C sous 60 bar d'H₂ ; vitesse d'agitation=700 tr/min (sauf entre les deux parties du test, agitation à 100 tr/min).

La Figure 29 compare les allures des courbes cinétiques obtenues pour 10 ; 20 et 40 mg de catalyseur LD31 (catalyseur parent Ni/SiO₂) mis en jeu. Sous les conditions opératoires choisies, en particulier la température et la pression d'hydrogène au cours des deux parties du test (hydrogénation du styrène en éthylbenzène à 5°C sous 15 bar, et hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane à 150°C sous 60 bar) le temps de demi-réaction mesuré est supérieur à cinq minutes. Ainsi, l'autoclave fonctionne en régime chimique, dans les gammes définies au paragraphe 3.2.2.1 (et en annexe 7.5.1), et les réactions peuvent être étudiées sur une échelle de temps comprise entre cinq et sept heures.

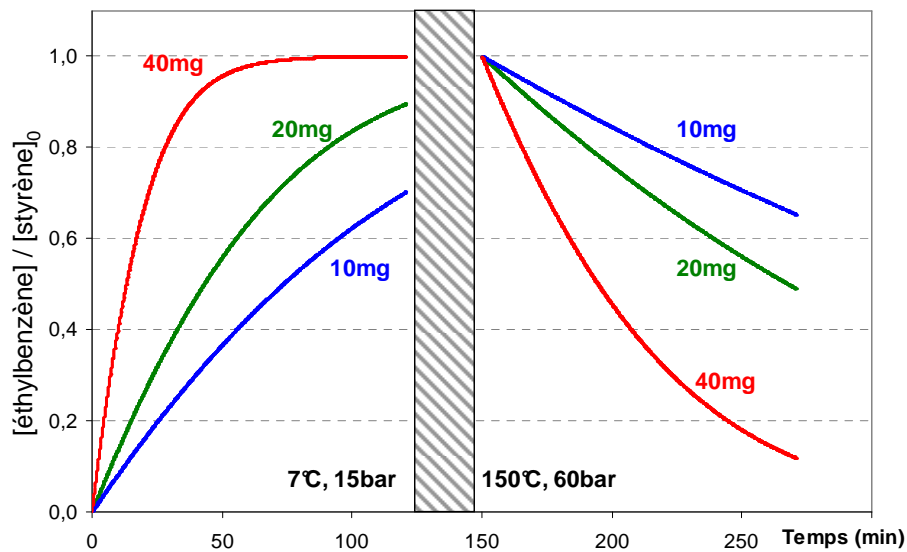


Figure 29. Hydrogénation du styrène par le catalyseur parent au nickel LD31. Effet de la masse de catalyseur : 10mg (test #206) ; 20mg (#230) ; 40mg (#256). Les conditions opératoires sont : catalyseur LD31 (Ni/SiO₂ à 8%pds en Ni, dispersion=20%) dilué à 1/10^e dans de la silice et broyé à Ø<75 µm ; volume de styrène=4mL ; 1^{ère} partie du test : hydrogénation du styrène en éthylbenzène à 5°C sous 15 bar d'H₂, puis 2^e partie : hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane à 150°C sous 60 bar d'H₂ ; vitesse d'agitation=700 tr/min (sauf entre les deux parties du test, agitation à 100 tr/min).

La majorité des tests catalytiques seront effectués avec 20 mg ou 40 mg de catalyseur. Pour résumer, les conditions opératoires que nous avons choisies sont regroupées dans le Tableau 8 :

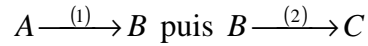
Tableau 8 : Conditions générales de test catalytique d'hydrogénation du styrène en autoclave

CATALYSEUR				
masse	40mg (<i>ou 20 mg</i>)			
granulométrie	< 75 µm			
dilution avec support	1/10 ^e dans SiO ₂ Aerosil 200 de Degussa [®]			
REDUCTION				
gaz	H ₂ , Air Liquide [®] qualité U 99,95 %			
débit	3 NL/h			
rampe de T	1,6°C/min			
T de réduction	400°C			
durée du palier	10 heures			
TEST CATALYTIQUE				
nature des produits	H ₂ , Air Liquide [®] AlphaGaz 1, qualité N50 <i>n</i> -heptane, Acros Organics [®] 99+%, Extra Dry over Molecular Sieve, conservé sur tamis moléculaire et sous N ₂ . Styrène, Acros Organics [®] 95%, stabilisé par 10-20 ppm de ^t BuCatéchol <i>n</i> -décane, Sigma-Aldrich [®] 99+%, qualité Reagent Plus			
volume de <i>n</i> -heptane	50 mL			
volume de styrène	4 mL			
volume de <i>n</i> -décane	3 mL			
ratio Styrène/Ni _S	3 000 (<i>ou 6 000, si m_{cat}=20 mg</i>)			
Etapes du test :	Mise en condition	Partie I	Chauffage	Partie II
rampe de T	~ 2,5°C/min	-	~ 2,5°C/min	-
T	150°C	5°C	5 → 150°C	150°C
P(H ₂)	60 bar	15 bar	~ 5 bar	60 bar
agitation	700 tr/min	700 tr/min	100 tr/min	700 tr/min
durée	2 heures	1 à 2 heure(s)	1 heure	2 à 3 heures

3.2.3 Modèle cinétique

Nous avons défini un modèle cinétique simple pour exploiter les tests catalytiques et comparer les différents catalyseurs que nous avons préparés.

Comme indiqué aux paragraphes 3.2.1.33.2.2.2 (Figure 28), la réaction d'hydrogénation du styrène se déroule en deux étapes successives :



où A, B et C désignent respectivement le styrène, l'éthylbenzène et l'éthylcyclohexane.

On peut considérer qu'elles suivent des lois cinétiques simples, d'ordre 1 par rapport aux réactifs, styrène et éthylbenzène.

Nous pouvons écrire de manière séparée les lois cinétiques de formation et de consommation de l'éthylbenzène. Elles dépendent de la masse de catalyseur (m_{cat}), de la pression d'hydrogène (P_{H_2}) et de la concentration en substrat adsorbé à la surface du catalyseur (X^*) :

$$\left(\frac{dB}{dt}\right)_1 = -\frac{dA}{dt} = m_{cat} \cdot P_{H_2} \cdot r'_1 \cdot A^*$$

$$\left(\frac{dB}{dt}\right)_2 = -\frac{dC}{dt} = -m_{cat} \cdot P_{H_2} \cdot r'_2 \cdot B^*$$

r'_1 : constante de vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène

r'_2 : constante de vitesse d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane

La concentration en espèce adsorbée X^* peut s'exprimer en fonction de la concentration en espèce X en solution selon le modèle de Langmuir :

$$X^* = X_0 \cdot \frac{k \cdot X}{1 + k \cdot X} = X_0 \cdot \theta$$

X_0 : concentration initiale en X ; θ : taux de recouvrement ; k : constante d'adsorption de l'espèce X.

La pression d'hydrogène étant constante pendant les tests, on peut alors définir la constante apparente de vitesse : $r = r' \cdot P_{H_2}$. Les variations de concentrations dues aux prélèvements d'échantillons liquides pour l'analyse en GC sont négligées. De plus, comme les réactions (1) et (2) sont successives et que le bilan matière est toujours constant et égal à la quantité de styrène introduit au début de la réaction, on peut considérer que la quantité B_0 d'éthylbenzène au début de la deuxième partie de la réaction est égale à la quantité A_0 de

styrène au début de la première partie de la réaction. On peut alors simplifier les expressions des vitesses des réactions (1) et (2) :

$$(1) \quad dB_1 = -dA = m_{cat} \cdot A_0 \cdot r_1 \cdot \frac{A \cdot k_1}{1 + A \cdot k_1} \cdot dt$$

$$(2) \quad dB_2 = -dC = -m_{cat} \cdot A_0 \cdot r_2 \cdot \frac{B \cdot k_2}{1 + B \cdot k_2} \cdot dt$$

Ces équations sont discrétisées afin de les résoudre numériquement. Pour une ligne n , on définit :

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t \quad , \quad A_{n+1} = A_n - \Delta A_n \quad , \quad B_{n+1} = B_n + \Delta B_n \quad \text{et} \quad C_{n+1} = C_n + \Delta C_n$$

$$(\Delta B_1)_n = -\Delta A_n = m_{cat} \cdot A_0 \cdot r_1 \cdot \frac{k_1 \cdot A_n}{1 + k_1 \cdot A_n} \cdot \Delta t$$

$$(\Delta B_2)_n = -\Delta C_n = -m_{cat} \cdot A_0 \cdot r_2 \cdot \frac{k_2 \cdot B_n}{1 + k_2 \cdot B_n} \cdot \Delta t$$

Dans ces équations :

- m_{cat} et A_0 sont des données du test catalytique, respectivement la masse de catalyseur et la quantité de styrène introduite.
- B_0 et C_0 , les quantités initiales en éthylbenzène et en éthylcyclohexane, sont nulles.
- Δt , le pas de temps, est fixé à 0,08 min, ce qui correspond à 1 000 itérations successives pour une durée de 80 minutes.
- r_1, k_1, r_2, k_2 sont les paramètres (constantes de vitesse et d'adsorption) des deux réactions. Pour simplifier la résolution de ces équations, nous avons fixé $k_1 = k_2 = 20 \text{ mol}^{-1}$. Nous avons choisi de prendre des valeurs de k_1 et k_2 égales de façon à éliminer l'influence de la constante d'adsorption dans la mesure des vitesses de réaction. La valeur de 20 mol^{-1} a été retenue car elle permet de bien modéliser la cinétique de réaction du styrène en éthylcyclohexane.

Il reste donc deux inconnues à déterminer, r_1 et r_2 , en résolvant numériquement ces équations de telle sorte que la courbe modélisée soit la plus proche possible de la courbe expérimentale (par minimisation du carré des écarts).

Dans la modélisation graphique, on représente la concentration en éthylbenzène présente dans le milieu réactionnel divisée par la concentration en styrène de départ (A_0), en fonction du temps de réaction (t). Dans ce cas, les constantes de vitesses (r_1 et r_2) seront exprimées en $\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Un exemple de modélisation est représenté sur la Figure 30 :

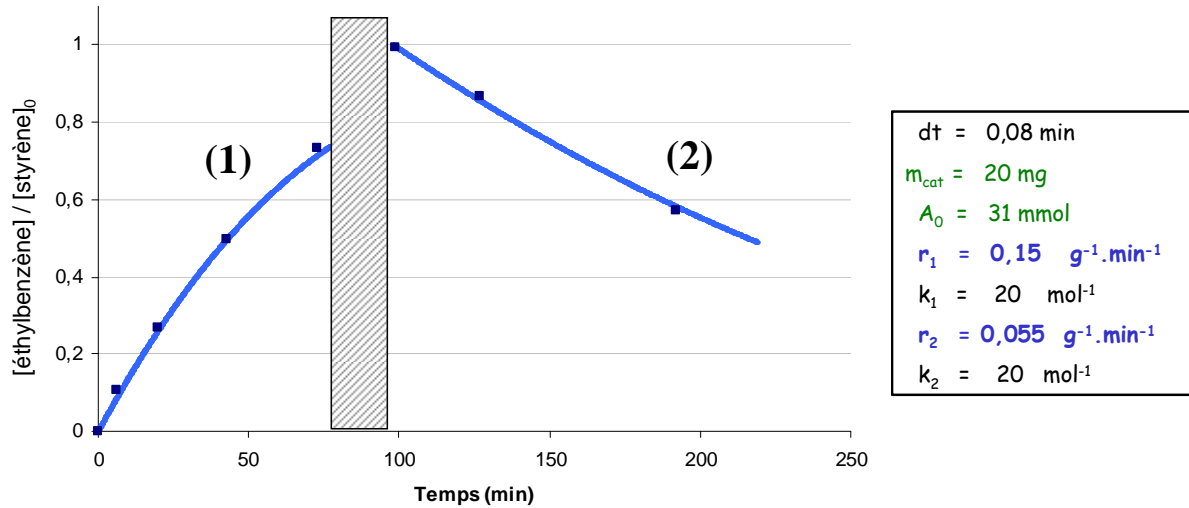


Figure 30. Exemple de modélisation des courbes de concentration en éthylbenzène.

3.2.4 Définition de l'activité et de la sélectivité

Dans la suite de ce document, nous comparons les propriétés catalytiques des différents catalyseurs que nous avons préparés en nous basant sur leur activité et leur sélectivité.

Nous avons défini l'activité d'un catalyseur (i) comme la vitesse de réaction de l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, soit la vitesse r_1^i .

Nous avons défini la sélectivité d'un catalyseur (i) par le rapport des deux vitesses d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane, de la façon suivante :

$$S^i = \frac{r_1^i}{r_2^i}$$

Si le catalyseur (i) hydrogène sélectivement la double liaison oléfinique du styrène sans hydrogéner le cycle aromatique de l'éthylbenzène, alors r_2 est faible, et la sélectivité S^i est élevée.

Ces deux grandeurs peuvent être normalisées par rapport à un catalyseur de référence, généralement le catalyseur Ni parent. Ainsi,

- l'activité normalisée est : $\frac{r_1^i}{r_1^{ref}}$

- la sélectivité normalisée est : $\frac{S^i}{S^{ref}}$

L'étude de la reproductibilité des résultats est présentée en Annexe 7.5.2. Nous avons calculé pour le catalyseur parent LD31 les écarts à la moyenne suivants :

- pour r_1 , un écart de $\pm 19\%$;
- pour r_2 , un écart de $\pm 18\%$;
- pour $S=r_1/r_2$, un écart de $\pm 13\%$.

Dans ce travail, un test catalytique réalisé sur un catalyseur Ni-X est comparé au test catalytique réalisé dans les mêmes conditions sur le catalyseur Ni parent correspondant, le plus rapproché dans le temps (pour éviter les erreurs dues à la dérive dans le temps de l'appareillage). Nous avons considéré que deux catalyseurs avaient des propriétés catalytiques différentes lorsque l'écart entre leurs constantes de vitesse, ou en particulier entre leur sélectivité est d'au moins un facteur 2.

4. Catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂ : préparation et caractérisation

Plusieurs catalyseurs monométalliques ont été préparés dans le but d'obtenir un catalyseur parent chargé entre 10 et 20% en poids de nickel, avec une répartition assez étroite en taille des particules, de l'ordre de 2 à 4 nm. Deux voies de préparation ont été ainsi envisagées pour déposer le nickel sur le support silice choisi :

- par échange cationique de sels de nickel (hexaammine, éthylènediammine et oxalate)
- par imprégnation de complexes organométalliques de nickel (acétylacétonate et bis-cyclooctadiényl)

Les catalyseurs préparés seront caractérisés de façon systématique par analyse élémentaire pour déterminer leur teneur en nickel, et par mesure de magnétisme pour évaluer leur degré de réduction et les diamètres moyens des particules déposées. Les échantillons sélectionnés comme catalyseurs parents seront caractérisés par la suite de manière plus précise par mesure magnétique, microscopie électronique, diffraction des rayons X, et volumétrie d'adsorption d'hydrogène.

4.1 Support silice utilisé

Le support utilisé pour la préparation des catalyseurs est la silice Aerosil-200 de Degussa. C'est une silice de flamme, très pure, et non poreuse (cf. paragraphe 2.5.1). Sa surface spécifique est de 200 m²/g. Elle se présente sous forme de poudre avec des grains de 15 nm à 20 nm de diamètre en moyenne. Selon le mode de préparation choisi, la silice pourra être utilisée soit telle quelle, soit après compactage suivi d'une calcination ou d'une déshydroxylation partielle.

Le compactage consiste à mouiller la silice puis à la sécher pendant environ deux jours à l'étuve à 130°C. La silice est ensuite broyée et tamisée, seule la fraction comprise entre 40 et 60 mesh (250 – 420 μm) est récupérée pour être chauffée à 500°C pendant cinq heures, soit :

- sous courant d'air sec, on parlera alors de silice « calcinée »
- sous vide ($P \sim 10^{-5}$ mbar), on parlera alors de silice « partiellement déshydroxylée »

4.2 Préparation d'un catalyseur Ni/SiO₂ par échange cationique

4.2.1 Echange cationique à partir du sel [Ni(NH₃)₆]²⁺

D'après l'étude de la littérature décrite au paragraphe 2.5.1.3, l'imprégnation par échange cationique des précurseurs nickel-ammine permet d'obtenir des petites particules de nickel déposées sur silice. Ainsi, plusieurs catalyseurs Ni/SiO₂ ont été préparés par échange cationique du sel [Ni(NH₃)₆]²⁺ selon l'équilibre suivant :



Le mode opératoire que nous avons utilisé est adapté de ceux décrits par Clause et al.^[104] Che et al.^[94] et Martin et al.^[115, 116] (protocole schématisé sur la Figure 31).

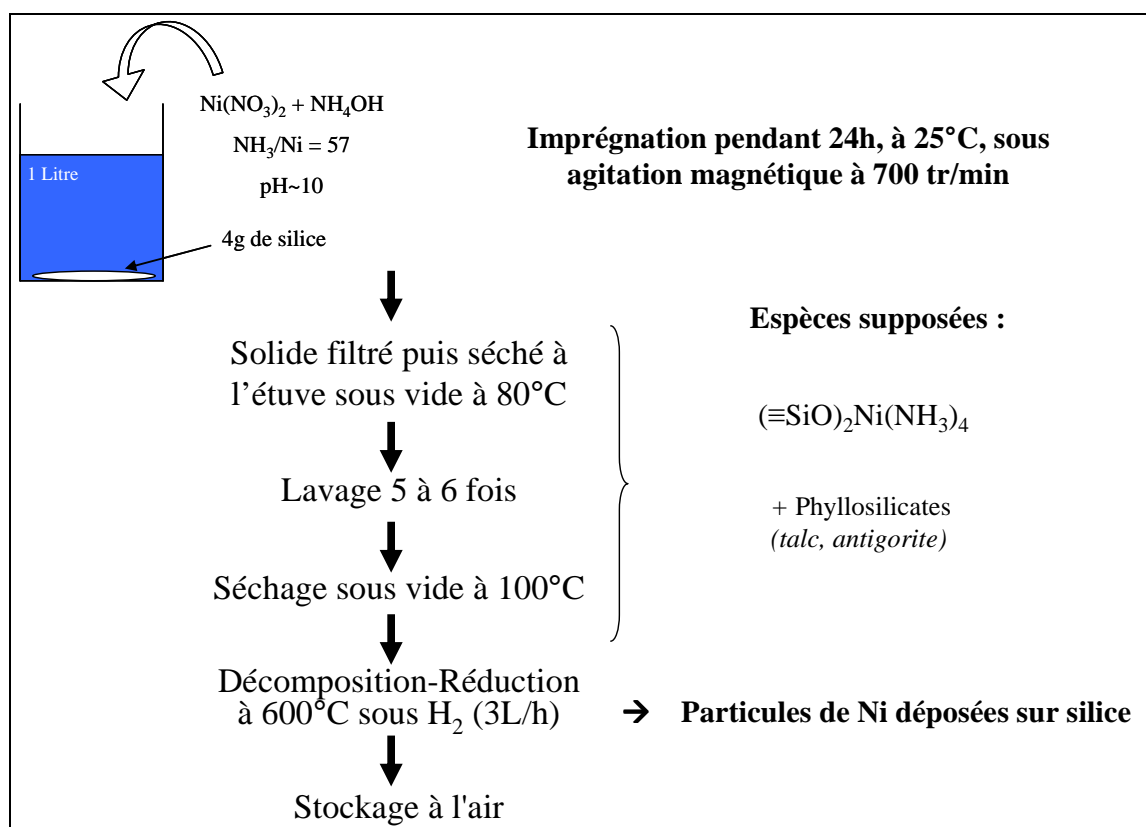


Figure 31. Schéma de la méthode de préparation d'un catalyseur Ni/SiO₂ par échange cationique selon le protocole décrit par Martin et al.^[115, 116]

La quantité désirée de nitrate de nickel est diluée dans un litre de solution ammoniacale en respectant le rapport NH₃/Ni=57,3. Le pH de la solution est de 10. Le support (4g de silice Aerosil-200 de Degussa[®], sans traitement préalable) est mis en contact avec la solution d'imprégnation durant 24 heures à température ambiante, sous agitation magnétique (700 tr/min). La silice imprégnée est ensuite récupérée par filtration sur un fritté de porosité P3,

4. Catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂ : préparation et caractérisation

puis séchée une première fois à l'étuve sous vide (pompe à palettes) à 80°C pendant une nuit. Le solide obtenu est ensuite lavé cinq fois à l'eau permutée pour éliminer les ions nitrates, et autres espèces faiblement adsorbées sur la silice. Un deuxième séchage est effectué sous vide à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Le solide récupéré est enfin décomposé sous courant d'hydrogène (3 NL/heure) à 500°C pendant 5 heures, avant d'être refroidi et conservé à l'air.

Différents catalyseurs ont été préparés d'après ce protocole en faisant varier les concentrations en nickel et en ammoniac de la solution d'imprégnation, ainsi que la masse de silice. Les catalyseurs préparés sur une silice calcinée sont regroupés dans le Tableau 9. Les catalyseurs préparés sur une silice n'ayant subi aucun traitement préalable sont regroupés dans le Tableau 10. Les concentrations en nickel et en ammoniac de la solution d'imprégnation sont indiquées dans les tableaux, ainsi que les teneurs en nickel obtenues par analyse élémentaire, et les degrés de réduction et les diamètres moyens obtenus par magnétisme (diamètres moyens d et D respectivement des plus petites et des plus grosses particules de nickel, estimés aux champs élevés et aux champs faibles en magnétisme (cf. paragraphe 3.1.4). En annexe 7.1, le Tableau 49 regroupe l'ensemble des catalyseurs préparés suivant ce mode opératoire.

Tableau 9. Paramètres de préparation et caractérisations des échantillons obtenus par imprégnation sur 4 g de silice compactée puis déshydroxylée à 500°C.

# Cat	Solution d'imprégnation (mol/L)		A.E.	Magnétisme		
	[Ni ²⁺]	[NH ₃ ⁺]	%pds Ni	% Ni réduit	d < d _{particule} < D (nm)	
LD8**	0,03	5	14,0	78	3,8	9,2
LD12**	0,01	2	7,5	79	3,8	5,1
LD13	0,007	0,4	8,7	73	3,3	3,4
LD20	0,03	2	18,3	97	3,6	4,6
LD21	Filtrat LD20	? *	1,8	29	3,2	3,4

* La solution d'imprégnation de LD21 est le filtrat récupéré après imprégnation de LD20. La masse de silice imprégnée est de 2,7 g.

** Echantillons réduits à 400°C sous H₂ avant les mesures (et non à 500°C).

Tableau 10. Paramètres de préparation et caractérisations des échantillons obtenus par imprégnation sur 4 g de silice non traitée.

# Cat	Solution d'imprégnation (mol/L)		A.E.	Magnétisme		
	[Ni ²⁺]	[NH ₃ ⁺]		%pds Ni	% Ni réduit	d < d _{particule} < D (nm)
LD24	0,034	2	18,3	91	3,4	4,0
LD25	Filtrat LD24 0,009	?*	2,4	41	2,9	3,0
LD28	0,017	1	17,9	75	3,4	4,7
LD29	0,026	1,5	20,9	81	3,5	5,9
LD30**	0,034	2	14,2	69	3,6	7,0
LD31	0,007	0,4	8,0	78	3,2	3,4

* La solution d'imprégnation de LD25 est le filtrat récupéré après imprégnation de LD24.

** Pour LD30, la masse de silice est 8 g.

L'analyse détaillée des différents échantillons préparés (cf. Tableau 9 et Tableau 10 ci-dessus, ainsi que le Tableau 49 en annexe 7.1) nous amène aux conclusions suivantes :

- **La silice peut être utilisée sans traitement préalable.** LD20 a été préparé sur une silice calcinée pendant cinq heures sous air sec à 500°C. La silice utilisée pour LD24 n'a subi aucun traitement. Les deux solides présentent au final les mêmes teneurs en métal, des degrés de réduction et des dispersions très proches. Il en est de même pour LD13 et LD31.

- **Le rapport 1L de solution d'imprégnation pour 4g de silice semble être un facteur important.** En effet, LD24 et LD30 ont été préparés avec des solutions identiques. Un litre de cette solution a servi à imprégner 4g de silice pour LD24, et le double, c'est-à-dire 8 g de silice, pour LD30. Curieusement, les quantités de nickel déposés sont assez proches (18 % pour LD24, 14 % pour LD30). Par contre, le diamètre moyen des plus grosses particules (D) est de 7 nm pour LD30 contre seulement 4 nm pour LD24, les diamètres des plus petites particules (d) sont identiques. LD30 préparé avec deux fois plus de silice que LD24 est donc beaucoup plus hétéro-dispersé.

- **La concentration en Ni (et en NH₃) semble peu jouer.** LD28 a été préparé avec deux fois moins de silice, de nickel et d'ammoniac que LD30. Ceci veut dire que pour ces deux préparations, nous avons travaillé à iso-rapports Ni/silice, NH₃/silice et Ni/NH₃. Seul le rapport masse de silice/volume de solution d'imprégnation a doublé. Dans ce cas aussi, les

quantités de nickel déposées sont proches (18 % pour LD28, comme pour LD24, contre 14 % pour LD30). LD28 présente la même dispersion de particule que LD24.

- Le diamètre (d) des plus petites particules ne semble pas dépendre clairement de la teneur en nickel des échantillons, ni de la concentration de la solution d'imprégnation.

Celui-ci est de 3,5 nm environ pour tous les échantillons préparés, et ne semble pas être plus faible pour les échantillons les moins chargés en nickel. LD21 a été préparé avec la solution récupérée après l'imprégnation de LD20 ; de même que LD22 avec LD21 et LD23 avec LD22 (voir Tableau 49 en annexe 7.1). Schématiquement, on pourrait représenter cette série : LD20 → LD21 → LD22 → LD23, puis son homologue préparée avec de la silice non calcinée : LD24 → LD25 → LD26 → LD27 (voir Tableau 49 en annexe 7.1). A partir de ces séries de « recyclage » de solutions d'imprégnation, nous remarquons tout d'abord le passage d'une teneur de 18 % en Ni pour LD20 et LD24 à 2 % pour LD21 et LD25. Malgré la faible quantité de nickel déposé, le diamètre des particules reste voisin de 3,2-3,4 nm (LD21) ou de 2,9-3,7 nm (LD27).

- Le degré de réduction des échantillons dépend de la teneur en nickel. Le degré de réduction, mesuré après traitement sous hydrogène à 500°C, des catalyseurs contenant 2 % de nickel, issus du « recyclage » (LD25) est pratiquement divisé par 2 (91 % pour LD24 contre 41 % seulement pour LD25). Cette observation s'explique en considérant que les phyllosilicates de nickel formés lors de l'échange en milieu ammoniacal ne sont pas réduits après réduction à 500°C. Ces espèces ne participent pas au magnétisme de l'échantillon. Or, la quantité de phyllosilicates formés ne dépend que de la surface de silice et du pH de la solution. Ces derniers restent inchangés. En absolu, la même quantité de phyllosilicates est donc formée en solution pour les catalyseurs LD20 à LD23 et LD24 à LD27 (voir Tableau 49 en annexe 7.1), alors que de moins en moins de nickel est déposé. La proportion de phyllosilicates augmente donc par rapport au nickel déposé, d'où la diminution de la proportion de nickel réduit par rapport au nickel présent (donc baisse du taux de réduction).

Les échantillons préparés au laboratoire et regroupés dans le Tableau 9 et le Tableau 10 sont comparés à l'échantillon NiJA fourni par J-A. Dalmon (IRCE Lyon) et préparé selon le même protocole opératoire, dans les années 1990, et stocké à l'air jusqu'à présent, avant décomposition sous H₂. Il a été caractérisé par analyse élémentaire, et mesures de magnétisme après réduction sous H₂ à 500°C, comme les catalyseurs précédemment décrits (Tableau 11).

Tableau 11. Caractérisations de l'échantillon NiJA fourni par J-A. Dalmon (IRCE Lyon) et préparé selon le protocole opératoire schématisé sur la Figure 31 dans les années 1990 et stocké à l'air jusqu'à présent avant décomposition sous H₂.

# Cat	A.E.	Magnétisme		
	% pds Ni	T [°] C réduction	% Ni réduit	d < d _{particule} < D (nm)
NiJA	11,0	500	71	3,1 3,1

- Les catalyseurs LD13 et LD31 sont très proches du catalyseur NiJA : ils sont chargés tous les deux à 9 et 8 %pds en nickel, avec une répartition homogène en taille des particules (3,2-3,4 nm). LD20 et LD24 sont deux fois plus chargés en nickel (18 %) mais conservent toutefois une bonne homogénéité en taille de particules (3,6-4,6 et 3,4-4 nm respectivement).

4.2.2 Echange cationique à partir d'autres sels de nickel

Pour ces préparations de catalyseurs en milieu aqueux nous nous sommes inspirés d'un mode opératoire décrit par Clause et al.^[104] Ici, en plus du précurseur nitrate de nickel et de l'ammoniac, un sel auxiliaire d'ammonium (nitrate d'ammonium) est ajouté à la solution d'imprégnation afin de déplacer les équilibres mis en jeu pour travailler à des pH plus faibles que 10, et minimiser ainsi les risques de dissolution de la silice, et donc formation de phyllosilicates. Les catalyseurs LD7, LD14 et LD15 ont ainsi été préparés. Nous avons également essayé de partir directement de l'iodure de nickel hexaammine (LD16) ou encore de l'oxalate de nickel (LD17). Enfin, l'éthylènediamine, ligand chélatant H₂N-NH₂ noté (en), a été utilisé pour une dernière préparation par échange d'ions [Ni(en)₃]²⁺ dans le but de déposer des structures plus figées de précurseur Ni à la surface de la silice et empêcher ainsi la formation de phyllosilicates d'après les travaux de Che et al.^[107, 108] Cette dernière préparation est référencée LD32.

De même, ces solides ont été caractérisés par analyse élémentaire et mesures magnétiques (cf. Tableau 12 ci-dessous et Tableau 50 en annexe 7.1). Les résultats obtenus ne nous ont pas encouragés à poursuivre les essais de préparation selon cette voie (teneurs trop faibles en nickel ou tailles de particules trop grandes).

Tableau 12. Catalyseurs Ni/SiO₂ préparés à partir de sels de nickel en milieu aqueux

#Cat	Précurseur	Ni	NH ₄ NO ₃	NH ₄ OH	A. E.	Magnétisme	
		Mol/L	Mol/L	Mol/L	%pds Ni	% Ni réduit	d < d _{particule} < D (nm)
LD7	Ni(NO ₃) ₂	0,6	1,6	6,2	5,04	71,7	5,1 11,7
LD14	Ni(NO ₃) ₂	0,096	10,5	15,3	0,38	-	% Ni trop faible
LD15	Ni(NO ₃) ₂	0,014	36,3	30,6	1,21	15,4	2,1 4,6
LD16	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	0,02	13,9	3,6	0,74	-	- -
LD17	Ni(C ₂ O ₄)	0,014	0	3,8	7,41	-	> 11,5
LD32	Ni(NO ₃) ₂	0,028	(en) = 0,085 mol/L		0,91	-	% Ni trop faible

4.3 Décomposition d'un complexe organométallique en milieu organique

La préparation de catalyseurs Ni/SiO₂ à partir de précurseurs organométalliques sera plus ou moins facile à mettre en œuvre, et nécessitera plus ou moins de précautions suivant le complexe de nickel choisi.

Elle peut consister en une imprégnation simple du support mis en suspension dans une solution organique du complexe de nickel. Dans ce cas, le protocole se rapproche de l'imprégnation d'un sel de nickel en milieu aqueux.

Elle peut aussi exiger, en raison de la sensibilité des composés, le travail en milieu inerte. On aura recours dans ce cas aux techniques de préparation sur rampe COMS où il est possible de travailler sous vide (10⁻⁵ mbar), ou sous faible pression (≤ 1 bar) d'un gaz choisi : H₂, O₂, He, ou Ar.

4.3.1 Acétylacétonate de nickel(II)

4.3.1.1 Imprégnation dans le toluène (LD9)

La préparation de catalyseurs au nickel par imprégnation du support dans une solution de Ni(acac)₂ dans le benzène à 60°C est connue dans la littérature.^[25, 110] Pour notre préparation, nous avons remplacé le benzène par le toluène moins toxique. Le Ni(acac)₂ (masse équivalente à 5 % de Ni sur silice) est dissout dans le toluène dans un bain à ultrasons chauffé à 70°C. La silice est ensuite ajoutée et le mélange est maintenu à 90°C sous agitation

pendant 3 jours. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le solide séché. Le résultat obtenu est décevant puisque la taille des particules est supérieure à 11 nm, pour une teneur en Ni de 4 %.

4.3.1.2 Sublimation sous courant d'azote (LD10)

D'après un mode opératoire décrit par Babich et al.,^[109] nous avons tenté, sans réel succès, de greffer le Ni(acac)₂ par sublimation à 120°C sous flux d'azote sur une silice prétraitée à 200°C. Le complexe s'est décomposé avant que la réaction de greffage ait pu avoir lieu.

4.3.1.3 Imprégnation dans le THF (LD11)

Cette préparation s'inspire également de la littérature.^[111] Le Ni est facilement dissout dans le THF. La silice est ensuite ajoutée, et le mélange est agité pendant 2 jours à température ambiante. Le solvant est évaporé sous vide et le solide séché de même. Là encore, le résultat est décevant (plus de 11 nm en taille pour 6 % de Ni).

4.3.1.4 Imprégnation à sec dans le pentane (LD18)

Des précautions supplémentaires ont été prises pour cette préparation (silice déshydroxylée à 500°C sous vide, et travail en atmosphère contrôlée), sans amener de résultats meilleurs.

4.3.2 Ni(COD)₂

La préparation LD19 est une tentative de greffage du complexe de nickel(0) bis-1,3-cyclooctadiényle sur SiO₂₋₅₀₀ dans le pentane, sans réel succès. Le mélange est laissé réagir quelques heures. Le support imprégné est ensuite lavé, puis séché sous vide et conservé sous argon. Le complexe bien que très sensible, ne s'est pas décomposé, mais il ne s'est pas déposé sur le support non plus.

4.4 Conclusion sur la préparation de catalyseurs Ni/SiO₂

L'objectif de cette étude était de préparer des catalyseurs Ni/SiO₂ chargés entre 10 % et 20 % en poids de nickel, avec une répartition étroite en taille des particules, de l'ordre de 2 nm à 4 nm. Les différentes préparations de catalyseurs Ni/SiO₂ effectuées n'ont pas permis d'obtenir des tailles de particules inférieures à 3 nm. Toutefois, l'imprégnation par échange

cationique du précurseur nickel hexaammine est apparue de loin la plus intéressante. Les catalyseurs LD13, LD20, LD24 et LD31, ainsi préparés, ont des teneurs en Ni comprises entre 8 % et 18 % en poids et des tailles de particules comprises entre 3,3 nm et 3,4 nm (LD13), 3,6 nm et 4,6 nm (LD20), 3,4 nm et 4,0 nm (LD24) ou 3,2 nm et 3,4 nm (LD31). Ces catalyseurs rassemblent donc les principales caractéristiques recherchées.

Pour la suite de notre étude, les catalyseurs NiJA, LD13 et LD31 sont sélectionnés comme catalyseurs parents.

4.5 Caractérisation complète des catalyseurs Ni/SiO₂ parents

Trois lots de catalyseurs ont été sélectionnés comme catalyseurs parents : NiJA, le catalyseur considéré comme référence de l'IRCE-Lyon, LD13, catalyseur le plus proche de NiJA, et LD31, qui n'est qu'une réplique en plus grande quantité de LD13.

Ces trois catalyseurs sont définis comme parents ; ils ont été caractérisés par analyse élémentaire, mesures magnétiques, microscopie électronique, diffraction des rayons X, et volumétrie d'adsorption d'hydrogène.

4.5.1 Catalyseur de référence "NiJA"

La teneur massique en nickel d'un échantillon de catalyseur NiJA, déterminée par analyse élémentaire, est de **11 %**.

Isotherme magnétique

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur deux échantillons de NiJA décomposés/réduits sous courant d'hydrogène à deux températures différentes : à 500°C d'une part, ou à 600 puis 400°C d'autre part, après un passage à l'air intermédiaire. Après réduction, le catalyseur est traité sous vide dynamique (10^{-6} mbar) à 350°C pendant 3 heures. Le retour à température ambiante se fait sous vide avant de sceller le tube en verre contenant l'échantillon.

Les isothermes magnétiques, obtenues en faisant varier le champ magnétique de 2 à 0 tesla, sont représentées sur la Figure 32.

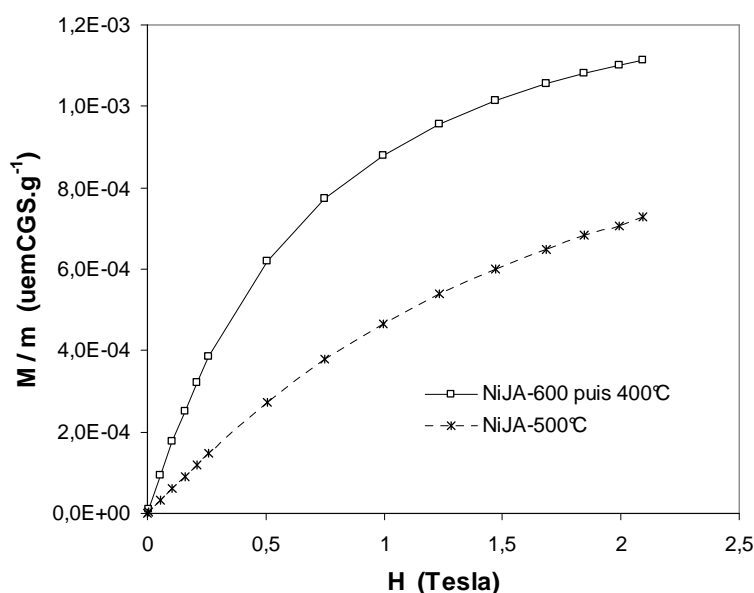


Figure 32. Isothermes magnétiques $M/m=f(H)$ pour un échantillon de catalyseur NiJA réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

L'extrapolation des isothermes magnétiques à champ infini (Figure 33) permet de mesurer M_s , l'aimantation à saturation. Cette valeur représente la quantité de Ni⁽⁰⁾ présente dans l'échantillon. Connaissant la quantité totale de nickel, on en déduit le degré de réduction, soit 71 % pour l'échantillon décomposé et réduit à 500°C et **96 %** pour l'échantillon décomposé sous H₂ à **600°C**, remis à l'air puis re-réduit à 400°C.

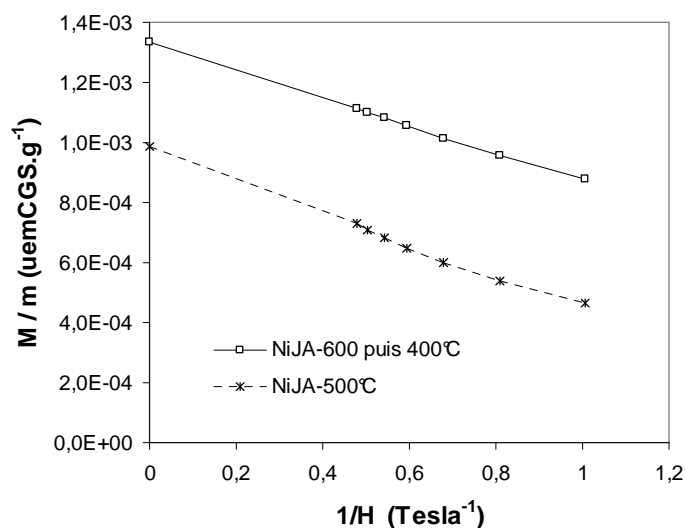


Figure 33. Courbes $M/m=f(1/H)$ pour un échantillon de catalyseur NiJA réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

A l'aide d'équations simplifiées, on estime la taille moyenne des particules, à champ élevé pour les petites particules ou à champ faible pour les grosses particules (voir chapitre 3.1.4.). Les valeurs obtenues sont respectivement de 3,1 et 3,1 nm pour l'échantillon réduit à 500°C et de 3,6 et 4,1 nm pour l'échantillon réduit à 600°C. La moyenne de ces deux dernières

valeurs est de 3,9 nm. Ces résultats montrent qu'il y a eu frittage des particules par chauffage à 600°C. La répartition en taille des particules reste néanmoins assez étroite.

En utilisant le programme récemment développé à l'IRCE Lyon, le LAGEP, et l'IFP par J.A Dalmon, K. Fiaty et S. Adjimi (voir paragraphe 3.1.4), on peut simuler l'isotherme magnétique, puis en déduire l'histogramme de répartition volumétrique en taille des particules, comme représenté sur la Figure 34.

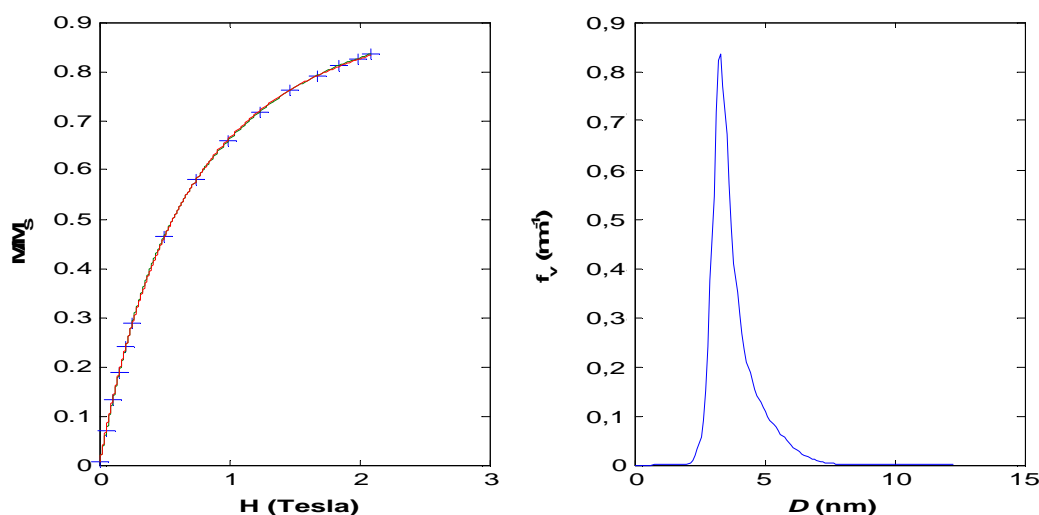


Figure 34. A gauche : Isotherme magnétique modélisée (courbe en rouge) d'après les mesures magnétiques réalisées sur un échantillon NiJA réduit à 600°C (points expérimentaux en bleu). A droite : Répartition en taille des particules déduite de l'isotherme magnétique.

La répartition en taille obtenue est assez étroite, centrée sur 3,5 nm environ. D'après le modèle des particules cuboctaédriques tronquées, la dispersion de particules de 3,5 nm serait de 35 %.

Microscopie électronique en transmission.

Que ce soit en champ clair ou en champ sombre (voir chapitre 3.1.6.), les clichés enregistrés en microscopie électronique révèlent la présence de particules métalliques irrégulièrement distribuées sur le support comme le montrent les photos de la Figure 35.

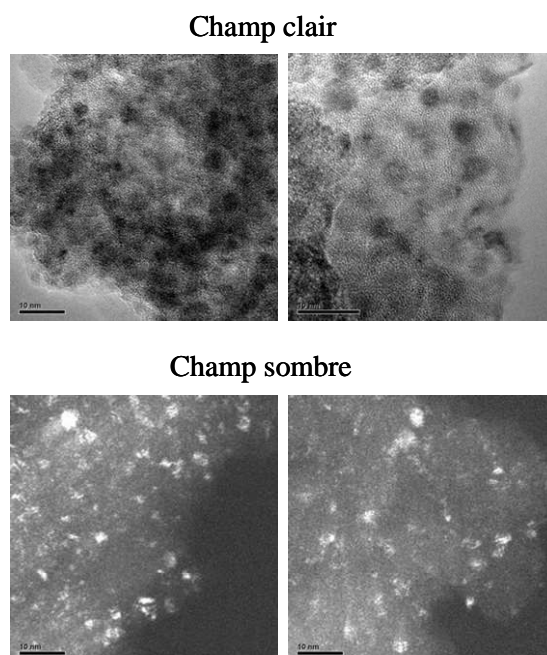


Figure 35. Images de microscopie électronique du catalyseur NiJA.

Les observations en champ sombre, plus contrastées, nous ont permis, sur une population de 218 particules, de dresser l'histogramme de répartition en taille représenté à la Figure 36.

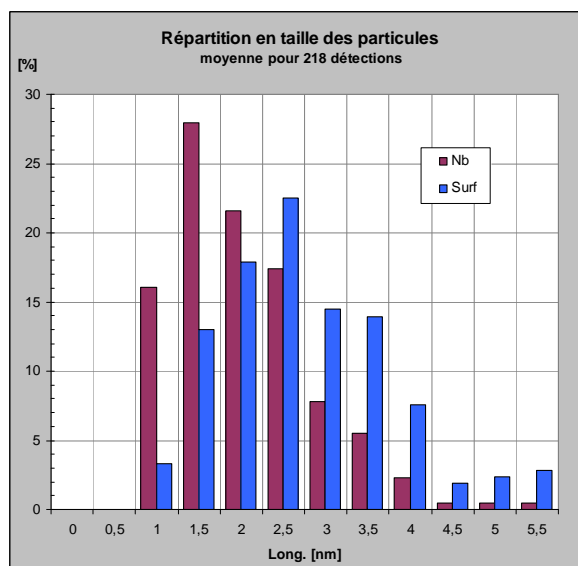


Figure 36. Histogrammes de répartition en taille des particules en nombre et en surface, issus des images de microscopie électronique sur un échantillon de catalyseur NiJA réduit à 600°C sous H₂ puis remis à l'air.

Les diamètres des particules observées varient entre **0,8** et **5,7 nm** avec une valeur moyenne autour de **2,0 nm** pour la répartition en nombre ; **2,7 nm** pour la répartition en surface ; ou **3,1 nm** pour la répartition en volume (Figure 37). L'histogramme de répartition

en volume issu des images de microscopie électronique est comparé à la distribution simulée d'après l'isotherme magnétique sur la Figure 37.

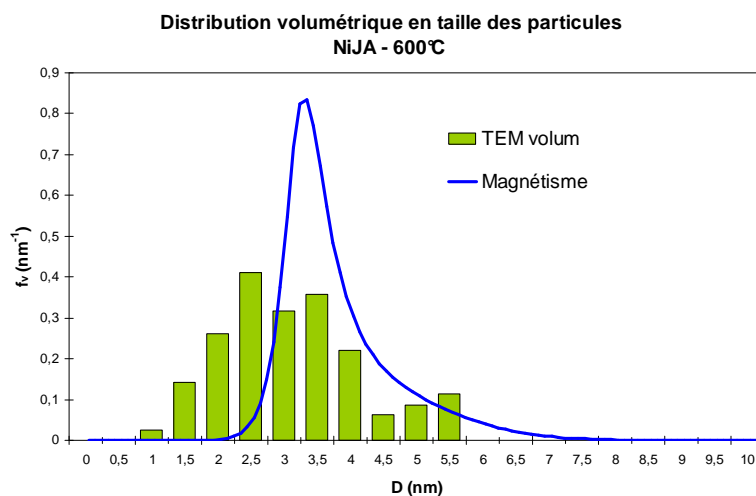


Figure 37. Répartition en taille des particules en volume, issue des images de microscopie électronique (histogramme) ou des mesures magnétiques (courbe).

Manifestement, l'observation en champ sombre, montre des particules de plus petite taille que ne le laisse supposer les mesures magnétiques. Le diamètre moyen en volume calculé d'après les analyses en microscopie est de 3,1 nm ; d'après les mesures magnétiques il est de 3,5 nm.

Il faut cependant souligner que la microscopie électronique en champ sombre (annexe 7.6.) détecte les domaines monocristallins, tandis que le magnétisme tient compte des domaines de Weiss (domaines magnétiques). Une particule métallique pouvant être constituée de plusieurs domaines monocristallins, alors que le domaine magnétique englobe l'ensemble d'une particule (en parfois deux ou plusieurs particules accolées), il est normal que les tailles de particules soient sous-estimées par microscopie en champ sombre.

D'après le modèle des particules octaédriques tronquées, la dispersion de particules de 3 nm serait de 37 %.

Diffraction des rayons X :

Un échantillon de catalyseur NiJA réduit à 600°C puis remis à l'air nous donne le diffractogramme de la Figure 38. Des cristallites de NiO de taille comprise entre **2 et 3 nm** sont observées. Quelques traces de Ni⁽⁰⁾ sont également distinguées.

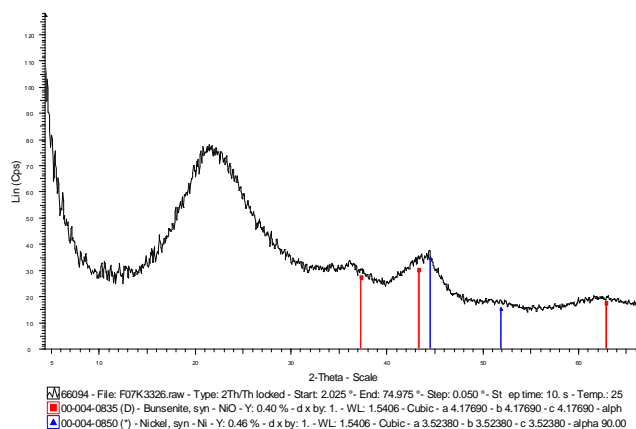


Figure 38. Diffractogramme des rayons X du catalyseur NiJA.

Isotherme d'adsorption d' H₂ à 25°C

Les quantités d'hydrogène adsorbé sur l'échantillon NiJA, mesurées par volumétrie après désorption à 350°C, sont représentées en fonction de la pression d'équilibre, sur la Figure 39.

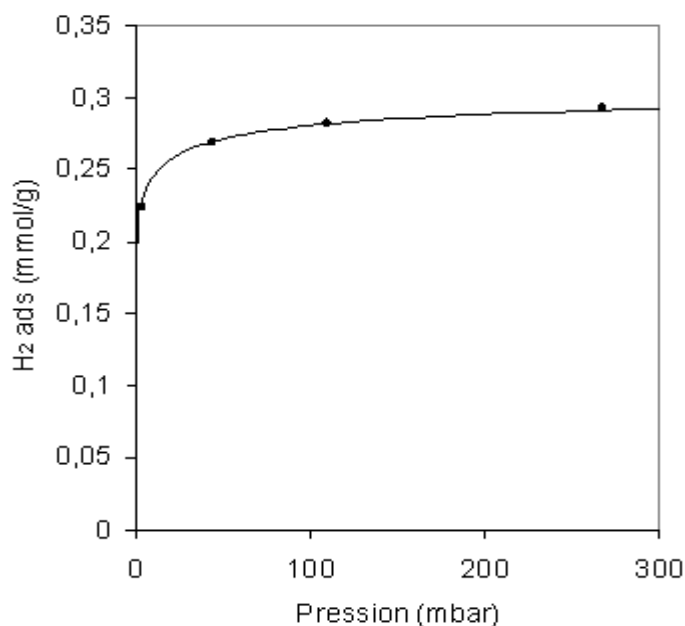


Figure 39. Isotherme d'adsorption à 25°C de H₂ sur NiJA.

Sous 200 mbar d'hydrogène et à 25°C, le catalyseur adsorbe 0,29 mmol d'H₂/g. En admettant qu'une molécule d'hydrogène s'adsorbe sur deux atomes de nickel de surface, cette mesure correspond à une dispersion de 31 %. Si on se reporte à la Figure 16 qui montre la relation taille des particules - dispersion, on constate que la dispersion mesurée correspond à une taille moyenne de particules de **3,7 nm**.

Thermodésorption programmée

Après réduction sous H₂ à 600°C, l'échantillon de catalyseur NiJA est refroidi sous H₂ à température ambiante. Ensuite, pendant 6h, à 25°C, le catalyseur est balayé par de l'argon pur (3mL/min). Le système est ensuite chauffé à 50°C/h jusqu'à 400°C. Cette température est maintenue 3 h. Les résultats de l'analyse en TPD du catalyseur NiJA sont illustrés sur le graphique de la Figure 40. Si on admet que la dispersion du catalyseur NiJA est de 29 % (valeur tirée de la volumétrie), la quantité d'hydrogène désorbé entre 25 et 400°C correspond à 0,45 H₂/Ni_S, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue (0,5 H₂/Ni_S).

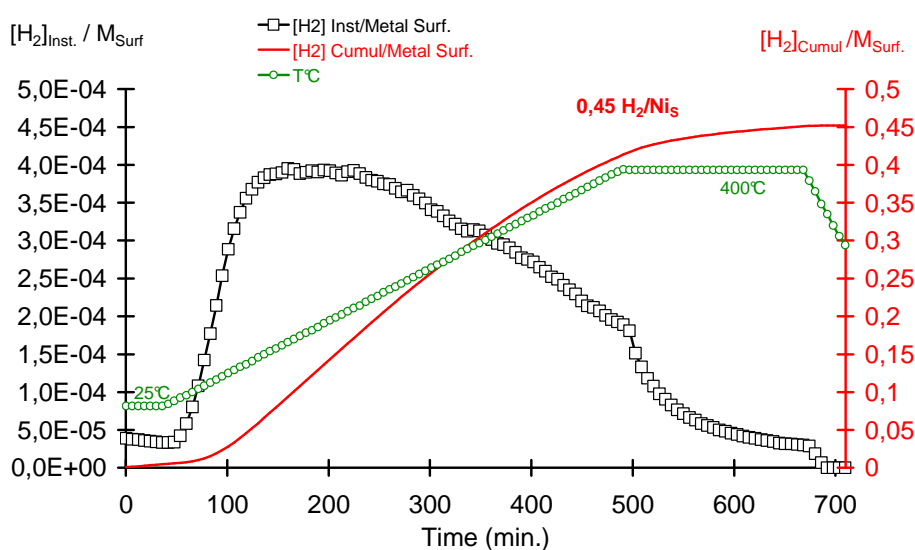


Figure 40. Analyse TPD sur catalyseur NiJA après réduction sous H₂ à 600°C.

Conclusion

En recoupant les différentes techniques de caractérisation du catalyseur NiJA, nous pouvons estimer la taille des particules de nickel déposées sur silice entre 3 et 4 nm, pour une teneur en nickel de 11 %.

Ce catalyseur est un bon candidat « parent ». Il nous servira de référence pour les expériences de dopage par le tétrabutylétain.

4.5.2 Catalyseur de référence LD13

Le catalyseur LD13 a été préparé suivant le même protocole que le catalyseur NiJA. Sa teneur massique en nickel, mesurée par analyse élémentaire, est de 8,7 %.

Mesures magnétiques

Après décomposition / réduction sous hydrogène à 500°C ; ou 600 puis 400°C ; puis vide 3h à 350°C, les isothermes magnétiques obtenues en faisant varier le champ magnétique de 2 à 0 tesla, sont représentées sur la Figure 41. Les courbes d'aimantation sont extrapolées à champ infini afin de déterminer les valeurs d'aimantation à saturation. La Figure 42 représente les courbes $M=f(1/H)$. Leur extrapolation à $1/H \sim 0$ permettent de déterminer M_s , l'ordonnée à l'origine.

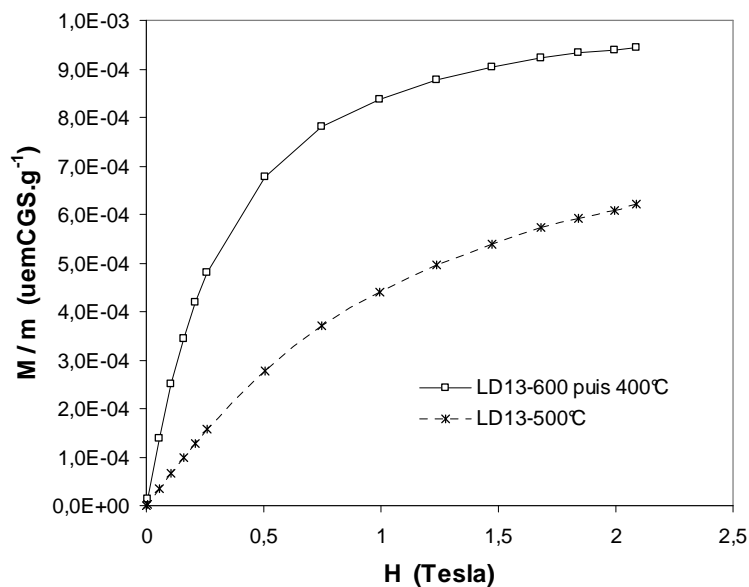


Figure 41. Isothermes magnétiques $M/m=f(H)$ pour un échantillon de catalyseur LD13 réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

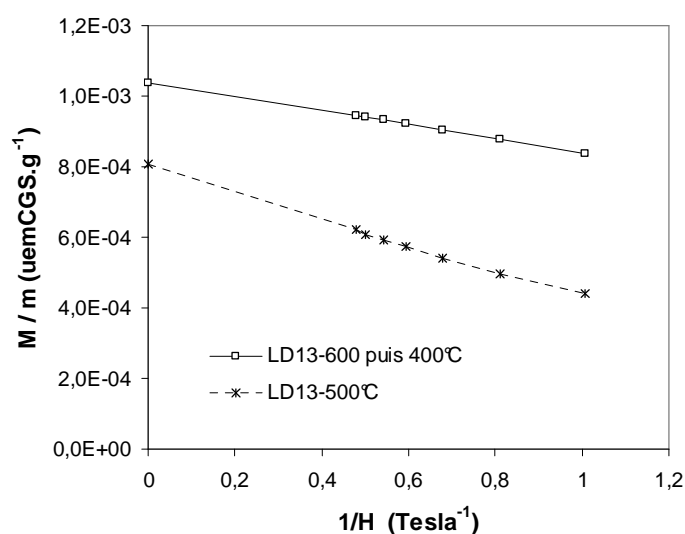


Figure 42. Courbes $M/m=f(1/H)$ pour un échantillon de catalyseur LD13 réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

A partir des valeurs de M_S déterminées avec les courbes de la Figure 42, on calcule un degré de réduction de 73 % pour l'échantillon décomposé/réduit à 500°C, et de **94 %** pour l'échantillon décomposé à 600°C puis re-réduit à 400°C.

Les diamètres moyens des petites et grosses particules estimés aux valeurs limites de champ, sont de 3,3 et 3,4 nm pour l'échantillon traité à 500°C et de 4,4 et 5,0 nm pour l'échantillon traité à 600°C. Là encore, comme dans le cas du catalyseur NiJA, la phase métallique a fritté durant le chauffage à 600°C par rapport aux mesures après réduction à 500°C.

L'isotherme magnétique, ainsi que la distribution volumétrique en taille des particules ont été simulées par le programme décrit en annexe 7.4. Les graphes correspondants sont reportés sur la Figure 43.

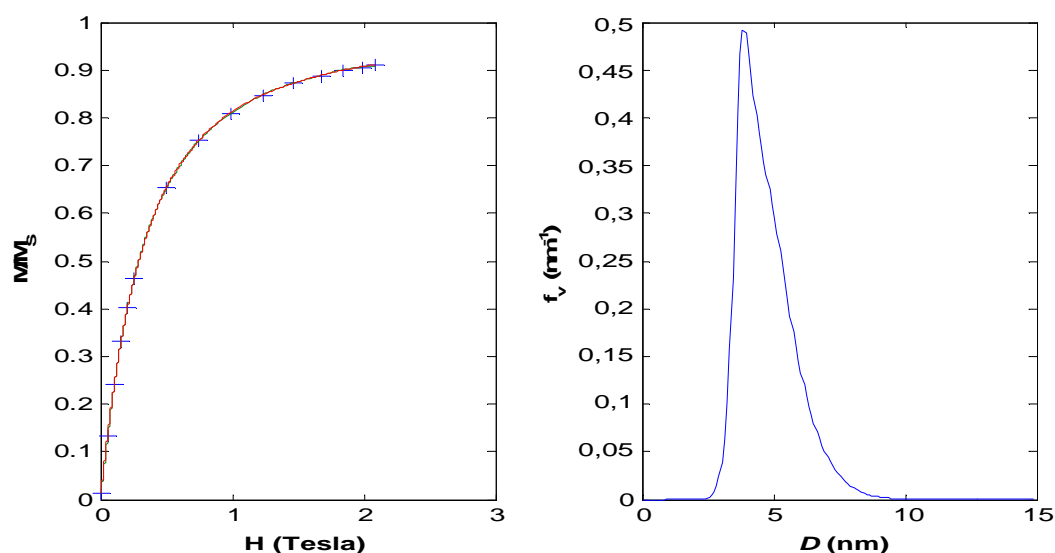


Figure 43. A gauche : Isotherme magnétique modélisée (courbe en rouge) d'après les mesures magnétiques réalisées sur un échantillon LD13 réduit à 600°C (points expérimentaux en bleu). A droite : Répartition en taille des particules déduite de l'isotherme magnétique.

La répartition en taille obtenue varie de 3 à 7,5 nm environ. Elle est centrée sur **4,5 nm**. En supposant les particules de nickel supportées de forme cuboctaédrique tronquée, au diamètre moyen de 4,5 nm on associe une **dispersion de 25 %** environ.

Microscopie électronique en transmission.

Les images obtenues par microscopie électronique en champ clair révèlent une phase métallique constituée de particules de Ni arrondies, aux contours assez mal définis, mais réparties de manière assez homogène sur le support (Figure 44).

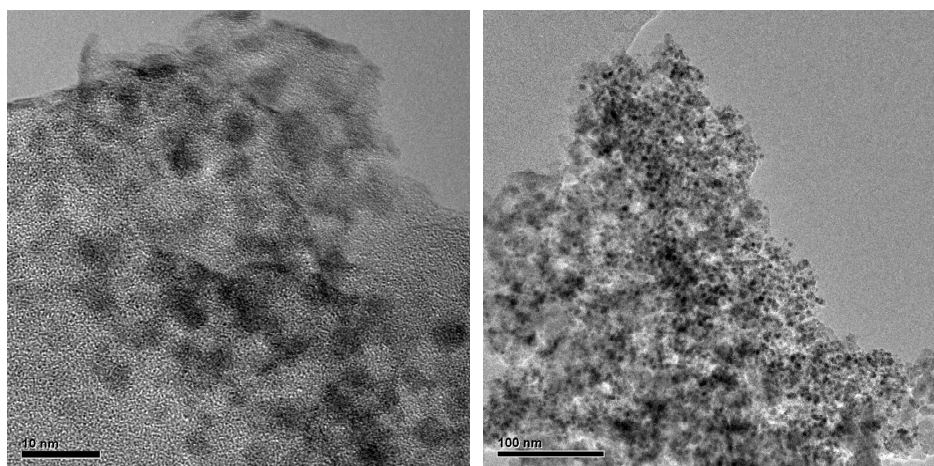


Figure 44. Images de microscopie électronique du catalyseur LD13.

Les clichés obtenus en microscopie, sur un ensemble de 216 particules observées, ont permis de dresser les histogrammes de répartition en taille des particules représentés à la Figure 45.

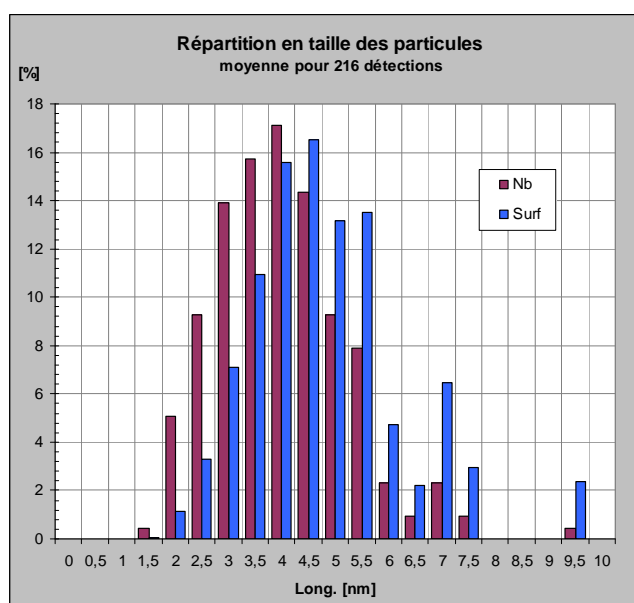


Figure 45. Histogrammes de répartition en taille des particules, en nombre et en surface, d'après les clichés TEM réalisés sur le catalyseur LD13.

Les diamètres des particules observées varient de 2 à 6 nm, avec une moyenne de 4 nm pour la répartition en nombre, et une moyenne de **4,8 nm** pour la répartition en surface. L'histogramme de répartition en volume est représenté à la Figure 46 où il est comparé aux résultats des mesures magnétiques.

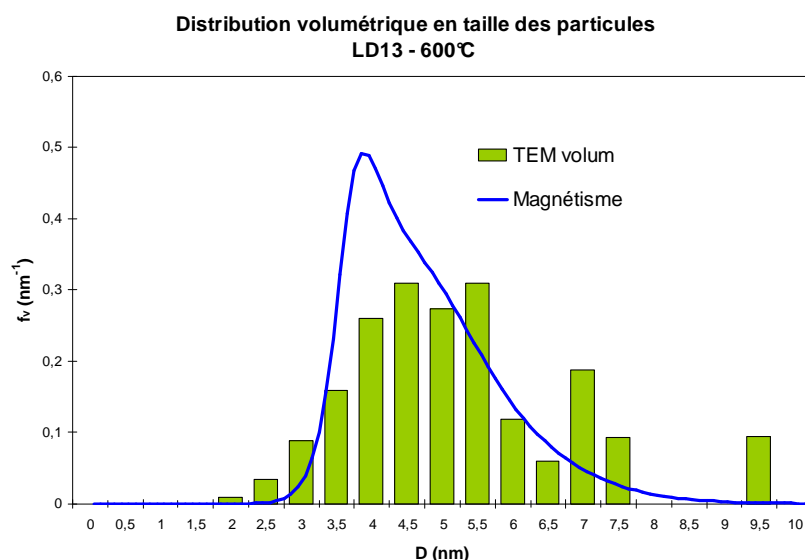


Figure 46. Répartition en taille des particules, en volume, issue des images de microscopie électronique (histogramme) et des mesures de magnétisme (courbe) – catalyseur LD13.

Les répartitions en taille des particules, calculées à partir de l'isotherme magnétique ou à partir des images de microscopie électronique, sont très proches. Le diamètre moyen en volume calculé d'après les images en TEM est de **5,2 nm**. D'après la distribution en magnétisme, il est de **4,5 nm**. Par rapport aux observations en champ sombre réalisées avec le catalyseur NiJA, on remarque que l'observation en champ clair semble privilégier les particules de plus grande taille. En effet, du fait du faible contraste des images de microscopie électronique, les particules les plus petites sont très difficiles à observer.

Diffraction des rayons X:

Le diffractogramme du support seul (silice), en rouge sur la Figure 47, a été enregistré pour avoir un "blanc" et bien mettre en évidence, dans l'échantillon, le signal dû au nickel. Le catalyseur LD13 a été analysé après décomposition sous H₂ à 600°C puis remise à l'air (en bleu sur la Figure 47) et après une réduction de 10 heures à 400°C, sans remise à l'air (en noir sur la Figure 47).

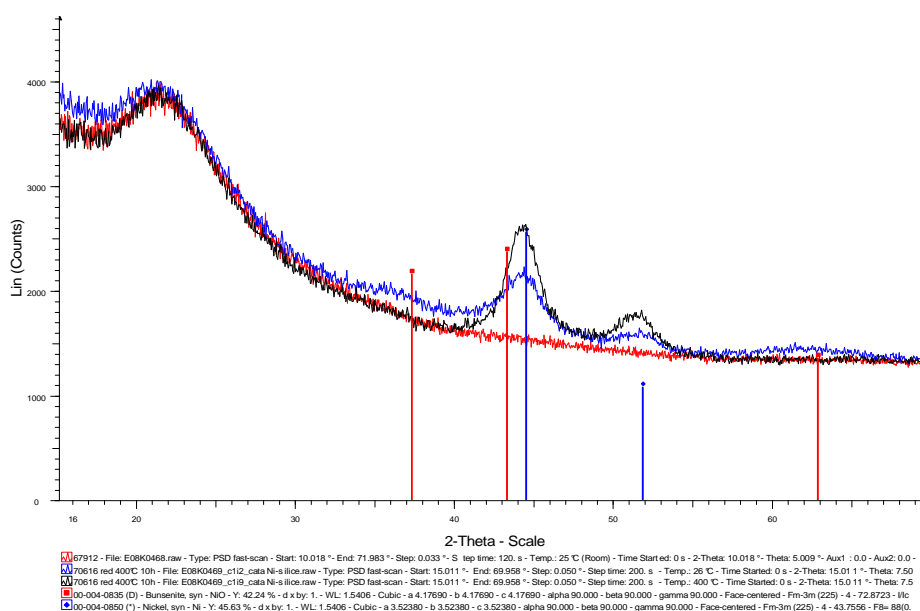


Figure 47. DRX sur échantillon de catalyseur LD13. En rouge : support SiO₂ ; en bleu : LD13 passé à l'air après décomposition/réduction à 600°C ; en noir : LD13 après réduction à 400°C sous H₂ sans remise à l'air.

Avant réduction, le nickel est détecté sous 2 formes : du NiO très dispersé (taille moyenne des cristallites inférieure à **2 nm**) et du Ni⁽⁰⁾ (taille moyenne des cristallites : **3,8 ±0,5 nm**). Après réduction, nous ne détectons plus de NiO cristallisé mais uniquement du Ni⁽⁰⁾ dont la taille moyenne des cristallites est de **3,5 ±0,5 nm**.

Conclusion:

D'après les différentes techniques de caractérisation, le catalyseur LD13 chargé à 8,7 %-pds en nickel est composé de particules métalliques de 4 à 5 nm. Il est donc légèrement moins chargé et moins bien dispersé que le catalyseur NiJA.

4.5.3 Catalyseur de référence LD31

D'après l'analyse élémentaire, ce catalyseur est chargé à **8,0 %-pds** de nickel.

Par volumétrie, la quantité totale d'hydrogène adsorbé à 25°C sous 300 mbar d'hydrogène est de 0,1201 mmol/g, ce qui correspond à une **dispersion de 19 %**.

L'analyse par Diffraction des Rayons X permet d'identifier des particules de nickel de **2,1 ±0,2 nm**.

Après décomposition / réduction sous hydrogène à 500 ou 600°C puis vide 3h à 350°C, les isothermes magnétiques obtenues sont représentées sur la Figure 48.

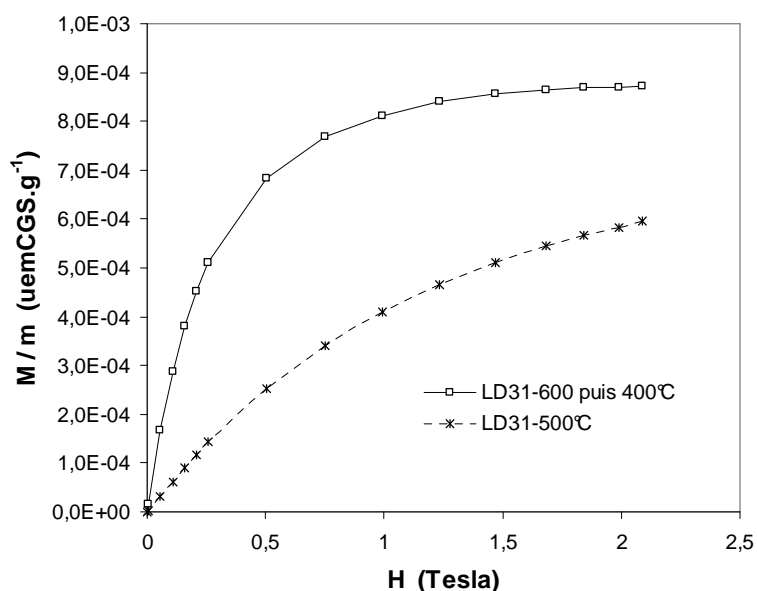


Figure 48. Isothermes magnétiques $M/m=f(H)$ pour un échantillon de catalyseur LD31 réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

L'extrapolation de ces isothermes magnétiques à champ infini (Figure 49) permet de mesurer la quantité de Ni⁽⁰⁾ présente. Connaissant la quantité totale de nickel, on en déduit le degré de réduction, soit 79 % pour l'échantillon réduit à 500°C et 90 % pour l'échantillon réduit à 600°C.

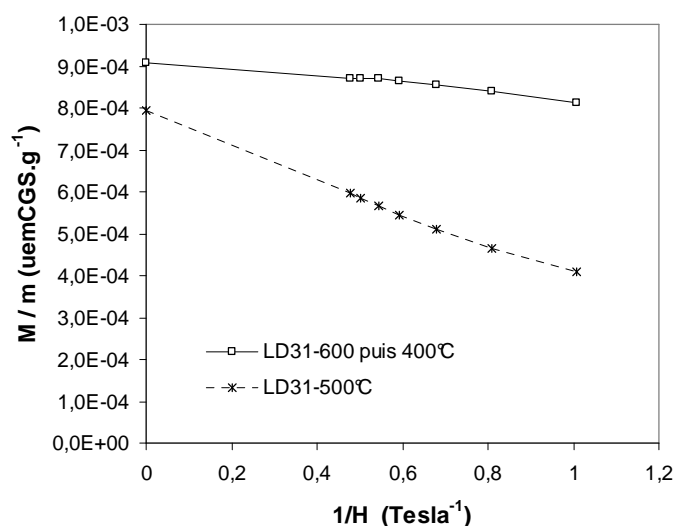


Figure 49. Courbes $M/m=f(1/H)$ pour un échantillon de catalyseur LD31 réduit à 500°C ; ou 600 puis 400°C.

Les diamètres moyens des petites et grosses particules estimés aux valeurs limites de champ sont de 3,2 et 3,4 nm pour l'échantillon traité à 500°C. Ils sont de 5,4 et 5,8 nm pour

l'échantillon traité à 600°C, ce qui correspond, pour des particules octaédriques tronquées à une **dispersion proche de 20 %**.

A l'aide du programme décrit en annexe 7.4, comme dans les cas précédents des références Ni/SiO₂, l'isotherme magnétique est simulée, et une distribution volumétrique des tailles de particules en est déduite. Les graphes correspondants sont représentés sur la Figure 50. La distribution est très étroite. Elle est centrée sur **4,9 nm**, d'où une **dispersion de 24 %** environ.

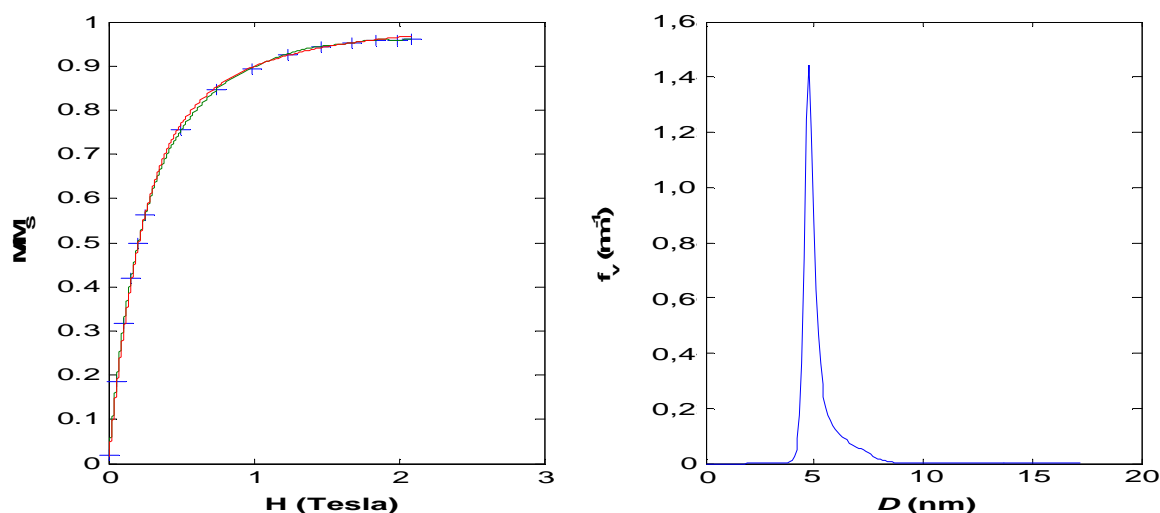


Figure 50. A gauche : Isotherme magnétique modélisée (courbe en rouge) d'après les mesures magnétiques réalisées sur un échantillon LD31 réduit à 600°C (points expérimentaux en bleu). A droite : Répartition en taille des particules déduite de l'isotherme magnétique.

L'analyse TEM du catalyseur LD31 révèle la présence de petites particules dispersées de façon non homogène sur le support (Figure 51). Les particules ont des contours mal définis et sont souvent regroupées par amas.

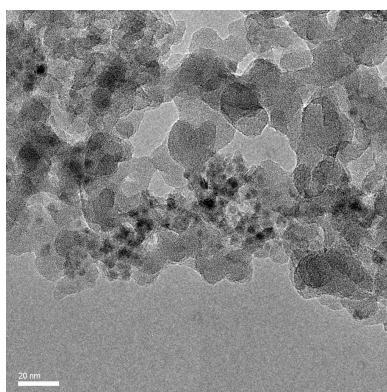


Figure 51. Image en microscopie électronique du catalyseur LD31.

A partir des clichés de TEM, les histogrammes de répartition en taille des particules ont été réalisés sur 278 détections (Figure 52).

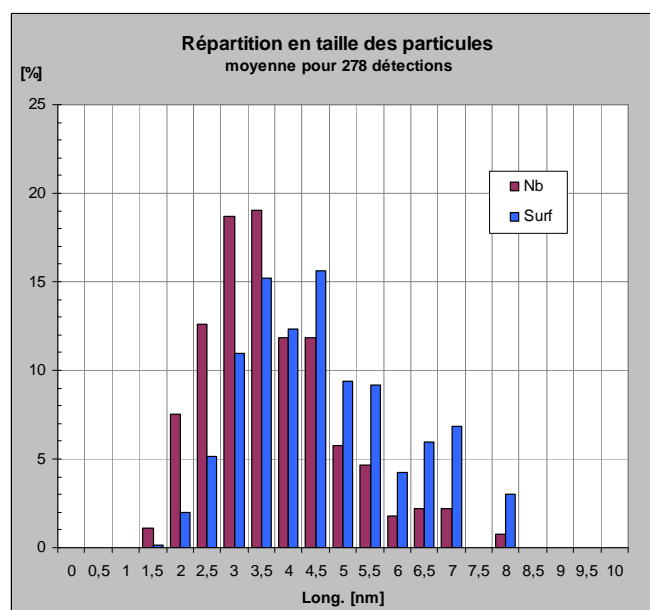


Figure 52. Histogrammes de répartition en taille des particules, en nombre et en surface, d'après les clichés TEM réalisés sur le catalyseur LD31.

L'histogramme en nombre met en évidence des particules de diamètres compris entre 1,4 et 8 nm ; le diamètre moyen en nombre est de 3,7 nm. La répartition en surface des tailles de particules permet d'estimer un diamètre moyen de 4,6 nm, la répartition en volume, un diamètre moyen de 5,0 nm, soit, pour des particules cuboctaédriques tronquées, une **dispersion de près de 24 %**.

Les répartitions volumétriques déduites des mesures magnétiques et de la microscopie électronique sont superposées pour comparaison à la Figure 53.

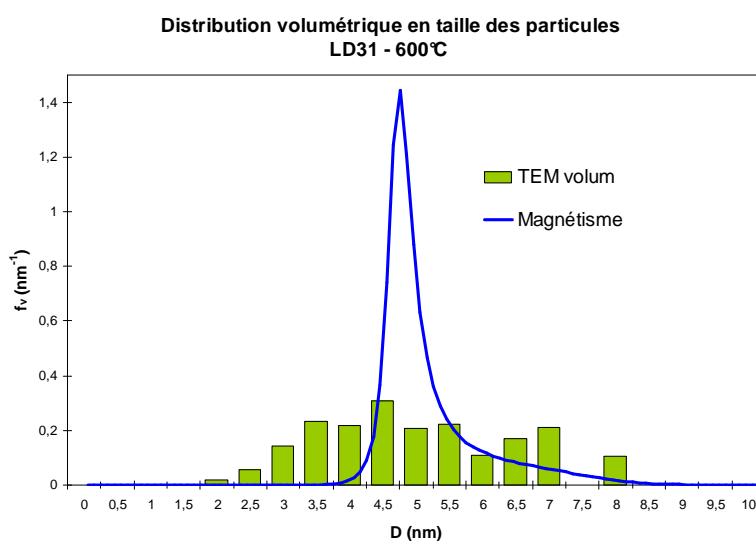


Figure 53. Répartition en taille des particules, en volume, issue des images de microscopie électronique (histogramme) et des mesures de magnétisme (courbe) – catalyseur LD31.

Les diamètres moyens calculés sont certes identiques (4,9 ou 5,0 nm), mais la répartition déduite du magnétisme est trop étroite par rapport à l'histogramme tracé d'après les détections en TEM. Ceci est peut être dû à la difficulté, sur les clichés TEM, de mesurer des tailles de particules de nickel aux contours si mal définis.

Conclusion :

Le catalyseur LD31 ressemble beaucoup au catalyseur LD13. D'après les différentes techniques de caractérisation utilisées, il présente des particules de 4 à 5 nm, avec une teneur en nickel de 8,0 %.

4.5.4 Conclusion : comparaison des catalyseurs monométalliques sélectionnés comme références

Les catalyseurs NiJA, LD13 et LD31, choisis comme références, ont été préparés de la même manière. Ils ont sensiblement les mêmes caractéristiques de surface (regroupées dans le Tableau 13). Les particules de nickel sont plus ou moins bien réparties sur la silice. Leur taille moyenne varie :

- entre 2 nm et 4 nm pour l'échantillon NiJA,
- entre 3 nm et 5 nm pour l'échantillon LD13,
- entre 2 nm et 6 nm pour l'échantillon LD31.

Ils ont tous été décomposés/réduits sous hydrogène à 600°C, puis stockés à l'air. Afin de les réactiver (préalablement à une réaction de greffage ou à un test catalytique), ils sont re-réduits à 400°C sous H₂ pendant 10 heures selon la procédure de réduction décrite au paragraphe 3.2.1.1.

Tableau 13. Comparaison des catalyseurs Ni/SiO₂ de référence

		NiJA	LD13	LD31
%pds. Ni	A.E.	11,0	8,74	7,97
Taille des particules (nm)	Mesures magnétiques*	3,9 nm (3,6 nm - 4,1 nm)	4,7 nm (4,4 nm - 5,0 nm)	5,6 nm (5,4 nm - 5,8 nm)
	Mesures magnétiques – Simulation	3,5 nm	4,5 nm	4,9 nm
	TEM**	3,1 nm (1 nm - 5,5 nm)	5,2 nm (1,4 nm - 9,5 nm)	5,0 nm (1,4 nm - 7,9 nm)
	DRX	2-3 nm	3,5 ± 0,5 nm	2,1 ± 0,2 nm
	Adsorption d'H ₂	3,7 nm	-	6,5 nm
Taux de réduction	Mesures magnétiques (réduction à 600°C)	96 %	94 %	90 %

* Les diamètres moyens d et D respectivement des plus petites et des plus grosses particules sont rappelés entre parenthèses. Le diamètre moyen est calculé à partir de ces valeurs, comme déjà décrit au paragraphe 3.1.4.

** La valeur représentée correspond au diamètre moyen volumétrique, calculé à partir du comptage e particules réalisé sur les clichés de microscopie électronique. Nous rappelons entre parenthèses les valeurs limites de taille des particules observées.

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

Les catalyseurs monométalliques parents, préparés et caractérisés comme décrit dans les paragraphes précédents, seront modifiés par greffage de Zr, Mn, Sn, Ir ou Au, éléments choisis en fonction de leur caractère plus ou moins électronégatif que le nickel (cf. tableau périodique représenté sur la Figure 5). Ces éléments seront déposés sur la surface du catalyseur nickel parent suivant différentes méthodes adaptées aux composés choisis. Dans la mesure du possible, les solides obtenus seront caractérisés par analyse élémentaire, volumétrie d'adsorption d'H₂, mesures magnétiques, diffraction des rayons X, et microscopies électroniques (TEM et STEM couplées à l'EDS). Enfin, ces catalyseurs seront testés en autoclave pour la réaction d'hydrogénation du styrène, dans le but d'évaluer leur activité et sélectivité respectives.

Dans ce chapitre, nous commencerons par décrire les protocoles opératoires employés. Nous nous intéresserons ensuite aux greffages de divers composés M(acac)_x qui nous ont permis de mettre en évidence un effet très important de la présence d'éthanol ou d'eau dans le milieu réactionnel. Seront détaillées ensuite les modifications du catalyseur nickel parent par un élément électroniquement neutre, l'étain, puis par un électro-donneur, le zirconium ou le manganèse, et enfin par un électro-attracteur, l'iridium ou l'or.

5.1 Protocoles opératoires

5.1.1 Réduction

Préalablement aux réactions de greffage, le catalyseur parent est réduit à 400°C sous H₂ dans un réacteur en verre muni d'un tube de Schlenk, comme décrit au paragraphe 3.2.1.1 ou dans un réacteur en verre adapté sur la rampe à vide, comme décrit au paragraphe 3.1.2.

5.1.2 Greffage

Selon le dopant choisi, le greffage sur la surface de nickel réduit se fera soit directement dans l'autoclave, soit dans un tube de Schlenk, soit sur la rampe COMS. Les trois méthodes sont détaillées dans les paragraphes suivants.

5.1.2.1 Greffage *in situ*, en autoclave

Ce mode de greffage consiste à ajouter le dopant juste après le transfert en autoclave de la suspension de catalyseur réduit et recouvert d'heptane comme décrit au paragraphe 3.2.1.2.

Le dopant, sous forme liquide (pur ou en solution), est ajouté via une seringue à la suspension de catalyseur dans la cuve inox, juste avant de connecter celle-ci au reste de l'appareillage. Le greffage *in situ* se déroule pendant la phase de mise en condition du catalyseur (chauffage pendant deux heures à 150°C, sous 60 bar d'hydrogène, et sous agitation à 700 tr/min) avant l'introduction des réactifs et le démarrage du test catalytique, comme décrit au paragraphe 3.2.1.3.

5.1.2.2 Greffage en tube de Schlenk

Comme décrit au début du protocole de transfert en autoclave au paragraphe 3.2.1.2, après réduction, le catalyseur parent est recouvert d'heptane sous hydrogène. Sous balayage d'argon, afin d'éviter l'introduction d'air, le tube de Schlenk est déconnecté du réacteur de réduction. Toujours sous balayage d'argon, un barreau aimanté est introduit dans le tube de Schlenk, ainsi que le dopant s'il se présente sous la forme d'une poudre. Le système est ensuite balayé pendant quelques minutes par de l'hydrogène. Si le dopant est sous forme liquide (à l'état pur ou en solution) il est introduit dans le tube de Schlenk via le septum. Sous ciel d'hydrogène, à température ambiante, l'agitation magnétique est démarrée (~700 tr/min). Le système est laissé réagir une nuit. La Figure 54 résume ces étapes. Pendant le greffage, un suivi GC est possible grâce à des prélèvements gaz ou liquides effectués via le septum.

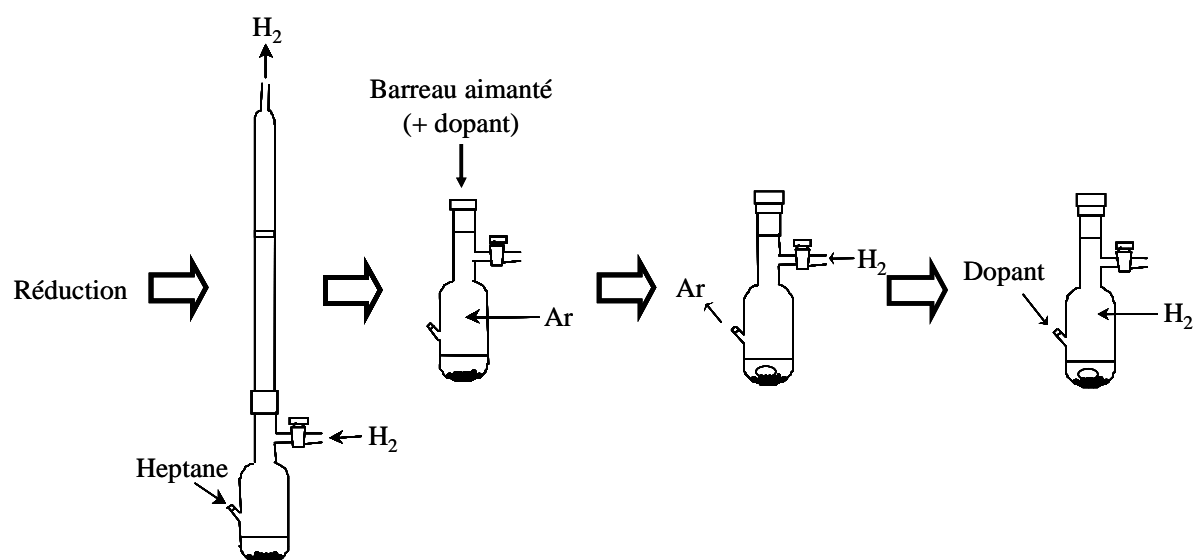


Figure 54. Greffage en tube de Schlenk.

5.1.2.3 Greffage sur la rampe à vide, ou rampe « COMS »

- Cas d'un dopant liquide

Le greffage d'un organométallique sous forme liquide, comme le tétrabutylétain, sur la rampe COMS est schématisé sur la Figure 55. Le catalyseur parent est préalablement réduit sous H_2 , sur la rampe à vide. Le tube de l'évent est ensuite scellé par fusion comme déjà décrit au paragraphe 3.1.2. Puis, à température ambiante, sous faible pression d'hydrogène (~50 mbar) le dopant est introduit via le septum. Le système est laissé réagir d'abord à température ambiante pendant 2 à 3 heures. Les fragments organiques dégagés sont condensés dans un doigt plongeant dans l'azote liquide. A l'aide d'une seringue, il est possible via le septum d'effectuer des prélèvements de la phase gaz, et de l'identifier par analyse GC. A la fin du greffage à température ambiante, sous faible pression d'hydrogène, le système est chauffé jusqu'à décomposition complète de l'organométallique et réduction de la phase métallique à $400^\circ C$.

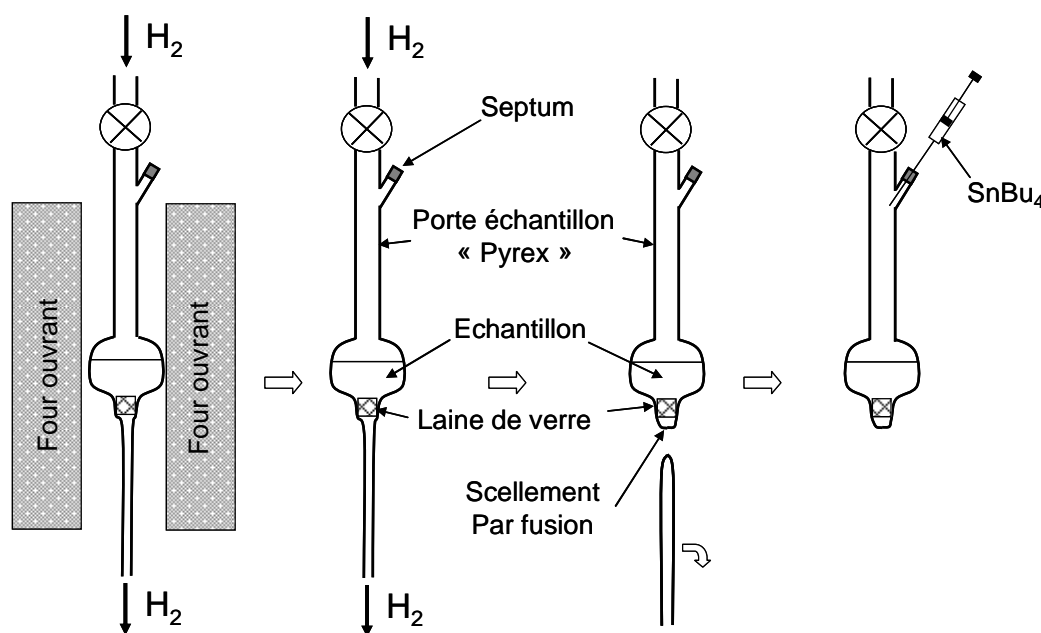


Figure 55. Appareil de volumétrie, détail du porte échantillon utilisé pour la réduction du catalyseur et la réaction de $SnBu_4$ sur le nickel réduit.

- Cas d'un dopant solide

Un autre type de greffage est réalisé sur la rampe COMS dans le cas où le composé organométallique est greffé par sublimation sur le catalyseur parent. Après réduction (cf. 3.2.1.1) le catalyseur parent est conservé sous argon en boîte à gants. Il est mis en contact avec l'organométallique dans un réacteur en verre, toujours sous argon. Le réacteur contenant le

mélange solide est ensuite connecté à la rampe COMS. L'argon est retiré par pompage sous vide dynamique (10^{-5} mbar). Le réacteur est ensuite chauffé à la température de sublimation du complexe organométallique. La température est maintenue pendant environ 3 heures. Le système est ensuite chauffé à 400°C sous environ 500 mbar d'H₂ afin d'hydrogéner complètement les espèces déposées à la surface du catalyseur et de réduire la phase métallique.

5.1.3 Stockage

Le catalyseur obtenu après greffage en tube de Schlenk ou sur la rampe à vide peut être stocké en boîte à gants sous argon, ou à l'air. Dans ce cas, la remise à l'air se fait après un balayage sous argon, ainsi, l'oxydation de la phase métallique se fait lentement, au fur et à mesure que les molécules d'oxygène diffusent à travers la couche d'argon enveloppant le catalyseur.

5.1.4 Test catalytique

La mise en route du test catalytique se fait comme décrit au paragraphe 3.2.1. Lorsque le catalyseur est stocké à l'air, toutes les étapes décrites sont respectées : réduction, recouvrement par l'heptane puis transfert en sac à gants dans l'autoclave. Lorsque le catalyseur est stocké en boîte à gants, l'étape de réduction est inutile, le solide est simplement introduit dans un tube de Schlenk pour le sortir de la boîte à gants. Il est ensuite balayé par de l'hydrogène puis recouvert d'heptane comme dans la suite de la procédure décrite au paragraphe 3.2.1.2.

Nous rappelons qu'avant le démarrage du test catalytique, l'autoclave est chauffé pendant deux heures à 150°C sous 60 bar d'H₂ pour la mise en condition et stabilisation du catalyseur. Nous rappelons également que les tests catalytiques se déroulent en 2 temps : à 5°C sous 15 bar d'H₂ pour l'hydrogénation de la liaison oléfinique du styrène, puis à 150°C sous 60 bar d'H₂ pour hydrogéner le cycle aromatique (cf. paragraphe 3.2.2.2)

Les systèmes bimétalliques testés sont comparés aux catalyseurs parents dans les mêmes conditions. Les tests d'hydrogénation réalisés sur les catalyseurs parents sont répétés de façon systématique afin de compenser les dérives de l'appareil, et de recalibrer les références choisies. A titre d'exemple, une série de dix tests catalytiques est généralement encadrée par un test de référence au début et un autre à la fin de la série. Un catalyseur dopé sera comparé à la référence de même masse, non dopée, la plus proche dans le temps.

Comme déjà expliqué aux paragraphes 3.2.3 et 3.2.4, l'avancement de la réaction est décrit par la courbe d'évolution de la concentration d'éthylbenzène dans le milieu. On définit deux vitesses, r_1 et r_2 , respectivement, d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane. La sélectivité en éthylbenzène du catalyseur est alors définie par le rapport des vitesses de réaction r_1 et r_2 ($S=r_1/r_2$). Ces valeurs sont comparées à celles du test référence correspondant. On parlera alors de constantes de vitesse normalisées $r_1/(r_1)^{ref}$ et $r_2/(r_2)^{ref}$ et de sélectivités normalisées : S/S^{ref} .

Les principaux résultats sont reproduits (au moins une deuxième fois) pour évaluer la précision de la mesure. Ceci sera discuté en annexe 7.5.2.

5.2 Catalyseurs modifiés par greffage *in situ* de $M(acac)_x$

Une série de catalyseurs Ni- $M(acac)_x/SiO_2$ ont été préparées par greffage *in situ* de complexes métal-acétylacétonate, $M(acac)_x$, sur des catalyseurs Ni/ SiO_2 selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.2.1. Les différents dopants $M(acac)_x$, très peu solubles dans le n-heptane, sont introduits dans le milieu réactionnel sous forme de solution dans l'éthanol à raison de 1 mg/mL. Avant le démarrage du test catalytique, l'autoclave est chauffé pendant deux heures à 150°C et sous 10 bar d'hydrogène (et non 60 bar comme signalé au paragraphe 5.1.2.1). Le test catalytique est démarré comme décrit au paragraphe 5.1.4.

5.2.1 Greffage *in situ* de $Zr(acac)_4$

Cinq catalyseurs Ni- $Zr(acac)_x/SiO_2$ ont été préparés par mise en contact *in situ* de différentes quantités de $Zr(acac)_4$ avec 40 mg de catalyseur parent LD13, puis testés en catalyse. Le Tableau 14 regroupe les caractéristiques des systèmes étudiés.

Tableau 14 : Description des catalyseurs Ni-Zr préparés par greffage *in situ* de Zr(acac)₄ selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.2.1

Catalyseur parent	LD13 (8,7 %pds Ni, Dispersion=33 %) – 40 mg				
Dopant	Zr(acac) ₄ dissout à 1 g/L dans l'éthanol				
V _{solution de dopant introduit}	1 mL	2,4 mL	4 mL	7,4 mL	10 mL
Zr/Ni*	0,03	0,08	0,17	0,25	0,33
Zr/Ni _S **	0,1	0,25	0,5	0,76	1,0
# test cat.	160	159	156	158	161

* ratio molaire entre la quantité de zirconium introduit et la quantité totale de nickel calculée à partir de la teneur en nickel du catalyseur et de la masse mise en jeu.

** ratio molaire entre la quantité de zirconium introduit et la quantité de nickel de surface calculée à partir de la teneur en nickel du catalyseur, de sa dispersion et de la masse mise en jeu.

Le suivi des tests catalytiques pour les catalyseurs préparés est représenté sur la Figure 56. Les activités mesurées sont comparées à celles du catalyseur parent LD13. Le Tableau 15 regroupe les résultats obtenus.

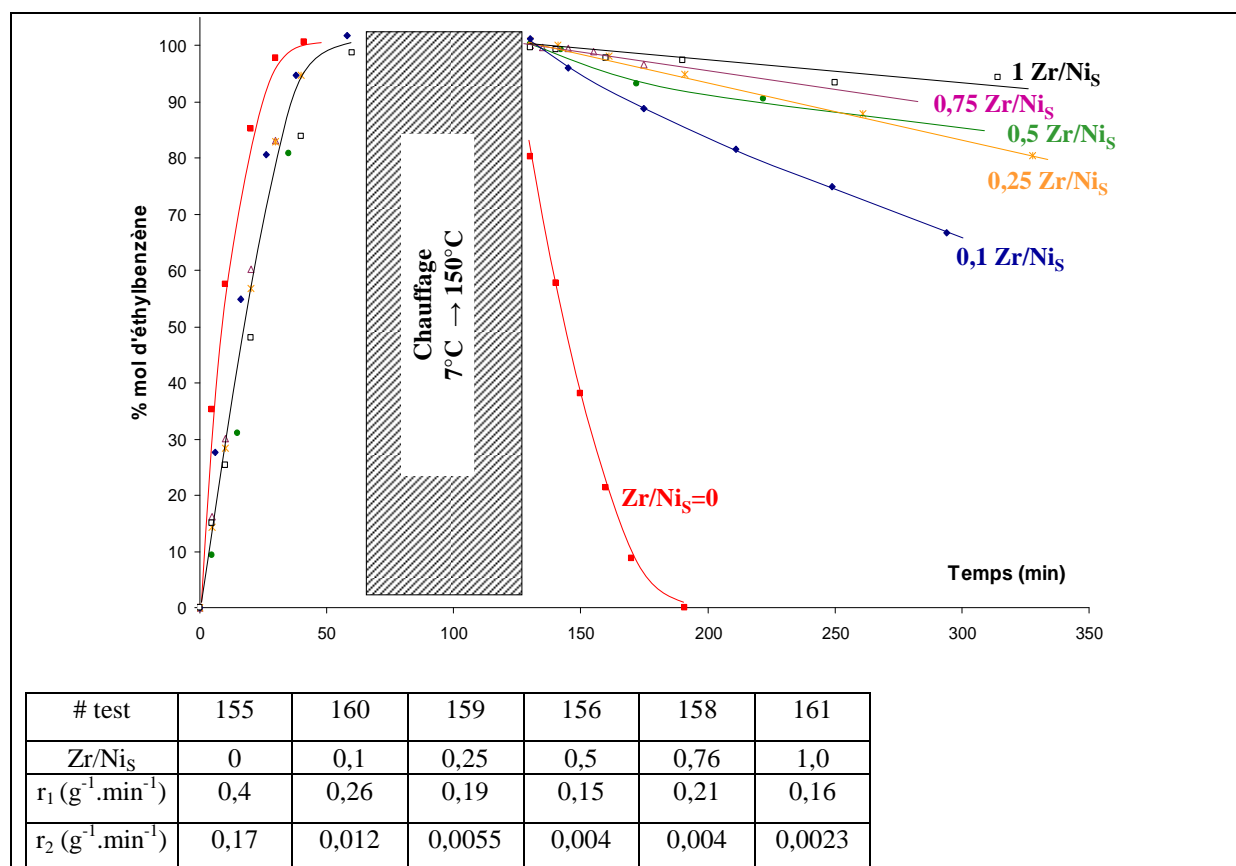


Figure 56. Suivi des tests catalytiques pour les cinq catalyseurs Ni-Zr préparés par addition *in situ* de Zr(acac)₄. Comparaison avec le catalyseur LD13 parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4 et dans le Tableau 14. r₁ et r₂ sont les vitesses d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane comme défini au paragraphe 3.2.4.

Tableau 15. Comparaison des activités et des sélectivités normalisées (respectivement r_1/r_1^{ref} , r_2/r_2^{ref} et S/S^{ref} comme défini au paragraphe 3.2.4) des catalyseurs Ni-Zr préparés comme décrit dans le Tableau 14.

# test cat.	160	159	156	158	161
Zr/Ni _S	0,1	0,25	0,5	0,76	1,0
r_1/r_1^{ref}	0,65	0,48	0,38	0,53	0,4
r_2/r_2^{ref}	0,07	0,03	0,02	0,02	0,01
S/S^{ref}	9,2	14,7	16,0	22,3	29,7

Les courbes de la Figure 56 et les valeurs du Tableau 15 illustrent un effet sélectivant spectaculaire du Zr(acac)₄ sur le Ni. En effet, on constate que :

- sur la première partie du test, la formation d'éthylbenzène est moins rapide avec les catalyseurs dopés qu'avec le catalyseur parent. Le rapport des vitesses entre les catalyseurs NiZr et le catalyseur Ni est de l'ordre de 0,5.

- sur la deuxième partie du test, la disparition d'éthylbenzène est également moins rapide avec les catalyseurs NiZr qu'avec le catalyseur Ni parent. Cette fois, le rapport des vitesses est de l'ordre de 0,05.

La réaction d'hydrogénation du noyau aromatique est donc beaucoup plus ralentie que la réaction d'hydrogénation de la liaison C=C. L'ajout de Zr(acac)₄ (en solution dans l'éthanol) au catalyseur Ni/SiO₂ a permis d'augmenter la sélectivité du catalyseur d'un facteur compris entre 10 et 30.

5.2.2 Greffage *in situ* de M(acac)_x (M=Ni, Cr, Mn, Ir)

D'autres complexes métal-acétylacétonate ont été mis en contact avec le catalyseur Ni parent en utilisant le protocole de greffage *in situ* décrit au paragraphe 5.1.2.1. Les catalyseurs ainsi préparés sont décrits dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Description des catalyseurs Ni-M préparés par greffage *in situ* de $M(\text{acac})_x$ selon le protocole décrit au au paragraphe 5.1.2.1.

Catalyseur parent	LD13 (8,7 % Ni, Dispersion=33 %) – 20 mg						
Dopant en sol. dans l'éthanol (1g/L)	Mn(acac) ₄	Mn(acac) ₄	Cr(acac) ₃	Ir(acac) ₃	Ni(acac) ₂	Zr(acac) ₄	acac-H (sol. à 2g/L)
V _{solution de dopant introduit}	5,1 mL	2,0 mL	1,7 mL	2,5 mL	1,3 mL	2,4 mL	1 mL
M/Ni	0,50	0,20	0,17	0,17	0,17	0,17	0,66
M/Ni _S	1,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0
# test cat.	193	194	195	196	201	214	202

Les catalyseurs M-Ni préparés ont été testés en hydrogénation du styrène, selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4. Leurs propriétés catalytiques sont illustrées dans la Figure 57 et le Tableau 17.

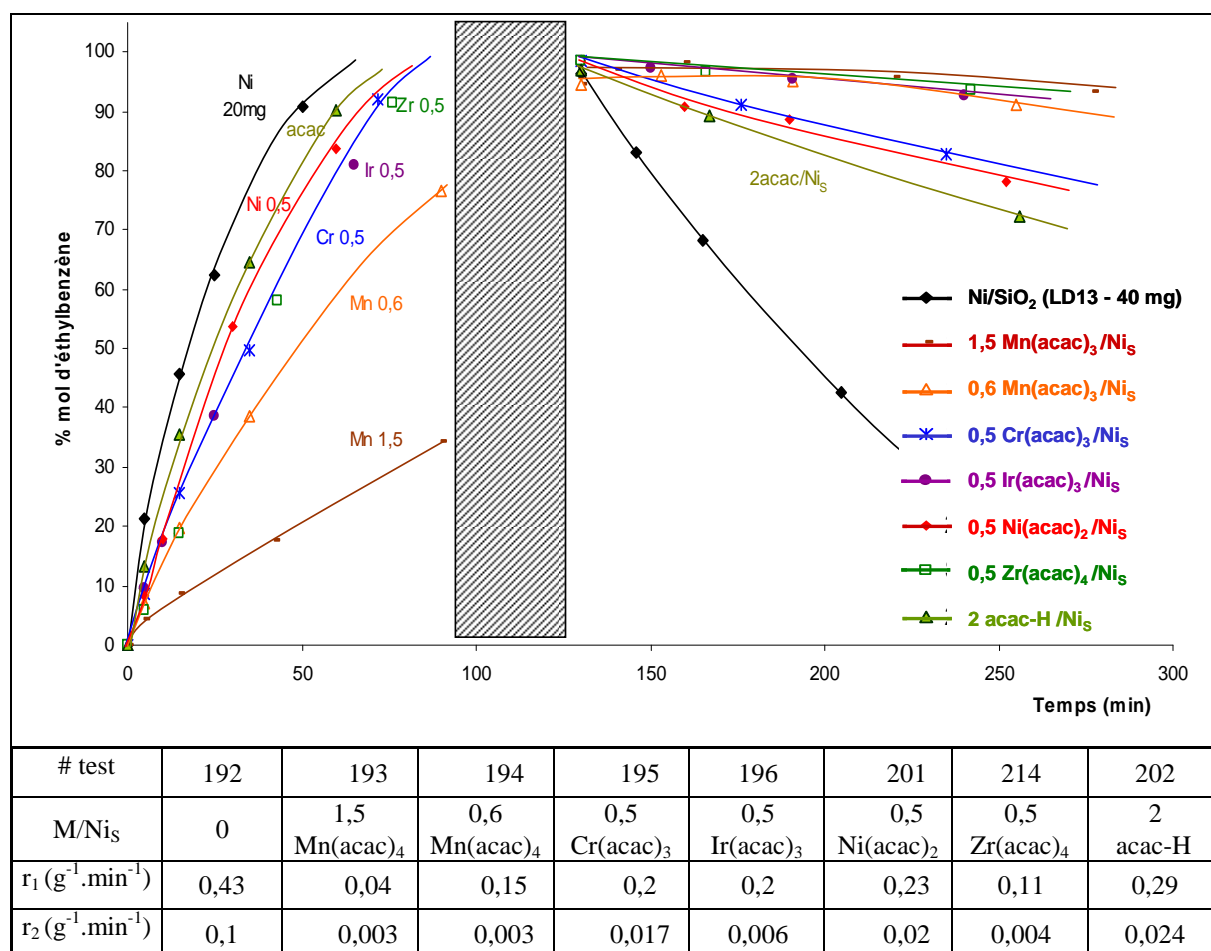


Figure 57. Suivi des tests catalytiques pour les sept catalyseurs Ni-M préparés par ajout *in situ* de $M(\text{acac})_x$. Comparaison avec le catalyseur LD13 parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4 et dans le Tableau 16.

Tableau 17. Comparaison des activités et des sélectivités normalisées des catalyseurs Ni-M préparés comme décrit dans le Tableau 16.

# test	193	194	195	196	201	214	202
Dopant	Mn(acac) ₄	Mn(acac) ₄	Cr(acac) ₃	Ir(acac) ₃	Ni(acac) ₂	Zr(acac) ₄	acac-H
M/Ni _S	1,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	2
r ₁ /r ₁ ^{ref}	0,09	0,35	0,47	0,47	0,53	0,26	0,67
r ₂ /r ₂ ^{ref}	0,03	0,03	0,17	0,06	0,2	0,04	0,24
S/S ^{ref}	3	11,7	2,8	7,8	2,7	6,5	2,8

Cette fois encore, on constate que les catalyseurs modifiés par ajout de différents métaux sous forme acétylacétonate sont plus sélectifs que le catalyseur Ni parent. L'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène est ralentie, alors que l'hydrogénation du noyau benzénique est presque totalement empoisonnée. En effet, d'après les valeurs reportées dans le Tableau 17 :

- pour la première partie du test, le rapport des vitesses de formation d'éthylbenzène entre les catalyseurs dopés et le catalyseur parent varie de 0,09 à 0,67.

- pour la deuxième partie du test, le rapport des vitesses de disparition d'éthylbenzène entre les catalyseurs dopés et le catalyseur parent varie de 0,03 à 0,24.

Il en résulte un phénomène de sélectivité de 3 à 12 fois supérieur au catalyseur parent. Cependant, il ne semble pas y avoir d'effet de la nature du métal : la sélectivité est la même avec un métal moins électronégatif que le Ni (cas du Mn, Cr et Zr) ou un métal plus électronégatif que le Ni (cas de l'Ir). Il est de plus très surprenant qu'une telle sélectivité soit également obtenue lors de l'ajout du complexe Ni(acac)₂ au catalyseur Ni parent, voire même du ligand acétylacétonate seul sans métal ! Ces résultats semblent indiquer que la sélectivité provient de l'interaction des ligands (-acac) sur le catalyseur Ni.

5.2.3 Effet de la remise à l'air sur la sélectivité des catalyseurs Ni dopés *in situ* par M(acac)_x

L'effet de la remise à l'air sur les catalyseurs greffés *in situ* a été étudié sur quelques catalyseurs Ni-M(acac)_x décrits aux paragraphes 5.2.1 et 5.2.2, testés en hydrogénation du styrène, puis laissés à l'air pendant 24h. Ces catalyseurs sont ensuite réduits comme décrit au paragraphe 3.2.1.1 puis testés à nouveau en hydrogénation du styrène comme décrit au paragraphe 5.1.4. Ces catalyseurs sont appelés « recyclés ». L'affiliation entre les catalyseurs

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

recyclés est précisée dans le Tableau 18, ainsi que les propriétés catalytiques mesurées. La Figure 58 illustre un exemple de recyclage : elle compare les vitesses d'hydrogénation pour un catalyseur transformé par greffage *in situ* de $Zr(acac)_4$ puis remis à l'air et testé à nouveau en catalyse, avec les vitesses d'hydrogénation du catalyseur parent.

Tableau 18. Description des catalyseurs remis à l'air - Propriétés catalytiques comparées à celle du catalyseur parent (les caractéristiques des tests recyclés sont rappelés, d'après les valeurs déjà présentées dans le Tableau 15 et le Tableau 17).

# test	168	162	191	198	199	200	204	205
recyclé d'après le test #	158	156	162	194	195	196	201	202
<i>Rappel</i> caractéristiques du test recyclé	LD13 40mg 0,76 Zr/Ni _S	LD13 40mg 0,5 Zr/Ni _S	2 ^e fois: LD13 40mg 0,5 Zr/Ni _S	LD13 20mg 0,6 Mn/Ni _S	LD13 20mg 0,5 Cr/Ni _S	LD13 20mg 0,5 Ir/Ni _S	LD13 20mg 0,5 Ni/Ni _S	LD13 20mg 2 acac/Ni _S
r_1/r_1^{ref}	0,53	0,38	0,4	0,35	0,47	0,47	0,53	0,67
r_2/r_2^{ref}	0,02	0,02	0,29	0,03	0,17	0,06	0,2	0,24
S/S^{ref}	22,3	16,0	1,4	11,7	2,8	7,8	2,7	2,8
r_1/r_1^{ref}	0,35	0,4	1,5	0,67	1,16	0,81	0,42	0,48
r_2/r_2^{ref}	0,59	0,29	0,9	0,75	1,1	1,1	0,5	0,65
S/S^{ref}	0,6	1,4	1,7	0,9	1,1	0,7	0,8	0,7

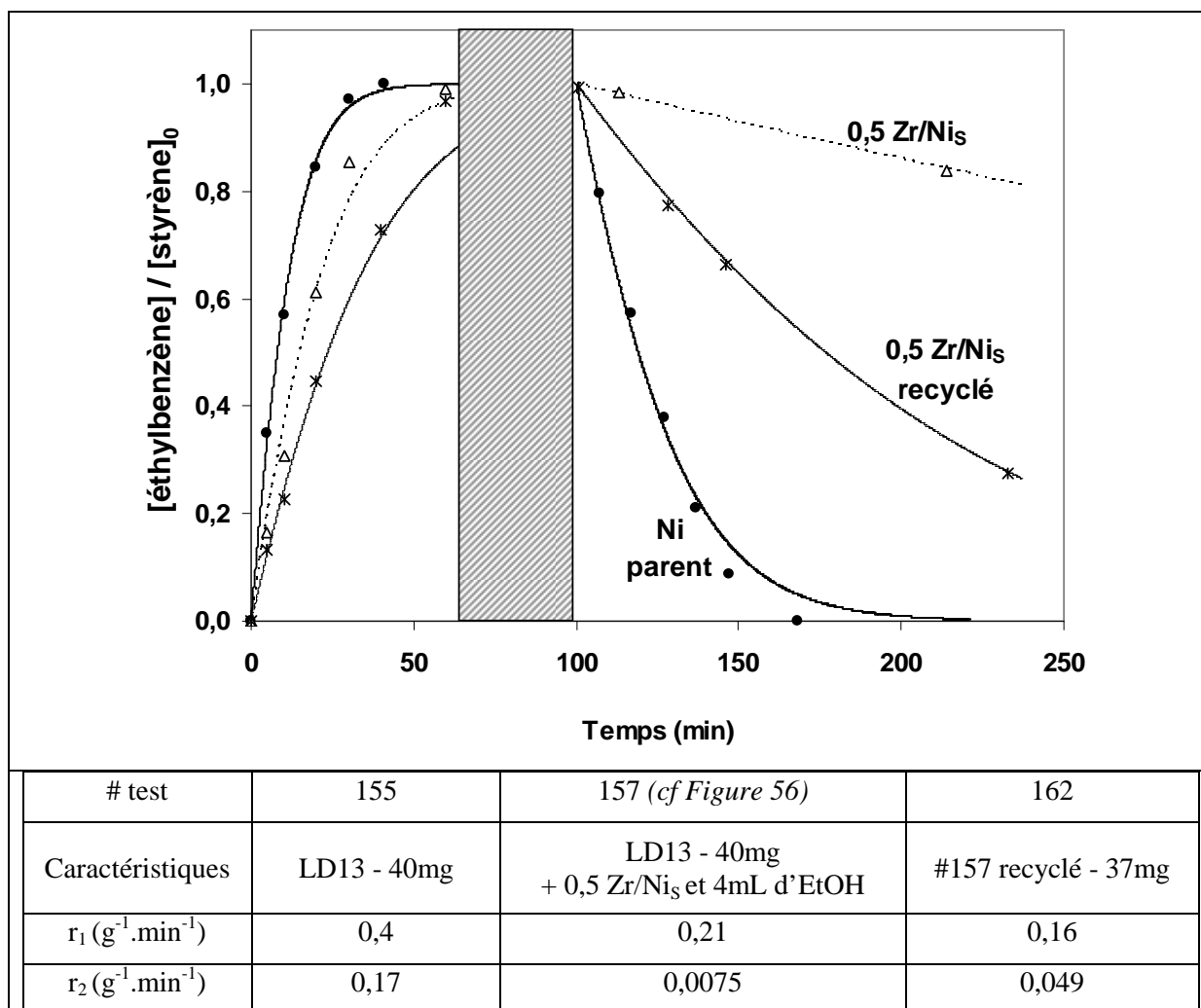


Figure 58. Suivi des tests catalytiques pour un catalyseur recyclé à partir d'un catalyseur NiZr obtenu par greffage *in situ* de Zr(acac)₄. Comparaison entre le catalyseur Ni parent, le catalyseur Ni-Zr et le catalyseur Ni-Zr après remise à l'air. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4.

D'après la Figure 58 et les valeurs du Tableau 18, on constate que les vitesses d'hydrogénation pour les catalyseurs remis à l'air diminuent globalement par rapport à celles du catalyseur parent. Par contre, on retrouve des sélectivités très proches de celle du catalyseur parent. Quel que soit le catalyseur « recyclé », S/S^{ref} varie entre 0,6 et 1,7 alors qu'elle était comprise entre 2,7 et 11,7 après greffage *in situ*, avant le recyclage. Le phénomène de sélectivation est donc perdu après la remise à l'air des catalyseurs !

Si, comme postulé à la fin du paragraphe 5.2.2, le phénomène de sélectivation observé est dû à une interaction des ligands (-acac) sur le catalyseur Ni, il est alors logique de supposer que la mise à l'air suivie de la re-réduction des catalyseurs détruit cette interaction.

5.2.4 Effets isolés de l'acétylacétone, de l'éthanol et de l'eau

Les conclusions du paragraphe 5.2.2 ne permettent pas d'expliquer les phénomènes de sélectivité observés par la présence d'un « métal » dopant. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéressons aux rôles respectifs de l'acétylacétone seule et du solvant éthanol dans la modification des propriétés catalytiques du catalyseur au nickel.

5.2.4.1 Effet de l'acétylacétone

Afin d'évaluer l'effet du ligand (-acac) seul, en absence d'éthanol, sur le catalyseur au nickel, un test catalytique a été conduit après ajout d'une goutte d'acétylacétone à la suspension de catalyseur parent dans l'heptane, selon le protocole de greffage *in situ* décrit au paragraphe 5.1.2.1. Le test catalytique est ensuite démarré comme décrit au paragraphe 5.1.4. Les caractéristiques du catalyseur sont présentées dans le Tableau 19, ainsi que les constantes de vitesse et les sélectivités comparées à celles du catalyseur parent. La Figure 59 compare les courbes obtenues avec celles du test de référence sur le catalyseur parent.

Tableau 19 : Modification *in situ* du catalyseur parent par ajout d'acétylacétone. Activités et sélectivité normalisées, mesurées d'après le test d'hydrogénation du styrène.

Catalyseur parent	LD13 (8,7 % Ni, Dispersion=33 %) – 20 mg
Dopant	acétylacétone – 0,005g (0,3mL)
acacH / Ni	1,7
acacH / Ni _S	5
# test cat.	224
r_1/r_1^{ref}	0,4
r_2/r_2^{ref}	0,5
S/S^{ref}	0,8

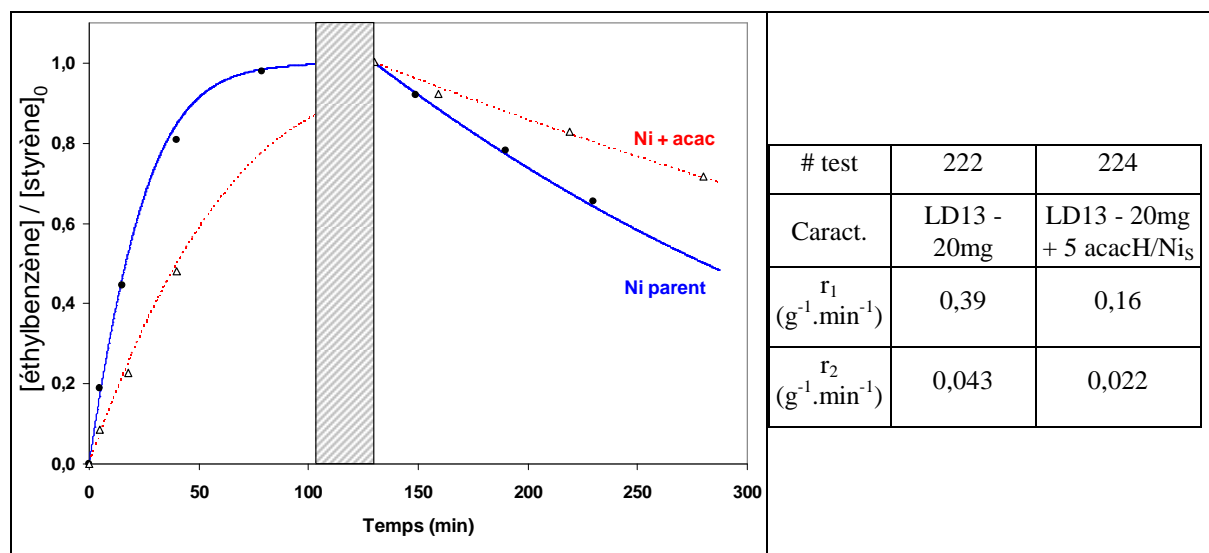


Figure 59. Suivi des tests catalytiques après ajout d'acétylacétone - comparaison avec le catalyseur Ni parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4.

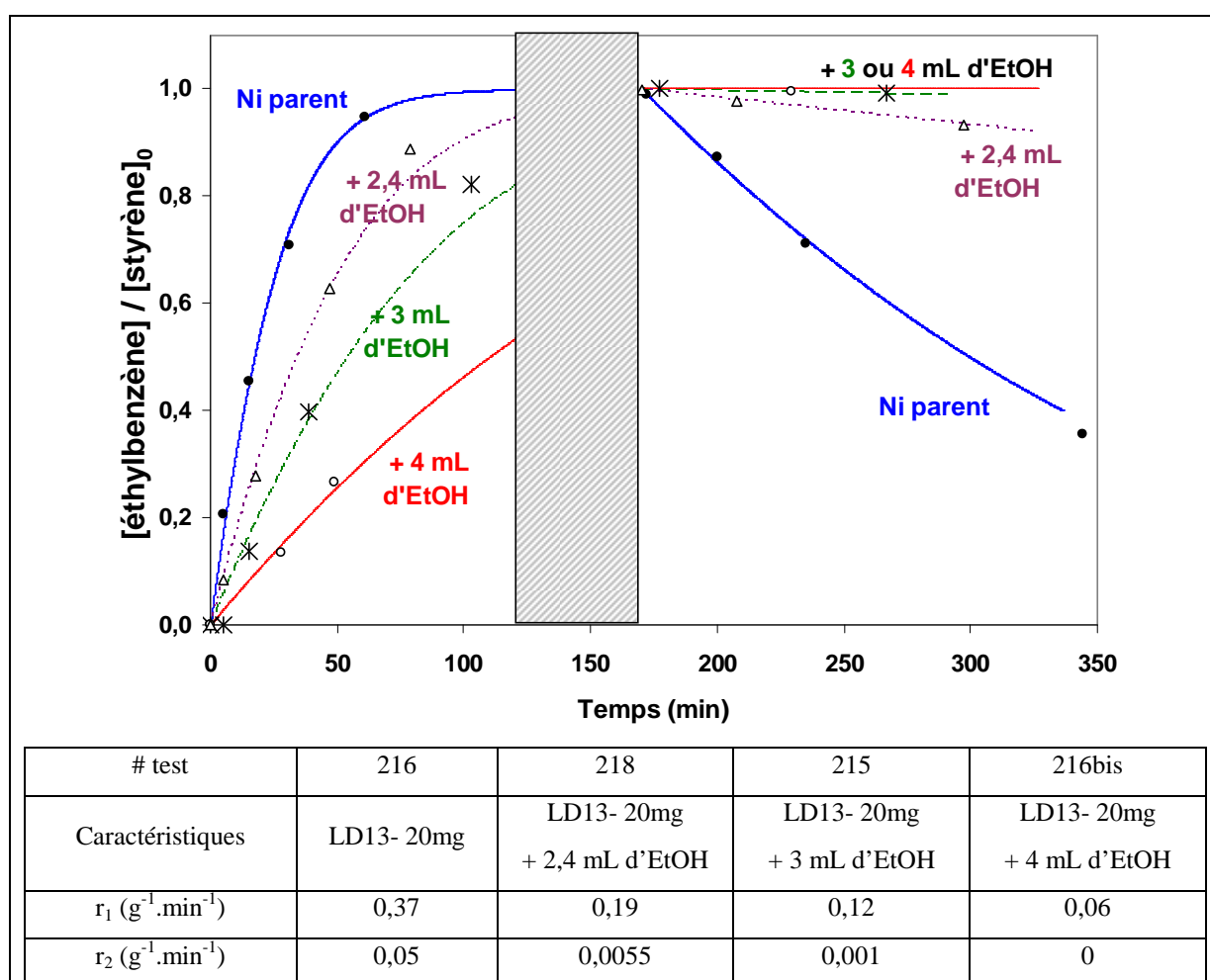
D'après les courbes de la Figure 59 et les valeurs du Tableau 19, on constate un effet de ralentissement global de la réaction après l'ajout d'acétylacétone au catalyseur parent Ni/SiO₂ : les vitesses r_1 et r_2 des deux parties du test sont divisées par 2 pratiquement. On n'observe aucun effet significatif sur la sélectivité. L'acétylacétone (seule, en absence d'éthanol) aurait donc un simple effet poison sur l'hydrogénation du styrène.

5.2.4.2 Effet de l'éthanol

Pour étudier l'effet de l'éthanol (utilisé comme solvant des complexes $M(\text{acac})_x$ décrits dans les paragraphes 5.2.15.2.2) sur l'activité catalytique, trois tests d'hydrogénation du styrène ont été conduits après ajout de quelques millilitres d'éthanol à la suspension de catalyseur parent dans l'heptane, selon le protocole de greffage *in situ* décrit au paragraphe 5.1.2.1. Le test d'hydrogénation du styrène est ensuite démarré comme décrit au paragraphe 5.1.4. Les caractéristiques des tests catalytiques sont présentées dans le Tableau 20, ainsi que les constantes de vitesse et les sélectivités obtenues, comparées à celles du catalyseur parent. Le suivi cinétique est illustré par les courbes de la Figure 60.

Tableau 20 : Modification *in situ* du catalyseur parent par ajout d'éthanol. Activités et sélectivités normalisées, mesurées d'après le test d'hydrogénation du styrène.

Catalyseur parent	LD13 (8,7 % Ni, Dispersion=33 %) – 20 mg		
Dopant	éthanol		
V_{EtOH}	2,4 mL	3 mL	4 mL
# test cat.	218	215	216bis
r_1/r_1^{ref}	0,51	0,32	0,16
r_2/r_2^{ref}	0,11	0,02	0
S/S^{ref}	4,7	16,2	∞

**Figure 60. Suivi des tests catalytiques après ajout *in situ* d'éthanol. Comparaison avec le catalyseur Ni/SiO₂ parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4.**

L'ajout d'éthanol ralentit fortement l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, mais empoisonne pratiquement complètement l'hydrogénation de l'éthylbenzène en

éthylcyclohexane ! D'après les valeurs du Tableau 20, avec 2,4 mL d'éthanol, la vitesse de la première partie du test d'hydrogénation a été divisée par 2, alors que celle de la seconde partie a été divisée par 10. Il en résulte une sélectivité environ cinq fois supérieure à celle du catalyseur parent. Avec 3 mL d'éthanol, l'effet est plus prononcé, $S/S^{\text{ref}}=16$! Avec 4 mL d'EtOH, r_1 est fortement ralentie ($r_1/r_1^{\text{ref}}=0,16$), et l'hydrogénation du cycle benzénique semble totalement inhibée. **Il y a manifestement un effet drastique de l'éthanol !**

Les profils des courbes obtenues après ajout d'éthanol (Figure 60) rappellent fortement les greffages *in situ* des $M(\text{acac})_x$ (cf. Figure 57). Nous avons donc regroupé les données du Tableau 17 et Tableau 20 pour représenter sur la Figure 61 l'évolution des vitesses (données normalisées) en fonction du volume d'éthanol introduit dans le milieu réactionnel.

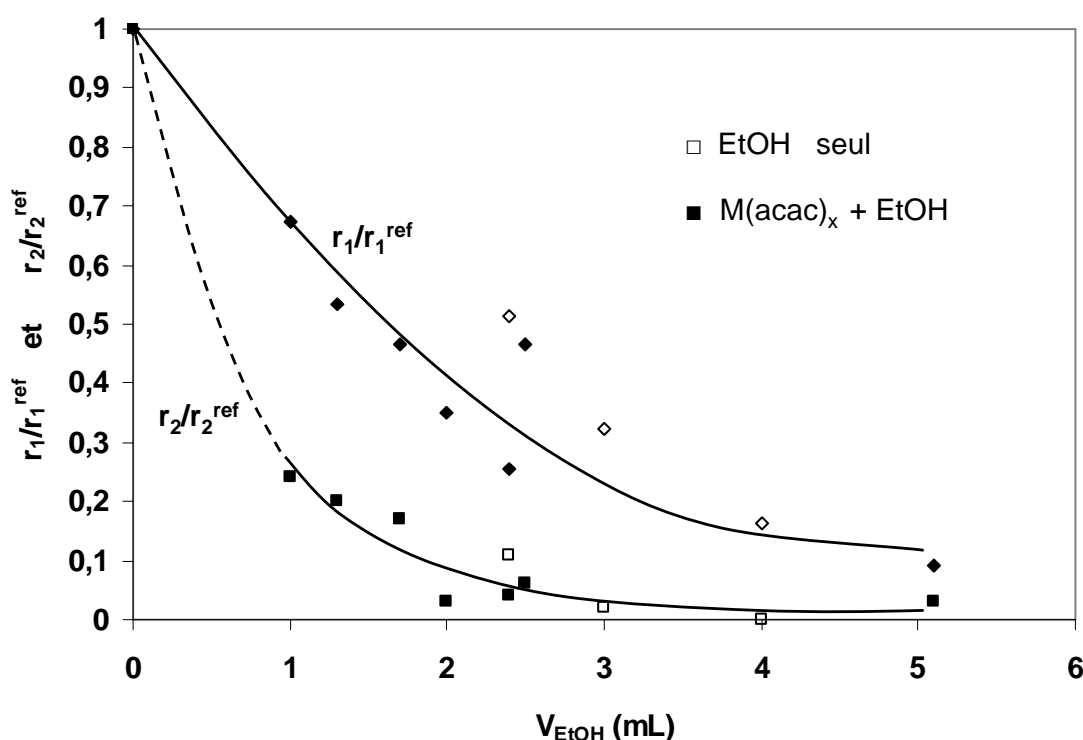


Figure 61. Evolution des vitesses r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction du volume d'éthanol mis en jeu dans le test catalytique.

D'après la Figure 61, les vitesses de réaction de la première étape (r_1/r_1^{ref}) ou de la seconde (r_2/r_2^{ref}) diminuent avec la quantité d'éthanol ajouté. Les points expérimentaux s'alignent sur une même courbe en fonction de la quantité d'éthanol introduite, quel que soit le dopant $M(\text{acac})_x$. **On peut donc considérer que le phénomène de sélectivité observé aux paragraphes 5.2.1 et 5.2.2 est uniquement dû à la présence d'éthanol dans le milieu réactionnel.**

5.2.4.3 Effet de l'eau

Entre 100°C et 150°C, sous hydrogène, en présence de nickel, un alcool peut être hydrogéné en alcane et éther avec formation d'eau.^[160] Il nous faut donc envisager la formation d'eau à partir de l'alcool introduit, et ne pas exclure que l'eau soit le sélectivant effectif de la réaction.

Afin d'évaluer l'effet de l'eau sur la sélectivité, quelques gouttes d'eau distillée ont été ajoutées à la suspension de catalyseur parent (40mg de LD31) dans l'autoclave selon le protocole de greffage *in situ* décrit au paragraphe 5.1.2.1. Le test d'hydrogénation du styrène est ensuite démarré comme décrit au paragraphe 5.1.4. Le suivi cinétique est illustré par les courbes et le tableau de la Figure 62.

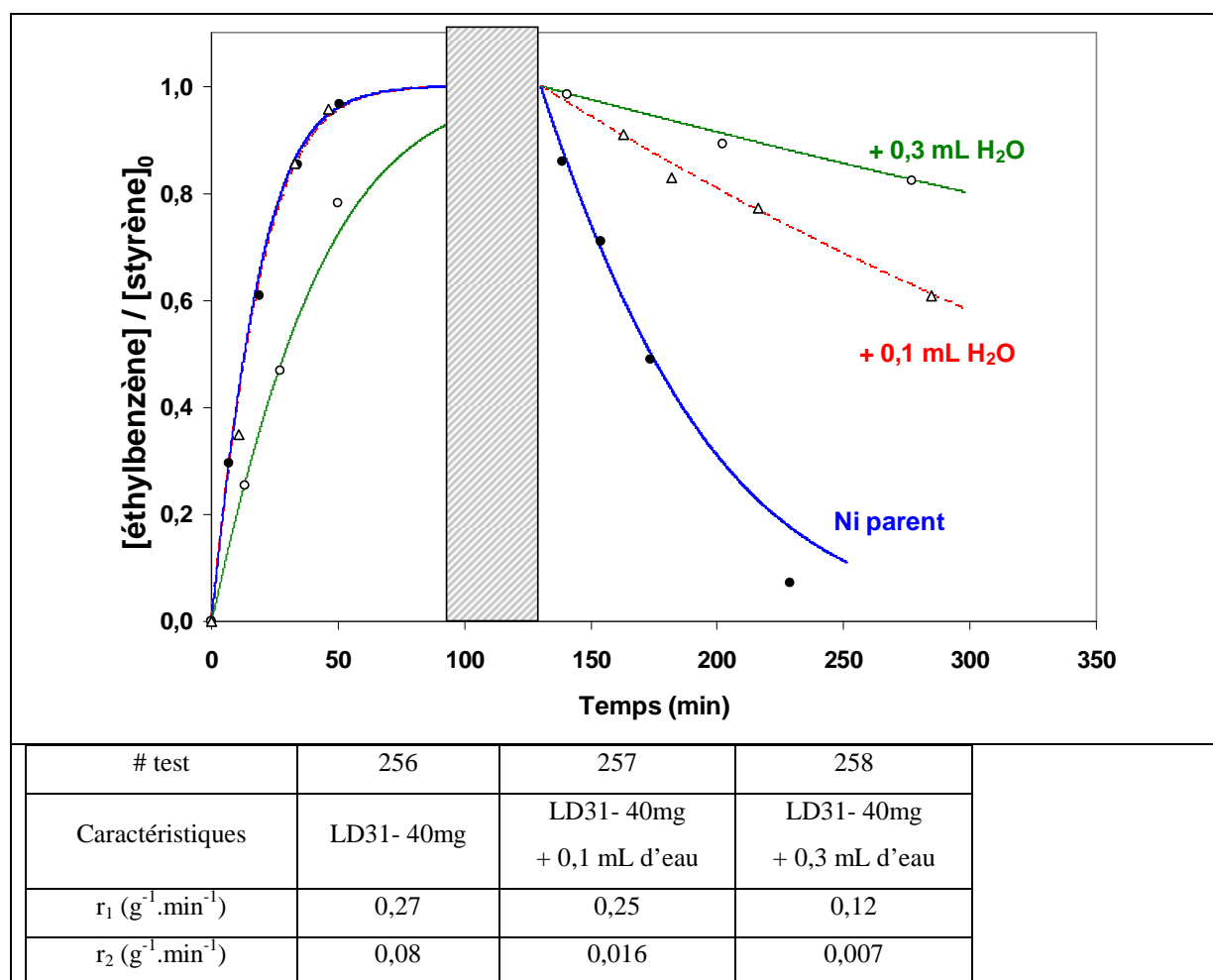
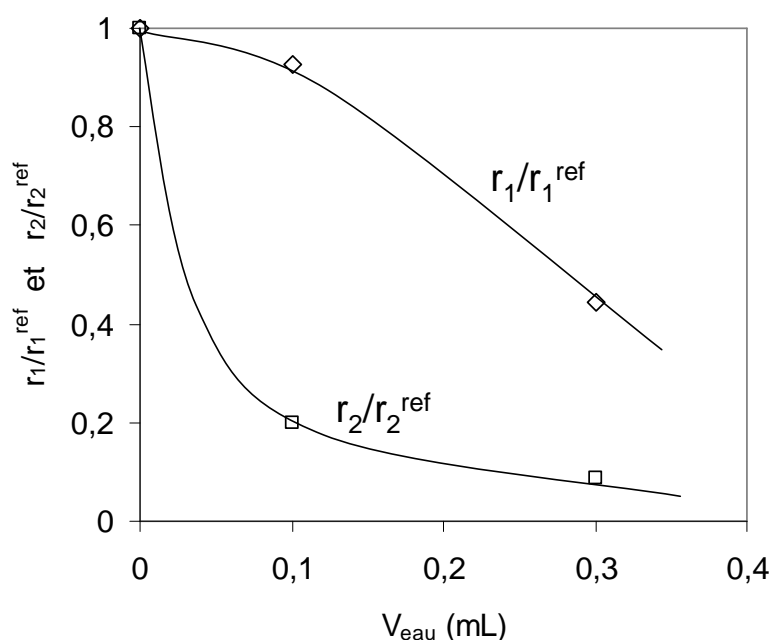


Figure 62. Suivi des tests catalytiques après ajout *in situ* d'eau distillée. Comparaison avec le catalyseur Ni parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4.

Tableau 21 : Modification *in situ* du catalyseur parent par ajout d'eau distillée. Activités et sélectivités normalisées, mesurées d'après le test d'hydrogénation du styrène.

Catalyseur parent	LD31 (8 % Ni, Dispersion=20 %) – 40 mg		
Dopant	Eau distillée		
V_{eau}	0,1 mL	0,3 mL	1 mL
# test cat.	257	258	239
r_1/r_1^{ref}	0,93	0,44	0
r_2/r_2^{ref}	0,20	0,088	0
S/S^{ref}	4,6	5,1	-

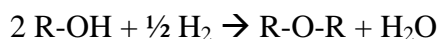
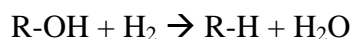
D'après les données du Tableau 21, et les courbes de la Figure 62, on constate que l'ajout de 0,1 mL d'eau diminue d'un facteur 5 la vitesse de la seconde partie de la réaction alors que celle de la première partie est pratiquement inchangée. La sélectivité se trouve ainsi améliorée d'un facteur 4,6. Avec 0,3 mL d'eau, la vitesse de la seconde partie est encore plus ralentie (d'un facteur 10), mais la vitesse de la première partie est elle aussi diminuée, ce qui fait que la sélectivité n'est que peu améliorée. Avec 1 mL d'eau, les deux parties du test d'hydrogénation du styrène sont totalement empoisonnées. La Figure 63 ci-dessous représente les vitesses normalisées r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction du volume d'eau mis en jeu dans le test catalytique. **Manifestement, l'effet de l'eau est encore plus prononcé que celui de l'éthanol. L'ajout de faibles quantités d'eau (0,1 mL, soit environ 2000 ppm, suffisent pour sélectionner considérablement la réaction (sélectivité pratiquement multipliée par 5).**

**Figure 63. Evolution des vitesses r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction du volume d'eau mis en jeu dans le test catalytique.**

5.2.4.4 Conclusion

Nous avons vu que l'effet de sélectivité observé lors de greffage de complexes $M(\text{acac})_x$ dilués dans l'éthanol était très probablement dû à la présence du solvant éthanol dans le milieu réactionnel, et non à un effet de métal dopant ou de ligand. Nous avons vérifié ensuite que l'ajout de quelques millilitres d'éthanol, ou de quelques dixièmes de millilitres d'eau permettait d'améliorer considérablement la sélectivité du catalyseur au nickel.

Afin d'expliquer les phénomènes de sélectivité observés avec l'éthanol et l'eau, nous nous appuyons sur les travaux de Pines et al.^[160] qui démontrent qu'un alcool peut être hydrogénéolysé en alcane et éther avec formation d'eau, à des températures comprises entre 100°C et 150°C, sous hydrogène, en présence de nickel. Nous pouvons donc proposer que l'effet observé avec l'éthanol soit en fait dû à l'eau formée par hydrogénéolyse de la liaison R-OH selon les réactions :



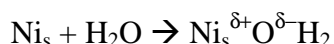
L'ajout de 0,1 mL d'eau au catalyseur nickel améliore d'un facteur 5 environ la sélectivité en hydrogénation du styrène, sans vraiment ralentir la vitesse de réaction d'hydrogénation de la double liaison oléfinique. Un volume d'eau introduit de 0,1 mL correspond à une quantité de $0,1/18 = 0,00556$ mol, soit $33,4 \cdot 10^{20}$ molécules qui occupent une surface de $1,3 \cdot 10^{20} \text{ nm}^2$, en supposant qu'une molécule d'eau s'inscrit dans un carré de 0,2 nm de côté. Nous disposons de 40 mg de silice d'une surface spécifique de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, soit 8 m^2 ou $8 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$, et de $1 \cdot 10^{17}$ atomes de Ni de surface. 0,1 mL d'eau représente donc un excès d'eau suffisant pour recouvrir le support d'une monocouche d'eau et pour adsorber une molécule d'eau par atome de nickel de surface.

L'influence de l'eau sur la réaction d'hydrogénation du styrène sur le nickel n'a encore jamais été reportée, par contre, l'adsorption d'eau sur des surfaces de nickel a fait l'objet de diverses études théoriques et expérimentales. Il semble que cette molécule puisse se coordonner à la surface du métal, sans dissociation. On peut donc proposer que chaque atome de nickel est recouvert de molécules d'eau faiblement coordonnées qui inhibent l'adsorption "à plat" du cycle benzénique tout en autorisant l'accès à la surface du nickel de la partie oléfinique. Nous serions donc en présence d'un effet purement géométrique. Cependant, nous ne pouvons pas exclure une oxydation partielle de quelques atomes de nickel de surface par dissociation de l'eau, et dans ce cas, nous rejoignons les observations d'Anderson et al.^[27, 161]

d'une diminution de la vitesse d'hydrogénation du benzène et d'une augmentation de celle du styrène en éthylbenzène, avec l'augmentation de la fraction de nickel non réduite à la surface d'un catalyseur Ni/Sépiolite.^[27, 161] Ces auteurs expliquent la diminution de la vitesse d'hydrogénation du cycle benzénique par la diminution de la taille des "ensembles" de nickel réduit et l'augmentation de la vitesse d'hydrogénation de la double liaison oléfiniques par l'augmentation du nombre de sites Ni-Ni²⁺. Il faut alors envisager un effet électronique. En effet, le nickel et l'oxygène ont des électronégativités très différentes selon l'échelle de Pauling (O: 3,44 et Ni: 1,91). Or, dans une molécule, lorsque les atomes de part et d'autre de la liaison covalente ont des électronégativités différentes, l'atome le plus électronégatif attire davantage les électrons. Il pourrait y avoir un transfert électronique du nickel vers l'atome d'oxygène des molécules d'eau coordonnées. Nous aurions ainsi un appauvrissement en électrons des atomes de nickel de surface, et peut être un effet électronique venant compléter l'effet géométrique, selon les modèles :



ou



5.3 Catalyseurs Ni-Sn obtenus par réaction avec (C₄H₉)₄Sn.

5.3.1 Etude préliminaire

5.3.1.1 Greffage d'étain à température ambiante

Afin de bien maîtriser la préparation des catalyseurs Ni-Sn par la voie COMS/M, une étude préliminaire a été conduite lors de travaux non publiés de G. Godard, L. Deghedi, A. De Malleman et J.P. Candy. Il s'agit d'une étude EXAFS réalisée en février 2007 à l'ESRF, sur la ligne BM-29, au seuil K de l'étain (~29.200 eV), pour suivre *in situ* le greffage d'étain (Me₃SnOH dans l'eau, ou SnBu₄ dans le *n*-heptane) en présence d'hydrogène, sur un catalyseur Ni/Al₂O₃ (catalyseur chargé à 21,2 %pds en Ni avec une dispersion de 18 %) préalablement réduit sous H₂ selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.1. Le greffage se fait en tube de Schlenk, selon le protocole décrit au 5.1.2.2. Un schéma du montage est représenté à la Figure 64, pour l'exemple de suivi *in situ* du greffage de Me₃SnOH dans l'eau.

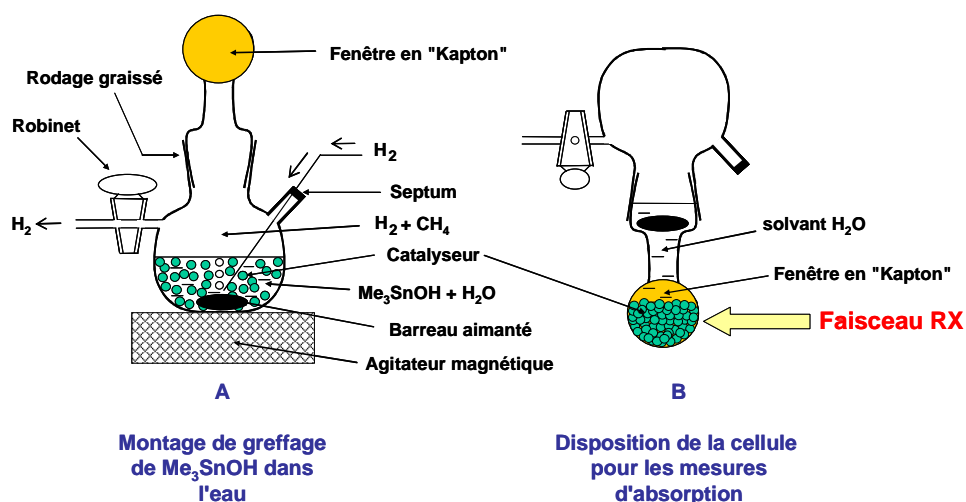


Figure 64. Greffage de Me_3SnOH sur une surface de Ni-H dans l'eau. Schéma du montage et mesures EXAFS *in situ*.

5.3.1.1.1 Greffage de Me_3SnOH dans l'eau

Le greffage de Me_3SnOH a été suivi par analyse GC du milieu réactionnel. Les quantités de méthane dégagé et de Me_3SnOH encore présente en solution sont ainsi quantifiées au cours du temps. On en déduit la quantité de fragments méthyles hydrogénolysés ainsi que la quantité d'étain ayant réagi avec la surface du catalyseur. La Figure 65 représente l'évolution de la quantité de groupements méthyles restants sur un étain greffé, en fonction du recouvrement de la surface de nickel par l'étain ($\text{Sn}_{\text{greffé}}/\text{Ni}_S$). Au bout de 27 heures de réaction, l'équilibre est atteint : on greffe au maximum 0,7 Sn/Ni_S avec dégagement de 2 équivalents de méthane par étain greffé. On en déduit que l'espèce organométallique d'étain greffée comporte un groupement méthyle encore lié à l'étain, ainsi qu'un groupement hydroxyle.

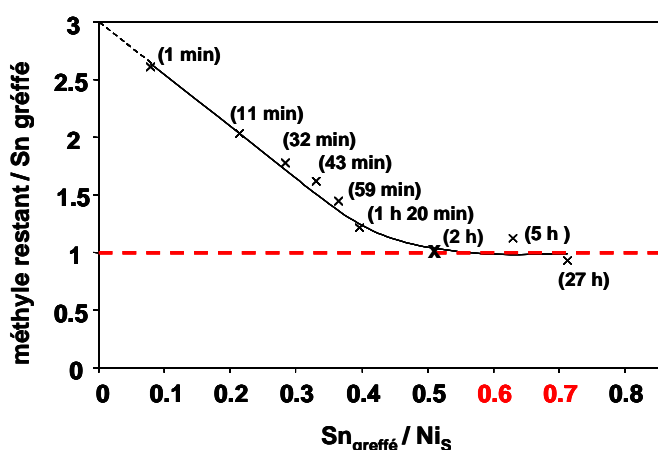


Figure 65. Suivi cinétique du greffage de Me_3SnOH dans l'eau, en présence d' H_2 sur une surface de Ni réduit. La quantité de méthane dégagé a été mesurée par analyse du milieu réactionnel en chromatographie en phase gaz.

Après 3 heures de réaction entre une surface de Ni-H et du Me_3SnOH (0,5 éq./ Ni_S) dans l'eau, en présence d' H_2 , à température ambiante, les spectres XAS (XANES et EXAFS) enregistrés sont représentés dans la Figure 66. L'interprétation des spectres indique la présence de 4 voisins Ni autour d'un atome d'étain, ainsi qu'un carbone et un oxygène. Un modèle de représentation de la surface de nickel après greffage est proposé à partir de ces résultats. L'étain greffé à la surface de la particule de nickel conserverait son groupement hydroxyle et un méthyle (à une distance moyenne de 2,08 Å), et serait lié en moyenne à 4 atomes de nickel de surface (à une distance moyenne de $2,55 \pm 0,01$ Å). Les 4 atomes de nickel formeraient par exemple la base d'une structure pyramidale à base carrée dont l'étain occuperait le sommet.

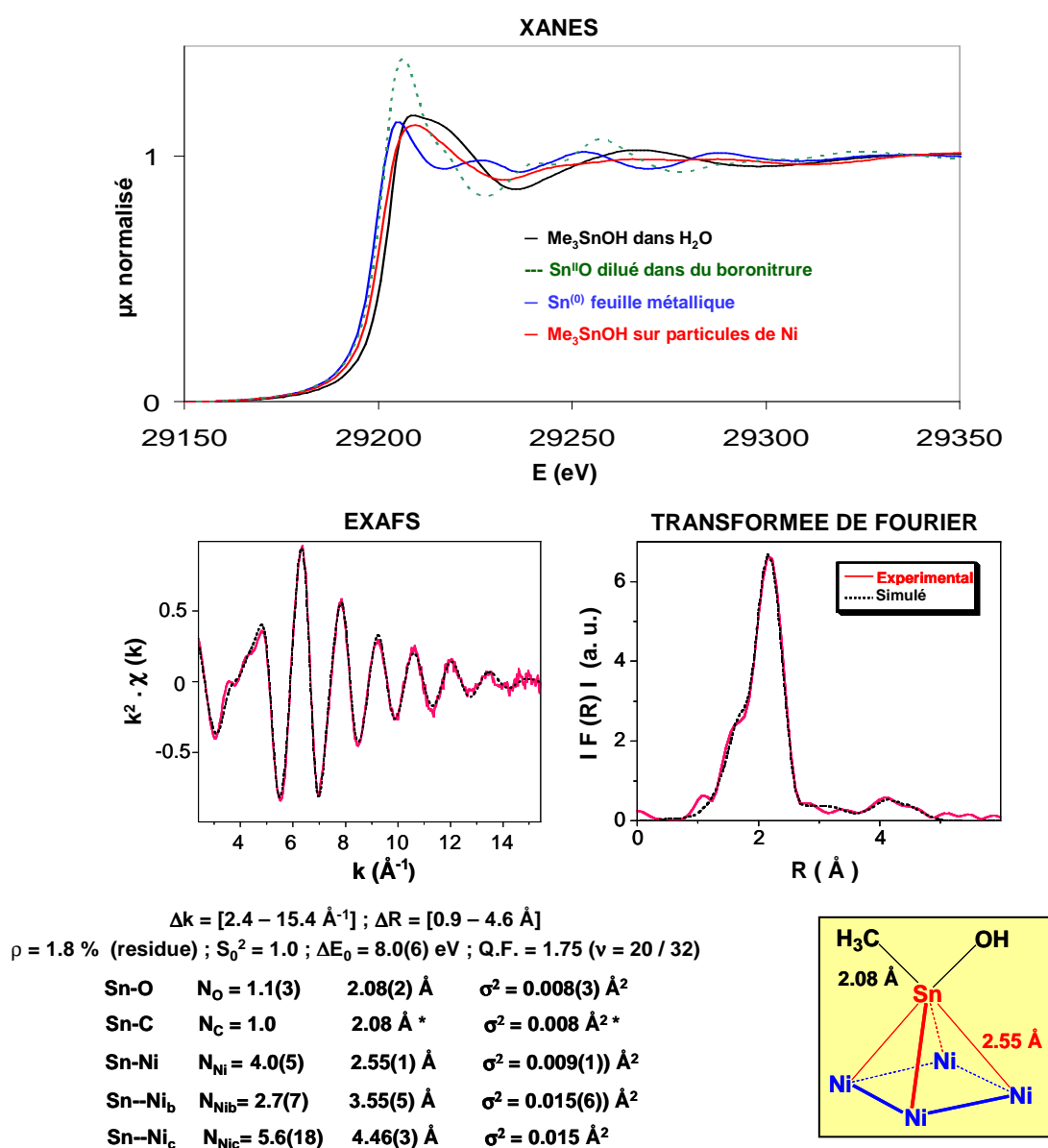


Figure 66. Spectres XAS enregistrés après 3 heures de greffage de Me_3SnOH dans l'eau sous H_2 à température ambiante, sur un catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement réduit sous H_2 .

La Figure 67 propose un schéma représentant l'évolution de la surface d'une particule de Ni préalablement réduite sous H_2 , après réaction à température ambiante avec du Me_3SnOH dans l'eau. **Des fragments méthylhydroxylétain sont greffés à la surface du Ni, un atome d'étain est lié en moyenne à 4 atomes de nickel de surface Ni_S , formant ainsi le sommet d'une pyramide à base carrée.**

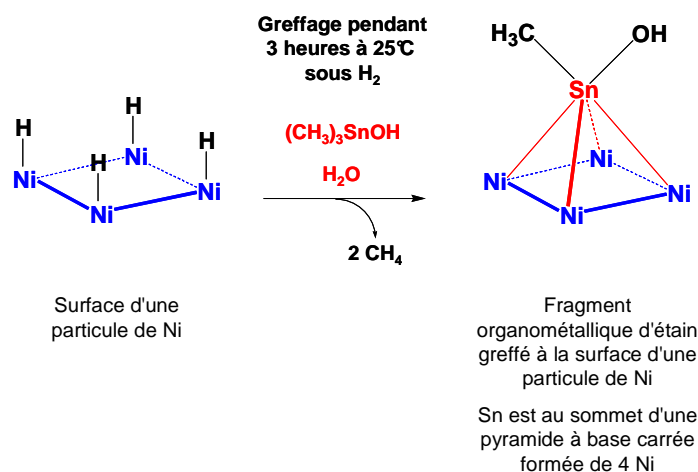


Figure 67. Modèle de greffage de Me_3SnOH sur une surface de nickel réduit Ni_S-H , d'après des mesures EXAFS réalisées au seuil K de l'étain (greffage de 0,5 Sn/ Ni_S).

5.3.1.1.2 Greffage de $SnBu_4$ dans le *n*-heptane

Le greffage de $SnBu_4$ sur le catalyseur parent Ni/Al_2O_3 est effectué à température ambiante dans du *n*-heptane et sous une atmosphère d'hydrogène, selon le protocole opératoire décrit au 5.1.2.2 (la quantité de $SnBu_4$ introduit correspond à 0,15 Sn/Ni, soit 0,8 Sn/ Ni_S). Le greffage est suivi pendant deux jours par analyse GC d'échantillons liquides prélevés du tube de Schlenk. En observant l'évolution de la concentration en $SnBu_4$ de la solution, et connaissant la dispersion du catalyseur, nous pouvons déterminer la quantité d'étain fixé par nickel de surface en fonction du temps de réaction. De la même manière, le suivi de la concentration de la solution en butane permet de calculer le nombre de fragments butyles dégagés par étain fixé. Nous pouvons ainsi suivre la cinétique de greffage et de désalkylation du $SnBu_4$ à la surface du Ni, comme représenté sur la Figure 68.

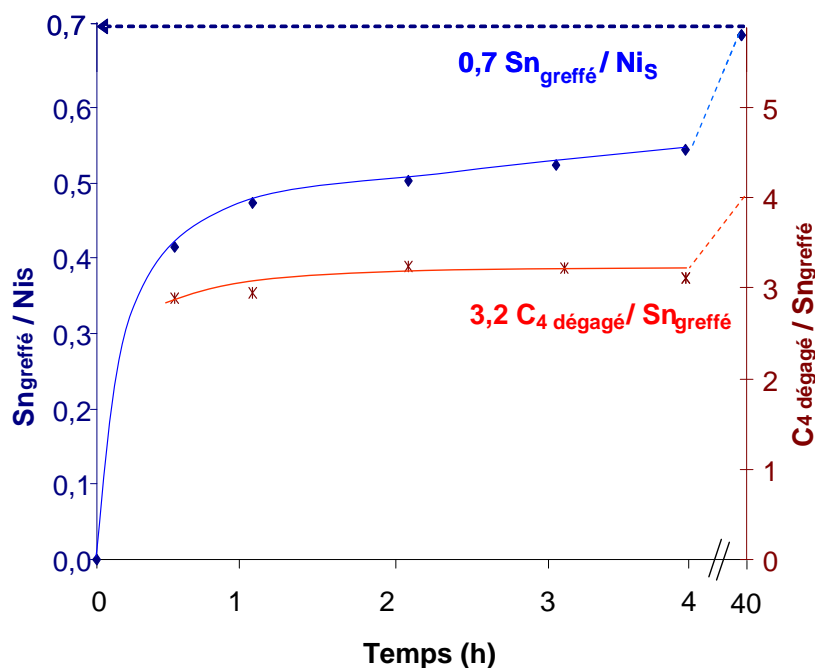


Figure 68. Suivi cinétique du greffage dans le n-heptane de SnBu_4 sur le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (21,2 %pds en Ni, 18 % de dispersion).

D'après le suivi de greffage représenté sur la Figure 68, on constate qu'au bout d'une heure de réaction la moitié de la surface de nickel est recouverte par des fragments organométalliques ayant conservé un groupement alkyle, en accord avec les travaux précédemment cités au paragraphe 2.4.2. Le taux de recouvrement évolue très lentement avec le temps, jusqu'à atteindre un maximum de 0,7 Sn/ Ni_S et une désalkylation totale de l'étain greffé, après quarante heures de réaction.

Par analogie avec le greffage de Me_3SnOH décrit au paragraphe 5.3.1.1.1, des mesures EXAFS au seuil K de l'étain ont été effectuées *in situ* lors du greffage à température ambiante de SnBu_4 (0,5 Sn/ Ni_S) sur la surface du catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement réduit et recouvert d'heptane, en présence d' H_2 . A température ambiante, après 3 h de réaction, on vérifie par analyse GC la consommation de la totalité du SnBu_4 introduit, et le dégagement, sous forme de butane, de 3 fragments butyles par SnBu_4 introduit.

Les spectres XANES et EXAFS enregistrés sont représentés à la Figure 69. La simulation des spectres semble indiquer la présence autour d'un atome d'étain d'un seul voisin carbone à $2,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$ et de quatre voisins Ni à $2,55 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Un modèle de structure propose de placer l'étain au sommet d'une pyramide à base carrée composée de 4 atomes de nickel de surface. L'étain est de plus lié à un fragment butyle.

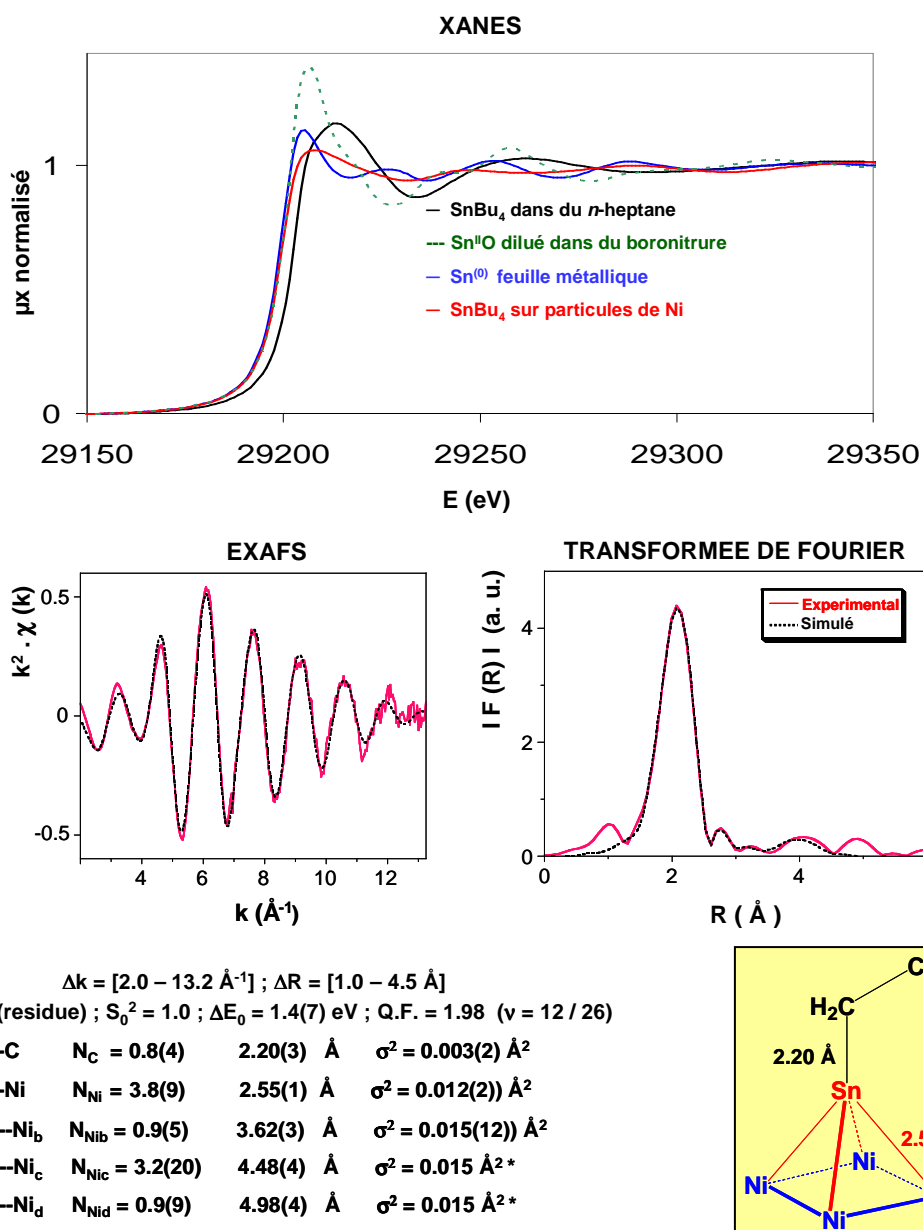


Figure 69. Spectres XAS enregistrés après 3 heures de greffage de SnBu_4 dans l'heptane sous H_2 à température ambiante, sur un catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préalablement réduit sous H_2 .

La Figure 70 propose un schéma d'évolution de la surface de Ni après 3 heures de greffage de SnBu_4 dans l'heptane, en présence de H_2 , à 25°C . Comme dans le cas du greffage de Me_3SnOH dans l'eau, des fragments organométalliques d'étain partiellement désalkylés sont greffés à la surface du nickel. L'étain est au sommet d'une pyramide à base carrée formée par 4 atomes Ni_S .

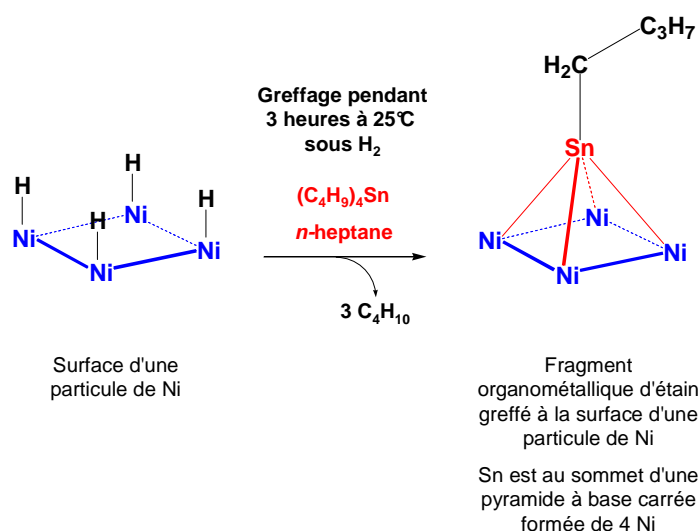


Figure 70. Modèle de greffage de SnBu₄ sur une surface de nickel réduit Ni₅-H, d'après des mesures EXAFS réalisées au seuil K de l'étain (greffage de 0,5 Sn/Ni₅).

5.3.1.2 Greffage d'étain à 400°C

Après greffage de Me₃SnOH à température ambiante, comme décrit au paragraphe 5.3.1.1.1, le solide obtenu est chauffé pendant 4 heures sous hydrogène à 400°C. Les spectres XANES et EXAFS enregistrés sur cet échantillon sont représentés sur la Figure 71. L'étain a perdu ses voisins « légers », carbone et oxygène. Un modèle de représentation de la structure obtenue est proposé sur la Figure 71. On compte désormais en moyenne six voisins Ni autour d'un atome de Sn à une distance de 2,56 Å (±0,01 Å). Il semblerait alors que l'étain se soit « enfoncé » dans la particule de nickel; intercalé entre les atomes de nickel de surface, il serait alors par exemple entouré en moyenne de 4 atomes de Ni₅ coplanaires, et 2 atomes de Ni en dessous. A ce stade, un alliage Ni_aSn_b serait donc formé, plutôt en surface des particules bimétalliques.

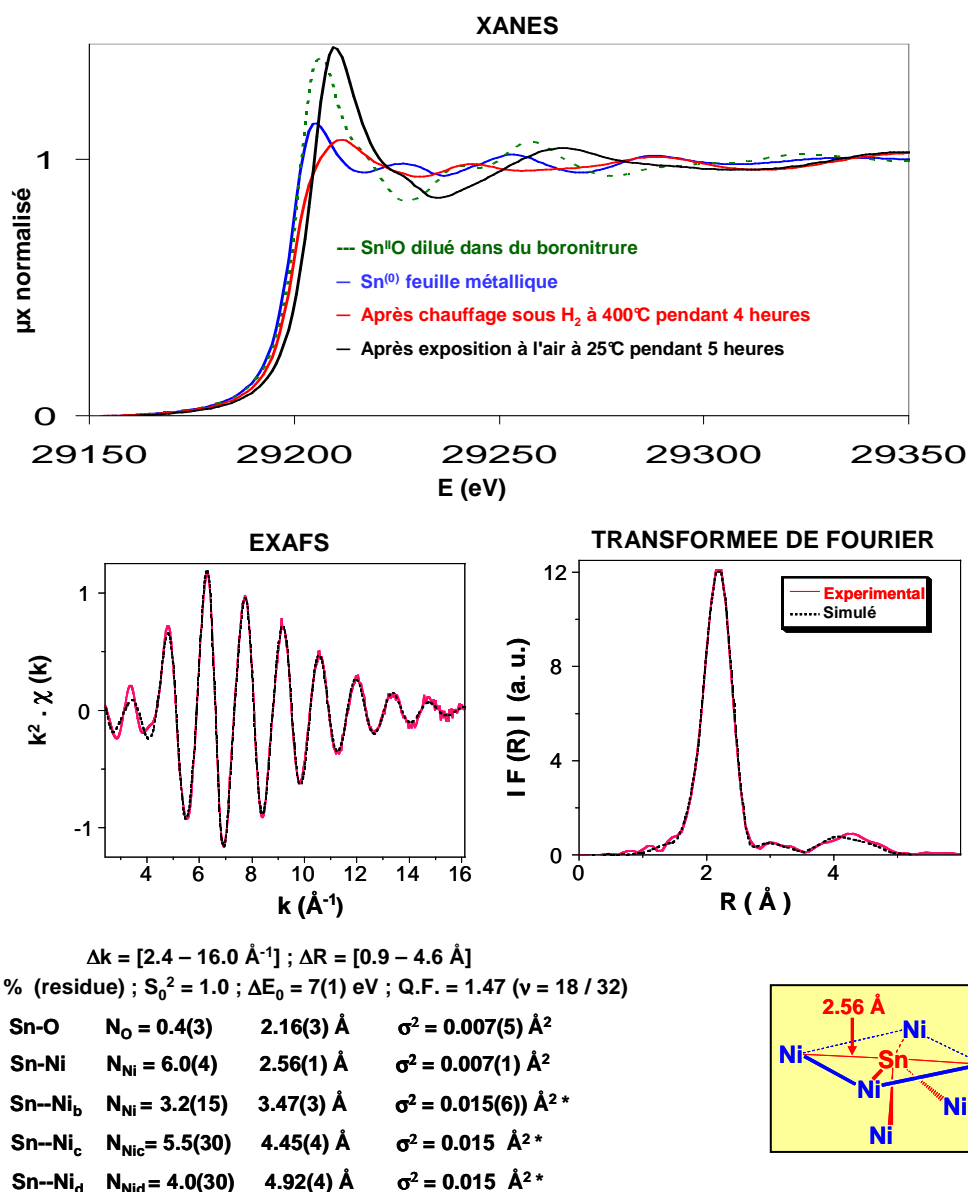


Figure 71. Spectres XAS enregistrés après 4 heures de chauffage sous H_2 du catalyseur obtenu après greffage de Me_3SnOH dans l'eau sous H_2 à température ambiante, sur un catalyseur Ni/Al_2O_3 préalablement réduit sous H_2 .

La Figure 70 propose un schéma pour résumer les étapes d'évolution de la surface d'une particule de Ni préalablement réduite sous H_2 , après greffage à température ambiante de Me_3SnOH dans l'eau puis séchage et décomposition sous H_2 à $400^\circ C$. Les fragments méthylhydroxylétain greffés à la surface du Ni à l'issue de la réaction à température ambiante, évoluent après chauffage à $400^\circ C$ sous H_2 : ils perdent leurs groupements méthyle et hydroxyle restant, et pénètrent progressivement dans la particule de nickel pour former un alliage massif Ni_aSn_b .

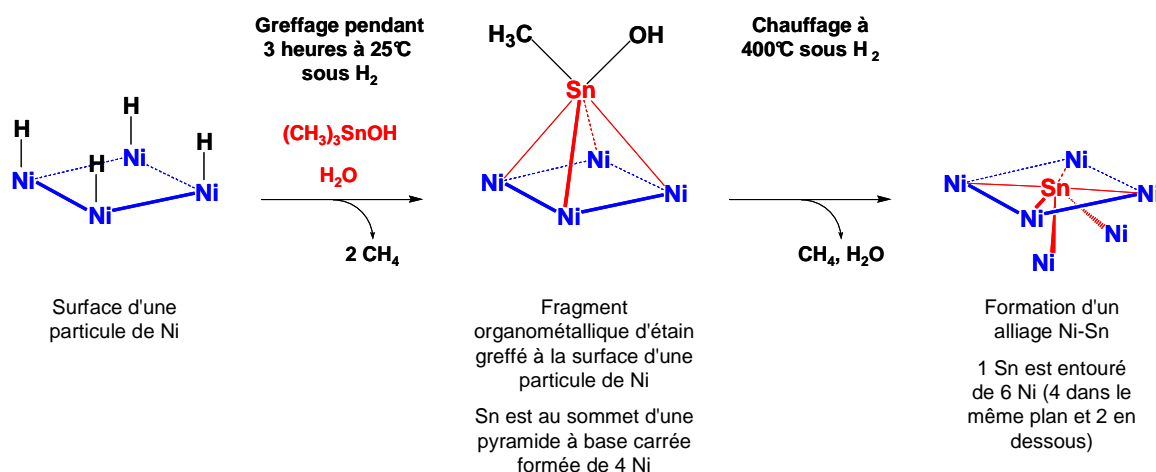


Figure 72. Modèle de greffage de Me₃SnOH sur une surface de nickel réduit Ni₅-H, d'après des mesures EXAFS réalisées au seuil K de l'étain (greffage de 0,5 Sn/Ni₅).

5.3.1.3 Conclusion et hypothèses de travail pour le greffage d'étain

Le greffage à température ambiante de Me₃SnOH dans l'eau, ou de SnBu₄ dans l'heptane, conduit vraisemblablement à la même structure d'espèce intermédiaire : des fragments organostanniques pratiquement entièrement désalkylés, greffés à la surface du nickel où un atome d'étain constituerait le sommet d'une pyramide à base carrée formée par 4 atomes Ni₅.

S'appuyant sur des travaux réalisés au laboratoire,^[62] déjà décrits aux paragraphes 2.4.2 et 2.5.2.1, nous savons que le greffage en phase gaz de SnBu₄ sur un catalyseur Ni/SiO₂ préalablement réduit sous H₂ conduit :

- à température ambiante, à la formation de fragments SnBu_x, x<4 greffés à la surface du nickel ;

- à 150°C, à la formation d'adatoms d'étain, ou d'un alliage de surface Ni-Sn sur les particules de nickel.

Nous savons également, d'après d'autres travaux^[134] réalisés au laboratoire sur des catalyseurs Pt-Sn, déjà décrits au paragraphe 2.5.2.1 et schématisés sur la Figure 13, que le greffage de SnBu₄ en phase gaz sur un catalyseur au platine préalablement réduit sous H₂ conduit :

- à 25°C, à la formation d'espèces butylétain greffés à la surface du platine, où un atome d'étain serait lié à 4 atomes Pt₅, constituant ainsi le sommet d'une pyramide à base carrée ;

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

- à 150°C environ, à la formation d'adatoms d'étain, ou d'un alliage de surface Pt-Sn sur les particules de platine ;

- entre 300°C et 550°C, à la formation d'un alliage massif Pt-Sn sur les particules de platine.

Dans ces exemples de greffage d'étain, les espèces intermédiaires obtenues à la surface du nickel (ou du platine) à une température donnée sont toutes similaires. Comme schématisé sur la Figure 73, on pourrait supposer en effet que, quel que soit le mode de greffage choisi (phase gaz ou phase liquide), et quel que soit le précurseur d'étain utilisé (SnBu_4 ou Me_3SnOH) :

- à température ambiante, en présence d' H_2 , l'étain se trouve greffé sous forme d'alkylétain à la surface du nickel

- à 130°C, en présence d' H_2 , des adatoms d'étain ou un alliage de surface Ni-Sn est formé

- à 400°C, en présence d' H_2 , un alliage massif Ni-Sn est formé.

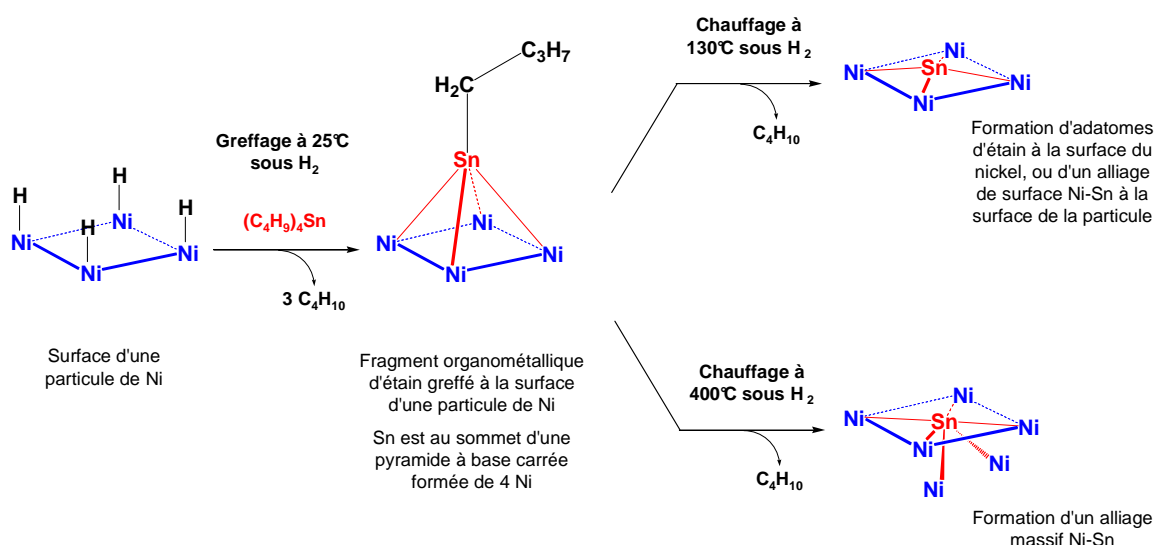


Figure 73. Modèle d'évolution d'une surface de nickel réduit $\text{Ni}_5\text{-H}$ lors du greffage de SnBu_4 à température ambiante, à 130°C et à 400°C.

A partir de ces constatations, nous avons envisagé deux stratégies pour doper le nickel avec le tétrabutylétain :

- Dans la première appelée "*in situ*", la réaction entre le tétrabutylétain et le nickel réduit est conduite directement dans l'autoclave, dans le *n*-heptane, pendant la phase de mise en

condition du catalyseur préalablement au test d'hydrogénation du styrène, comme décrit au paragraphe 5.1.2.1 à quelques détails près. Le greffage est réalisé sur environ 20 heures : durant les premières dix heures, la suspension de catalyseur est laissée réagir avec l'étain sous 10 bar d'hydrogène, ensuite, l'autoclave est chauffé à 130°C. **Ce mode de préparation devrait aboutir à la formation d'un alliage de surface Ni_aSn_b.**

- Dans la seconde appelée "*ex situ*", la réaction entre le tétrabutylétain et le nickel réduit est conduite sur la rampe COMS, sous hydrogène et jusqu'à une température de 400°C comme décrit au paragraphe 5.1.2.3. **Ceci devrait conduire à la formation d'un alliage Ni_aSn_b massif.**

Les catalyseurs Ni-Sn sont préparés à partir du catalyseur parent NiJA. Ils sont testés en hydrogénation du styrène selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4 avec les modifications suivantes : la première partie du test catalytique est conduite à 40°C sous 30 bar d'H₂, la seconde partie du test à 130°C, sous 30 bar d'H₂.

5.3.2 Greffage *in situ* de (C₄H₉)₄Sn dans le *n*-heptane

Cinq catalyseurs Ni-Sn ont été préparés par greffage *in situ* de différentes quantités de SnBu₄ sur le catalyseur NiJA comme décrit dans le Tableau 22. D'après les données du paragraphe 5.3.1, on peut considérer que le catalyseur dopé se présente sous la forme de particules de nickel recouvertes d'adatoms d'étain, ou d'un alliage de surface Ni_aSn_b.

Tableau 22 : Description des catalyseurs NiSn préparés "*in situ*" dans le *n*-heptane

Catalyseur parent	NiJA (11 % Ni, Dispersion=29 %) – 20 mg				
Dopage	SnBu ₄ greffé <i>in situ</i> dans le <i>n</i> -heptane selon paragraphe 5.1.2.1 avec greffage sous 10 bar d'H ₂ de T _{amb} à 130°C pendant ~20 heures				
Sn/Ni	0,01	0,03	0,06	0,09	0,15
Sn/Ni _S	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
# test cat.	103	108	109	110	107

Les catalyseurs Ni-Sn préparés *in situ* sont testés en hydrogénation du styrène selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4 avec les variantes suivantes : la première partie du test catalytique est conduite à 40°C sous 30 bar d'H₂, la seconde partie du test à 130°C, sous 30 bar d'H₂, au lieu de 7°C/15 bar puis 150°C/60 bar. Le Tableau 23 regroupe les activités et sélectivités mesurées pour les cinq catalyseurs préparés, les données sont normalisées par

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

rapport au test de référence sur le catalyseur parent NiJA. Pour illustration, les courbes de formation puis de consommation d'éthylbenzène pour les catalyseurs à 0,05 ; 0,2 et 0,3 Sn/Ni_S sont comparées à celles du catalyseur parent sur la Figure 74.

Tableau 23. Comparaison des activités et des sélectivités normalisées des catalyseurs Ni-Sn préparés comme décrit dans le Tableau 22.

# test cat.	103	108	109	110	107
Sn/Ni _S	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
r_1/r_1^{ref}	2,0	2,0	0,92	0,67	0,33
r_2/r_2^{ref}	0,53	0,58	0,51	0,40	0,47
S/S^{ref}	3,7	3,4	1,8	1,7	0,7

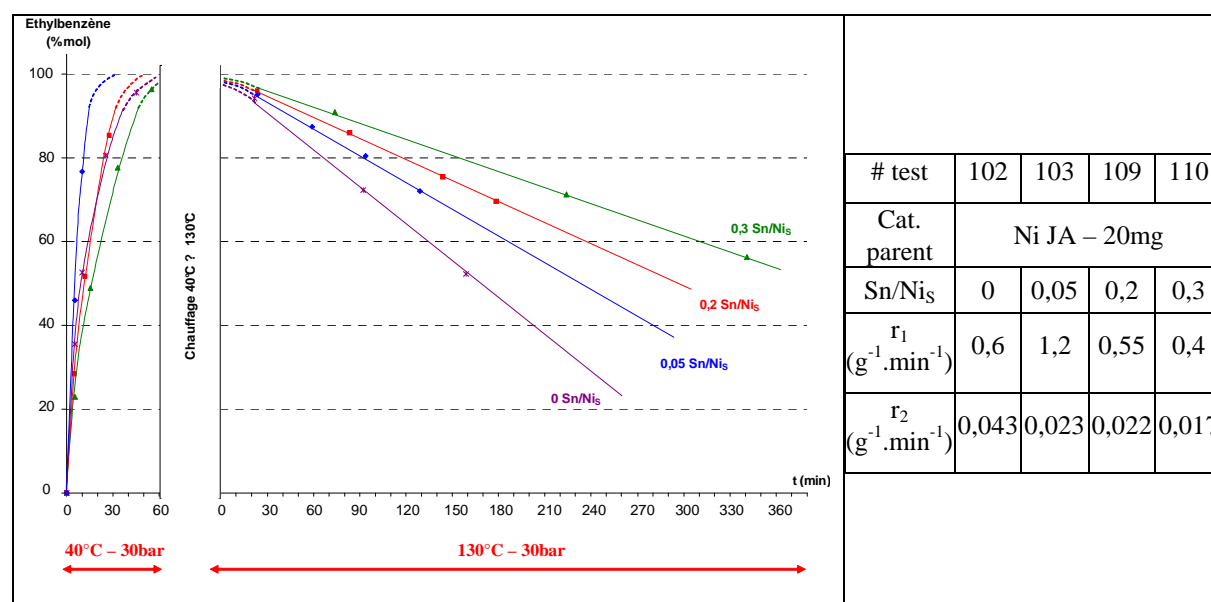


Figure 74. Suivi des tests catalytiques pour trois catalyseurs Ni-Sn préparés par greffage *in situ* de SnBu₄ comme décrit dans le Tableau 22. Comparaison avec le catalyseur NiJA parent. Les conditions opératoires sont décrites au paragraphe 5.1.4. La réaction est conduite sous 30 bar d'H₂ à 40 puis 130°C.

D'après les données du Tableau 23, on remarque qu'à faible teneur en étain, 0,05 et 0,1 Sn/Ni_S, la vitesse d'hydrogénation de la liaison C=C oléfinique (r_1) est augmentée, elle est environ deux fois plus grande que celle du catalyseur parent. Par contre, au-delà de 0,2 Sn/Ni_S, r_1 diminue progressivement. En ce qui concerne le noyau benzénique, sa vitesse d'hydrogénation (r_2) est diminuée nettement, dès le premier ajout d'étain. Nous représentons sur la Figure 75 l'évolution des vitesses normalisées r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction de la teneur en étain du catalyseur pour appuyer les observations précédentes. La sélectivité normalisée varie

fortement avec le rapport Sn/Ni_S. Elle atteint donc un maximum proche de 4 pour un rapport Sn/Ni_S égale à 0,05, puis diminue quand le rapport Sn/Ni_S augmente. La sélectivité normalisée devient inférieure à 1 pour un rapport Sn/Ni_S compris entre 0,3 et 0,5.

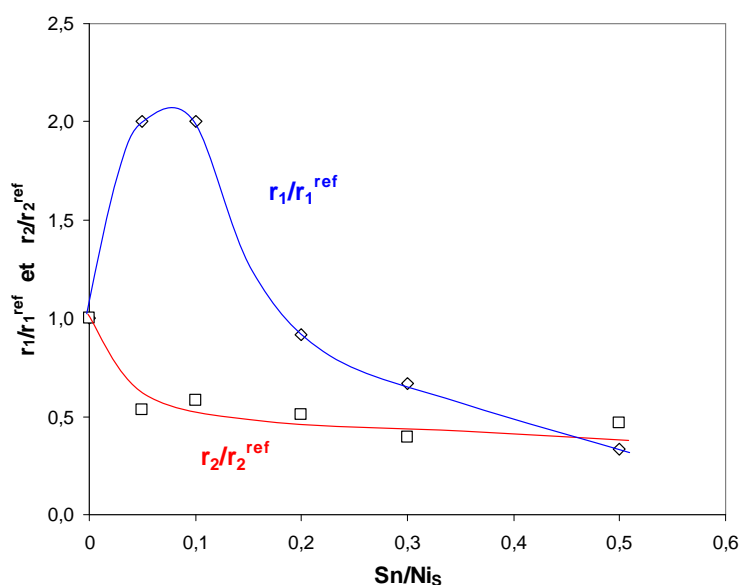


Figure 75. Evolution des vitesses r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction de la teneur en étain Sn/Ni_S des catalyseurs Ni-Sn préparés *in situ*.

5.3.3 Greffage *ex situ* de (C₄H₉)₄Sn

Quatre catalyseurs Ni-Sn ont été préparés *ex situ* sur la rampe COMS, avec décomposition sous H₂ à 400°C selon la procédure décrite au paragraphe 5.1.2.3, avec différentes teneurs en étain, comme précisé dans le Tableau 24. Nous avons eu recours à diverses méthodes (TEM, EDS, DRX, volumétrie d'adsorption d'H₂, mesures magnétiques, et EXAFS) afin de caractériser au mieux les solides préparés. Les catalyseurs sont stockés à l'air après préparation. Les tests catalytiques sont réalisés comme décrit au paragraphe 5.1.4 mais avec un choix différent de température et de pression : la première partie est conduite à 40°C sous 30 bar d'H₂, la seconde à 130°C, sous 30 bar d'H₂.

Tableau 24 : Description des catalyseurs NiSn préparés "ex situ" selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.2.3.

Catalyseur parent	NiJA (11 %pds Ni, Dispersion=29 %)			
Ref.	LDSn0*	LDSn1	LDSn2**	LDSn3
(Sn/Ni) introduit	0,03	0,3	1,3	0,3
Analyse Élémentaire	11,6 %Ni 0,8 %Sn	-	9,4 %Ni 15,9 %Sn	11,5 %Ni 5,8 %Sn
(Sn/Ni) mesuré par A.E.	0,03	0,3	0,8	0,25
Caractérisations	- DRX en chambre chauffante - mesures magnétiques	- Volumétrie d'ads.d'H ₂	- Volumétrie d'ads. d'H ₂ - DRX - TEM / EDS	- DRX en chambre chauffante - EXAFS***
Tests catalytiques	# 219	# 220	-	-

*LDSn0 est préparé d'abord *in situ* comme les catalyseurs décrits dans le Tableau 22 ; la suspension de catalyseur est ensuite transférée de l'autoclave vers un réacteur adapté sur la rampe COMS où le solide est séché sous vide puis décomposé sous H₂ à 400°C comme décrit au paragraphe 5.1.2.3.

**LDSn2 est préparé par « recharge » de LDSn1, c'est-à-dire que LDSn1 a été utilisé comme catalyseur parent pour la préparation de LDSn2 selon le même protocole de greffage décrit au paragraphe 5.1.2.3.

***LDSn3 n'a pas été mis au contact de l'air entre sa préparation et l'analyse EXAFS.

5.3.3.1 Caractérisation des échantillons

Volumétrie d'adsorption d'H₂

La préparation de LDSn1 et LDSn2 a été suivie par volumétrie d'adsorption d'H₂. Une première mesure a été effectuée sur le catalyseur parent NiJA avant greffage, puis une deuxième à la suite de la préparation de LDSn1, et une dernière à la suite de la préparation de LDSn2. Les mesures se déroulent comme décrit au paragraphe 3.1.2. Les quantités d'hydrogène adsorbé à 25°C sous la pression d'équilibre P=50 mbar sont regroupées dans le Tableau 25.

Tableau 25. Résultats de volumétrie après greffage de SnBu₄

Ref.	NiJA	LDSn1	LDSn2
(Sn/Ni) mesuré par A.E.	0	0,3	0,8
H ₂ adsorbé (mmol/g)	0,207	0,068	0,065
Capacité d'adsorption	100 %	33 %	31 %

On constate, d'après les données du Tableau 25, que la quantité d' H_2 adsorbé est nettement plus faible pour les échantillons dopés à l'étain que pour le catalyseur parent. Par rapport au catalyseur Ni parent, les capacités d'adsorption d' H_2 sont respectivement de 33 % et de 31 % pour LDSn1 et LDSn2, ce qui correspondrait à la perte de près de deux tiers de la surface de nickel initialement disponible.

Dans le cas de LDSn1, si la surface des particules de nickel dopé à l'étain était constituée de $0,3 Sn/Ni_s$, et en supposant que l'étain est répartie de manière uniforme dans la particule, et qu'un étain greffé à la surface masque l'effet d'un atome de nickel de surface, alors on s'attendrait à une capacité d'adsorption d' H_2 diminuée de 30 % par rapport à la capacité d'adsorption d' H_2 initiale du catalyseur parent au nickel (soit, une capacité égale à 70 % de la capacité initiale). Or LDSn1 a une capacité d'adsorption de 33 % seulement, ce qui est beaucoup plus faible que la valeur attendue. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus précédemment avec des catalyseurs PtSn préparés par la même méthode,^[134] et pour lesquels par exemple, la capacité d'adsorption d' H_2 n'était plus que de 34 % de la capacité initiale, pour un échantillon PtSn_{0,31}/SiO₂ (Sn/Pt=0,31). Verbeek et Sachtler observent le même phénomène^[162] et concluent à un enrichissement de la surface des particules en étain et à un fort effet de ligand qui diminuerait la chaleur d'adsorption d' H_2 sur le platine. Ces deux effets doivent aussi être envisagés dans le cas du nickel.

LDSn2 adsorbe presque la même quantité d'hydrogène que LDSn1, alors qu'il a été préparé après ajout de 1 SnBu₄/Ni sur LDSn1. En effet, la capacité d'adsorption d' H_2 mesurée pour les échantillons LDSn1 et LDSn2 représente environ 30 % de la capacité d'adsorption d' H_2 mesurée pour le catalyseur parent. Ceci suppose qu'on aurait de l'étain à la surface d'une particule de nickel jusqu'à une valeur de saturation égale à un recouvrement de $0,7 Sn/Ni_s$. Un apport supplémentaire d'étain entraînerait alors la migration des atomes d'étain « en excès » de la surface vers le cœur de la particule de nickel. Ceci pourrait expliquer la capacité d'adsorption d' H_2 égale à 30 % environ pour les deux échantillons LDSn1 et LDSn2.

Par exemple, pour LDSn1, la quantité d'étain est de $0,3 Sn/Ni$, ce qui correspond théoriquement à $1,0 Sn/Ni_s$ calculé à partir de la dispersion du catalyseur (égale à 29 %). D'après l'hypothèse de saturation de la surface de la particule de nickel pour $0,7 Sn/Ni_s$, on peut alors considérer que pour le catalyseur LDSn1, $(0,7/1,0) \times 100 = 70$ % des atomes d'étain sont à la surface de la particule, et 30 % sont insérés dans des couches plus profondes.

Pour LDSn2, la quantité d'étain est de $0,8 Sn/Ni$, ce qui correspond théoriquement à $2,8 Sn/Ni_s$ calculé à partir de la dispersion du catalyseur (égale à 29 %). D'après l'hypothèse de

saturation de la surface de la particule de nickel pour 0,7 Sn/Ni_S, on peut alors considérer que pour le catalyseur LDSn2, $(0,7/2,8) \times 100 = 25$ % des atomes d'étain sont à la surface de la particule, et 75 % sont insérés dans des couches plus profondes.

Les mesures de volumétrie d'adsorption d'H₂ effectuées sur les catalyseurs LDSn1 (0,3 Sn/Ni) et LDSn2 (0,8 Sn/Ni) suggèrent donc une migration progressive des atomes d'étain de la surface vers le cœur des particules Ni_aSn_b lors de la formation de l'alliage.

Caractérisations par DRX

Trois catalyseurs Ni-Sn ont été caractérisés par diffraction des rayons X :

- LDSn0 et LDSn3, en chambre chauffante, de 25°C à 400°C, sous courant d'hydrogène, comme décrit au paragraphe 3.1.5. Les diffractogrammes sont enregistrés au début à température ambiante, sous air, puis sous courant d'H₂, ensuite après chauffage sous H₂ à 400°C, et enfin après refroidissement à 25°C sous H₂ et après remise à l'air.

- LDSn2, par analyse simple, à l'air et à température ambiante.

Pour l'échantillon LDSn0, chargé à 0,03 Sn/Ni, les diffractogrammes obtenus confirment la présence de petites particules métalliques d'environ 3 nm de diamètre, composées majoritairement de Ni⁽⁰⁾. L'échantillon est très faiblement chargé en étain pour permettre une évaluation de la composition de la phase métallique. Celle-ci paraît stable, la taille des particules (calculée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics) ne change pas pendant le chauffage à 400°C sous H₂ ni lors de la remise à l'air à température ambiante (cf. Figure 76).

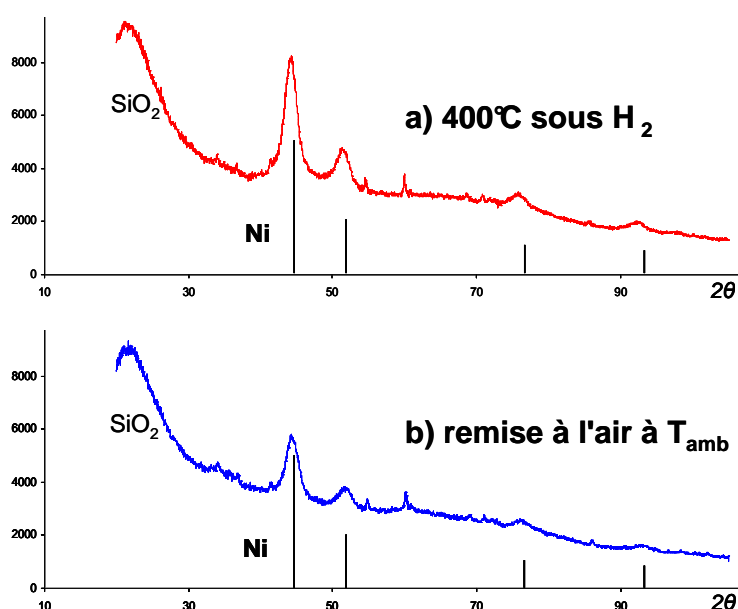


Figure 76. Diffractogrammes enregistrés sur LDSn0 : a) après chauffage à 400°C sous H₂ ; b) après remise à l'air à température ambiante.

Pour LDSn3, dix fois plus chargé en étain que LDSn0, l'analyse DRX en chambre chauffante a mis en évidence la présence de petites particules de solutions solides Ni-Sn de composition moyenne Ni₇Sn, visibles surtout sous H₂ après chauffage à 400°C (cf. Figure 77). Les phases détectées paraissent stables, l'intensité des raies varie sans modification de leur largeur, ni de leur position, après réduction à 400°C et après passage à l'air à température ambiante. L'analyse DRX confirme la formation d'un alliage massif.

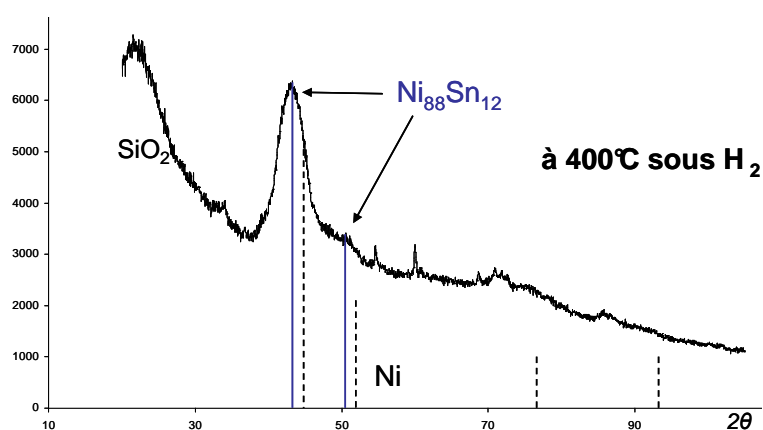


Figure 77. Diffractogramme de LDSn3 après chauffage à 400°C sous H₂.

Pour le catalyseur LDSn2, l'analyse par diffraction des rayons X (Figure 78) a mis en évidence la présence de particules d'alliage Ni₃Sn₄ monoclinique, ce qui est en accord avec la quantité Sn/Ni introduite pour la préparation. Nous pouvons alors affirmer que tout l'étain

introduit s'est mélangé à la phase nickel du catalyseur parent. La taille moyenne des particules Ni_3Sn_4 est estimée à 5,1 nm. Elle était de 2-3 nm lors de la caractérisation par DRX du catalyseur parent NiJA (cf. paragraphe 4.5.1).

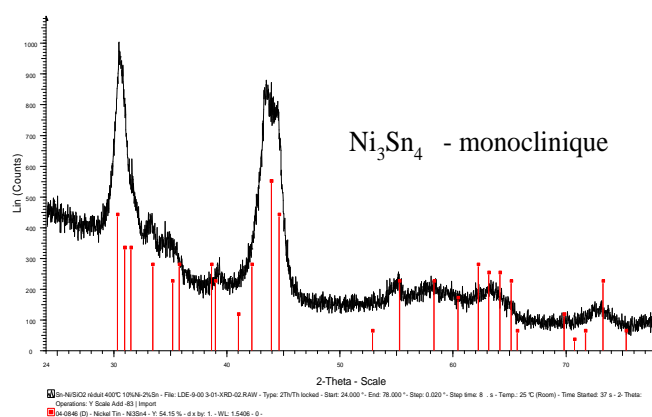


Figure 78. Analyse par DRX du catalyseur LDSn2.

Caractérisation TEM/EDS

L'analyse TEM couplée EDS réalisée sur un échantillon de catalyseur LDSn2 (Figure 79) a mis en évidence la présence de particules bimétalliques Ni-Sn de compositions variables (entre $\text{Ni}_{19}\text{Sn}_{81}$ et $\text{Ni}_{81}\text{Sn}_{19}$) avec une taille moyenne de 6,2 nm. Les particules sont inégalement réparties sur le support. Elles ont une forme arrondie, relativement bien définie. Aucune particule de nickel seul ou d'étain seul n'a été détectée, de même, aucune trace d'étain greffé sur le support n'a pu être mise en évidence. Ces résultats indiquent que l'étain greffé s'est intimement mélangé aux particules de nickel déposées sur le support.

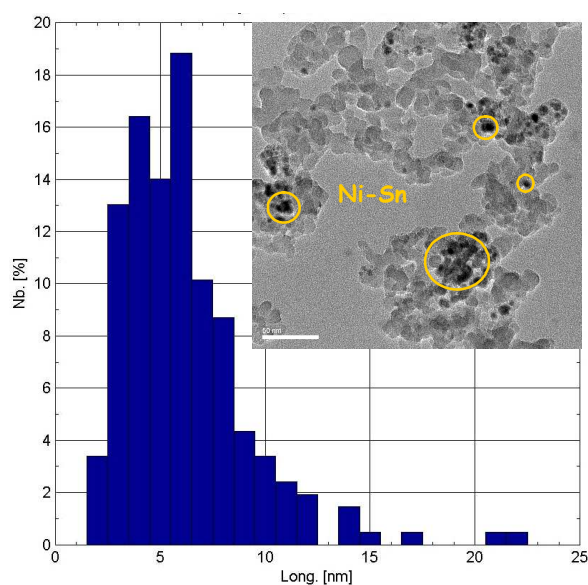


Figure 79. Caractérisation TEM d'un échantillon de LDSn2 - Histogramme de répartition en taille des particules, réalisé sur 207 détections.

Mesures magnétiques

La présence d'étain dans l'échantillon LDSn0 attendue à raison de 0,03 Sn/Ni, n'a pas pu être confirmée par DRX. Il a donc été caractérisé par mesures magnétiques. La comparaison des isothermes magnétiques obtenues avec le catalyseur parent montre une baisse nette de l'aimantation à saturation après greffage de l'étain (cf. Figure 80 et Tableau 26).

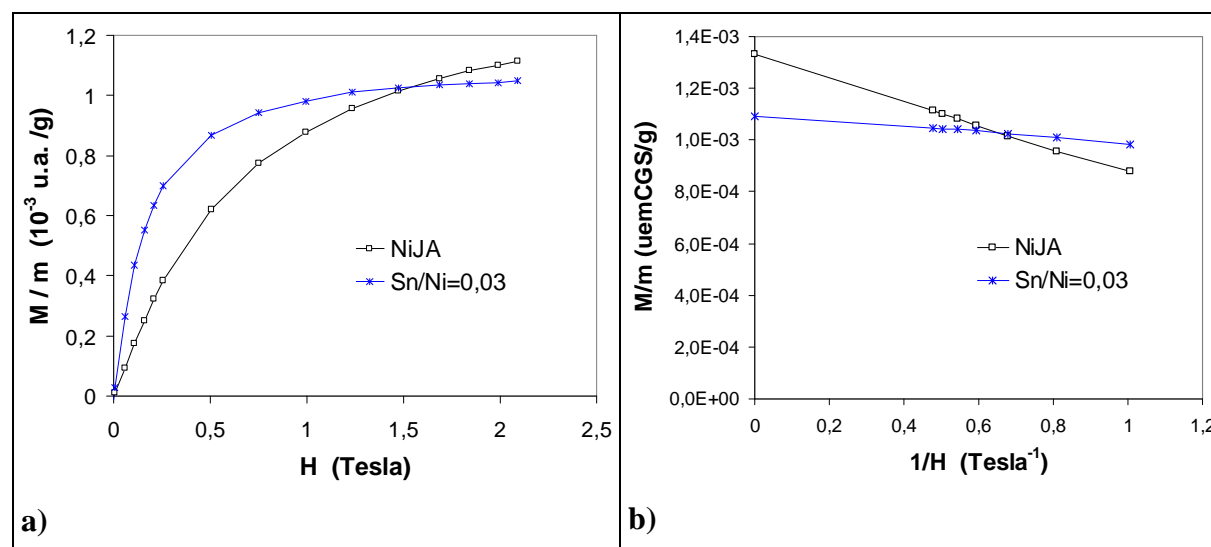


Figure 80. Comparaison des isothermes magnétiques, et des courbes $M/m=f(1/H)$ entre le catalyseur LDSn0 et le catalyseur parent NiJA.

Tableau 26. Aimantation à saturation – LDSn0 comparé au catalyseur parent NiJA.

Echantillon	NiJA	LDSn0
Sn/Ni	0	0,03
M_s/m (uemCGS/g)	$M_s/m = 1,33 \cdot 10^{-3}$	$M_s/m = 1,09 \cdot 10^{-3}$

La baisse d'aimantation à saturation est de 18 %, ce qui correspond à la perte du magnétisme de $0,18 / 0,034 = 5,4$ atomes de nickel par atome d'étain. Ce résultat confirme la formation d'un alliage massif ou d'une solution solide lors du chauffage sous hydrogène à 400°C.

Mesures EXAFS

Les mesures EXAFS ont été effectuées au Hasylab, à Hambourg, comme décrit en annexe 7.4. Les mesures EXAFS réalisées au seuil K de l'étain ont permis d'enregistrer le spectre représenté sur la Figure 81. L'ajustement du spectre obtenu permet de proposer un nombre moyen de voisins nickel et étain autour d'un atome d'étain comme résumé dans le Tableau 27.

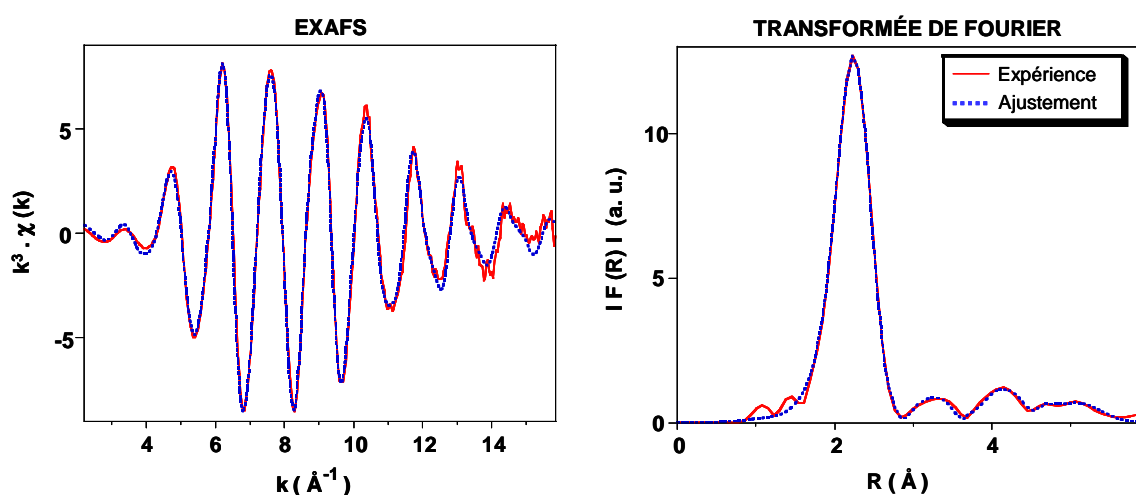


Figure 81. Spectre EXAFS d'après les mesures au seuil K de l'étain réalisées sur un échantillon de catalyseur LDSn3 conservé sous Ar.

Tableau 27. Paramètres obtenus pour l'échantillon LDSn3 par ajustement du signal EXAFS (seuil K de l'étain, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses.

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Sn</i> -Ni	7,1(3)	2,607(5)	0,0078(2)
<i>Sn</i> - -Ni	1,3(4)	3,59(2)	0,008(2)
<i>Sn</i> - -Ni	9,0(45)	4,55(2)	0,014(5)
<i>Sn</i> - -Sn	2,3(20)	5,13(2)	0,006(4)
<i>Sn</i> - -Ni	10(8)	5,57(3)	0,015(9)

^(a) Δk : [2.2 - 15.8 Å⁻¹] - ΔR : [1.3 - 5.7 Å]; $S_0^2 = 0.97$; $\Delta E_0 = 5.9 \pm 0.2$ eV (le même pour toutes les couches); Résidu : $\rho = 1.1$ %; Facteur de Qualité : $(\Delta\chi)^2/\nu = 1.45$ ($\nu = 21 / 40$). Les chemins correspondant à des diffusions multiples sont considérés dans la simulation mais non mentionnés dans le tableau.

Nous pouvons alors supposer qu'il existe en moyenne, pour un atome d'étain donné, 7 premiers voisins Ni à une distance de 2,607(±0,005) Å. L'ajustement du spectre est amélioré

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

en considérant sur des couches plus éloignées, environ un voisin Ni supplémentaire à $3,59(\pm 0,02)$ Å et 9 voisins Ni à $4,55(\pm 0,02)$ Å. De plus, des contributions supplémentaires pourraient être attribuées à environ deux atomes d'étain à $5,13(\pm 0,02)$ Å et 10 atomes de nickel à $5,57(\pm 0,03)$ Å. Ces résultats paraissent mieux correspondre à une solution solide de type Ni_aSn_b inhomogène qu'à une phase Ni_3Sn pure (dans ce cas on aurait 12 premiers voisins Ni entre 2,61 et 2,65 Å, puis 6 voisins Sn à 3,72 Å, puis 2 voisins Sn supplémentaires à 4,25 Å, puis 18 voisins Ni entre 4,56 et 4,58 Å, puis 12 voisins Ni à 5,01 Å, puis 6 voisins Sn à 5,29 Å, et enfin 12 voisins Ni à 5,91 Å).

Ces résultats sont conformes avec l'existence d'un alliage Ni-Sn. Mais il semblerait que cet alliage soit situé plutôt dans les couches supérieures des particules métalliques. En effet, un atome d'étain ayant complètement pénétré une particule de nickel serait plutôt entouré de 12 voisins Ni. Pour l'échantillon LDSn3, un étain semble être entouré en moyenne de seulement 7 premiers voisins Ni, il serait alors plus proche de la surface que du cœur de la particule.

Conclusion sur les caractérisations

Les quatre catalyseurs Ni-Sn préparés ex situ ont des teneurs en étain comprises entre 0,03 Sn/Ni et 0,8 Sn/Ni.

Les mesures de volumétrie d'adsorption d' H_2 effectuées sur les catalyseurs LDSn1 (0,3 Sn/Ni) et LDSn2 (0,8 Sn/Ni) suggèrent une migration progressive des atomes d'étain de la surface vers le cœur des particules.

Les analyses DRX, TEM et EDS ont permis de mettre en évidence l'existence d'une solution solide ou d'un alliage massif Ni_aSn_b pour les échantillons LDSn2 (0,8 Sn/Ni) et LDSn3 (0,25 Sn/Ni). D'après l'analyse EDS, il n'y a pas de trace d'étain déposé seul sur le support.

D'après les mesures magnétiques effectuées sur l'échantillon LDSn0 (0,03 Sn/Ni), la baisse d'aimantation correspondant à la perte de l'effet magnétique de 5 atomes de nickel par atome d'étain présent dans l'échantillon. Ceci est cohérent avec une interaction Ni-Sn de type solution solide ou alliage massif.

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

Les mesures EXAFS effectuées sur l'échantillon LDSn3 (0,25 Sn/Ni) suggèrent la présence de 7 à 8 voisins nickel autour d'un atome d'étain, ce qui est cohérent avec un alliage Ni_aSn_b plus riche en étain à la surface de la particule métallique qu'au cœur de celle-ci.

D'après l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées, les échantillons NiSn *ex situ* sont constitués de particules supportées de solutions solides Ni_aSn_b de composition plus ou moins homogène.

5.3.3.2 Tests catalytiques

Les catalyseurs LDSn0 et LDSn1 ont été testés en hydrogénation du styrène selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4 mais avec un choix différent de température et de pression : la première partie est conduite à 40°C sous 30 bar d' H_2 , la seconde à 130°C, sous 30 bar d' H_2 . Le Tableau 28 présente les propriétés catalytiques des catalyseurs comparés au catalyseur parent NiJA.

Tableau 28. Comparaison des activités et des sélectivités normalisées des catalyseurs LDSn0 et LDSn1.

# test cat.	219	220
Ref.	LDSn0 – 20mg	LDSn1 – 20mg
Sn/Ni	0,03	0,3
r_1/r_1^{ref}	2,0	0,55
r_2/r_2^{ref}	0,73	0,65
S/S^{ref}	2,8	0,8

D'après le Tableau 28, l'ajout d'étain en très faible quantité dans le cas de l'échantillon LDSn0 (0,03 Sn/Ni) améliore la vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, tout en ralentissant la réaction d'hydrogénation du noyau benzénique. Il en résulte une sélectivité environ 3 fois supérieure à celle d'un échantillon Ni/SiO₂ non dopé. Pour une teneur en étain plus élevée, cas de l'échantillon LDSn1 chargé à 0,3 Sn/Ni, les vitesses sont divisées par environ 2. La sélectivité du catalyseur LDSn1 est légèrement inférieure à celle du catalyseur parent.

La Figure 82 représente les vitesses normalisées r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction de la teneur en étain.

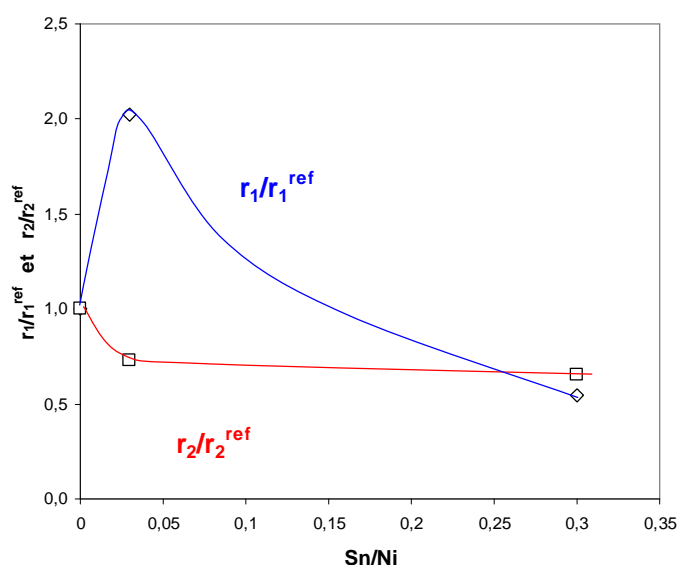


Figure 82. Evolution des vitesses r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref} en fonction de la teneur en étain Sn/Ni des catalyseurs LDSn0 et LDSn1 préparés *ex situ*.

On constate un **comportement très similaire aux catalyseurs Ni-Sn obtenus par greffage *in situ*** (cf. Figure 75), c'est-à-dire un **phénomène de sélectivité à très faible teneur en étain**. Pour finir, notons que les préparations *ex situ* permettent d'aboutir à des systèmes « stables », sélectifs en hydrogénation du styrène en éthylbenzène même après passage à l'air du catalyseur entre la préparation et le test catalytique.

5.3.4 Effet de l'étain

Nous avons montré aux paragraphes précédents que l'ajout d'étain, en très faible quantité, soit par une méthode "*in situ*" conduisant à la formation d'un alliage de surface, soit par la méthode "*ex situ*" conduisant à un alliage massif, permettait une sélectivité non négligeable du catalyseur. Comme l'étain a une électronégativité sur l'échelle de Pauling voisine de celle du nickel, il n'y a pas de polarisation de la liaison Ni-Sn et la sélectivité observée ne peut être attribuée qu'à un effet géométrique.

Pour illustrer les résultats obtenus en catalyse, à partir des valeurs calculées dans le Tableau 23 et le Tableau 28, nous avons représenté à la Figure 83 l'évolution des sélectivités normalisées en fonction de la teneur en étain. Dans le cas des catalyseurs Ni-Sn préparés *in situ*, cette évolution est représentée en fonction de la teneur Sn/Ni_S dans la mesure où on s'intéresse à des cas de formation d'alliages de surface. Dans le cas des préparations *ex situ*, le suivi des constantes de vitesse est représenté en fonction de la teneur Sn/Ni puisque le traitement thermique à 400°C sous H₂ fait migrer les atomes d'étain au cœur des particules de

Ni pour former un alliage Ni_aSn_b . En supposant la formation d'un alliage massif, de composition homogène, le rapport Sn/Ni_s (en surface) est égal au rapport Sn/Ni au cœur de la particule.

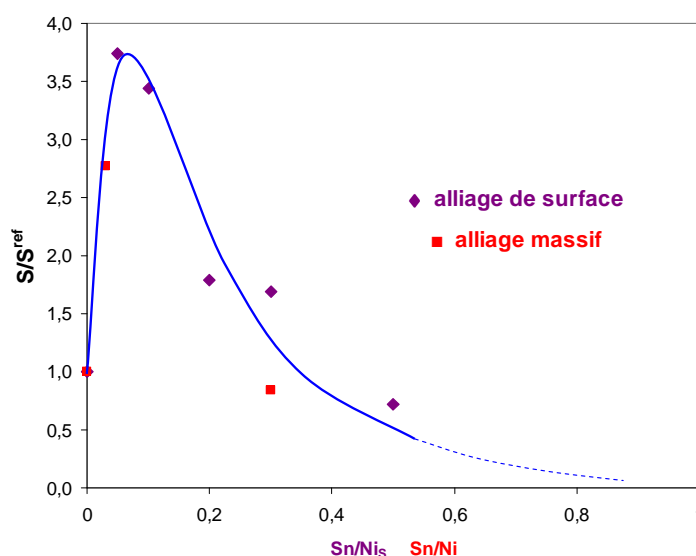


Figure 83. Sélectivités des catalyseurs Ni-Sn suivant la teneur en étain (Sn/Ni_s pour un alliage de surface obtenu par greffage *in situ*, Sn/Ni pour un alliage massif obtenu après chauffage à 400°C sous H_2).

On remarque que les points expérimentaux des greffages *in situ* et *ex situ* semblent se positionner sur une même courbe. La sélectivité est améliorée à faible teneur en étain, pour un alliage massif ou de surface. Un optimum de sélectivité semble se profiler vers 0,05 Sn/Ni_s , au-delà de cette teneur, l'ajout d'étain empoisonne progressivement le catalyseur et affecte aussi bien l'hydrogénation de la liaison C=C que celle du cycle aromatique. Pour un alliage Ni_aSn_b massif, puisque seule la surface des particules entre en jeu dans les réactions, cet optimum de sélectivité serait attendue pour un rapport Sn/Ni égal à 0,05, en considérant que la teneur en étain au cœur d'une particule est égale à la teneur en étain sur les couches de surface.¹

¹ Si on considère, d'après la discussion du paragraphe 5.3.3.1 qu'il existe un taux de recouvrement maximum de la surface de la particule correspondant à 0,7 Sn/Ni_s (rapport atomique) au-delà duquel les atomes d'étain greffés à la surface commencent à migrer vers le cœur de la particule, alors il faut considérer :

- pour le catalyseur **LDSn0** (0,03 Sn/Ni , soit 0,1 Sn/Ni_s si tout l'étain était à la surface du nickel), que tout l'étain greffé se trouve sous forme d'alliage à la surface des particules, c'est-à-dire qu'on trouve un atome d'étain pour dix atomes de nickel de surface (sur le graphe de la Figure 83 l'abscisse 0,03 Sn/Ni serait remplacée par **0,1 Sn/Ni_s**),

- pour le catalyseur **LDSn1** (0,3 Sn/Ni , soit 1,0 Sn/Ni_s si tout l'étain était à la surface du nickel), que 70 % de l'étain greffé se trouve sous forme d'alliage à la surface des particules, et que 30 % se trouve inséré dans des couches plus profondes des particules, c'est-à-dire qu'on trouve sept atomes d'étain pour dix atomes de nickel de surface, ce qui correspond au taux de recouvrement maximum de la surface (sur le graphe de la Figure 83 l'abscisse 0,3 Sn/Ni serait remplacée par **0,7 Sn/Ni_s**),

L'allure de la courbe représentée sur la Figure 83 serait conservée.

La diminution de la vitesse d'hydrogénation du cycle benzénique avec l'augmentation de la teneur en étain (entre 0 et 0,1 Sn/Ni) s'explique facilement en admettant que les atomes d'étain sont localisés préférentiellement sur les faces des particules. Or, l'hydrogénation du noyau aromatique devrait avoir lieu plutôt sur les faces du catalyseur (adsorption à plat du cycle benzénique nécessitant 5 atomes de nickel contigus) que sur les arêtes ou les coins. L'étain localisé sur les faces des particules de nickel aurait donc un effet d'isolation de sites actifs,^[163, 164] et empêcherait ainsi l'adsorption et l'hydrogénation du cycle benzénique sur les faces des particules. En effet, des études antérieures avaient montré par EXAFS que les adatoms d'étain déposés sur une surface de nickel étaient liés à 6 atomes de nickel^[62]. De plus, avec des particules de platine de différentes tailles, il a été montré^[15] que l'étain introduit sous forme de tétrabutylétain réagissait plus rapidement sur les atomes de faces que sur les atomes d'arêtes ou de coins. Or, le catalyseur parent NiJA est composé de particules de nickel de 3,9 nm. D'après le modèle d'octaèdres tronqués (cf. paragraphe 3.1.1), 20 % des atomes de nickel de surface sont localisés sur les arêtes ou les coins (Ni_{ac}) et 80 % sur les faces (Ni_{fa}). Une teneur en Sn de 0,1 Sn/Ni_S, c'est-à-dire un atome d'étain pour 10 atomes de nickel de surface, correspondrait alors soit à 1 Sn pour 2 Ni_{ac} , soit à 1 Sn pour 5 Ni_{fa} .

L'augmentation de la vitesse d'hydrogénation de la liaison oléfinique devrait pouvoir s'expliquer par un équilibre d'adsorption du styrène favorisant l'adsorption de la liaison oléfinique par rapport à l'adsorption du cycle benzénique. En effet, la présence d'étain à la surface des particules de nickel entraîne une diminution du nombre de molécules de styrène adsorbées à plat sur les faces des particules, et donc une diminution de l'encombrement stérique de la surface, ce qui favoriserait l'adsorption de la liaison oléfinique qui nécessite moins de sites contigus (à l'inverse de l'adsorption du cycle benzénique qui nécessite 5 Ni_S contigus).

Enfin, la diminution simultanée des vitesses de réaction r_1 et r_2 pour des valeurs de Sn/Ni supérieures à 0,1 trouve son explication dans un empoisonnement progressif de la surface du catalyseur par les atomes d'étain. Il faut d'ailleurs remarquer que la baisse d'activité dans ce domaine est plus prononcée pour l'hydrogénation de la liaison oléfinique que pour l'hydrogénation du cycle.

5.4 Dopage par un électro-donneur, Zr ou Mn

Le zirconium et le manganèse, moins électronégatifs que le nickel, ont été greffés sur les catalyseurs parents afin d'étudier l'effet électro-donneur sur la sélectivité en hydrogénation du

styrène. Plusieurs précurseurs métalliques ont été déposés suivant différents modes de greffage. Les solides obtenus sont caractérisés puis testés en catalyse.

5.4.1 Greffage *in situ* de zirconium

Nous avons vu au paragraphe 5.2.1 que le greffage *in situ* de $Zr(acac)_4$ dissout dans l'éthanol donnait des sélectivités très élevées en hydrogénation du styrène, mais nous avons également prouvé que cette sélectivité était due à la présence d'éthanol et non au dopant. Nous avons donc utilisé deux autres précurseurs de zirconium solubles dans l'heptane pour éviter d'avoir recours à l'éthanol ou à un autre co-solvant lors des greffages *in situ* :

- le complexe bis-cyclopentadiényldiméthylzirconium ($ZrCp_2Me_2$) est connu au laboratoire^[46] pour la préparation d'espèces $-ZrCp_2Me$ supportées sur oxydes (silice, alumine) par réaction de greffage dans le *n*-pentane.

- le complexe tétranéopentylzirconium ($ZrNp_4$) est également connu en chimie organométallique de surface sur oxydes pour la formation d'hydrures de zirconium de surface.^[47]

Les deux solides se présentent à température ambiante sous la forme d'un solide blanc instable sous air. Ils sont conservés en boîte à gants sous argon. Ils sont solubles dans les alcanes, et se subliment à 60°C sous vide.

Trois catalyseurs Ni-Zr ont été préparés par greffage *in situ* comme décrit dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Description des catalyseurs NiZr préparés "in situ" selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.2.1

Catalyseur parent	LD13 – 20 mg (8,7 % Ni, Dispersion=33 %)		
Complexe	$ZrCp_2Me_2$	$ZrNp_4$	$ZrNp_4$
Zr/Ni	0,17	0,2	2
Zr/Ni _S	0,5	1	10
# test cat.	208	235	234

Les catalyseurs Ni-Zr préparés *in situ* sont testés en hydrogénation du styrène selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4. La Figure 84 présente l'évolution de la concentration en

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

éthylbenzène au cours de ces tests, comparés à celle obtenue avec les catalyseurs parents. Les différentes constantes de vitesse et les sélectivités mesurées au cours des tests sont reportées dans le Tableau 30, les valeurs sont normalisées par rapport aux tests de référence réalisés sur les catalyseurs parents.

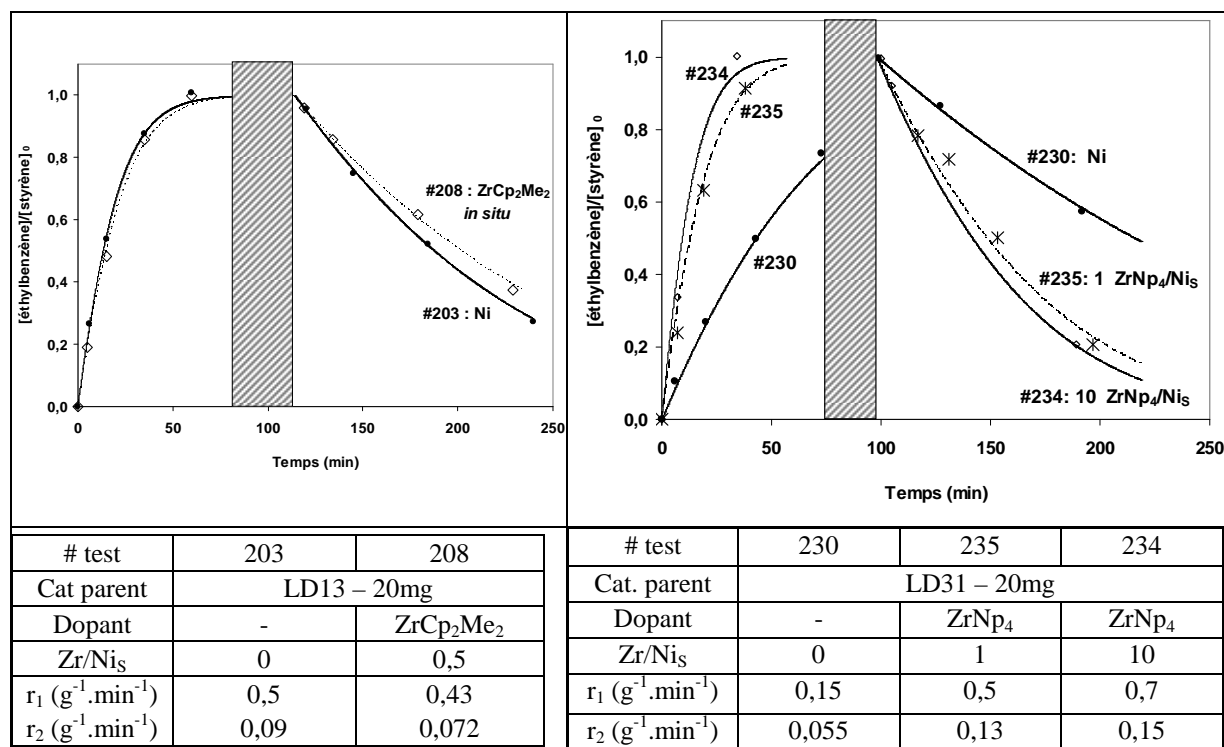


Figure 84. Suivi des test catalytiques pour les trois catalyseurs Ni-Zr préparés *in situ* comme décrit dans le Tableau 29.

Tableau 30. Propriétés catalytiques des Ni-Zr obtenus par greffage *in situ* de ZrCp₂Me₂ et ZrNp₄ comme décrit dans le Tableau 30.

# test	208	235	234
Cat. parent	LD13	LD31	
Dopant	ZrCp ₂ Me ₂	ZrNp ₄	
Zr/Ni _S	0,5	1	10
r ₁ /r ₁ ^{ref}	0,86	3,33	4,67
r ₂ /r ₂ ^{ref}	0,80	2,36	2,73
S/S ^{ref}	1,08	1,41	1,71

D'après les valeurs reportées dans le Tableau 30, on remarque deux comportements catalytiques différents selon le complexe de zirconium utilisé :

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

- Les valeurs cinétiques obtenues pour le catalyseur modifié par greffage *in situ* de ZrCp_2Me_2 sont très proches de celles du catalyseur non dopé. En ayant introduit l'équivalent de 0,5 Zr/Ni_S, on pouvait s'attendre à un effet d'empoisonnement du nickel plus spectaculaire. Au contraire, on n'observe pas d'effet. Le ZrCp_2Me_2 s'est peut-être déposé sur la silice.

- Le greffage *in situ* du complexe ZrNp_4 (à raison de 1 Zr/Ni_S ou 10 Zr/Ni_S) entraîne curieusement une forte augmentation d'activité avec une légère augmentation de sélectivité.

Afin d'expliquer les effets observés après greffage de ZrNp_4 , nous avons suivi par GC le greffage de ce complexe sur le support silice d'une part, et sur le catalyseur parent LD31 d'autre part, selon le protocole de greffage en tube de Schlenk décrit au paragraphe 5.1.2.2. La réaction du complexe est pratiquement immédiate sur le catalyseur parent ainsi que sur le support silice seul. Les chromatogrammes révèlent un dégagement de l'équivalent de 2,7 fragments néopentyle par atome de zirconium introduit. De plus, en présence d' H_2 , nous avons vérifié que le greffage sur silice, dans ces mêmes conditions, entraîne une coloration grise du support, caractéristique de la formation d'hydrures de zirconium. Or, les hydrures de zirconium sont connus pour hydrogéner les oléfines,^[68, 69] nous pouvons supposer que, associés au nickel, ces composés ont une activité hydrogénante du styrène et de l'éthylbenzène. On peut supposer également que cette activité est plus élevée pour l'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène que pour l'hydrogénation du cycle aromatique de l'éthylbenzène, en considérant que ces deux réactions ne nécessitent pas le même nombre de sites [Ni-Zr-H] contigus (l'hydrogénation de la liaison C=C nécessite deux sites, alors que celle du cycle benzénique en nécessite cinq).

La présence de fragments $-\text{ZrNp}_x$ sur le nickel est une autre explication possible à la légère augmentation de sélectivité observée.

Un test catalytique sur le support silice seul greffé dans ces mêmes conditions pourrait nous renseigner sur la nature des sites qui conduisent à une augmentation des vitesses de réaction et de la sélectivité.

Conclusion sur les greffages *in situ* de zirconium

L'ajout du complexe ZrCp_2Me_2 (0,5 Zr/Ni_S) au catalyseur LD13 avant le démarrage du test catalytique n'a pas eu d'effet significatif sur l'activité hydrogénante ni sur la sélectivité en

éthylbenzène. $ZrCp_2Me_2$ ne s'est apparemment pas déposé sur les particules de nickel, mais sur le support silice.

Le greffage de $ZrNp_4$ a entraîné une hausse des activités hydrogénantes en même temps qu'une amélioration de la sélectivité en éthylbenzène. $ZrNp_4$ est connu pour la formation relativement rapide d'hydrures de zirconium. En supposant que ces hydrures sont bien dispersés et qu'ils sont dotés d'une activité hydrogénante non nulle,^[68, 69] leur présence à la surface de la silice ou du nickel permettrait d'augmenter le nombre de sites pouvant hydrogéner les liaisons C=C isolées, d'où l'augmentation de l'activité et de la sélectivité.

5.4.2 Greffage *ex situ* de zirconium

5.4.2.1 Préparation et caractérisation

Les complexes $Zr(acac)_4$, $ZrCp_2Me_2$, et $ZrNp_4$ ont été utilisés pour préparer six catalyseurs Ni-Zr « *ex situ* ». Les modes de préparation sont résumés dans le Tableau 31, et sont détaillés ci-dessous. Le Tableau 32 regroupe les principales techniques auxquelles nous avons eu recours afin de caractériser au mieux les catalyseurs NiZr préparés : TEM, EDS, DRX, volumétrie d'adsorption d' H_2 et EXAFS. Les tests catalytiques sont conduits selon le mode opératoire décrit au paragraphe 5.1.4.

Tableau 31 : Description des catalyseurs NiZr préparés "ex situ"

Ref	LDZr6	LDZr8	LDZr12	LDZr11	LDZr10	LDZr13
Cat. parent	LD31 (8 %pds Ni, Dispersion=20 %)					
m _{cat parent}	0,5 g	1,0 g	0,68 g	0,70 g	0,55 g	1,0 g
Dopant	Zr(acac) ₄	Zr(acac) ₄	Zr(acac) ₄	ZrCp ₂ Me ₂	ZrNp ₄	ZrNp ₄
m _{dopant}	62 mg +10mL EtOH	120 mg +5mL EtOH	87 mg	49 mg	59 mg	86 mg
(Zr/Ni) _{introduit}	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mode opératoire	en autoclave puis réduction sur rampe COMS *	sur rampe COMS	sur rampe COMS	sur rampe COMS	sur rampe COMS	en tube de Schlenk puis réduction sur rampe COMS **
Stockage	à l'air	à l'air	sous Ar	sous Ar	sous Ar	sous Ar

*LDZr6 est préparé d'abord *in situ* comme décrit au paragraphe 5.1.2.1, dans l'autoclave, pendant 4h ; la suspension de catalyseur est ensuite transférée de l'autoclave vers un réacteur adapté sur la rampe COMS où le solide est séché sous vide puis décomposé sous H₂ à 400°C comme décrit au paragraphe 5.1.2.3.

**LDZr13 est préparé d'abord en tube de Schlenk comme décrit au paragraphe 5.1.2.2 ; la suspension de catalyseur est ensuite transférée dans un réacteur adapté sur la rampe COMS où le solide est séché sous vide puis décomposé sous H₂ à 400°C comme décrit au paragraphe 5.1.2.3.

Tableau 32 : Caractérisation des catalyseurs NiZr préparés "ex situ"

Ref	LDZr6	LDZr8	LDZr12	LDZr11	LDZr10	LDZr13
Analyse Élémentaire	7,8 % Ni 2,1 % Zr	9,0 % Ni 1,9 % Zr	9,3 % Ni 2,3 % Zr	9,4 % Ni 0,6 % Zr	9,3 % Ni 2,9 % Zr	9,0 % Ni 1,7 % Zr
(Zr/Ni) _{mesuré}	0,17	0,14	0,16	0,04	0,20	0,12
Zr/Ni _s	0,85	0,7	0,8	0,2	1,0	0,6
Caractérisations	- DRX - TEM / EDS	- Volumétrie d'ads. d'H ₂ - DRX - EXAFS	- Volumétrie d'ads. d'H ₂ - DRX	- Volumétrie d'ads. d'H ₂ - DRX	- Volumétrie d'ads. d'H ₂ - DRX - TEM / STEM / EDS	- EXAFS
Tests catalytiques	# 210	# 231	# 242	# 241	# 237	-

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

Les catalyseurs LDZr6, LDZr8 et LDZr12 ont été préparés par greffage *ex situ* de $Zr(acac)_4$ sur le catalyseur parent LD31 comme précédemment annoncé dans le Tableau 31. Les deux premiers (LDZr6 et LDZr8) ont été stockés à l'air suite à leur préparation, puis re-réduits avant le test catalytique. LDZr12 a toujours été conservé sous atmosphère inerte avant sa mise en œuvre en autoclave pour le test d'hydrogénation du styrène.

LDZr6 : le greffage se fait dans l'autoclave, comme décrit au paragraphe 5.1.2.1 sur une suspension de catalyseur parent mélangée pendant quatre heures à la solution de $Zr(acac)_4$ dans l'éthanol. Des prélèvements d'échantillons liquides analysés en GC n'ont pas permis de déceler de trace d'acétylacétone en solution. Après greffage, la suspension de catalyseur est transférée à l'abri de l'air dans un réacteur sur la rampe COMS puis séchée sous vide et décomposée sous H_2 comme décrit au paragraphe 5.1.2.3. Le solide obtenu est stocké à l'air.

Par analyse élémentaire, on mesure 0,17 Zr/Ni, ce qui confirme le greffage de la quasi-totalité du zirconium mis en jeu.

L'analyse DRX permet de détecter une phase Ni^0 sous forme de petites cristallites d'environ $2,5 \pm 0,3$ nm de diamètre. Aucune phase Zr n'a pu être mise en évidence.

LDZr8 : la préparation se fait sur la rampe COMS, comme décrit au 5.1.2.3. La solution de $Zr(acac)_4$ dans l'éthanol est ajoutée au catalyseur réduit, à travers le septum, sous faible pression d'hydrogène (50 mbar). L'éthanol est éliminé par condensation dans le doigt froid de l'appareil de volumétrie, à la température de l'azote liquide. La température de l'échantillon est ensuite progressivement augmentée de $20^\circ C$ à $400^\circ C$, tout en maintenant la pression à 50 mbar. Des prélèvements réguliers de la phase gaz, analysés par GC, montrent la formation essentiellement de méthane, ce qui suggère le greffage et la décomposition du complexe à la surface.

D'après l'analyse élémentaire, LDZr8 contient 0,14 Zr/Ni. Nous avons greffé 70 % du zirconium introduit.

Après remise à l'air, l'échantillon est re-réduit à $400^\circ C$ sous courant d' H_2 pour les mesures de volumétrie. Les quantités d'hydrogène adsorbé sont représentées sur la Figure 85.

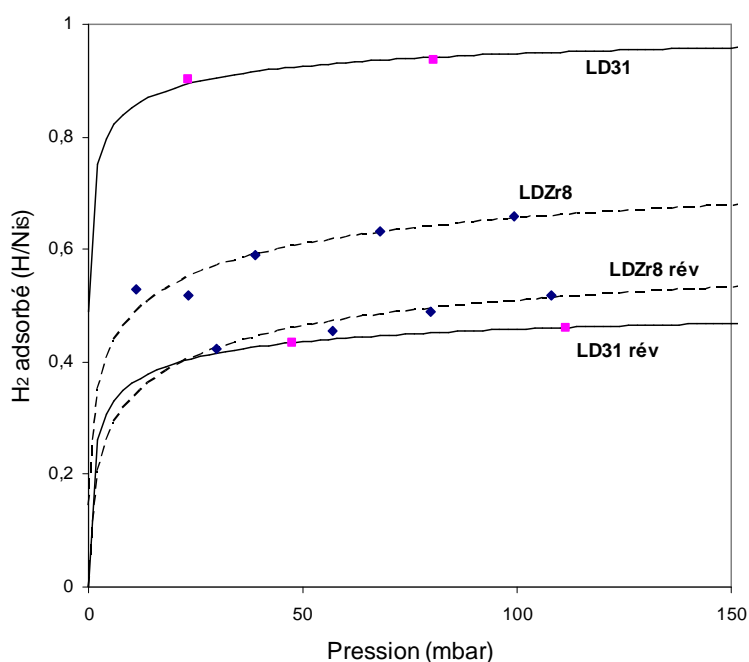


Figure 85. Quantités d'hydrogène adsorbé sur LDZr8 comparées aux quantités mesurées pour le catalyseur parent LD31.

L'échantillon Ni parent adsorbe au total 0,11 mmol d' H_2/g . L'échantillon LDZr8 n'en adsorbe que 0,08 mmol/g, ce qui représente 72,7 % de la quantité adsorbée avant greffage, soit l'équivalent d'une perte de 27,3 % de la surface initiale de nickel. De plus, on constate qu'après greffage, la part d'hydrogène « réversible » est passée de 48 % à 75 % de la quantité totale adsorbée. Le greffage de Zr a non seulement diminué la part de Ni_5 mais il semble avoir également affaibli l'interaction H- Ni_5 .

L'analyse par DRX de l'échantillon remis à l'air n'a pas permis de confirmer la présence d'une solution solide Ni-Zr. Le zirconium n'est pas détecté. On ne voit que des particules de nickel de 1,7 nm ($\pm 0,2$) de diamètre.

Cependant, l'analyse par TEM couplée EDS a révélé la présence en grande majorité de particules bimétalliques NiZr de composition variable (de $Zr_{0,2}Ni_{99,8}$ à $Zr_{44}Ni_{56}$ avec en moyenne Zr_6Ni_{94}). Aucune trace de Zr n'est détectée sur le support seul

Une image TEM et l'histogramme de répartition en taille des particules sont reportés sur Figure 86. La taille moyenne des particules observées est de 4,0 nm. La taille de particules n'a donc pas augmenté par rapport à celle du catalyseur parent.

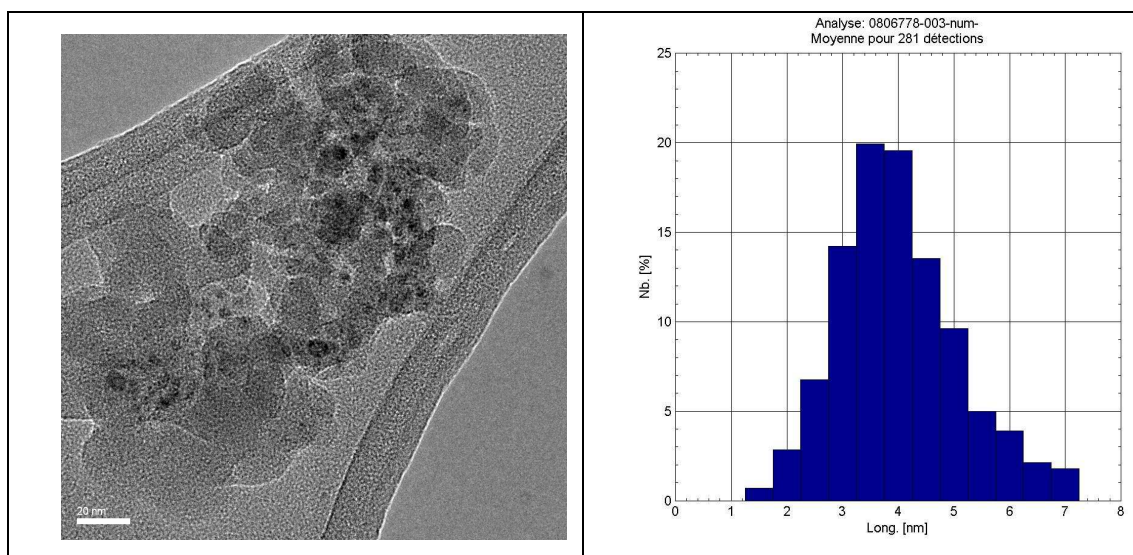


Figure 86: Image en TEM de l'échantillon NiZr8 et histogramme de répartition de taille de particules.

LDZr12 : Le greffage de $Zr(acac)_4$ est effectué sur la rampe COMS. Toutes les précautions sont prises pour que le solide ne soit à aucun moment en contact avec de l'air ou de l'eau. Le complexe $Zr(acac)_4$ est sublimé à $130^\circ C$ sous vide (statique) sur le catalyseur parent préalablement réduit. Le catalyseur est ensuite chauffé à $400^\circ C$ sous faible pression d'hydrogène comme décrit au paragraphe 5.1.2.3. L'hydrogénolyse du complexe est suivie par GC. Une mesure de volumétrie est réalisée à la suite du greffage. LDZr12 est stocké sous argon, en boîte à gants.

Les mesures en volumétrie d'adsorption d' H_2 révèlent que l'échantillon adsorbe à température ambiante $0,072$ mmol d' H_2/g . Un échantillon de catalyseur parent en adsorbe $0,11$ mmol/g. Ceci correspond à une perte de 35 % de surface de nickel.

Par TEM-EDS, le zirconium n'est pas détecté et on n'observe que des particules de Ni seul, de **2,5 nm** ($\pm 0,1$) de diamètre.

LDZr11 : Le greffage de $ZrCp_2Me_2$ est effectué, comme dans le cas de l'échantillon LDZr12, sur la rampe COMS comme décrit au paragraphe 5.1.2.3. Le complexe $ZrCp_2Me_2$ est sublimé à $60^\circ C$ sous vide (statique). L'analyse GC de la phase gaz indique la perte d'environ un fragment méthyle par Zr introduit. Après décomposition à $400^\circ C$ sous H_2 puis désorption sous vide à $350^\circ C$, les mesures de volumétrie indiquent une perte de 37 % de la surface de nickel après greffage. De plus, l'hydrogène semble être plus faiblement adsorbé car la quantité mesurée d'hydrogène réversible est égale à la quantité d'hydrogène total adsorbé.

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

L'analyse élémentaire révèle la présence de 0,04 Zr/Ni_{tot} soit 5 fois moins que la quantité attendue. L'analyse par DRX sur un échantillon passé à l'air ne révèle aucune présence d'alliage Ni-Zr, seule la phase nickel est détectée. On voit des particules **Ni de 2,1 nm (±0,2)** de diamètre

LDZr10 : Le greffage de ZrNp₄ est effectué comme décrit pour les échantillons LDZr11 et LDZr12, sur la rampe COMS : le complexe ZrNp₄ est sublimé à 60°C sous vide statique. L'analyse GC de la phase gaz indique la perte de près de 2 fragments néopentyle par ZrNp₄ introduit. Au-delà de 100°C les chromatogrammes révèlent la présence d'alcane légers. Après décomposition à 400°C sous H₂ puis désorption sous vide à 350°C, les mesures de volumétrie indiquent une perte de 31 % de la surface de nickel après greffage de ZrNp₄. De plus, l'hydrogène semble être plus faiblement adsorbé, car la quantité mesurée d'hydrogène réversible est égale à 72 % de la quantité d'hydrogène total adsorbé.

L'analyse élémentaire confirme la présence de 0,2 Zr/Ni, la totalité du zirconium introduit a été greffée sur le catalyseur parent.

L'analyse par DRX sur un échantillon passé à l'air ne révèle aucune présence d'alliage Ni-Zr. Seule la phase nickel métallique est détectée. Elle serait constituée de particules **Ni de 2,1 nm (±0,2)** de diamètre.

Les images TEM et STEM-EDS de l'échantillon LDZr10 sont reportées sur la Figure 87.

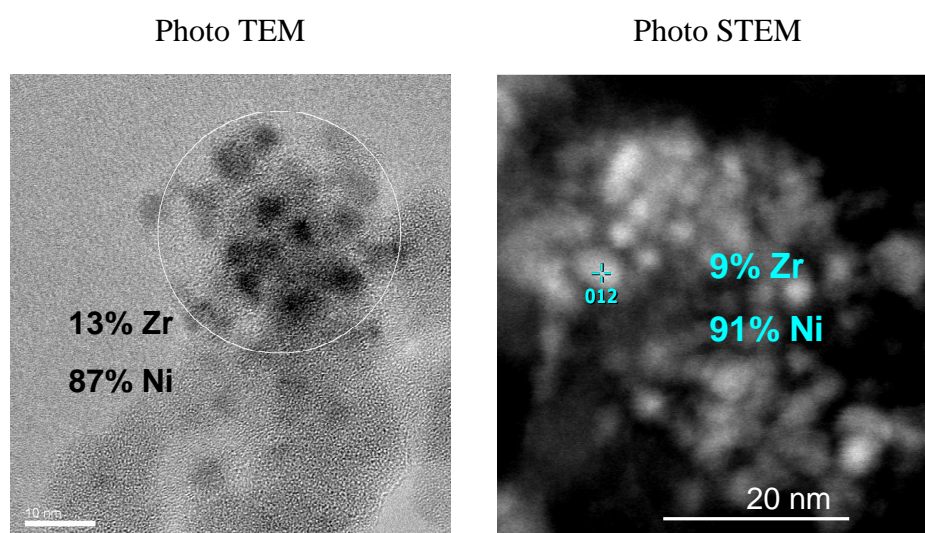


Figure 87. Image TEM et STEM de l'échantillon LDZr10.

D'après les analyses EDS effectuées sur l'échantillon LDZr10, la phase métallique est composée de Ni et de Zr. Elle se présente sous forme de particules arrondies aux contours mal définis, et réparties de manière assez hétérogène sur le support, souvent en amas (cf. Figure 87). Les analyses EDS ont permis de confirmer l'existence de particules bimétalliques Zr-Ni. Des particules de Ni seul sont également observées, mais aucune trace de zirconium n'a été détectée sur le support.

Mesures EXAFS

Les mesures EXAFS ont été effectuées au Hasylab, à Hambourg, comme décrit en annexe 7.4. Le greffage de $ZrNp_4$ sur le catalyseur parent LD31, dans l'heptane, en présence d'hydrogène (dans les conditions décrites au Tableau 31 pour la préparation de l'échantillon LDZr13) a été suivi par EXAFS au seuil K du zirconium. Le spectre d'absorption de la solution initiale de $ZrNp_4$ dans l'heptane, puis les spectres du solide après 4 heures, 6 heures et demie, et 11 heures de greffage, ainsi que le spectre de l'échantillon LDZr13, après décomposition sous H_2 à $400^\circ C$, sont représentés sur la Figure 88.

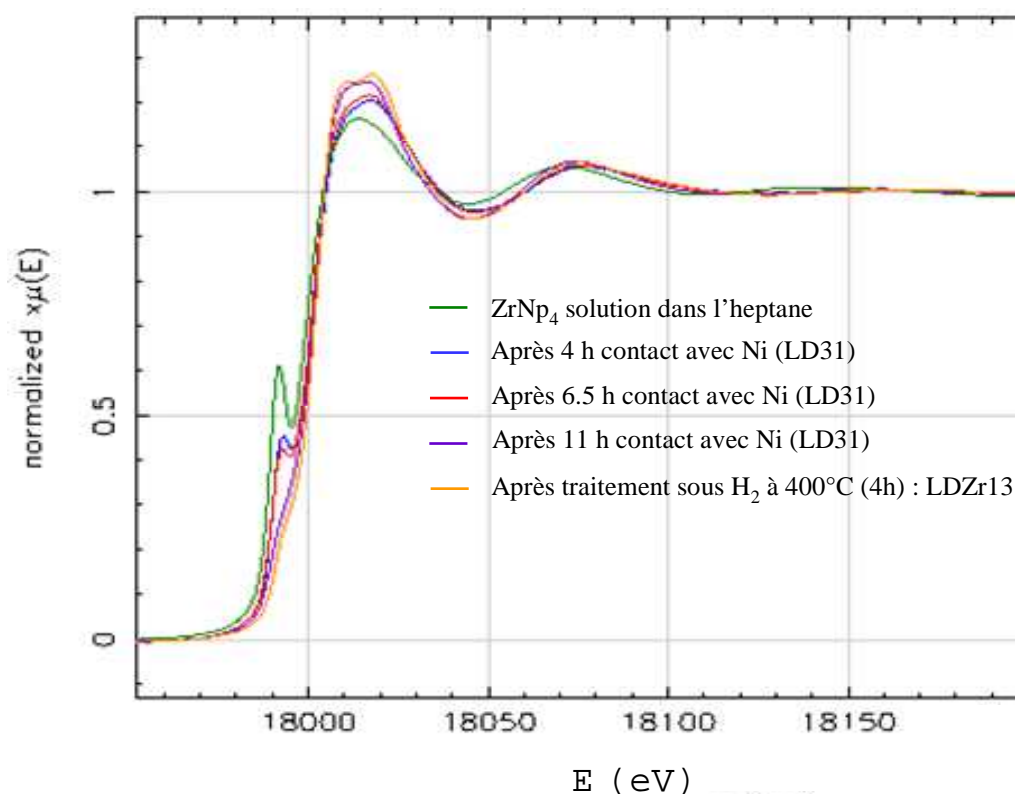


Figure 88. Evolution du spectre d'absorption, au seuil K du zirconium, au cours du greffage de $ZrNp_4$ sur le catalyseur parent LD31. Spectre de la solution initiale de $ZrNp_4$ dans l'heptane, puis spectres du solide après 4 heures, 6 heures et demie, et 11 heures de greffage, et spectre de l'échantillon LDZr13, après décomposition sous H_2 à $400^\circ C$.

Sur le spectre de la solution de $ZrNp_4$ dans l'heptane (cf. Figure 88) on observe un signal de préseuil vers 17992 eV caractéristique de la géométrie tétraédrique de l'espèce $ZrNp_4$. Ce signal diminue progressivement au cours du greffage, jusqu'à disparition totale après 11 heures de greffage, ou après décomposition à 400°C sous H_2 . On pourrait alors supposer que cette perte de géométrie tétraédrique indique le greffage et la désalkylation progressive du $ZrNp_4$ sur le catalyseur parent Ni/SiO_2 . De plus, on observe très peu de différence entre les spectres enregistrés pour l'échantillon après 11 heures de greffage et pour l'échantillon après traitement à 400°C sous H_2 (échantillon LDZr13).

Les mesures EXAFS réalisées au seuil K du zirconium sur l'échantillon LDZr13 ont permis d'enregistrer le spectre représenté sur la Figure 89 et d'en déduire les paramètres structuraux résumés dans le Tableau 33.

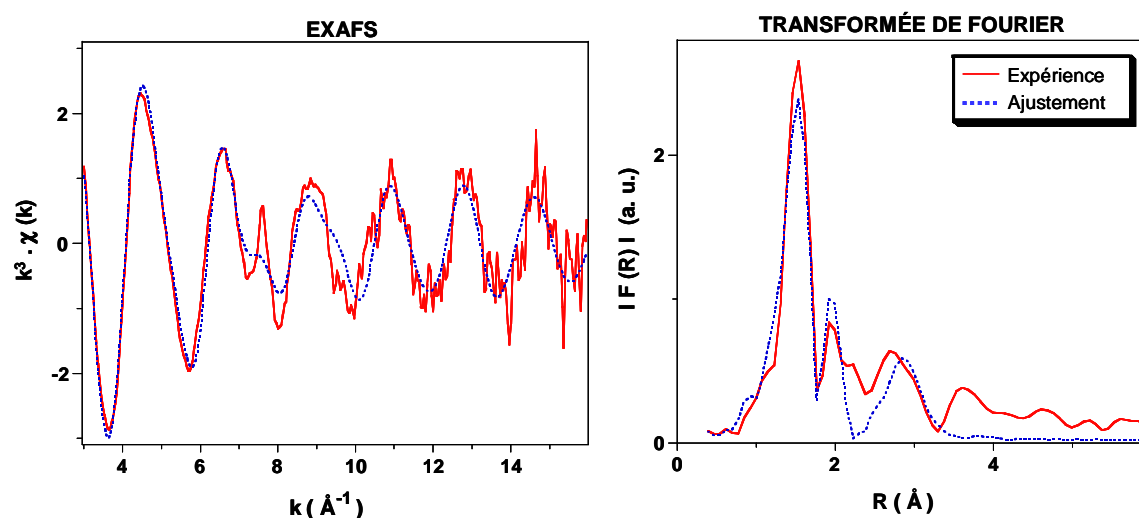


Figure 89. Spectre EXAFS d'après les mesures au seuil K du zirconium réalisées sur un échantillon de catalyseur LDZr13 conservé sous Ar.

Tableau 33. Paramètres obtenus pour l'échantillon LDZr13 par ajustement du signal EXAFS (seuil K du Zr, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Zr</i> -O1	1,1(2)	2,00(1)	0,002(1)
<i>Zr</i> -O2	3,2(7)	2,17(2)	0,013(4)
<i>Zr</i> - -Si	1,3(11)	3,37(3)	0,010(7)

^(a) Δk : [2,8 – 15,0 Å⁻¹] - ΔR : [0,7 – 3,4 Å]; $S_0^2 = 0,96$; $\Delta E_0 = 6,5 \pm 1,0$ eV (le même pour toutes les couches); résidu: $\rho = 9,3$ %; Facteur de Qualité: $(\Delta\chi)^2/\nu = 1,3$ ($\nu = 13 / 23$).

La présence de voisins Ni autour du zirconium ne paraît pas pouvoir être mise en évidence par EXAFS, cette couche supplémentaire n'améliorant pas significativement l'ajustement du spectre. Le signal est caractéristique de la présence d'éléments légers autour du Zr, deux couches d'oxygène à 2,00 Å et 2,17 Å et environ un silicium à 3,37 Å. La majeure partie du zirconium semble donc être greffée sur le support silice. Du fait de l'absence d'un signal de préseuil dans le spectre d'absorption, le complexe de surface ne paraît pas être de symétrie tétraédrique comme l'est le complexe moléculaire $Zr(Np)_4$, utilisé pour la préparation du catalyseur.

Conclusion sur les caractérisations des catalyseurs Ni-Zr préparés *ex situ*

Les cinq catalyseurs Ni-Zr préparés *ex situ* ont des teneurs en zirconium comprises entre 0,04 Zr/Ni et 0,2 Zr/Ni d'après l'analyse élémentaire.

Les mesures de volumétrie d'adsorption d'H₂ indiquent une baisse d'environ 30 % de la capacité d'adsorption d'H₂ des échantillons Ni-Zr par rapport à la capacité initiale d'adsorption du catalyseur parent, il y a donc bien modification de la surface du catalyseur Ni après greffage de Zr. De plus, la quantité d'H₂ réversible représente plus de 70 % de la quantité totale d'H₂ adsorbé, ce qui signifie que l'hydrogène est plus faiblement adsorbé à la surface des catalyseurs Ni-Zr (par rapport au catalyseur Ni parent).

Aucune trace de zirconium n'a pu être détectée par DRX. La taille des particules de nickel est estimée à 2,5 nm environ, ce qui correspond à la taille des particules de nickel du catalyseur parent.

Les analyses TEM et EDS ont permis de mettre en évidence des particules contenant à la fois du nickel et du zirconium pour les échantillons LDZr6 et LDZr10.

Les mesures EXAFS effectuées sur l'échantillon LDZr13 ne permettent pas de confirmer la présence d'une interaction Ni-Zr. Les spectres suggèrent plutôt le greffage du zirconium sur le support SiO₂.

Pour l'ensemble des catalyseurs NiZr préparés *ex situ*, le greffage de zirconium semble bien modifier la surface du catalyseur parent, d'après les mesures de volumétrie d'adsorption d'H₂. Les autres techniques de caractérisation utilisées ne s'accordent pas toutes pour l'existence d'une interaction Ni-Zr. Seules les analyses EDS effectuées sur les échantillons LDZr6 et LDZr10 ont mis en évidence quelques particules composées à la fois de nickel et de zirconium.

5.4.2.2 Tests catalytiques

Les catalyseurs NiZr préparés ont été testés en hydrogénation du styrène selon le protocole opératoire décrit au paragraphe 5.1.4. Leurs propriétés catalytiques sont comparées à celles du catalyseur parent, et sont regroupées dans le Tableau 34.

Tableau 34: Résultats obtenus par greffage *ex situ* des complexes de zirconium

# test	210	231	242	241	237
Ref	LDZr6	LDZr8	LDZr12	LDZr11	LDZr10
Dopant	Zr(acac) ₄	Zr(acac) ₄	Zr(acac) ₄	ZrCp ₂ Me ₂	ZrNp ₄
(Zr/Ni) _{mesuré}	0,17	0,14	0,16	0,04	0,20
r ₁ /r ₁ ^{ref}	0,93	0,93	0,11	0,21	0,17
r ₂ /r ₂ ^{ref}	0,55	0,87	0,11	0,13	0,58
S/S ^{ref}	1,71	1,07	0,98	1,62	0,29

D'après les valeurs du Tableau 34, on peut faire les remarques suivantes:

- pour LDZr6, la vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est la même que celle du catalyseur parent ; par contre, la vitesse d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane est pratiquement divisée par deux. Il en résulte une sélectivité S/S^{ref} de 1,7.

- pour LDZr8, les vitesses r₁ et r₂ varient très peu par rapport aux vitesses du catalyseur parent.

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

- pour LDZr12, un ralentissement considérable de la réaction est observé, r_1 et r_2 sont tous les deux divisées par dix environ. La sélectivité reste néanmoins inchangée.

- pour LDZr11, malgré la faible quantité de Zr greffé, les vitesses de réaction sont plus faibles que celles du catalyseur parent : pour r_1 on mesure une valeur cinq fois plus faible que r_1^{ref} et pour r_2 , une valeur environ huit fois plus faible que r_2^{ref} . Il en résulte une sélectivité de 1,6.

- pour LDZr10, l'hydrogénation de la liaison oléfinique est plus ralentie que celle du noyau aromatique. Comparées aux vitesses du catalyseur parent, r_1/r_1^{ref} est de 0,17 alors que r_2/r_2^{ref} est de 0,58. Il en résulte une sélectivité de 0,3 ce qui est contraire à l'objectif recherché d'amélioration de la sélectivité.

5.4.2.3 Conclusion sur les greffages *ex situ* de zirconium

Catalyseurs remis à l'air avant le test catalytique : Les préparations des catalyseurs LDZr6 et LDZr8 sont très similaires. Le complexe $\text{Zr}(\text{acac})_4$ est greffé à la surface du nickel en présence d'éthanol. Après décomposition et réduction sous H_2 à 400°C , les deux catalyseurs sont stockés à l'air puis re-réduits sous H_2 à 400°C avant les tests catalytiques. Ce sont donc des catalyseurs NiZr oxydés puis re-réduits. Sur ces catalyseurs, on observe peu de modification des vitesses d'hydrogénation, aussi bien pour la double liaison oléfinique que pour le cycle benzénique, par rapport au catalyseur Ni parent. Le zirconium est moins électronégatif mais également plus oxophile que le nickel. Ceci veut dire concrètement, que dans le cas des particules bimétalliques Ni-Zr, leur mise à l'air oxyde de manière inégale la solution solide éventuellement formée et peut conduire à une ségrégation des deux métaux. Le Zr présent dans les particules bimétalliques (des échantillons LDZr6 et LDZr8) va s'oxyder et migrer à la surface qui se trouve par conséquent enrichie en ZrO_2 . Cet oxyde ne se réduit pas en Zr lors du traitement sous H_2 . Seul le Ni oxydé à la surface se réduira en petites particules monométalliques de $\text{Ni}^{(0)}$, entourées de plages de ZrO_2 . Pour les échantillons LDZr6 et LDZr8, on peut donc supposer que leur remise à l'air a provoqué un masquage de sites actifs, ce qui impliquerait d'une part une diminution du nombre de sites actifs, et d'autre part une diminution de la taille des ensembles de Ni_5 contigus, c'est-à-dire une isolation des sites actifs. La première conséquence expliquerait la légère diminution d'activité ; la seconde expliquerait la légère augmentation de sélectivité. Ces phénomènes ont déjà été observés par Takahashi et al.^[64, 65] et Mikami et al.^[64, 65]

Catalyseurs n'ayant pas vu l'air avant le test catalytique : Les préparations *ex situ* LDZr10, LDZr11 et LDZr12, sont obtenues par greffage sur la rampe à vide des complexes $ZrNp_4$, $ZrCp_2Me_2$ et $Zr(acac)_4$ respectivement. Toujours conservés à l'abri de l'air, ils ont été testés en catalyse dans les mêmes conditions (150-5-150°C ; 60-15-60 bar d' H_2). Les activités mesurées sont nettement plus faibles que celles obtenues avec le catalyseur parent, par contre, les sélectivités relatives S/S^{ref} n'augmentent pas nettement dans le cas des catalyseurs LDZr11 et LDZr12, voire diminuent fortement dans le cas du catalyseur LDZr10. Les baisses d'activités démontrent indirectement une modification de la surface de nickel après greffage, avec empoisonnement des sites actifs, ce que confirment les volumétries d'adsorption d'hydrogène. La baisse de sélectivité dans le cas du catalyseur LDZr10 pourrait s'expliquer par un effet électro-donneur du zirconium vers le nickel.

5.4.3 Greffage de $Mn(acac)_3$

Préparation et caractérisation des catalyseurs Ni-Mn

Deux catalyseurs, LDMn2 et LDMn3, ont été préparés par greffage du complexe $Mn(acac)_3$ sur le catalyseur parent LD31, sur la rampe COMS comme décrit au paragraphe 5.1.2.3 :

- pour LDMn2, le complexe de manganèse est d'abord dissout dans 3 mL d'éthanol avant d'être mis en contact avec le catalyseur parent réduit.

- pour LDMn3, le complexe de manganèse est utilisé tel quel, sous forme de poudre noire mise en contact directement avec le catalyseur Ni parent, puis sublimée à 100°C.

Le Tableau 35 regroupe les principales données de préparation des catalyseurs LDMn2 et LDMn3. Les catalyseurs ont été caractérisés par analyse élémentaire, TEM, EDS, DRX, volumétrie d'adsorption d' H_2 et EXAFS, comme décrit dans le Tableau 39. Les tests catalytiques sont conduits selon le mode opératoire décrit au 5.1.4.

Tableau 35 : Description des catalyseurs NiMn préparés "ex situ" selon le protocole opératoire détaillé au paragraphe 5.1.2.3.

Ref	LDMn2	LDMn3
Cat. parent	LD31 (8 % Ni - Ni _S /Ni = 20 %)	
m _{cat parent}	1,0 g	0,5 g
Dopant	Mn(acac) ₄	
m _{dopant}	98 mg +3 mL EtOH	60 mg
(Zr/Ni) _{introduit}	0,2	0,25
Mode opératoire	sur rampe COMS	sur rampe COMS
Stockage	à l'air	sous Ar

Tableau 36 : Caractérisation des catalyseurs NiMn préparés "ex situ"

Ref	LDMn2	LDMn3
Analyse Élémentaire	9,0 % Ni 1,8 % Zr	9,0 % Ni 0,3 % Zr
(Mn/Ni) _{mesuré}	0,2	0,03
Mn/Ni _S	1,0	0,16
Caractérisations	- DRX	- Volumétrie d'ads.d'H ₂ - DRX - TEM / STEM / EDS
Tests catalytiques	# 232	# 233* # 236

* le test catalytique #233 a été effectué après mise à l'air du catalyseur LDMn3 (stocké sous Ar)

D'après l'analyse élémentaire, LDMn2 est composé de 9 % de Ni, et de 1,8 % de Mn ; soit 0,2 Mn/Ni comme attendu théoriquement. Pour LDMn3, on mesure seulement 0,3 % de Mn pour 9,4 % de Ni ; soit 0,03 Mn/Ni alors qu'on s'attendait théoriquement à 0,25 Mn/Ni.

Les mesures de volumétrie sur un échantillon de catalyseur LDMn3 révèlent une baisse d'environ 12 % de la surface de nickel disponible par rapport à un échantillon de catalyseur parent (la quantité totale d'H₂ adsorbé par LDMn3 est de 0,097 mmol/g ; le catalyseur parent en adsorbe 0,11 mmol/g). La quantité d'H₂ réversible adsorbé par LDMn3 représente 56 % de la quantité totale adsorbée, elle est de 48 % pour le catalyseur parent au nickel, on n'observe

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

donc pas de changement significatif. On ne peut déduire de ces valeurs qu'une légère modification de la surface du catalyseur après greffage, qui n'est pas en contradiction avec la faible teneur en manganèse de LDMn3. En effet, celle-ci représenterait 16 % de la surface de nickel (cf. Tableau 39), en supposant que tout le manganèse greffé se trouve à la surface des particules de nickel.

Les analyses DRX des échantillons LDMn2 et LDMn3 après remise à l'air ne permettent pas de mettre en évidence la présence de solution solide Ni-Mn, ni d'une phase Mn métallique ou oxydée. Seules sont détectées des particules de Ni de 2,7 nm ($\pm 0,3$) de diamètre.

Par analyses TEM et STEM sur un échantillon de LDMn3 remis à l'air (Figure 90) on a pu observer des particules arrondies aux contours mal définis et réparties de manière assez hétérogène sur le support, souvent en amas.

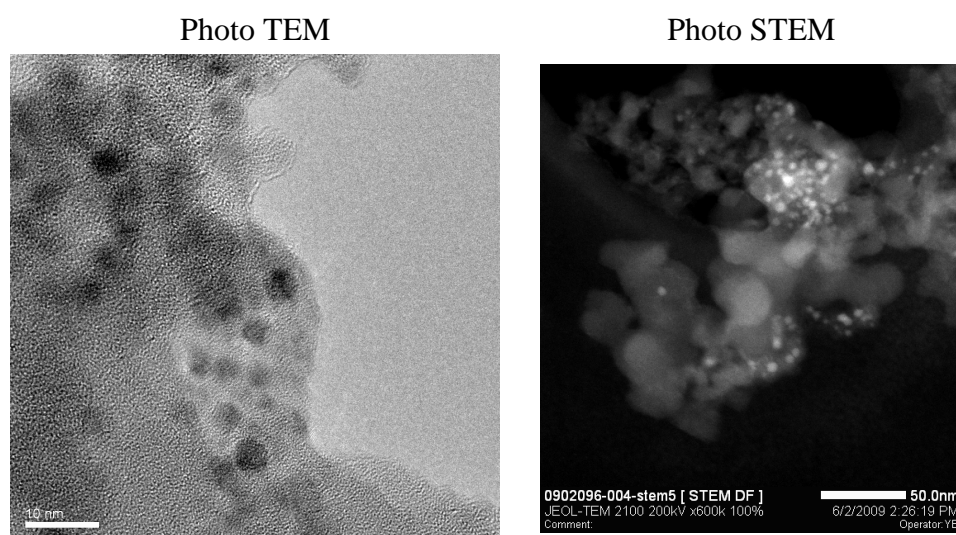


Figure 90: Image TEM et STEM de l'échantillon LDMn3.

L'analyse EDS qualitative en TEM de ces particules montre la présence très majoritaire de Ni et très minoritaire de Mn. En STEM, seul le Ni est détecté, le Mn n'est visible ni sur le support, ni dans les particules. Le Mn est vraisemblablement présent en trop faible quantité pour être détecté correctement.

Conclusion sur les caractérisations des catalyseurs Ni-Mn préparés *ex situ*

Les deux catalyseurs LDMn2 et LDMn3 préparés *ex situ* ont des teneurs en manganèse respectivement égales à 0,2 et 0,03 Mn/Ni (rapport atomique).

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

Aucune phase manganèse n'a pu être détectée par DRX. La taille des particules de nickel est estimée à 2,7 nm environ, ce qui correspond à la taille des particules de nickel du catalyseur parent.

Les mesures de volumétrie d'adsorption d'H₂ sur l'échantillon LDMn3 indiquent une baisse d'environ 12 % de la capacité d'adsorption d'H₂ par rapport à la capacité d'adsorption du catalyseur parent. Cette baisse pourrait s'expliquer par la présence de manganèse à la surface du nickel (on a en effet 0,16 Mn/Ni_S si on considère que tout le manganèse greffé se trouve à la surface du nickel).

Les analyses TEM et EDS ont permis de mettre en évidence **des particules contenant à la fois du nickel et du manganèse pour l'échantillon LDMn3.**

Tests catalytiques

Les tests catalytiques sont conduits selon le mode opératoire décrit au paragraphe 5.1.4, sur les catalyseurs LDMn2 et LDMn3. Nous rappelons que LDMn2 est stocké à l'air après sa préparation, alors que LDMn3 est conservé sous argon. Pour ce dernier, un test catalytique supplémentaire est conduit après passage à l'air pendant environ deux heures. Le Tableau 37 regroupe les constantes de vitesse et les sélectivités mesurées, comparées aux valeurs de référence mesurées pour le catalyseur parent LD31, la Figure 91 illustre ces résultats par les courbes d'évolution de la concentration en éthylbenzène au cours du temps.

Tableau 37. Propriétés catalytiques des catalyseurs Ni-Mn préparés *ex situ*

# test	232 LDMn2 passé à l'air	233 LDMn3 passé à l'air	236 LDMn3
r_1/r_1^{ref}	0,19	1,07	0,25
r_2/r_2^{ref}	0,73	0,95	0,69
S/S^{ref}	0,26	1,13	0,36

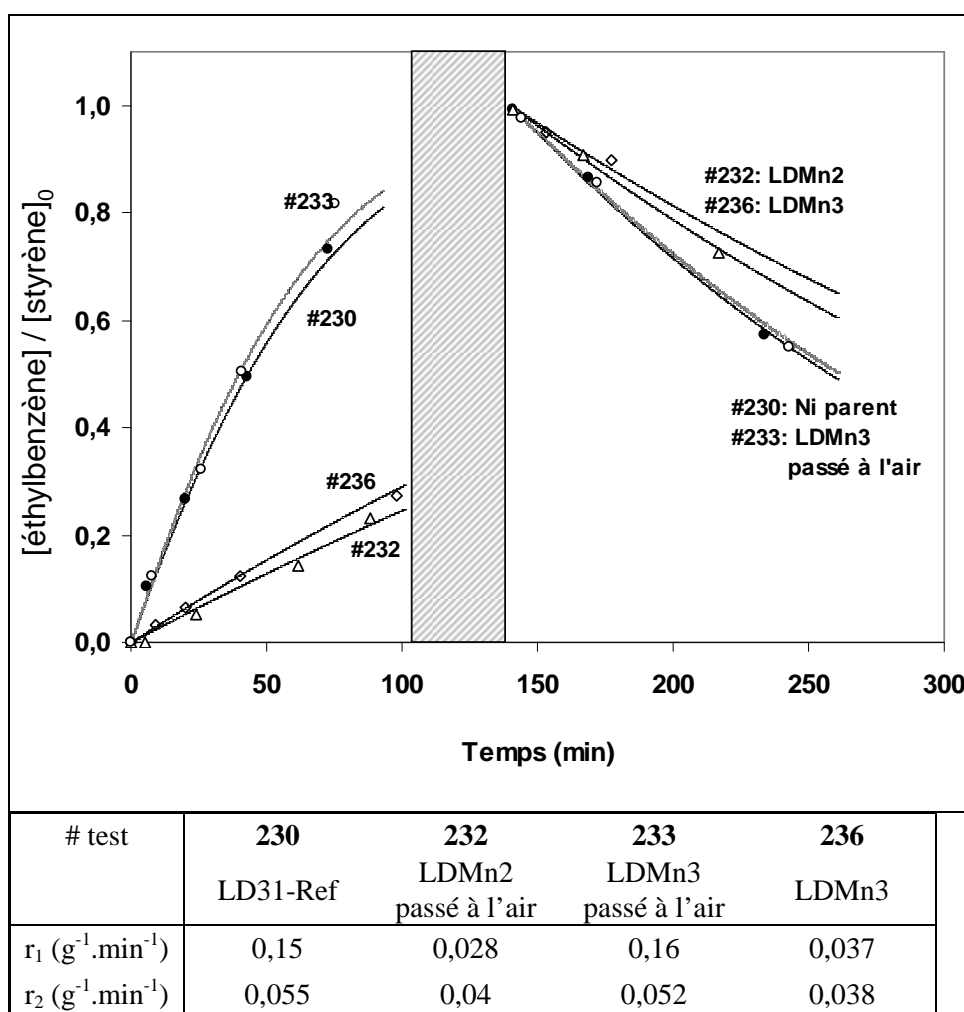


Figure 91. Suivi des tests catalytiques pour les catalyseurs LDMn2 et LDMn3 (avec et sans remise à l'air) préparés comme décrit dans le Tableau 35.

Sans remise à l'air, LDMn3 (0,03 Mn/Ni) se comporte comme LDMn2 (0,2 Mn/Ni, LDMn2 a vu l'air). Leur vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène est 4 à 5 fois plus faible que celle du catalyseur parent, leur vitesse d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane est environ 1,4 fois plus faible que celle du catalyseur parent. LDMn2 et LDMn3 (non remis à l'air) sont donc moins sélectifs que le catalyseur parent, S/S^{ref} est de l'ordre de 0,3.

On peut supposer pour le catalyseur LDMn3 (0,03 Mn/Ni, non remis à l'air) qu'il existe des particules bimétalliques Ni-Mn avec du manganèse localisé à la surface des particules (soit 0,16 Mn/Ni_S). Le masquage de quelques sites Ni par des atomes de Mn pourrait alors expliquer la baisse d'activité observée. Mais l'ajout de Mn semble également défavoriser l'hydrogénation de la double liaison oléfinique par rapport à celle du cycle aromatique. L'effet

électro-donneur du Mn sur le Ni pourrait éventuellement expliquer cette différence de comportement et justifier alors la baisse de sélectivité par rapport au catalyseur parent.

Après remise à l'air, LDMn3 se comporte comme un catalyseur non dopé, activité et sélectivité sont inchangées par rapport au catalyseur parent. Il semble donc que la remise à l'air altère les propriétés catalytiques du catalyseur LDMn3.

5.5 Dopage par un électro-attracteur, Ir ou Au

L'iridium et l'or, plus électronégatifs que le nickel, ont été greffés sur les catalyseurs parents afin d'étudier l'effet électro-attracteur sur la sélectivité en hydrogénation du styrène. Plusieurs précurseurs métalliques ont été déposés suivant différents modes de greffage. Les solides obtenus sont caractérisés puis testés en catalyse.

5.5.1 Greffage *ex situ* d'Ir(acac)₃

Préparation et caractérisation de l'échantillon Ni-Ir

L'échantillon LDir1 a été préparé par greffage d'Ir(acac)₃ sur le catalyseur parent LD31 (8 %pds en Ni, Dispersion=20 %), sans solvant, sur la rampe COMS, selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.2.3 : le mélange solide est laissé à réagir sous faible pression d'hydrogène à 100°C pendant quelques heures. Un chauffage progressif jusqu'à 400°C (sous faible pression d'hydrogène) permet de décomposer le complexe et de réduire le catalyseur ainsi préparé.

D'après l'analyse élémentaire, ce catalyseur contient 8%pds de nickel et 3%pds d'iridium, soit des rapports atomiques Ir/Ni=0,12 et Ir/Ni_S=0,6 si tout l'iridium est greffé sur la surface du nickel.

Après désorption pendant 3 heures sous vide à 350°C les mesures en volumétrie montrent que l'échantillon LDir1 adsorbe à température ambiante 0,071 mmol d'H₂/g de catalyseur. Cette valeur correspond à une perte de 36 % de la surface de nickel (le catalyseur parent LD31 adsorbe dans ces conditions 0,11 mmol d'H₂/g de catalyseur)

L'analyse DRX révèle la présence de solutions solides de Ni-Ir de compositions inhomogènes.

L'observation par microscopie électronique (TEM et STEM, cf. Figure 92) montre des particules arrondies aux contours assez mal définis et réparties de manière assez hétérogène sur le support, souvent en amas.

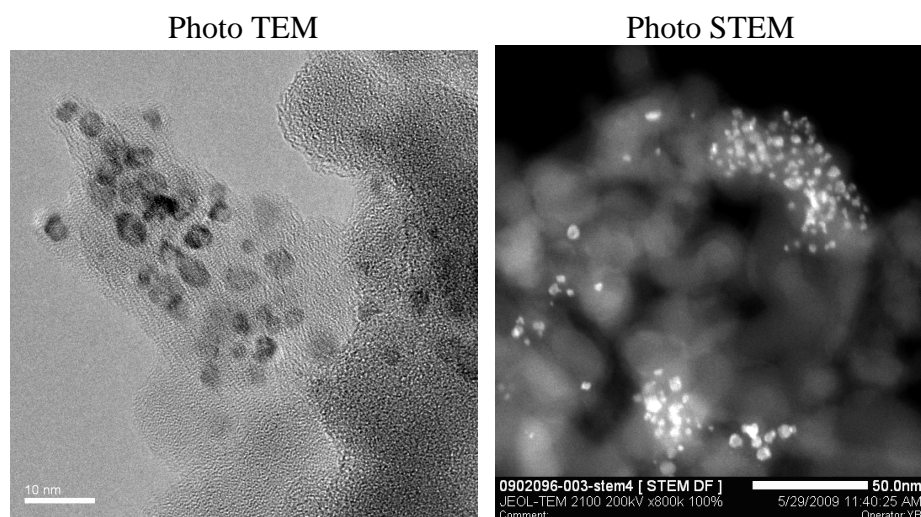


Figure 92: Image TEM et STEM de l'échantillon LDlr1.

L'histogramme de répartition en taille des particules de (Ni + Ir) réalisé sur 206 mesures est représenté sur la Figure 93. Les tailles des particules détectées varient de 3,5 à 7,5 nm. Le diamètre moyen calculé est de 3,6 nm (ce qui reste cohérent avec les diamètres mesurés pour le catalyseur parent LD31, cf. paragraphe 4.5.3). L'analyse EDS qualitative en TEM et STEM montre la présence de Ni et d'Ir en proportion assez proche.

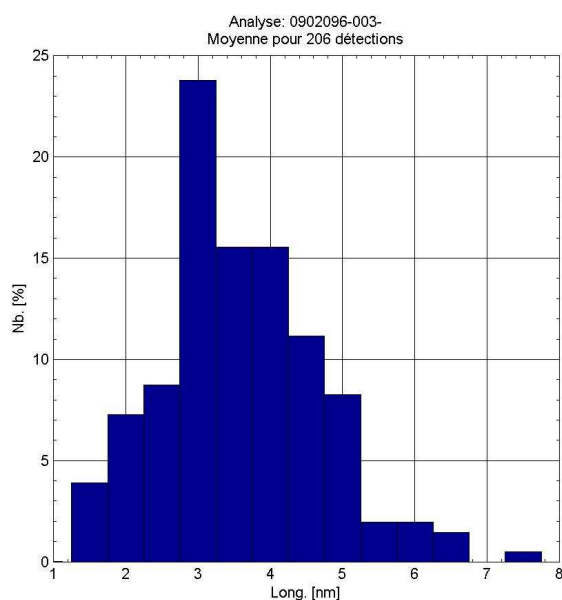


Figure 93. Histogramme de répartition en taille des particules de (Ni+Ir) de l'échantillon LDlr1 réalisé d'après les photos en TEM sur 206 détections.

Les mesures EXAFS ont été effectuées au Hasylab, à Hambourg, comme décrit en annexe 7.4. Les spectres sont enregistrés au seuil L_{III} de l'iridium. L'ajustement du signal obtenu est représenté sur la Figure 94, et les paramètres structuraux déduits de cet ajustement sont regroupés dans le Tableau 38.

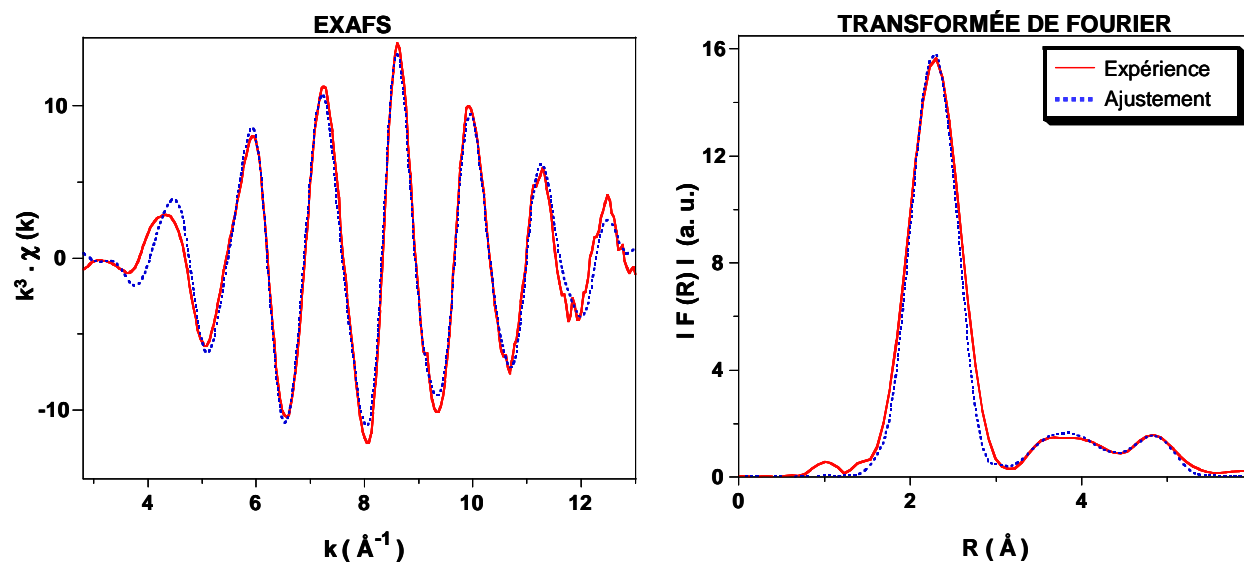


Figure 94. Spectre EXAFS d'après les mesures au seuil L_{III} de l'iridium réalisées sur un échantillon de catalyseur LDir1 conservé sous Ar.

Tableau 38. Paramètres obtenus pour l'échantillon LDir1 par ajustement du signal EXAFS (seuil L_{III} de l'iridium, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses.

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Ir</i> -Ni	10(1)	2,57(1)	0,0082(8)
<i>Ir</i> -Ir	2(2)	2,91(2)	0,007(3)
<i>Ir</i> - -Ni	2(1)	3,69(3)	0,006(5)
<i>Ir</i> - -Ni	3(2)	4,46(4)	0,006 ^(b)
<i>Ir</i> - -Ni	11(10)	4,88(4)	0,006 ^(b)

^(a) Δk : [2,8 - 13,0 Å⁻¹] - ΔR : [1,2 - 5,7 Å]; $S_0^2 = 0,96$; $\Delta E_0 = 11,4 \pm 1,0$ eV (le même pour toutes les couches); résidu: $\rho = 3,1$ %; Facteur de Qualité: $(\Delta\chi)^2/\nu = 6,1$ ($\nu = 7 / 31$). ^(b) Paramètre contraint, valeur identique à celle de la ligne supérieure. Les chemins correspondant à des diffusions multiples sont considérés dans la simulation mais non mentionnés dans le tableau.

D'après les mesures EXAFS, en moyenne, un atome d'iridium est lié à environ 10 atomes de Ni à 2,57 Å ($\pm 0,01$ Å), distance cohérente avec celle observée par DRX dans le composé $Mg_2Ir_5NiB_2$ ($d_{Ir-Ni}=2,592$ Å d'après W. Jung et J. Schiffer^[165]) pris comme référence

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique et 2 voisins Ir à 2,91 Å ($\pm 0,02$ Å) ($d_{\text{Ir-Ir}}=2,78$ Å dans $\text{Mg}_2\text{Ir}_5\text{NiB}_2^{[165]}$ et $d_{\text{Ir-Ir}}=2,71$ Å dans l'iridium métallique, d'après les données DRX) ; l'ajustement est amélioré en considérant des voisins Ni plus lointains. **Ce résultat est cohérent avec la formation de particules bimétalliques Ni-Ir pour l'échantillon LDIr1.**

Conclusion sur les caractérisations du catalyseur LDIr1

Le catalyseur LDIr1 préparé *ex situ* contient 0,12 Ir/Ni. L'ensemble des techniques de caractérisation utilisées (DRX, TEM et STEM couplés EDS, EXAFS) semblent s'accorder sur la présence de **particules bimétalliques (Ni+Ir)**. En volumétrie, la capacité d'adsorption d' H_2 de l'échantillon LDIr1 est égale à 64 % de celle du catalyseur parent LD31.

Test catalytique

L'échantillon LDIr1 a été testé en hydrogénation du styrène selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4. Les constantes de vitesse mesurées sont normalisées par rapport à celles du catalyseur parent, de même pour la sélectivité ; ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 39. La Figure 95 illustre ces résultats par les courbes d'évolution de la concentration en éthylbenzène au cours du temps, comparées au test réalisé sur le catalyseur parent.

Tableau 39. Constantes de vitesse et sélectivité normalisées pour le catalyseur LDIr1

# test	229 LDIr1 – 20mg
r_1 / r_1^{ref}	0,73
r_2 / r_2^{ref}	1,0
S/S^{ref}	0,73

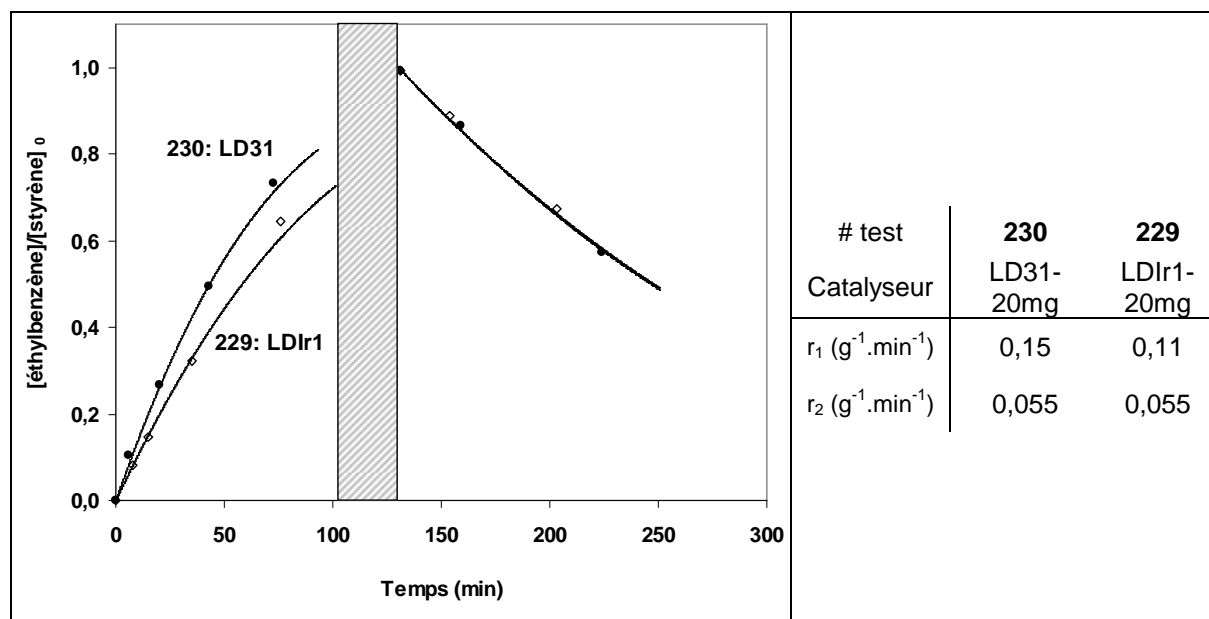


Figure 95. Evolution de la concentration d'éthylbenzène. Comparaison des vitesses de réaction entre le catalyseur LDIr1 et le catalyseur parent LD31.

Les résultats obtenus en catalyse pour l'échantillon LDIr1 ne soulignent pas un comportement sensiblement différent du catalyseur parent. Les activités sont pratiquement identiques. L'ajout d'iridium au catalyseur parent ne modifie pas non plus la sélectivité de la réaction, alors que les caractérisations ont mis en évidence des particules bimétalliques Ni-Ir.

Ceci est peut être dû au caractère « chimiquement actif » de l'iridium, métal connu entre autres pour les réactions d'hydrogénolyse^[90] et d'hydrogénation^[89] comme déjà signalé au paragraphe 2.4.4.

5.5.2 Greffage de composés de l'or

Deux précurseurs d'or ont été choisis pour greffer de l'or sur le catalyseur parent LD31 :

- $[Au^{III}(NH_3)_4](NO_3)_3$ (trinitrate de tétraammine or) : sel d'or relativement facile à préparer, il est précisément cité dans la littérature pour la préparation de catalyseurs Au-Ni/SiO₂ par dépôt redox du cation tétraammine or sur la surface du nickel préalablement réduit.^[85, 148]

- Au^I(CN) (cyanure d'or) : utilisé en tant que précurseur organométallique de l'or, il est greffé selon les méthodes COMS décrites au paragraphe 5.1.2. Il se présente sous la forme d'une poudre jaune, sensible à l'humidité, insoluble dans l'eau, dans l'éthanol ou un solvant organique. Ce complexe d'or ne contient ni halogène, ni phosphore, ni soufre. C'est un

composé très communément utilisé pour les dorures. Il est disponible chez STREM Chemicals Inc[®].

5.5.2.1 Greffage de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$

Protocole opératoire

Le sel $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ est préparé d'après les protocoles expérimentaux décrits par Mason, Manfait et al.^[148, 149] Dans un bain de glace à 0°C, l'acide tétrachloroaurique HAuCl_4 est dissout en milieu aqueux saturé en nitrate d'ammonium. Sous agitation magnétique (700 tr/min) de l'ammoniaque concentré est ajouté goutte à goutte, très lentement, pour former le tétraammine or. Le pH de la solution est régulièrement surveillé afin qu'il ne dépasse jamais 5. Le complexe tétraammine formé (solide blanc) est lavé avec un minimum d'eau glacé et de l'éther, puis séché sous vide à l'aide d'une pompe à palette. Il est conservé à l'air.

L'or est déposé par la voie redox sur un échantillon de catalyseur parent LD31. Le greffage se fait en tube de Schlenk, comme décrit au 5.1.2.2, en milieu aqueux, c'est-à-dire qu'après réduction du catalyseur parent, sous hydrogène, on ajoute le dopant $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ dissout dans l'eau distillée au lieu du n-heptane. Ainsi, le sel $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ est laissé à réagir sur la surface H-Ni/SiO₂. Les quantités engagées de catalyseur et de dopant sont résumées dans le Tableau 40.

Tableau 40. Préparation du catalyseur LDAu2 : quantités d'or et de nickel mises en jeu.

Ni	0,5g de catalyseur LD31	0,71 mmol de Ni	0,14 mmol de Ni _S
Au	31 mg de complexe $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ dissous dans 20 mL d'eau distillée	0,07 mmol d' Au soit 0,1 Au/Ni	0,5 Au/Ni _S

La suspension de catalyseur dans la solution de nitrate d'or amine est agitée (barreau magnétique) pendant cinq heures, sous ciel d'hydrogène à température ambiante. Le mélange est laissé à décanter toute une nuit, puis le ciel d'hydrogène est remplacé par de l'argon et la solution aqueuse est soutirée. Le solide est alors lavé à l'éthanol puis à l'heptane et enfin séché sous vide dynamique (10⁻⁵mbar, sur la rampe à vide, pendant 2 heures environ). Il est mis au contact de l'air, puis chauffé à 400°C sous courant d'H₂ selon le protocole de réduction des catalyseurs décrit au paragraphe 3.2.1.1. Après refroidissement à température ambiante, le catalyseur est balayé par un flux d'argon pendant quelques minutes, avant d'être exposé à l'air

pour stockage (cf. paragraphe 5.1.3) Notons qu'une réaction violente est observée lors de la mise à l'air. Cet échantillon est nommé LDAu2.

Caractérisations de l'échantillon LDAu2

L'analyse élémentaire de l'échantillon montre la présence, en pourcentage massique, de 8,6 % de Ni et 1,9 % d'Au, c'est-à-dire, en rapport atomique : **0,064 Au/Ni**, soit 0,3 Au/Ni_S si on considère que tout l'or est déposé à la surface du nickel. Nous retrouvons dans l'échantillon LDAu2 près de 2/3 de l'or mis en jeu pour la préparation.

L'analyse par DRX (Figure 96) a révélé la présence de deux types de phases :

- des particules monométalliques de Ni de 2 nm de diamètre
- des particules métalliques de 2 à 8 nm de diamètre, composées d'une solution solide Au-Ni de composition moyenne Au₉₂Ni₈.

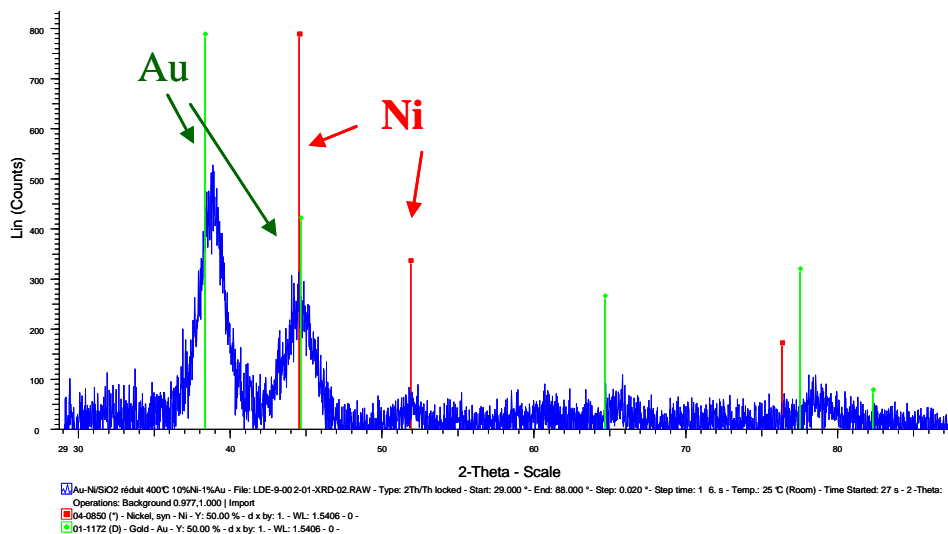


Figure 96: Analyse par DRX de l'échantillon LDAu2

Ce résultat est confirmé par les analyses TEM et EDS (Figure 97). Un histogramme de répartition en taille des particules a été effectué sur 261 mesures. L'échantillon LDAu2 est composé de particules de 6,1 nm en moyenne (en volume), ce qui est légèrement plus élevé que la taille moyenne calculée pour le catalyseur parent LD31 (5,0 nm). Sur une quinzaine de clichés, deux populations de particules ont été mises en évidence :

- des particules aux contours mal définis, de 3 nm de diamètre environ, monométalliques en Ni,

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

- des particules mieux contrastées, de 6 nm de diamètre environ, contenant à la fois du nickel et de l'or. Leur composition varie beaucoup d'une particule à l'autre, entre $\text{Au}_{30}\text{Ni}_{70}$ et $\text{Au}_{85}\text{Ni}_{15}$.

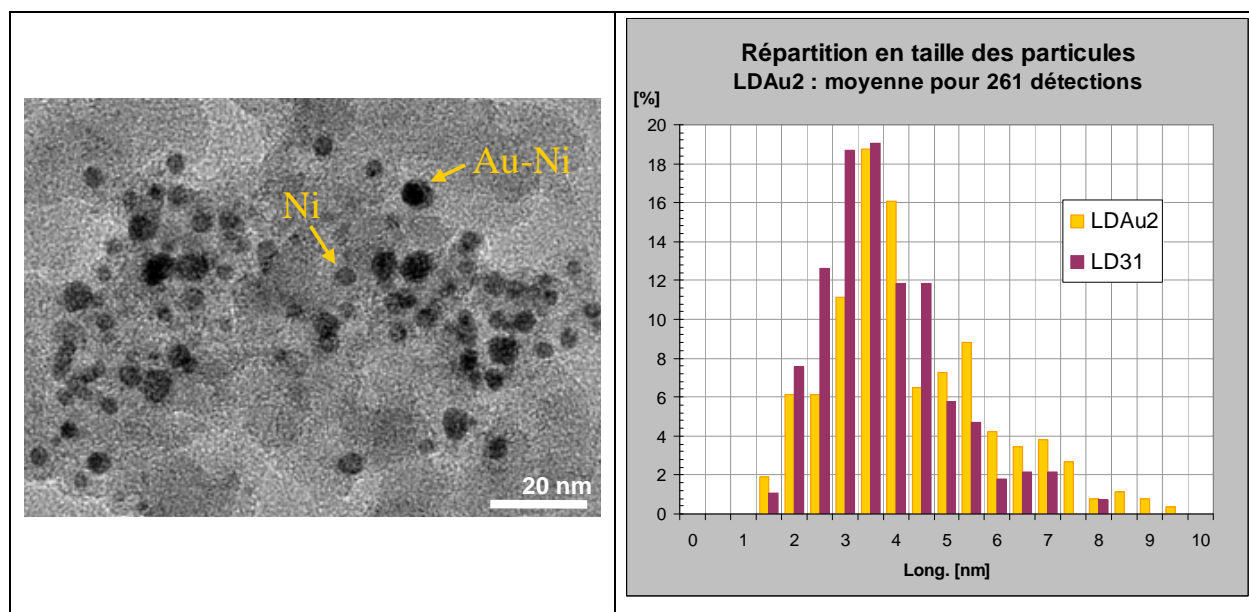


Figure 97: Image en TEM de l'échantillon NiAu2 et histogramme de répartition de taille de particules.

Les mesures EXAFS ont été effectuées au Hasylab, à Hambourg, comme décrit en annexe 7.4. Les spectres sont enregistrés au seuil L_{III} de l'or. L'ajustement du signal obtenu est représenté sur la Figure 98, et les paramètres structuraux déduits de cet ajustement sont regroupés dans le Tableau 41.

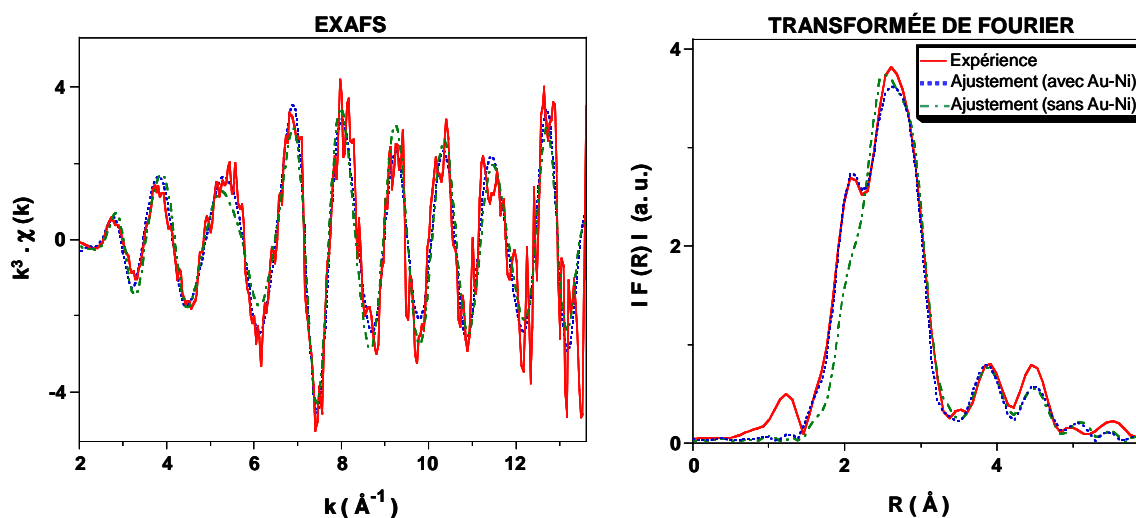


Figure 98. Spectre EXAFS d'après les mesures au seuil L_{III} de l'or réalisées sur un échantillon de catalyseur LDAu2 réduit sous H_2 à 400°C , puis conservé sous Ar.

Tableau 41. Paramètres obtenus pour l'échantillon LDAuNi2 par ajustement du signal EXAFS (seuil L_{III} de l'or, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses.

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Au</i> -Ni	1,2(10)	2,56(4)	0,011(10)
<i>Au</i> -Au	6,9(45)	2,79(2)	0,0085(34)
<i>Au</i> - -Au	2(2)	4,03(6)	0,008(8)
<i>Au</i> - -Au	2(13)	4,89(9)	0,008(8) ^b

^(a) Δk : [2,1 – 13,1 Å⁻¹] - ΔR : [1,5 – 5,4 Å]; $S_0^2 = 0,85$; $\Delta E_0 = 4,3 \pm 2,5$ eV (le même pour toutes les couches); résidu: $\rho = 12,5$ % (17,0 % sans Au-Ni); Facteur de Qualité: $(\Delta\chi)^2/\nu = 0,71$ ($\nu = 11 / 29$) (0,74 ($\nu = 14 / 29$) sans Au-Ni). ^(b) Paramètre contraint, valeur identique à celle de la ligne supérieure. Les chemins correspondant à des diffusions multiples sont considérés dans la simulation mais non mentionnés dans le tableau.

L'introduction de voisins Ni améliore significativement la simulation du spectre EXAFS (cf. Figure 98). Le signal pourrait être attribué à des atomes d'or engagés dans de très petites particules d'alliage Au-Ni de taille moyenne inférieure à 1,5 nm (d'après le faible nombre de voisins Au-Au) mais ceci n'est pas en accord avec les résultats de DRX ou de microscopie électronique couplée à l'EDS selon lesquels on suppose l'existence de particules bimétalliques Au-Ni, de 2 à 8 nm, avec une composition atomique en or comprise entre 30 % et 85 %, en plus de particules monométalliques de nickel de 2 nm environ.

Il s'agirait alors plus vraisemblablement d'un mélange de particules d'or (de 2 nm à 8 nm) contenant une faible proportion atomique de nickel, et d'adatoms d'or greffés à la surface de particules de nickel (de 2 nm à 3 nm) par environ 4 liaisons Au-Ni (à 2,56 Å).

La proportion d'adatoms d'or peut être estimé par le calcul suivant :

Si l'on considère qu'un adatome d'or sur une particule de nickel est lié à 4 voisins Ni_s, l'ajustement du signal EXAFS donnant en moyenne 1,2 voisins Ni autour d'un atome d'Au, ceci représente **une proportion d'adatoms d'or égale à $(1,2 \div 4) \times 100 = 30$ % du nombre total d'atomes d'or présents; 70 % de l'or serait alors sous forme de particules contenant une faible proportion de nickel.**

L'échantillon LDAu2 est composé de 0,064 Au/Ni; 30 % de l'or serait greffé sous forme d'adatoms sur des particules de nickel présentant une dispersion de 20 % (catalyseur parent LD31). Ceci correspond donc au rapport atomique d'adatoms d'Au par atome de nickel de surface égal à environ : $0,064 \times 0,3 \div 0,2 = 0,1$ **adatome d'Au/Ni_s** (ce qui correspond également

à un rapport atomique moyen de 0,02 Au/Ni pour les particules riches en nickel. Cette teneur en or paraît beaucoup trop faible pour être détectée par analyse EDS et ces particules apparaissent alors comme monométalliques selon cette technique).

Ces interprétations ont déjà été proposées dans les travaux de Molenbroek et al.^[85], puis Chin et al.^[166] pour des matériaux Au-Ni supportés sur silice, semblables mais moins chargés en or. La longueur de liaison Au-Ni obtenue ici ($2,56 \pm 0,04 \text{ \AA}$) est voisine de celle observée par ces groupes par EXAFS (respectivement $2,43\text{-}2,46 \text{ \AA}$ et $2,57\text{-}2,59 \text{ \AA}$).

Test catalytique

Les tests catalytiques d'hydrogénation du styrène en autoclave ont été conduits sur le catalyseur LDAu2 selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4. La Figure 99 représente les courbes d'évolution de la concentration du milieu en éthylbenzène pour les tests conduits sur 10 mg de LDAu2 et de LD31, le catalyseur parent.

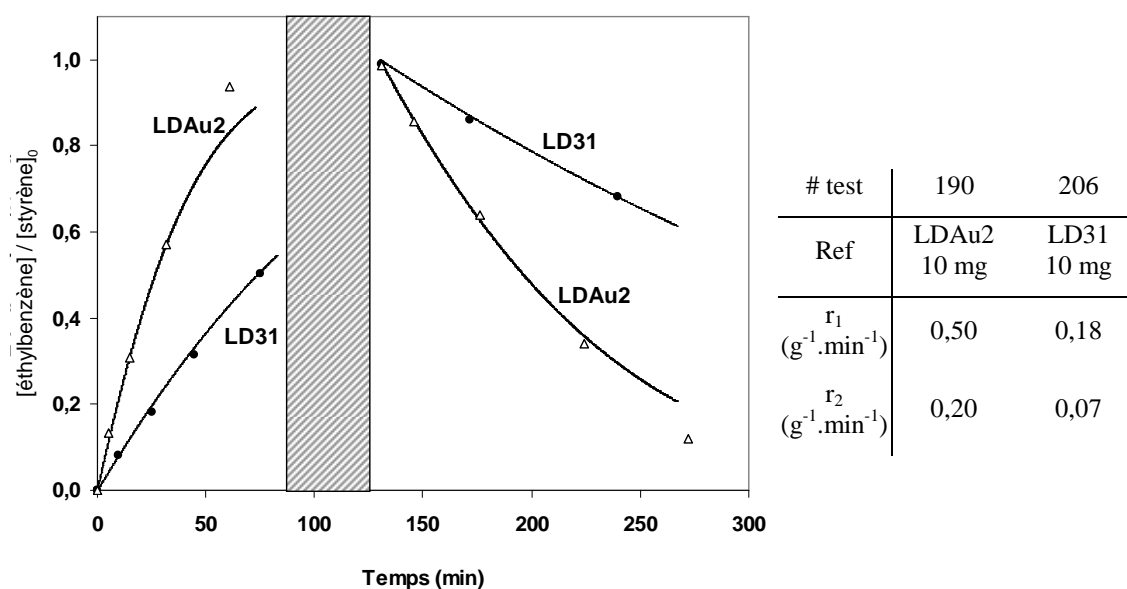


Figure 99. Hydrogénation du styrène à 7°C/15bar puis 150°C/60bars d'H₂. Comparaison entre 10mg de catalyseur parent LD31 et 10mg de catalyseur LDAu2 (0,064 Au/Ni, préparé par greffage redox de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ sur LD31).

Le Tableau 42 rassemble les constantes de vitesse et les sélectivités normalisées des courbes modélisées correspondantes.

Tableau 42. LDAu2 : constantes de vitesse et sélectivités normalisées pour le catalyseur LDAu2.

Test cat. Ref.	#190 LDAu2 - 10 mg
r_1/r_1^{ref}	2,8
r_2/r_2^{ref}	2,9
S/S^{ref}	0,97

On constate que les deux vitesses r_1 et r_2 sont pratiquement trois fois plus élevées pour le catalyseur dopé LDAu2 que pour le catalyseur parent LD31. L'ajout d'or par cette méthode a donc un effet promoteur sur l'activité du catalyseur, sans modification sensible de la sélectivité.

On peut se demander si, comme dans le cas des catalyseurs LDZr6 et LDZr8, la remise à l'air du catalyseur greffé avant le test d'hydrogénation n'a pas un effet sur les résultats catalytiques, comme décrit au paragraphe 5.4.2. En effet, l'or étant moins oxydable que le nickel, le passage à l'air des particules bimétalliques Au-Ni pourrait provoquer un enrichissement de surface par le nickel. Il pourrait en résulter, après réduction sous H_2 , la formation de particules de type cœur/coquille, avec une coquille de Ni et un cœur en Au. Ceci reviendrait à augmenter la dispersion du Ni (faible épaisseur de la coquille), donc à augmenter la surface de Ni exposé, ce qui expliquerait l'augmentation d'activité observée.

5.5.2.2 Greffage de [AuCN]

Le cyanure d'or a été utilisé pour la préparation de quatre catalyseurs Ni-Au (cf. Tableau 43) par la voie organométallique, à différentes teneurs en Au, suivant une partie ou la totalité du protocole opératoire détaillé ci-après.

Tableau 43. Description des catalyseurs Au-Ni préparés par greffage d'AuCN sur le catalyseur parent LD31

Ref	LDAu4	LDAu5_sec	LDAu5_dec	LDAu6
Cat. parent	LD31 (8 % Ni, Dispersion=20 %)			
Mode de préparation	greffage	greffage + lavage + séchage	LDAu5_sec + décomposition /H ₂	greffage + séchage + décomposition /H ₂
(Au/Ni) introduit	0,3	0,3	0,3	0,04
(Au/Ni) mesuré par A.E.	-	0,25	0,25	0,033
Au/Ni _S	-	1,2	1,2	0,17

Protocole opératoire

Le greffage du cyanure d'or sur le catalyseur parent LD31 se compose de quatre étapes :

1) Greffage : Le catalyseur Ni parent est réduit sous H₂ puis recouvert d'heptane en vu d'un greffage en tube de Schlenk comme décrit au paragraphe 5.1.2. Sous courant d'argon, la poudre de cyanure d'or, en quantité telle que le rapport atomique Au/Ni soit égal à 0,3 est ajoutée à la suspension de catalyseur dans l'heptane. Sous atmosphère d'hydrogène, le mélange est laissé à réagir toute une nuit sous agitation magnétique. Le catalyseur obtenu, en suspension dans le n-heptane, est nommé **LDAu4**. Une partie de l'échantillon LDAu4 (37 mg) est directement transféré en autoclave pour le test d'hydrogénation (voir la description des tests catalytiques ci-après).

2) Lavage : Le lendemain, le reste de l'échantillon LDAu4 est lavé quatre fois avec 20 mL d'heptane, toujours sous H₂, afin d'éliminer les traces éventuelles des composés comme CH₃NH₂, CH₄ ou NH₃, ayant pu se former durant l'interaction entre AuCN et H-Ni/SiO₂.

3) Séchage : Le solide est séché sous vide dynamique (10⁻¹mbar) pendant environ trois heures. Le catalyseur obtenu est nommé **LDAu5_sec**, il est conservé sous argon en boîte à gants.

4) Décomposition sous H₂ : Sans être mis au contact de l'air, environ la moitié de l'échantillon LDAu5_sec est transférée dans un réacteur en verre adapté sur la rampe à vide. Comme cité au paragraphe 5.1.1 (et décrit au paragraphe 3.1.2) le catalyseur est réduit sous environ 300 mbar d'H₂, à 400°C (1,5°C/min puis palier de 2 heures). Lors de cette dernière étape, la formation de méthane entre 150 et 200°C a pu être mise en évidence par analyse GC de la phase gaz. Lorsque la température 400°C est atteinte, la phase gaz (H₂ enrichi par

dégagement de CH₄, dû à la décomposition du ligand cyanure en statique) est remplacée par 300 mbar d'H₂ afin de poursuivre la réduction du catalyseur. Le solide obtenu est nommé **LDAu5_dec**, il est conservé sous argon en boîte à gants.

Préparation de l'échantillon LDAu6 : La préparation est identique à celle du catalyseur LDAu5_dec, mais avec un ratio (AuCN introduit / Ni) de 0,04. L'échantillon LDAu6 est conservé sous argon en boîte à gants.

Caractérisation des échantillons

Caractérisation par DRX

Les caractérisations par DRX ont été effectuées en chambre chauffante. L'échantillon de catalyseur est passé à l'air, puis introduit dans un réacteur où il est traversé par un courant d'H₂ et progressivement chauffé à 400°C. Les diffractogrammes sont enregistrés aux différentes étapes du traitement : au départ, sous air, à température ambiante, puis sous H₂ à 25°C, et pendant le chauffage (1,5°C/min) jusqu'à 400°C, et enfin après refroidissement à 25°C sous H₂, puis passage à l'air à température ambiante (cf. Tableau 42).

Pour l'échantillon LDAu5_sec, cette étude permet de simuler la décomposition sous H₂ permettant d'aboutir au catalyseur LDAu5_dec. Des diffractogrammes ont été enregistrés pendant le chauffage sur des paliers de deux heures à 150°C, 200°C, 300°C et 400°C (cf. Tableau 42).

Trois phases ont pu être mises en évidence sur les diffractogrammes enregistrés (cf. Figure 100) : AuCN, Au⁰ et Ni⁰. La phase AuCN est clairement visible sur l'échantillon à 25°C sous air ou sous H₂. Le passage à l'air de l'échantillon LDAu5_sec n'entraîne donc pas la décomposition du ligand cyanure. La phase AuCN diminue progressivement pendant le chauffage sous H₂ jusqu'à 150°C, tandis qu'apparaissent les phases métalliques de Ni et d'Au. A 200°C, la phase AuCN a complètement disparu (cf. Figure 100), la phase correspondant à de l'or métallique augmente beaucoup et fritte tout au long du traitement jusqu'à 400°C, alors que les particules de Ni n'évoluent pas. Rien n'indique l'existence d'une solution solide Au-Ni. Lors de la remise à l'air progressive, à température ambiante, les particules métalliques perdent en partie leur caractère cristallin au profit d'une phase amorphe : il s'agit de l'oxydation d'une fine couche à la surface des particules Ni⁰ en NiO (difficilement détectable par DRX). Le Tableau 44 détaille selon les traitements appliqués à l'échantillon, les phases

observées ainsi que l'estimation de la taille des particules de nickel et d'or. L'ajustement de Rietveld étant très approximatif, on a seulement un ordre de grandeur des tailles.

Tableau 44. Analyse DRX en chambre chauffante de l'échantillon LDAu5_sec. Phases observées (AuCN, Ni⁰ ou Au⁰) selon le traitement appliqué. La taille moyenne des particules de nickel et d'or est estimée par la méthode de Rietveld.

Traitement	AuCN	Ni ⁰ (diamètre moyen en nm)	Au ⁰ (diamètre moyen en nm)
A: T _{amb} - air	oui	-	-
B: 25°C - H ₂	oui	-	-
C: 150°C - H ₂	diminue	4	20
D: 200°C - H ₂	-	4	25
E: 300°C - H ₂	-	4	40
F: 400°C - H ₂	-	4	60
G: 25°C - H ₂	-	4	60
H: T _{amb} - air	-	signal trop faible	60

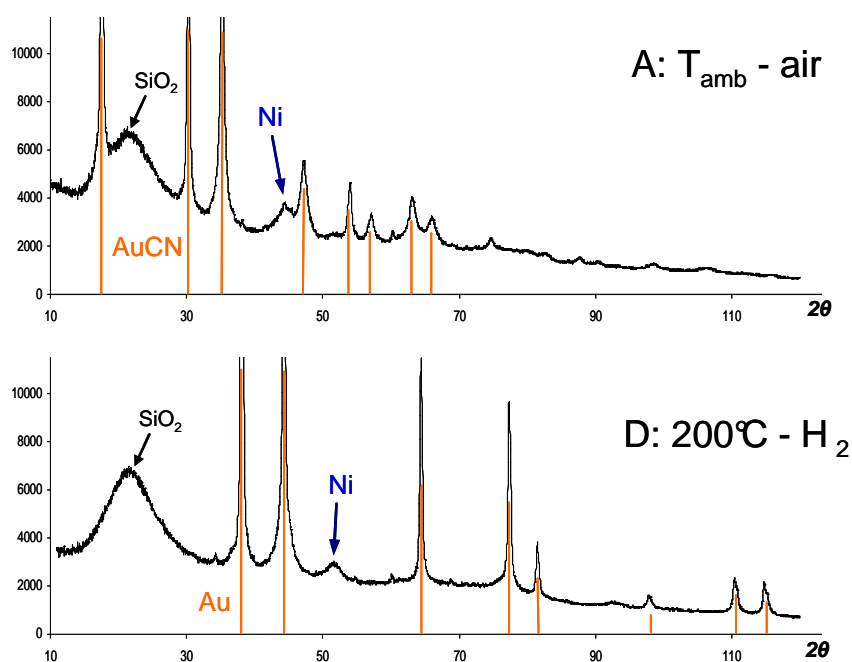


Figure 100. DRX chambre chauffante LDAu5_sec.

La caractérisation par DRX en chambre chauffante de l'échantillon LDAu5_sec n'a peut être pas permis de mettre en évidence une forme d'interaction forte entre le nickel et l'or (alliage, solution solide) mais elle nous a révélé de précieuses informations sur les espèces présentes sur la surface du support. Tout d'abord, AuCN est déposé sur le catalyseur lors du

greffage (LDAu5_sec) et n'est pas détruit lors du passage à l'air du catalyseur. Il se décompose sous hydrogène, autour de 150°C pour former de l'or métallique, en même temps que le nickel est réduit. Cette coïncidence nous laisse supposer un effet catalytique du Ni-H qui favoriserait la formation d'or métallique à une température relativement basse. Il est intéressant de rappeler également que 150°C est la température de mise en condition du catalyseur en autoclave, sous 60 bar d'H₂, avant le début des tests catalytiques.

Dans le cas du catalyseur LDAu6, l'analyse DRX en chambre chauffante a mis en évidence l'existence d'une **solution solide de nickel dans l'or**, visible à 400°C sous H₂, avec un paramètre de maille compris entre 4,046 Å et 4,052 Å, ce qui correspond à une composition moyenne de **Au₉₅Ni₅**. En supposant que toutes les particules de solution solide ont la même composition, la taille estimée est de l'ordre de 15 nm. La taille des particules de nickel est de l'ordre de 3 nm.

Ces informations ont permis de démontrer l'existence d'une forme d'interaction entre les deux métaux du catalyseur LDAu6. Toutefois, en prenant en compte que LDAu6 est six fois moins chargé en or que LDAu5, et que les deux solides ont été préparés de la même manière, nous pouvons supposer qu'une solution solide Au-Ni existe aussi pour LDAu5_dec, mais qu'elle est masquée (en DRX) par la quantité trop importante d'or.

Caractérisation par microscopie électronique

Pour les catalyseurs LDAu5_dec et LDAu6 (remis à l'air pour l'analyse), l'existence de particules bimétalliques Au-Ni a pu être confirmée par microscopie électronique. Plus d'une trentaine de clichés ont été enregistrés en TEM (champ clair) et environ une dizaine en STEM, sur chacun des échantillons de catalyseurs. Ces techniques sont couplées à l'EDS, afin de déterminer la composition en or et en nickel d'une zone d'analyse de 10 nm à 50 nm pour la TEM, ou de 1 nm pour la STEM.

Pour l'échantillon LDAu5_dec, les particules bimétalliques détectées varient de 3 nm à 100 nm de diamètre, avec des compositions métalliques allant de Au₇Ni₉₃ à Au₉₅Ni₅. Ces particules sont bien contrastées. De nombreuses petites particules de Ni seul sont également observées, leurs contours sont bien moins définis, et leurs tailles varient entre 3 nm et 5 nm.

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

Pour l'échantillon LDAu6, les mêmes morphologies sont observées, toutefois, les tailles des particules détectées varient entre 1,4 nm et 10 nm (le diamètre moyen est de 5 nm). Un histogramme de répartition en taille de 203 particules détectées est représenté à la Figure 101.

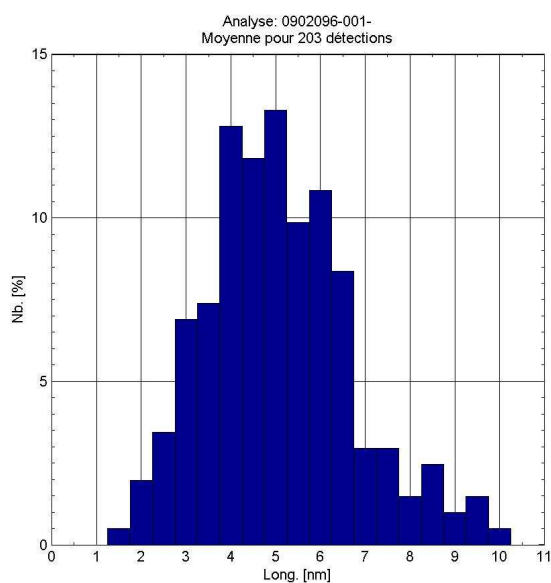


Figure 101. Histogramme de répartition en taille des particules d'après l'analyse TEM effectuée sur le catalyseur LDAu6 remis à l'air.

L'Au et le Ni sont détectés dans les particules bien contrastées, mais les proportions sont très variables : de $\text{Au}_{11}\text{Ni}_{89}$ à $\text{Au}_{94}\text{Ni}_{6}$. La Figure 102 montre une particule $\text{Au}_{54}\text{Ni}_{46}$ de 5 nm de diamètre, sur laquelle on peut deviner aisément les plans cristallins.

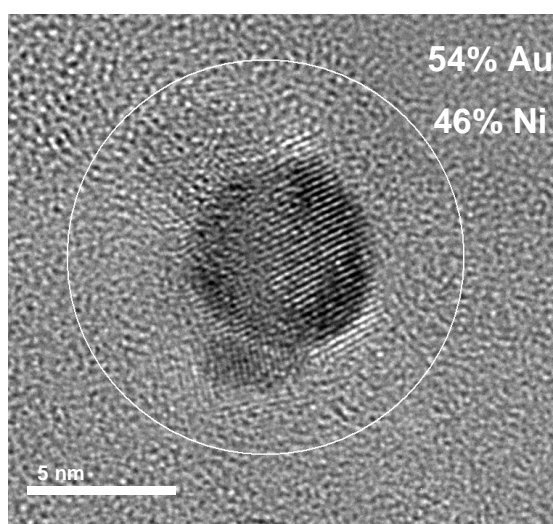


Figure 102: Particule bimétallique de l'échantillon LDAu6.

Caractérisation par EXAFS

Les mesures EXAFS ont été effectuées au Hasylab, à Hambourg, comme décrit en annexe 7.4. Les spectres sont enregistrés au seuil L_{III} de l'or.

L'ajustement du signal obtenu pour l'échantillon LDAu5_dec est représenté sur la Figure 103, et les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le Tableau 45.

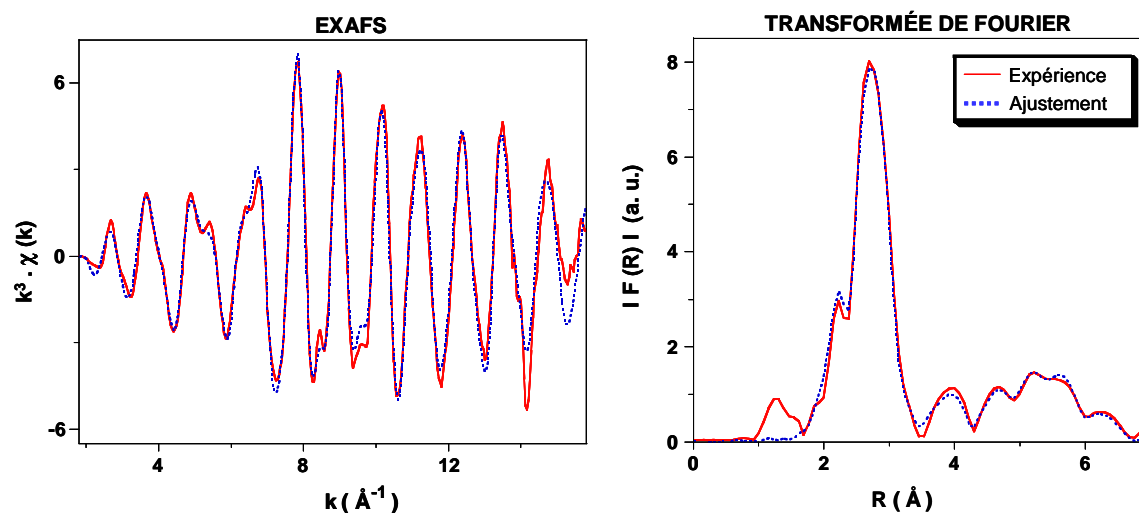


Figure 103. Spectre EXAFS au seuil L_{III} de l'or d'un échantillon de catalyseur "LDAu5_dec" réduit sous H_2 à 400°C, puis conservé sous Ar.

Tableau 45. Paramètres obtenus pour l'échantillon "LDAu5_dec" par ajustement du signal (seuil L_{III} de l'or, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses.

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Au</i> -Au	12,0(4)	2,848(4)	0,0081(3)
<i>Au</i> - -Au	5,6(30)	4,05(3)	0,013(5)
<i>Au</i> - -Au	24,4(55)	4,96(2)	0,013(4)
<i>Au</i> - -Au	15(10)	5,74(4)	0,010(5)
<i>Au</i> - -Au	6(7)	6,40(3)	0,009(5)

^(a) Δk : [2,0 - 15,8 Å⁻¹] - ΔR : [1,6 - 6,8 Å]; $S_0^2 = 0,85$; $\Delta E_0 = 4,4 \pm 0,8$ eV (le même pour toutes les couches); Résidu : $\rho = 3,8$ %; Facteur de Qualité : $(\Delta\chi)^2/\nu = 2,17$ ($\nu = 20 / 47$). Les chemins correspondant à des diffusions multiples sont considérés dans la simulation mais non mentionnés dans le tableau.

La présence de voisins Ni autour de l'or ne peut pas être mise en évidence par EXAFS pour l'échantillon LDAu5_dec car l'introduction d'une couche de nickel n'améliore pas significativement le spectre. Le signal est caractéristique de grosses particules d'or de taille moyenne supérieure à 4 nm. Pour de l'or massif on observe en effet par DRX : 12 Au à 2,88 Å; 6 Au à 4,08 Å; 24 Au à 4,99 Å; 12 Au à 5,77 Å; et 24 Au à 6,45 Å, ce qui correspond sensiblement aux nombres de voisins observés pour les quatre premières couches de l'échantillon LDAu5_dec, aux incertitudes près, alors que pour des particules plus petites des nombres de voisins bien inférieurs auraient été trouvés.

Pour l'échantillon LDAu6, l'ajustement du signal obtenu est représenté sur la Figure 104, les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le Tableau 46.

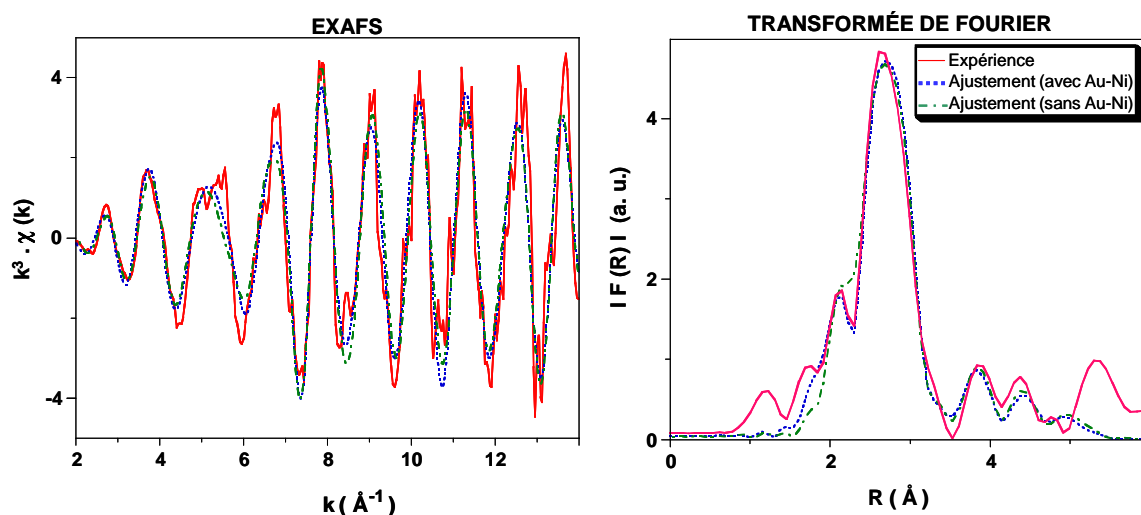


Figure 104. Spectre EXAFS d'après les mesures au seuil L_{III} de l'or réalisées sur un échantillon de catalyseur LDAu6 réduit sous H_2 à 400°C, puis conservé sous Ar.

Tableau 46. Paramètres obtenus pour l'échantillon LDAu6 par ajustement du signal EXAFS (seuil L_{III} de l'or, spectre $k^3 \cdot \chi(k)$).^(a) Les marges d'erreurs données par le programme d'ajustement "RoundMidnight" sont indiquées entre parenthèses.

Type de voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)	σ^2 (Å ²)
<i>Au</i> -Ni	0,6(5)	2,55(4)	0,0080(12)
<i>Au</i> -Au	8,1(21)	2,82(1)	0,0080(12) ^b
<i>Au</i> - -Au	4(4)	4,05(8)	0,013(8)
<i>Au</i> - -Au	4(13)	4,94(9)	0,013(8) ^b

^(a) Δk : [2 - 14 Å⁻¹] - ΔR : [1,3 - 5,1 Å]; $S_0^2 = 0,85$; $\Delta E_0 = 4,1 \pm 1,8$ eV (le même pour toutes les couches); résidu: $\rho = 14,3$ % (16,7 % sans Au-Ni); Facteur de Qualité: $(\Delta\chi)^2/\nu = 0,91$ ($\nu = 14 / 31$) (0,92 ($\nu = 16 / 31$) sans Au-Ni). ^(b) Paramètre contraint, valeur identique à celle de la ligne supérieure. Les chemins correspondant à des diffusions multiples sont considérés dans la simulation mais non mentionnés dans le tableau.

L'introduction de voisins Ni améliore légèrement la simulation du spectre EXAFS (cf. Figure 104). Les paramètres d'ajustement rappellent fortement l'analyse EXAFS de l'échantillon LDAu2 (5.5.2.1). Le même raisonnement utilisé pour l'interprétation des spectres de l'échantillon LDAu2, ainsi que sur les mêmes hypothèses se référant aux travaux précédemment cités de Molenbroek et al.^[85], puis Chin et al.^[166] peuvent être proposés pour l'échantillon LDAu6.

D'après les résultats de DRX et de TEM/STEM couplée à l'EDS, on suppose l'existence de particules bimétalliques Au-Ni, de 2 nm à 15 nm, avec une composition atomique en or comprise entre 10 % et 95 % (d'après la DRX la composition moyenne en serait égale à 95 %), en plus de particules monométalliques de nickel de 3 nm environ.

Il s'agirait alors plus vraisemblablement d'un mélange de particules d'or (de 2 nm à 15 nm) contenant une faible proportion atomique de nickel, et d'adatoms d'or greffés à la surface de particules de nickel (de 3 nm) par environ 4 liaisons Au-Ni (à 2,55 Å).

Comme déjà effectué pour l'échantillon LDAu2, nous pouvons calculer la **proportion d'adatoms d'or** ; elle est égale à $(0,6 \div 4) \times 100 = 15$ % du nombre total d'atomes d'or présents ; **85 % de l'or serait alors sous forme de particules (contenant une faible proportion de nickel).**

L'échantillon LDAu6 est composé de 0,033 Au/Ni ; 15 % de l'or serait greffé sous forme d'adatoms sur des particules de nickel présentant une dispersion de 20 % (catalyseur parent LD31). Ceci correspond donc au rapport atomique d'adatoms d'Au par atome de

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

nickel de surface égal à : $0,033 \times 0,15 \div 0,2 = 0,02$ **adatome d'Au/Ni_s** (ce qui correspond également à un rapport atomique moyen de 0,005 Au/Ni pour les particules riches en nickel. Cette teneur en or paraît beaucoup trop faible pour être détectée par analyse EDS et ces particules apparaissent alors comme monométalliques selon cette technique).

Conclusion sur les caractérisations

Les échantillons LDAu5 et LDAu6 sont respectivement composés de 0,25 Au/Ni et 0,033 Au/Ni (rapports atomiques). Les analyses DRX en chambre chauffante ont montré que le cyanure d'or greffé se décomposait à 150°C sous H₂ pour former une phase métallique Au⁰. Dans le cas de l'échantillon LDAu6, une solution solide Ni₅Au₉₅ a pu être mise en évidence par analyse DRX. Les mesures EXAFS suggèrent la présence de particules d'or contenant du nickel en faible teneur, ainsi que des adatoms d'or dispersés à la surface des particules de nickel. On pourrait estimer la proportion d'or présent sous forme d'adatoms à environ 15 % de la quantité totale d'or greffé sur l'échantillon LDAu6. Pour les deux échantillons LDAu5_dec et LDAu6, des particules contenant à la fois du nickel et de l'or ont été observées en microscopie électronique (TEM et STEM) couplée à l'EDS.

Tests catalytiques

Les trois catalyseurs LDAu4, LDAu5_sec et LDAu5_dec ont été testés en hydrogénation du styrène, selon le protocole décrit au paragraphe 5.1.4. La Figure 105 représente, pour illustration, les courbes d'évolution de la concentration en éthylbenzène pour le catalyseur parent LD31, et les catalyseurs dopés LDAu4 et LDAu5_dec.

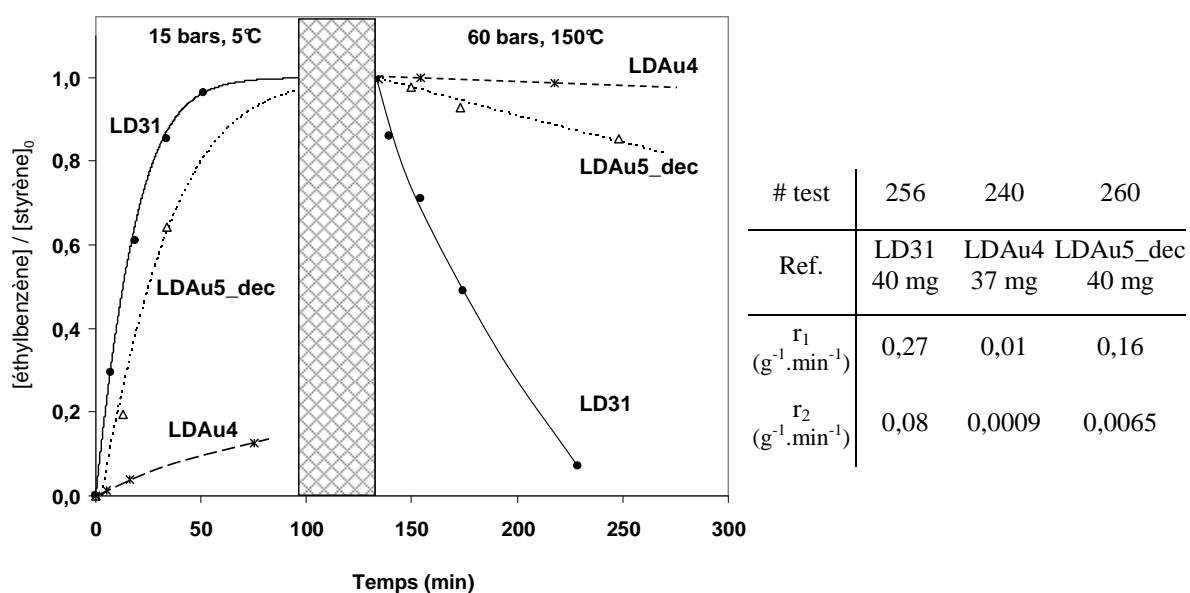


Figure 105. Hydrogénation du styrène sur les échantillons LD31, LDAu_4 et LDAu5_dec.

Les résultats obtenus, reportés en constantes de vitesse et sélectivités normalisées, sont regroupés dans le Tableau 47.

Tableau 47. Constantes de vitesse et sélectivités normalisées, d'après les tests d'hydrogénation du styrène sur les échantillons LDAu4, LDAu5_sec et LDAu5_dec.

# test	240	243	260
Ref.	LDAu4	LDAu5-sec	LDAu5-dec
masse	37 mg	20 mg	40 mg
r_1/r_1^{ref}	0,04	0,17	0,59
r_2/r_2^{ref}	0,011	0,05	0,1
S/S^{ref}	3,2	3,1	5,9

Les échantillons LDAu4 et LDAu5_sec, préparés par simple interaction entre une suspension d'AuCN et une surface réduite de Ni, permettent d'améliorer par un facteur 3 la sélectivité du catalyseur Ni parent. Cette sélectivité est obtenue au détriment d'une grande baisse d'activité en hydrogénation de la liaison oléfinique : la vitesse r_1 est en effet divisée par 6 pour LDAu5_sec, et par 25 pour LDAu4. Ce dernier n'ayant été ni lavé ni séché lors de sa préparation, on peut s'attendre à ce que des composés poisons issus de la réaction d'AuCN soient adsorbés à la surface du nickel réduit (par exemple CH_3NH_2 et NH_3). Cependant, d'après les sélectivités observées aussi bien pour l'échantillon LDAu4 que pour l'échantillon LDAu5_sec, on peut conclure que les phénomènes observés sont dus à la présence d'une

espèce de surface masquant les sites Ni_S, et non à la formation d'un « poison » en solution avant ou pendant le test catalytique. Il s'agit probablement du cyanure d'or non décomposé, et simplement chimisorbé à la surface du nickel, responsable de la baisse d'activité et de l'augmentation de la sélectivité.

Après décomposition à 400°C sous H₂, le catalyseur obtenu, LDAu5_dec, regagne en activité d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, et permet d'améliorer encore plus la sélectivité en hydrogénation de la double liaison oléfinique. Par rapport à un catalyseur non dopé, LDAu5_dec est 6 fois plus sélectif en éthylbenzène et la transformation du styrène en éthylbenzène n'est ralentie que d'un facteur 1,7. Le catalyseur LDAu5_dec répond donc aux critères recherchés en catalyse : une amélioration nette de la sélectivité en éthylbenzène, sans grande perte d'activité en hydrogénation du styrène.

5.6 Synthèse des résultats obtenus avec les catalyseurs bimétalliques

Nous avons vu que nous pouvions classer les catalyseurs bimétalliques, d'une part par leur activité relative dans l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, r_1/r_1^{ref} , et d'autre part par leur sélectivité relative S/S^{ref} , c'est-à-dire le rapport $(r_1/r_2)/(r_1/r_2)^{\text{ref}}$. Nous reportons, sur la Figure 106, en ordonnée les sélectivités relatives, et en abscisse les activités relatives de différents catalyseurs étudiés (échelles logarithmiques). L'objectif de notre étude étant de préparer des systèmes catalytiques Ni-X plus sélectifs que le catalyseur parent au Ni seul, tout en conservant l'activité en hydrogénation de la liaison C=C oléfinique, les catalyseurs préparés les plus intéressants apparaîtront dans la moitié supérieure du graphique, correspondant à des systèmes plus sélectifs que le catalyseur parent au Ni ($S/S^{\text{ref}} > 1$), et de préférence dans le quart de droite, correspondant à des systèmes plus actifs que le catalyseur parent ($r_1/r_1^{\text{ref}} > 1$).

Pour simplifier les comparaisons, nous n'avons pas reporté les résultats obtenus avec les catalyseurs dopés par le zirconium, le manganèse ou l'or, et qui ont été remis à l'air avant le test catalytique. Nous avons vu en effet qu'il y avait un phénomène de ségrégation lors du passage à l'air puis de la re-réduction, dû à la différence de réductibilité entre le Ni d'une part, et le dopant Zr, Mn ou Au d'autre part (par ordre de réductibilité croissante des oxydes, on peut classer ces éléments de la manière suivante : Zr<Mn<Ni<Au). Par exemple, pour le zirconium, le contact avec l'air entraîne la formation de zircone, irréductible en Zr⁰ dans les conditions de réduction utilisées (c'est-à-dire à 400°C sous H₂). Nous avons toutefois retenus

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

les catalyseurs Ni-Sn préparés *ex situ*, et stockés à l'air entre leur préparation et leur mise en œuvre pour les tests catalytiques, car nous avons pu vérifier par DRX que la phase Ni-Sn était retrouvée après passage à l'air et réduction à 400°C sous H₂.

Par ailleurs, nous n'avons pas pris en compte les échantillons préparés *in situ*, pour lesquels la sélectivité observée peut provenir d'espèces adsorbées sur le nickel ou sur le support SiO₂. Dans le cas des échantillons LDAu4 et LDAu5_sec, la surface de nickel est peut être recouverte de cyanure et de cyanure d'or (en plus de CH₃NH₂ ou de NH₃ provenant de l'hydrogénolyse du cyanure d'or). Dans le cas du greffage *in situ* de ZrNp₄ et de ZrCp₂Me₂ des espèces alkyl-zirconium sont peut être greffées sur le nickel ou sur le support, et des hydrures de zirconium sont peut être formés.

Enfin, nous écartons l'échantillon LDIr1 car l'activité de l'iridium en hydrogénation n'est pas nulle,^[89] comme déjà signalé au paragraphe 2.4.4.

Nous avons donc sélectionné les échantillons pour lesquels l'interaction nickel-dopant est confirmée par au moins une des techniques de caractérisation utilisées ; en particulier, pour les catalyseurs préparés *ex situ*, les échantillons sélectionnés contiennent tous des particules bimétalliques (LDZr11 et LDZr12 sont écartés car on n'a pas d'évidence claire de la présence de particules bimétalliques).

Les systèmes catalytiques dont les activités et les sélectivités relatives sont reportées sur la Figure 106, sont décrits dans Tableau 48.

Tableau 48 : Description des systèmes catalytiques comparés sur la Figure 106.

Ref. cat.	Description			# test cat.	r ₁ /r ₁ ^{ref}	S/S ^{ref}
-	EtOH <i>in situ</i>	2,4 mL	-	#218	0,51	4,7
-	EtOH <i>in situ</i>	3 mL	-	#215	0,32	16,2
-	H ₂ O <i>in situ</i>	0,1 mL	-	#257	0,93	4,6
-	H ₂ O <i>in situ</i>	0,3 mL	-	#258	0,44	5,1
-	SnBu ₄ <i>in situ</i>	0,05 Sn/Ni _s	Alliage de surface Ni-Sn	#103	2,0	3,7
-	SnBu ₄ <i>in situ</i>	0,3 Sn/Ni _s	Alliage de surface Ni-Sn	#110	0,67	1,7
LDSn0	SnBu ₄ <i>ex situ</i>	0,03 Sn/Ni	Alliage massif Ni-Sn	#219	2,0	2,8
LDSn1	SnBu ₄ <i>ex situ</i>	0,3 Sn/Ni	Alliage massif Ni-Sn	#220	0,55	0,8
LDZr10	ZrNp ₄ <i>ex situ</i>	0,2 Zr/Ni	Bimétallique Ni-Zr	#237	0,17	0,29
LDMn3	Mn(acac) ₃ <i>ex situ</i>	0,03 Mn/Ni	Bimétallique Ni-Mn	#236	0,25	0,36
LDAu5_dec	AuCN <i>ex situ</i>	0,25 Au/Ni	Bimétallique Ni-Au	#260	0,59	5,9

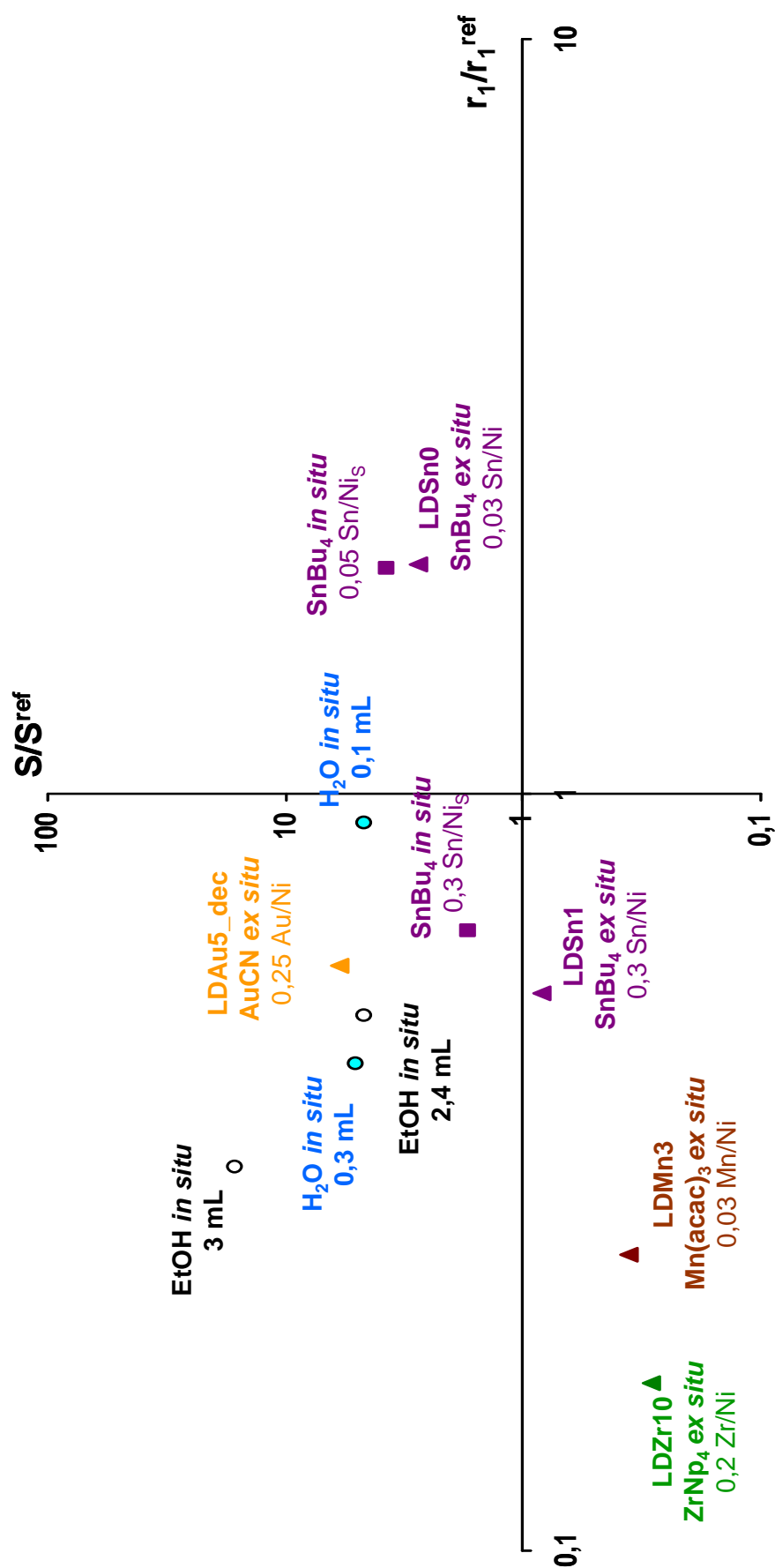


Figure 106. Sélectivités relatives des catalyseurs Ni dopés, en fonction de leurs activités relatives (échelles logarithmiques). Les systèmes catalytiques sont décrits dans le Tableau 48.

Sur la Figure 106, on constate tout d'abord l'effet spectaculaire de l'ajout d'éthanol ou d'eau dans le milieu réactionnel : malgré une baisse d'activité, la sélectivité est nettement améliorée.

Il semble bien que des traces d'eau dans le milieu réactionnel (0,1 mL d'eau, soit 0,2 % en volume du milieu réactionnel) suffisent pour diviser par 5 la vitesse d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane, sans modifier la vitesse d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Cet effet peut être attribué à des molécules d'eau coordonnées sur la surface des particules de nickel, mais aussi à une oxydation partielle des atomes de nickel de surface, dû à la dissociation de l'eau, comme déjà observé au cours des travaux de T.E. Madey et F.P. Netzer,^[167] lors d'une étude par spectroscopies électroniques (ESDIAD et LEED) et thermodésorption, de l'adsorption de l'eau sur une surface Ni(111) propre, ou avec de l'oxygène préalablement adsorbé.

Dans le cas de l'addition d'alcool, nous pouvons suggérer que l'élément dopant réel est en fait l'eau, formée par hydrogénolyse de la liaison R-OH. L'effet de l'ajout d'éthanol ou d'eau serait alors dû, à la fois à un effet géométrique et à un effet électronique. En effet, les atomes de nickel réduits seraient isolés les uns des autres par des espèces Ni₂O, d'où la diminution de la taille des "ensembles" de nickel réduits d'une part, et les atomes d'oxygène liés au nickel auraient un effet électro-attracteur, appauvrissant ainsi le nickel en électrons d'autre part.

L'étain dont l'électronégativité est proche de celle du nickel devait nous permettre d'estimer l'importance de l'effet géométrique. Sur la Figure 106, on peut voir qu'une très faible proportion d'étain, présent soit sous forme d'atomes à 0,05 Sn/Ni_s, soit sous forme d'alliage à 0,03 Sn/Ni (échantillon LDSn0), entraîne une augmentation de l'activité d'hydrogénation de la double liaison C=C isolée ($r_1/r_1^{ref} > 1$) et une augmentation de la sélectivité relative. Il semble bien qu'un effet purement géométrique permette d'expliquer l'augmentation de sélectivité observée. Il s'agit d'un phénomène d'isolation de sites actifs : l'étain greffé à la surface des particules de nickel occupe progressivement de plus en plus de sites sur les faces des particules, entraînant ainsi une diminution de la taille des « ensembles » de Ni contigus nécessaires à l'adsorption et à l'hydrogénation du cycle benzénique sur la surface. Une faible teneur en étain empêcherait donc l'adsorption « à plat » du styrène, mais favoriserait son adsorption « perpendiculairement » à la surface, c'est-à-dire par l'intermédiaire de la double liaison C=C, ce qui explique l'amélioration d'activité en hydrogénation de la liaison oléfinique. De même, la présence d'étain empêcherait l'adsorption de l'éthylbenzène, ce qui explique la baisse d'activité en hydrogénation du cycle benzénique, et donc l'amélioration de

la sélectivité. Par contre, avec des quantités d'étain plus grandes (cas de l'échantillon LDSn1, et du greffage *in situ* de 0,3 Sn/Ni_s), on perd à la fois en activité et en sélectivité. Une trop grande quantité d'étain greffé empoisonne le catalyseur.

Le manganèse et le zirconium, moins électronégatifs que le nickel, devraient avoir un effet inverse à celui des atomes d'oxygène adsorbés si l'effet électronique est prépondérant, et au contraire un effet équivalent à celui de l'étain si l'effet géométrique l'emporte. Les catalyseurs LDMn3 et LDZr10, de composition respective 0,03 Mn/Ni et 0,2 Zr/Ni, sont préparés à partir de Mn(acac)₃ ou de ZrNp₄ respectivement greffé sur le nickel parent. Ils sont ensuite décomposés à 400°C sous hydrogène. Les analyses EDS ont mis en évidence sur ces deux échantillons des particules bimétalliques Ni-Mn et Ni-Zr, respectivement. Testés en catalyse sans remise à l'air, ils sont encore moins actifs et moins sélectifs que les catalyseurs NiSn *ex situ* à teneurs équivalentes (0,03 Sn/Ni et 0,3 Sn/Ni). Il semble bien que, dans ce cas, l'effet électronique l'emporte sur l'effet géométrique.

L'or, métal plus électronégatif que le nickel devrait, comme l'oxygène, allier l'effet électronique et l'effet géométrique. C'est en effet ce que l'on constate sur la Figure 106, le catalyseur LDAu5_dec (0,25 Au/Ni) obtenu à partir du greffage d'AuCN puis décomposition à 400°C sous hydrogène sur le nickel parent contient des particules bimétalliques Ni-Au d'après les analyses EDS. Cet échantillon présente la sélectivité la plus élevée des catalyseurs bimétalliques ($S/S^{\text{ref}}=6$) tout en conservant 60 % de l'activité initiale du catalyseur Ni parent ($r_1/r_1^{\text{ref}}=0,59$).

A teneurs en dopant proches, les catalyseurs NiZr (« LDZr10 » à 0,2 Zr/Ni), NiSn (« LDSn1 » à 0,3 Sn/Ni) et NiAu (« LDAu5_dec » à 0,25 Au/Ni) présentent des propriétés catalytiques très différentes, et très intéressantes pour la formulation d'hypothèses sur les effets géométriques et électroniques mis en jeu. Pour cette comparaison, nous avons représenté sur la Figure 107 à la fois les sélectivités normalisées (S/S^{ref}) et les activités normalisées (r_1/r_1^{ref} et r_2/r_2^{ref}) des trois catalyseurs.

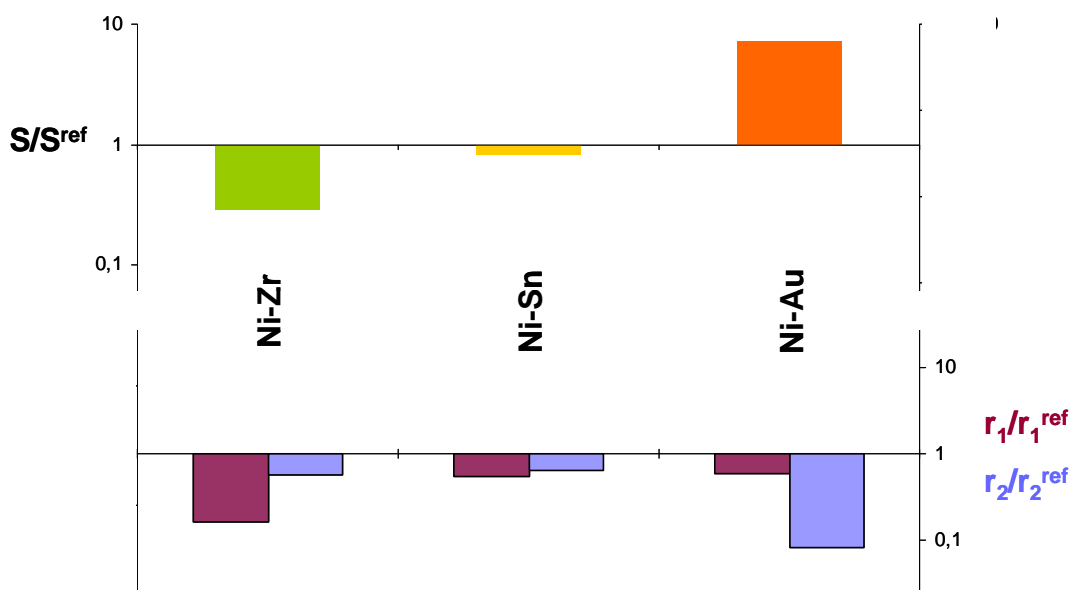


Figure 107. Comparaison des catalyseurs NiZr (« LDZr10 » à 0,2 Zr/Ni), NiSn (« LDSn1 » à 0,3 Sn/Ni) et NiAu (« LDAu5_dec » à 0,25 Au/Ni). Activités et sélectivités normalisées par rapport aux valeurs correspondantes obtenues avec le catalyseur parent Ni/SiO₂ (échelles logarithmiques).

Pour les trois catalyseurs, on constate une baisse de l'activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique, ainsi qu'en hydrogénation du cycle aromatique par rapport à l'activité du catalyseur Ni parent ($r_1/r_1^{ref} < 1$ et $r_2/r_2^{ref} < 1$). On peut expliquer ce phénomène par la présence d'atomes de Zr, Sn ou Au qui masquent une partie de la surface du Ni. Il en résulterait alors une diminution du nombre de sites actifs, d'où une baisse d'activité.

Pour le catalyseur NiSn à 0,3 Sn/Ni, la baisse de l'activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique est égale à la baisse de l'activité en hydrogénation du cycle aromatique. Pour cette teneur en étain, dopant neutre, l'effet géométrique n'a pratiquement aucun effet sur la sélectivité du catalyseur, $S^{NiSn}/S^{ref} = 0,8$.

Pour le catalyseur NiZr à 0,2 Zr/Ni, la baisse de l'activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique est supérieure à la baisse de l'activité en hydrogénation du cycle aromatique. De plus, (r_1^{NiZr}/r_1^{ref}) est inférieure à (r_1^{NiSn}/r_1^{ref}) alors que (r_2^{NiZr}/r_2^{ref}) est pratiquement égale à (r_2^{NiSn}/r_2^{ref}) . L'effet électrodonneur du Zr vers le Ni semble donc défavoriser l'hydrogénation de la double liaison oléfinique, d'où la baisse de sélectivité mesurée pour le catalyseur NiZr, $S^{NiZr}/S^{ref} = 0,3$.

Pour le catalyseur NiAu à 0,25 Au/Ni, la baisse de l'activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique est inférieure à la baisse de l'activité en hydrogénation du cycle

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

aromatique. De plus, $(r_2^{\text{NiAu}}/r_2^{\text{ref}})$ est inférieure à $(r_2^{\text{NiSn}}/r_2^{\text{ref}})$ alors que $(r_1^{\text{NiAu}}/r_1^{\text{ref}})$ est pratiquement égale à $(r_1^{\text{NiSn}}/r_1^{\text{ref}})$. Cette fois l'effet électro-attracteur de l'Au vers le Ni semble donc défavoriser l'hydrogénation du cycle aromatique, ou en d'autres termes, l'or semble jouer un rôle promoteur vis-à-vis de l'hydrogénation de la double liaison oléfinique par rapport à l'hydrogénation du cycle aromatique, d'où l'augmentation de sélectivité mesurée pour le catalyseur NiAu, $S^{\text{NiAu}}/S^{\text{ref}} = 5,9$.

Dans la littérature, l'effet sélectivant de l'étain greffé sur un catalyseur Ni/SiO₂ en très faible quantité (rapport atomique 0,04 Sn/Ni_S) a déjà été reporté par Lesage et al.^[16] dans le cas de l'isomérisation du 3-carène en 2-carène (cf. paragraphe 2.4.2). Les résultats obtenus dans notre étude sont en accord avec l'effet sélectivant observé à faible teneur en étain.

De même, nous avons déjà reporté l'effet promoteur de l'or décrit dans les travaux de Yuan et al.^[82] pour la réaction de déchlorination du 2,4-dichlorophénol en chlorophénol (cf. paragraphe 2.4.4.1). Les auteurs affirment que l'ajout d'or au catalyseur Ni/SiO₂ permet d'obtenir une activité sept fois supérieure à celle du catalyseur Ni/SiO₂ et expliquent ce phénomène par l'effet électro-attracteur de l'or sur le nickel. Cet exemple de catalyseur Ni-Au plus actif (et légèrement plus sélectif) qu'un catalyseur Ni conforte les résultats obtenus dans notre étude avec le catalyseur LDAu5_sec, où l'ajout d'or a permis de favoriser l'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène par rapport à l'hydrogénation du cycle benzénique.

A notre connaissance, l'ajout de zirconium au catalyseur Ni/SiO₂ parent (échantillon LDZr10) permettant de favoriser l'hydrogénation du cycle benzénique du styrène par rapport à l'hydrogénation de la double liaison oléfinique n'a jamais été reporté dans la littérature.

La préparation de catalyseurs bimétalliques Ni-X (X=Sn, Zr, Au) a permis de mettre en évidence à la fois un effet géométrique (pour X=Sn) et un effet électronique (pour X=Zr et X=Au) permettant de moduler la sélectivité du catalyseur Ni-X en hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène par rapport à l'hydrogénation du cycle benzénique du styrène :

- un effet sélectivant est observé pour une faible teneur en Sn, dopant électroniquement neutre vis-à-vis du nickel ;

5. Catalyseurs bimétalliques : préparation, caractérisation et activité catalytique

- un effet anti-sélectivant est observé dans le cas d'ajout de Zr, dopant électro-donneur vis-à-vis du nickel ;

- un effet sélectivant est observé dans le cas d'ajout d'Au, dopant « électro-attracteur » vis-à-vis du nickel.

6. Conclusions et perspectives de travail

Nous nous sommes intéressés dans cette étude à de nouveaux catalyseurs à base de nickel pouvant hydrogéner de façon sélective les doubles liaisons oléfiniques dans les composés alcénylaromatiques sans affecter les noyaux benzéniques. Le catalyseur utilisé dans l'industrie, dans le cadre de l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse, est à base de nickel supporté sur alumine passivé par ajout de soufre sous forme de mercaptans ou de thiophène. Les systèmes catalytiques ainsi obtenus sont sélectifs mais peu actifs. De plus, il est difficile de contrôler le dépôt du soufre sur la phase métallique.

Cette étude a consisté à la fois à préparer des systèmes catalytiques à base de nickel dopé par un co-métal X afin de promouvoir sa sélectivité, et à comprendre les facteurs responsables de cette dernière. Les travaux antérieurs décrits dans la littérature proposent deux types de phénomènes responsables de cette sélectivité : le dopant ajouté au Ni peut avoir soit un effet géométrique, soit un effet électronique, soit les deux à la fois.

Nous avons dans un premier temps préparé des catalyseurs Ni/SiO₂ par diverses méthodes inspirées de la littérature : imprégnation en milieu aqueux de sels du nickel ou dépôt, en solvant organique ou en phase gaz, d'un complexe organométallique du nickel, dans le but de préparer des catalyseurs monométalliques parents avec des particules de nickel de l'ordre de 2-3 nm et une répartition étroite en taille. L'imprégnation par échange cationique du sel [Ni(NH₃)₆]²⁺ s'est avérée la plus intéressante. Elle a permis de préparer des catalyseurs chargés de 3 % à 20 % en Ni avec des tailles de particules centrées autour de 4 nm.

Dans un deuxième temps nous avons dopé le catalyseur Ni/SiO₂ parent par un deuxième métal X. Plusieurs métaux X présentant des électronégativités différentes ont été choisis :

- l'étain, d'électronégativité proche de celle du nickel, est considéré comme un dopant neutre, il a été choisi pour étudier l'effet purement géométrique du dopage ;

- le manganèse et le zirconium, d'électronégativités inférieures à celle du nickel, sont considérés comme des dopants électro-donneurs ;

- enfin l'or et l'iridium, d'électronégativités supérieures à celle du nickel, sont considérés comme des dopants électro-attracteurs ;

Mn, Zr, Au et Ir ont été choisis pour étudier les effets électroniques du dopage.

Pour chaque métal X, différents protocoles de greffage (*in situ* ou *ex situ*) avec des précurseurs différents de X, ont été mis en œuvre.

Les catalyseurs ainsi préparés ont été caractérisés par différentes techniques (analyse élémentaire, volumétrie d'adsorption d'hydrogène, DRX, TEM, STEM, EDS, et EXAFS). Leurs propriétés catalytiques, en particulier leur activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique et leur sélectivité en hydrogénation du styrène en éthylbenzène par rapport à l'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane, ont été évaluées à l'aide d'un test « batch » d'hydrogénation du styrène. Ce test a nécessité une mise au point pour évaluer au cours d'un même test les deux vitesses d'hydrogénations successives du styrène en éthylbenzène puis de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane.

Nos premières études de greffage ont mis en jeu des composés $M(\text{acac})_x$ ($M = \text{Zr}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ir}, \text{Co}, \text{Ni}$) solubilisés dans l'éthanol puis mis en contact avec la suspension de catalyseur réduit et recouvert de n-heptane avant le démarrage du test d'hydrogénation du styrène. Ces essais nous ont amené à mettre en évidence un effet drastique de l'éthanol ou de l'eau sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs en hydrogénation du styrène. En effet, quelques millilitres d'éthanol, ou quelques gouttes d'eau, ajoutés au milieu réactionnel, suffisent pour empoisonner presque complètement l'hydrogénation du noyau aromatique par rapport à la double liaison C=C oléfinique. Ainsi, la sélectivité est environ cinq fois supérieure à celle du catalyseur parent si on ajoute 2 mL d'EtOH ou 0,1 mL d'H₂O à la suspension de catalyseur dans 50 mL d'heptane. Sachant qu'un alcool peut être hydrogénéolysé en alcane et en éther avec formation d'eau dans nos conditions opératoires, les modifications d'activités observées avec l'alcool ont été attribuées à un effet de l'eau sur la surface du nickel. D'après des mesures EXAFS effectuées sur une surface de nickel réduit et recouvert d'H₂O sous hydrogène, nous supposons que les molécules d'eau sont adsorbées sur les atomes de Ni de surface via leurs atomes d'oxygène. Un effet électronique de l'eau ne peut donc pas être exclu.

Nous avons préparé des catalyseurs Ni-Sn suivant deux méthodes. La réaction de SnBu₄ dans l'heptane sur une surface de nickel préalablement réduit conduit à la formation d'alliages de surface après chauffage à 130°C sous 10 bar d'H₂ ; la réaction de SnBu₄ sur une surface de nickel réduit conduit à la formation d'alliages massifs après hydrogénéolyse à

400°C. Ceci a pu être confirmé par des mesures EXAFS et DRX. Plusieurs catalyseurs ont été préparés suivant les deux méthodes, avec différents rapports atomiques Sn/Ni_S pour les alliages de surface, ou différents rapports atomiques Sn/Ni pour les alliages massifs. Testés en catalyse, les solides à plus faible teneur en Sn enregistrent les meilleures sélectivités en éthylbenzène ; pour un alliage de surface à 0,05 Sn/Ni_S la sélectivité en éthylbenzène est environ quatre fois supérieure à celle du catalyseur parent non dopé, tandis que pour un alliage massif à 0,03 Sn/Ni, elle est multipliée par six. Qu'il soit dispersé uniquement à la surface ou dans l'intégralité de la particule de nickel, l'étain a un effet sélectivant pour une faible teneur en étain, inférieure à 0,1 Sn/Ni. L'alliage massif présente l'avantage d'être plus stable que l'alliage de surface, il peut en effet être stocké à l'air, puis re-réduit avant utilisation en réaction d'hydrogénation, tout en conservant ses propriétés catalytiques. Pour une teneur en étain supérieure à 0,1 Sn/Ni, un effet poison de l'étain est observé pour les deux réactions d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène et d'hydrogénation de l'éthylbenzène en éthylcyclohexane.

Afin d'étudier l'effet du dopage par un métal électro-donneur, nous avons greffé du manganèse et du zirconium sur le catalyseur Ni/SiO₂ parent.

Le greffage de Mn(acac)₃ par sublimation ou par imprégnation dans l'éthanol, suivi d'une hydrogénolyse à 400°C, nous avons mis en évidence la formation de particules bimétalliques Ni-Mn d'après les analyses en microscopie électronique couplée avec l'EDS. L'ajout de manganèse au nickel entraîne une baisse de l'activité du catalyseur par rapport au catalyseur parent, ainsi qu'une baisse de la sélectivité en éthylbenzène.

Dans le cas du greffage de zirconium, plusieurs complexes de zirconium sont testés. Les résultats les plus intéressants sont obtenus avec le tétranéopentylzirconium (ZrNp₄). Lorsque celui-ci est mis en contact avec le catalyseur préalablement réduit, puis chauffé dans l'heptane pendant deux heures à 150°C, sous 60 bar d'H₂, l'activité hydrogénante est augmentée, ainsi que la sélectivité en éthylbenzène (d'un facteur 1,5 par rapport au catalyseur parent). Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'espèces hydrures de zirconium Zr-H à la surface du support ou du nickel. Dans le cas où le complexe ZrNp₄ est déposé par sublimation puis hydrogénolyse à 400°C, nous avons mis en évidence la formation de particules bimétalliques Ni-Zr d'après les analyses en microscopie électronique couplée avec l'EDS. Ce catalyseur se comporte comme le catalyseur bimétallique Ni-Mn précédemment obtenu, c'est-à-dire qu'il est moins actif et moins sélectif que le catalyseur parent. D'autres complexes du zirconium,

$Zr(acac)_4$ et $ZrCp_2Me_2$, ont été déposés sur le nickel, mais les catalyseurs obtenus n'ont pas montré d'intérêt du point de vue de leur sélectivité. Le choix du complexe du métal dopant associé à celui de la méthode de greffage mise en jeu ne sont donc pas anodins. En particulier, le passage à l'air qui provoque pour le zirconium la formation de plages d'oxydes ségrégués à la surface, et non réductibles, semble isoler les sites actifs du nickel, ce qui conduit à une légère augmentation de la sélectivité.

Enfin, pour étudier l'effet d'un métal électro-attracteur sur les propriétés catalytiques du nickel, l'iridium et l'or ont été utilisés comme dopants.

Nous avons préparés un catalyseur bimétallique Ni-Ir par sublimation d' $Ir(acac)_3$ sur le catalyseur Ni/SiO₂ parent préalablement réduit, puis hydrogénolyse à 400°C. Testé en hydrogénation du styrène, ce catalyseur est moins actif en hydrogénation de la liaison C=C que le catalyseur parent, d'où une sélectivité en éthylbenzène plus faible. Toutefois, l'iridium n'est pas un métal chimiquement inerte, il est connu pour son activité hydrogénolysante et hydrogénante. Il est alors difficile de découpler l'effet propre de l'iridium et l'effet du dopage par un élément électro-attracteur.

Les catalyseurs Ni-Au les plus intéressants ont été préparés par réaction de cyanure d'or sur le catalyseur Ni/SiO₂ parent, en suspension dans l'heptane. Cette préparation conduit à la formation de particules bimétalliques après hydrogénolyse à 400°C, d'après les analyses TEM et STEM couplées avec l'EDS. Le catalyseur ainsi obtenu est environ six fois plus sélectif que le catalyseur parent, sans ralentissement significatif de l'hydrogénation de la liaison oléfinique. Le catalyseur Ni-Au ainsi préparé présenterait donc un intérêt considérable en hydrogénation sélective des essences de pyrolyse parce qu'il est **sélectif** et **actif**.

Ces différentes préparations nous ont permis d'étudier les deux facteurs responsables de la sélectivation du catalyseur nickel, l'effet géométrique et l'effet électronique. Il est difficile encore à ce stade de délimiter clairement les effets géométriques et électroniques entrant en jeu, mais les tendances observées semblent indiquer qu'**un dopant électro-attracteur est sélectivant, et au contraire qu'un dopant électro-donneur est anti-sélectivant**. En effet, à teneur égale en dopant X (rapport atomique X/Ni compris entre 0,2 et 0,3 ; X=Sn, Zr, Au) nous avons observé :

- un effet géométrique se manifestant dans tous les cas de dopage. La présence d'atomes du dopant X masque une partie de la surface du nickel, entraînant ainsi une diminution du nombre de sites actifs. Dans le cas du greffage d'étain (0,3 Sn/Ni), dopant électroniquement neutre vis-à-vis du nickel, la baisse d'activité en hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène est égale à la baisse d'activité en hydrogénation du noyau benzénique : le dopage par Sn n'a pas eu d'effet significatif sur la sélectivité du catalyseur Ni ($S^{\text{NiSn}}/S^{\text{ref}} = 0,8$).

- un effet électronique favorisant l'hydrogénation du noyau benzénique du styrène par rapport à celle de la double liaison oléfinique, dans le cas du greffage de zirconium (0,2 Zr/Ni), dopant électro-donneur vis-à-vis du nickel : le dopage par Zr a entraîné une diminution de la sélectivité du catalyseur Ni ($S^{\text{NiZr}}/S^{\text{ref}} = 0,3$).

- un effet électronique favorisant au contraire l'hydrogénation de la double liaison oléfinique du styrène par rapport à celle du noyau benzénique, dans le cas du greffage d'or (0,25 Au/Ni), dopant électro-attracteur vis-à-vis du nickel : le dopage par Au a entraîné une augmentation de la sélectivité du catalyseur Ni ($S^{\text{NiAu}}/S^{\text{ref}} = 5,9$).

Pour compléter cette étude il serait très intéressant de préparer des catalyseurs bimétalliques Ni-X avec d'autres dopants X neutres, électro-donneurs et électro-attracteurs, chimiquement inertes, afin d'étayer les effets sur les propriétés catalytiques observées sur le catalyseur Ni/SiO₂ après greffage d'étain, de zirconium, de manganèse et d'or. La préparation de plusieurs échantillons Ni-X avec différents rapports atomiques X/Ni permettra d'étudier la relation entre la teneur en dopant et l'expression d'effets géométriques et électroniques sur leurs propriétés catalytiques. Ceci permettra également d'améliorer la caractérisation des familles de catalyseurs Ni-X préparés grâce à la confrontation de diverses techniques de caractérisation sensibles soit aux faibles teneurs en dopant (l'EXAFS par exemple), soit aux teneurs élevées en dopant (la DRX par exemple), et de déterminer si un échantillon est composé de particules bimétalliques d'alliage, d'une structure cœur-coquille, d'adatoms de surface, ou de particules monométalliques juxtaposées. Nous avons vu que le choix du précurseur du dopant et de la méthode de dopage avait une grande influence sur les caractéristiques des échantillons préparés.

Les résultats de cette étude ont également soulevé de nombreuses interrogations concernant l'effet du dopage du nickel sur les propriétés d'adsorption de l'hydrogène, mais également sur les propriétés d'adsorption puis de réaction avec le styrène

via sa double liaison oléfinique et son noyau benzénique. Les calculs DFT^[168-170] ont déjà permis d'expliquer de nombreuses différences de réactivité, et donc de sélectivité, entre les métaux de transition et certains cas de dopage de ces derniers (en particulier, pour l'hydrodésulfuration, l'activité du catalyseur CoMo est beaucoup plus élevée que les activités respectives du Co et du Mo). A partir des calculs DFT, il est possible de prédire les énergies d'activation mises en jeu lors de l'hydrogénation du styrène, puis de proposer les systèmes Ni-X permettant à la fois de favoriser l'adsorption de la double liaison oléfinique du styrène sur la surface, et de défavoriser celle du noyau aromatique, afin d'améliorer au maximum la sélectivité de la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Toulhoat et. al^[170] ont calculé des énergies de liaison Métal-Carbone pour quelques carbures de métaux de transition M-C assemblés dans une structure de type NaCl ; on peut reporter, par ordre croissant, les énergies E_{M-C} respectives pour M désignant l'or, le nickel, l'iridium, le manganèse, et le zirconium : $E_{Au-C} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{Ni-C} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{Ir-C} = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{Mn-C} = 110 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $E_{Zr-C} = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ces valeurs suggèrent que l'ajout d'or au nickel affaiblira l'adsorption d'un carbone sur une surface métallique composée de Ni et d'Au, par rapport à l'adsorption d'un carbone sur du Ni ; que l'ajout d'iridium au nickel aura peu d'effet sur l'adsorption d'un carbone sur une surface métallique composée de Ni et d'Ir ; mais qu'au contraire, l'ajout de manganèse et de zirconium renforcera l'adsorption d'un carbone sur une surface métallique composée de Ni et de Mn, ou de Ni et de Zr. Les calculs DFT pourraient fournir des éléments de réponses aux propriétés catalytiques observées en test d'hydrogénation du styrène.

Gardant à l'esprit l'enjeu industriel du sujet, il serait très intéressant d'optimiser la préparation du catalyseur Ni-Au (teneur optimale en cyanure d'or, précautions de manipulation nécessitant le travail sous atmosphère inerte par exemple, utilisation d'un support alumine, etc.) puis de comparer ses performances catalytiques, en particulier activité et sélectivité en hydrogénation du styrène, avec celles du catalyseur Ni-S réellement utilisé pour l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse. L'or pourrait être un substitut adéquat au soufre, permettant de sélectionner le nickel. De plus, l'or est connu pour améliorer la résistance des catalyseurs au nickel (résistance au soufre et au cokage^[85]).

7. Annexes

7.1 Résultats de préparation des catalyseurs monométalliques Ni/SiO₂

Tableau 49. Catalyseurs Ni/SiO₂ préparés par échange cationique

# Cat	Support	Solution d'imprégnation (V=1L)			A. E. % pds Ni	T°C réd	Magnétisme	
		[Ni] en mol/L	[NH ₃] mol/L	NH ₃ /Ni			% Ni réd	d < d _{partic} ≤ D
LD8		0,03	2	58	13,99	400	78	3,8 nm
LD12		0,01	2	176	7,54	400	79	3,8 nm
LD13	Silice calcinée	0,007	0,4	57,3	8,74	500	72,9	3,3 nm
LD13		0,007	0,4	57,3	8,74	600-400	93,8	4,4 nm
LD20		0,03	2	57,3	18,31	500	96,8	3,6 nm
LD21		? (filtrat LD20)	?	?	1,77	500	29,2	3,2 nm *
LD22		? (filtrat LD21)	?	?	1,68	500	16,3	3,4 nm *
LD23		? (filtrat LD22)	?	?	2,74	500	31	3,1 nm *
LD24		0,034 mol/L	2	57,3	18,26	500	91,1	3,4 nm
LD25		0,009 mol/L	?	?	2,4	500	41,2	2,9 nm *
LD26		0,009 mol/L	?	?	3,1	500	47	2,9 nm *
LD27		0,008 mol/L	?	?	1,73	500	38,2	2,9 nm *
LD28		0,017 mol/L	1	57,3	17,92	500	75,5	3,4 nm
LD29		0,026 mol/L	1,5	57,3	20,90	500	80,7	3,5 nm
LD30		0,034 mol/L	2	57,3	14,22	500	69	3,6 nm
LD31		0,007 mol/l	0,4	57,3	7,97	500	78,8	3,2 nm
LD31		0,007 mol/l	0,4	57,3	7,97	600-400	90,0	5,4 nm

* L'estimation de ces valeurs comporte une grande imprécision (≥20%) due à la faible réponse de l'échantillon en magnétisme (% Ni_{tot} et Ni_{red} faibles)

Tableau 50. Catalyseurs Ni/SiO₂ préparés à partir de sels de nickel en milieu aqueux

# Cat	Précurseur	[Ni] mol/L	[Ni] g _{Ni} /g _{silice}	[NH ₄ NO ₃] mol/L	[NH ₄ OH] mol/L	NH ₃ /Ni	A.E. %pds Ni	Magnétisme			
								T°C réd	% Ni réd	d < d _{particule} < D	
LD7	Ni(NO ₃) ₂	0,6	0,50	1,6	6,2	7,8	5,04	400	71,7 %	5,1 nm	11,7 nm
LD14	Ni(NO ₃) ₂	0,096	0,10	10,5	15,3	25,8	0,38	500	% Ni trop faible		
LD15	Ni(NO ₃) ₂	0,014	0,10	36,3	30,6	66,9	1,21	500	15,4 %	2,1 nm	4,6 nm
LD16	[Ni(NH ₃) ₆] ₂	0,02	0,11	13,9	3,6	23,5	0,74	500	-	-	-
LD17	Ni(C ₂ O ₄)	0,014	0,10	0	3,8	3,8	7,41	500	-	> 11,5 nm	
LD32	Ni(NO ₃) ₂	0,028	0,10	[NH ₂ -NH ₂] = 0,085 mol/L		3,1 (en)/Ni	0,91	500	% Ni trop faible		

7.2 Microscopie électronique

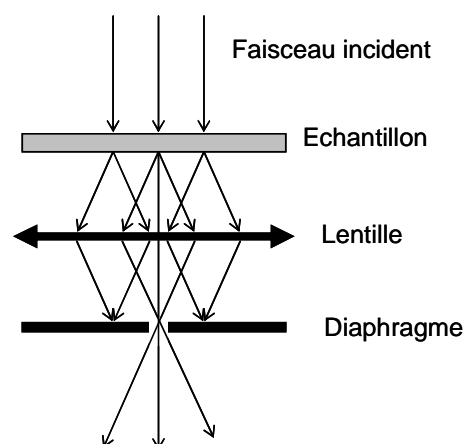
La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,8 Ångstroms.

Il est également possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

Le principe du microscope électronique en transmission consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Images en champ clair

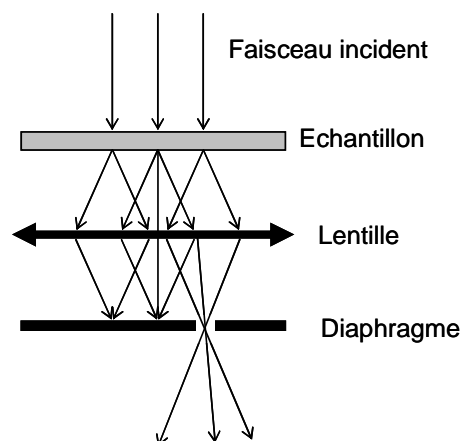
Le diaphragme objectif est placé de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Seuls les électrons non diffractés pourront traverser le diaphragme et former ensuite l'image sur l'écran. Les zones sombres correspondent donc aux régions de l'échantillon qui ont diffracté. En l'absence d'échantillon, l'intégralité du faisceau est transmise, l'image apparaît claire, d'où le nom : champ clair (bright field ou BF).



Images en champ sombre

Le diaphragme objectif est centré sur un faisceau diffracté. L'image est donc formée uniquement par les électrons diffractés à un angle particulier. Les électrons diffractés dans d'autres directions et les électrons du faisceau direct ne participent donc pas à la formation de l'image, ils correspondent aux zones sombres de l'image. En l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre, d'où le nom : champ sombre (dark field ou DF).

Ce mode est intéressant pour l'étude des différentes phases cristallographiques d'un échantillon. Il permet d'observer par exemple des défauts cristallins comme une dislocation puisqu'elle distord localement la maille du cristal et donc modifie l'angle de diffraction.



Histogrammes de répartition en taille des particules

A partir de l'observation d'un nombre suffisamment grand (<200) de particules métalliques sur un nombre représentatif de clichés de microscopie électronique (<10) d'un échantillon, on peut mesurer le nombre, n_i , de particules dont la taille (d) est comprise entre d_i et d_{i+1} avec un incrément ($\Delta d = d_{i+1} - d_i$) déterminé. On peut alors tracer l'**histogramme** de répartition **en nombre** de la taille des particules. Cependant, pour un catalyseur, l'information utile est la surface présentée par une la population de particules de taille donnée, plutôt que leur nombre. On représente donc aussi, l'**histogramme** de répartition **en surface** de la taille des particules. Il faut de plus signaler que certaines méthodes de mesure des tailles de particules prennent en compte le volume (ou la masse) des particules, par exemple les mesures de magnétisme. On définira alors l'**histogramme** de répartition **en volume** de la taille des particules.

A partir de ces différents histogrammes, on pourra calculer un **diamètre moyen** des particules:

$$\text{- En nombre: } \bar{d}_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

$$\text{- En surface: } \bar{d}_s = \frac{\sum_{i=1}^n s_i d_i}{\sum_{i=1}^n s_i} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}$$

$$\text{- En volume: } \bar{d}_v = \frac{\sum_{i=1}^n v_i d_i}{\sum_{i=1}^n v_i} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}$$

7.3 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques sont réalisées à l'IRCE Lyon, à température ambiante, sur un magnétomètre fonctionnant selon la méthode d'extraction de Weiss.^[157, 159] L'appareillage utilisé est schématisé à la Figure 108. L'échantillon est introduit au sein d'une bobine de mesure, elle-même positionnée au centre d'une paire de bobines magnétiques. Celles-ci génèrent un champ H intense et uniforme qui provoque une aimantation M de l'échantillon. Le déplacement de l'échantillon, par « extraction », dans ce champ induit dans la bobine de mesure une quantité de courant proportionnelle à l'aimantation M. Ce courant induit est mesuré pour différentes valeurs décroissantes du champ H, allant de 2 à 0 Tesla. On peut alors en déduire l'isotherme magnétique représentant l'évolution de M en fonction de H.

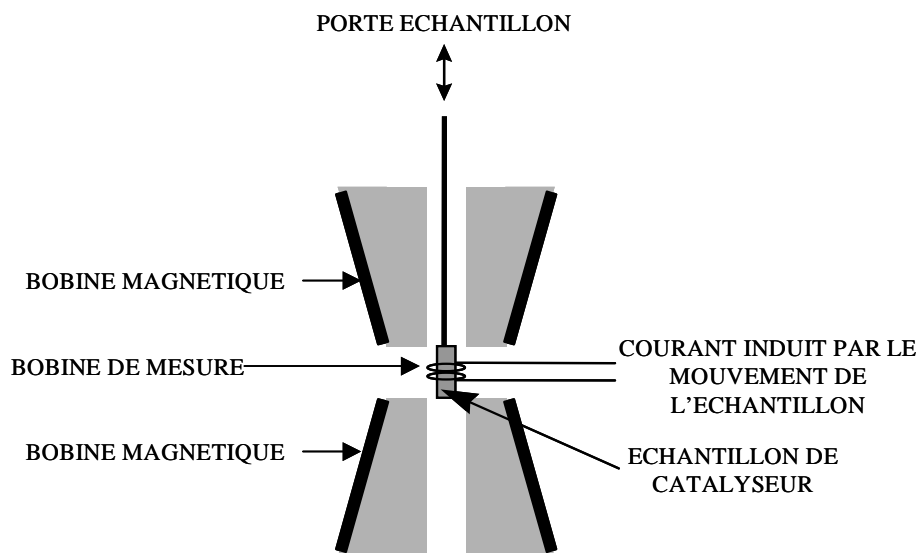


Figure 108. Schéma d'un magnétomètre à extraction.

Répartition en taille des particules

On part de l'hypothèse que les échantillons de catalyseurs étudiés sont superparamagnétiques. A la température T, on suppose que tous les grains de Ni sont des monodomains de Weiss, portant le moment magnétique global μ .

Ils ont tous la même aimantation spécifique à saturation σ_s qui est celle du métal massif Ni⁽⁰⁾.

Or, l'aimantation d'un grain dépend de la taille de celui-ci : $\mu = \frac{\pi \rho \sigma_s}{6} D^3$ avec D le diamètre moyen du grain et ρ sa masse volumique.

Soumis à un champ magnétique H uniforme, d'après la loi de Langevin, un ensemble de N grains présente l'aimantation totale :

$$M = N \mu \left(\coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right) \text{ où } k \text{ est la constante de Boltzmann}$$

$M_s = N \mu$ aimantation à saturation, obtenue lorsque tous les moments magnétiques $\vec{\mu}$ sont alignés dans le champ.

On peut continuer à écrire :

$$M = M_s \left(\coth \frac{\pi \rho \sigma_s H D^3}{6kT} - \frac{6kT}{\pi \rho \sigma_s H D^3} \right) = M_s \cdot L(D, H)$$

Or, tous les grains n'ont pas le même diamètre D . Et on s'intéresse justement dans cette étude à la distribution en volume des diamètres des grains. Soit $f_v(D)$ la fonction de cette

distribution. Elle est définie telle que : $\int_0^{+\infty} f_v(D) dD = 1$

Nous pouvons alors reprendre l'équation de Langevin et relier l'aimantation M à la fonction de distribution ainsi :

$$M = M_s \int_0^{+\infty} f_v(D) \cdot L(D, H) dD$$

$$\frac{M}{M_s} = \int_0^{+\infty} f_v(D) \cdot L(D, H) dD$$

Valeurs aux limites, méthode asymptotique

$$\text{On pose : } x = \frac{\pi \rho \sigma_s H D^3}{6kT}$$

$$L(D, H) = L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$$

Aux champs faibles, $x \xrightarrow{H \rightarrow 0} 0$ et $\coth(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$

$$\text{D'où } L(x) \approx \frac{x}{3} \text{ et } \frac{M}{M_s} \approx \frac{\pi \rho \sigma_s H}{18kT} \int_0^{+\infty} D^3 f_v(D) dD$$

Aux champs forts, $x \xrightarrow{H \rightarrow +\infty} +\infty$ et $\coth(x) \rightarrow 1$

$$\text{D'où } L(x) \approx 1 - \frac{1}{x} \text{ et } \frac{M}{M_s} \approx 1 - \frac{6kT}{\pi \rho \sigma_s H} \int_0^{+\infty} D^{-3} f_v(D) dD$$

$$\text{Le diamètre moyen vérifie la relation : } \bar{D}^n = \frac{\int_0^{+\infty} D^n f_v(D) dD}{\int_0^{+\infty} f_v(D) dD} = M_n \text{ et } \bar{D} = \sqrt[n]{M_n}$$

$$\text{Où } M_n \text{ est le moment d'ordre } n, M_n = \int_0^{+\infty} D^n f_v(D) dD$$

$$\text{Aux champs faibles, } \frac{M}{M_s} \approx \frac{\pi \rho \sigma_s H}{18kT} M_3$$

on peut alors calculer le diamètre moyen des plus grosses particules

$$D_1 = \bar{D} = \sqrt[3]{M_3} = \left[\frac{M}{M_s} \frac{18kT}{\pi \rho \sigma_s H} \right]^{1/3}$$

$$\text{Aux champs forts, } \frac{M}{M_s} \approx 1 - \frac{6kT}{\pi \rho \sigma_s H} M_{-3}$$

on en déduit le diamètre moyen des plus petites particules

$$D_2 = \bar{D} = \sqrt[3]{M_{-3}} = \left[\frac{6kT}{\pi \rho \sigma_s H \left(1 - \frac{M}{M_s} \right)} \right]^{1/3}$$

Fonction de distribution, méthode d'optimisation

D'après les travaux de Richardson et al.^[171, 172], la fonction de distribution suit une loi « log normale » et peut être exprimée de la façon suivante :

$$f_v(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D \ln(\sigma)} \exp \left[- \left(\frac{\ln\left(\frac{D}{D_0}\right)}{\sqrt{2} \ln(\sigma)} \right)^2 \right]$$

Les deux inconnues, D_0 et σ (écart-type) sont calculées à partir de :

$$\bar{D}^n = \exp \left(n \ln(D_0) + \frac{n^2}{2} \ln^2(\sigma) \right)$$

$$\begin{cases} D_0 = \left(\frac{M_3}{M_{-3}} \right)^{1/6} \\ \sigma = \exp \left(\frac{\sqrt{\ln(M_3 M_{-3})}}{3} \right) \end{cases}$$

Démarche :

Les points expérimentaux sont injectés dans un programme pour simuler une courbe continue d'aimantation. Par intrapolation, il s'agit de déterminer les coefficients a_i telles que :

$$\frac{M}{M_s} = a_1(a_2 + \ln(H)) + a_3 \exp(-a_4 H)$$

Les données k , T , ρ et σ_s pour le Ni sont à préciser.

A partir des données expérimentales, le programme calcule les moments M_3 et M_{-3} puis en déduit les diamètres moyens aux champs limites D_1 et D_2 . Il calcule ensuite le diamètre moyen D_0 et l'écart-type σ et peut alors commencer son itération. L'algorithme de calcul est schématisé sur le diagramme de la Figure 109.

On peut également moduler les critères de convergence en choisissant le point de départ de l'algorithme de convergence plus ou moins éloigné du diamètre moyen D_0 , et en choisissant le critère ε de minimisation (moindres carrés) plus ou moins élevé.

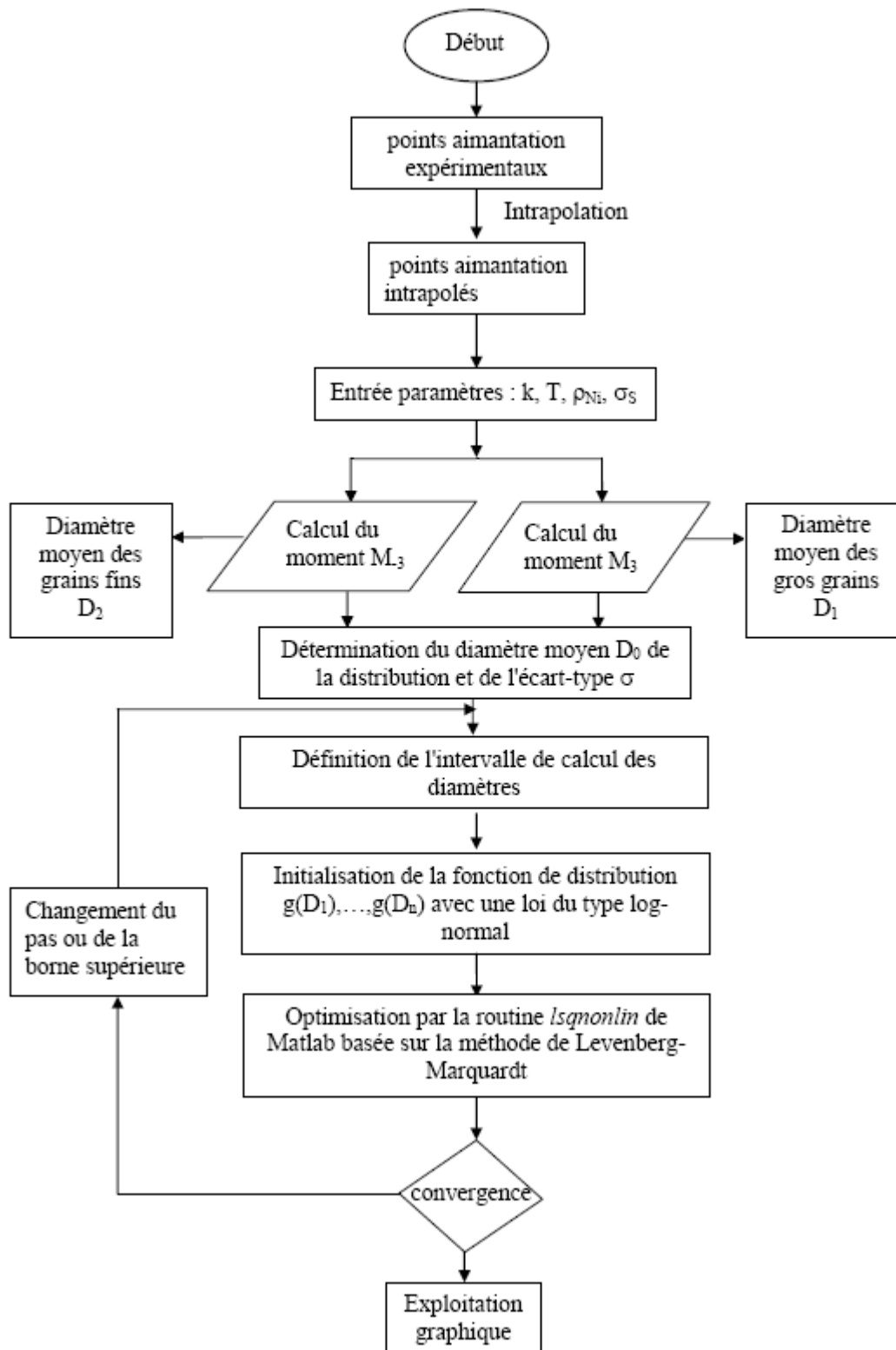


Figure 109. Algorithme de calcul – Obtention d’une distribution de taille des particules à partir des courbes d’aimantation expérimentales. D’après le rapport de stage de S. Adjimi.

7.4 Acquisition et analyse des données EXAFS au Hasylab

Les spectres d'absorption des rayons X ont été enregistrés en transmission sur la ligne X1 du synchrotron DORIS III du Hasylab à Hambourg. Un double cristal Si(111) ou Si(311) a été utilisé comme monochromateur et les flux ont été mesurés à l'entrée et à la sortie de la cellule contenant l'échantillon par des chambres à ionisation. Les spectres d'absorption ont été obtenus en faisant la moyenne des données d'au moins trois acquisitions successives. L'analyse EXAFS a été réalisée à l'aide du logiciel "Athena"^[173] et du programme d'ajustement "RoundMidnight"^[174] mis au point par A. Michalovicz. Le résidu d'absorption du support a été éliminé et l'absorption atomique de l'élément étudié (Sn, Au, Zr) a été modélisée par des séries fonctions polynomiales de degré trois à six en utilisant les procédures d'"Athena". Chaque spectre EXAFS a été ainsi extrait afin d'éliminer au mieux les contributions basses fréquences aisément repérables sur la transformée de Fourier du spectre EXAFS ($\omega(k) \cdot k^3 \cdot \chi(k)$). L'énergie de seuil E_0 a été déterminée au point d'inflexion de la montée du signal d'absorption.

Le signal EXAFS est, par définition, l'ensemble des oscillations normalisées du coefficient d'absorption atomique après le seuil d'absorption. L'environnement local de l'atome absorbeur est à l'origine de ces oscillations : il est donc possible d'en déduire des informations structurales. Cette déduction se fait en essayant de reproduire au mieux les oscillations expérimentales par un modèle théorique adapté. Les paramètres structuraux sont ainsi obtenus par ajustement de la courbe expérimentale à une courbe théorique. Cet ajustement repose sur un modèle en chemins de diffusion dans l'environnement de l'atome absorbeur; dans le cas où seule la réflexion simple intervient, un chemin est équivalent à une couche de réflecteurs. Le signal EXAFS est modélisé par l'équation suivante :

$$\chi(k) \cong S_0^2 * r_c(k) * \sum_{i=1}^n \frac{N_i F_i(k, R_i)}{k R_i^2} * \exp\left(\frac{-2R_i}{\lambda(k)}\right) * \exp(-2\sigma_i^2 k^2) * \sin[2kR_i + \Phi_i(k, R_i) + \Phi_c(k)]$$

Où S_0^2 est un facteur d'échelle, déterminé à partir composés de référence. Pour un même élément il a été gardé constant dans tous les ajustements; N_i est le nombre de coordination de la couche "i"; F_i est la fonction de diffusion pour l'atome "i" ou rétrodiffuseur; R_i est la distance de l'atome "i" à l'atome absorbant; λ est le libre parcours moyen de l'électron éjecté; σ_i^2 est le facteur de Debye-Waller caractérisant les facteurs de désordre à la fois d'ordre

thermiques et structuraux; Φ_i est la fonction de déphasage liée à l'atome "i" et Φ_c est la fonction de déphasage de l'atome absorbeur. Le logiciel FEFF8^[175] a été utilisé pour calculer les expressions théoriques de r_c , F_i , λ et $\Phi_i + \Phi_c$ pour chacun des chemins de rétrodiffusion envisagés en s'appuyant sur des clusters modèles. Les affinements des simulations des spectres $k^n\chi(k)$ ($n = 1$ à 3) ont été réalisés en ajustant les paramètres structuraux N_i , R_i , σ_i et le décalage en énergie, ΔE_0 (le même pour toute les couches). Le résidu d'une simulation, ρ , est calculé par la formule suivante :

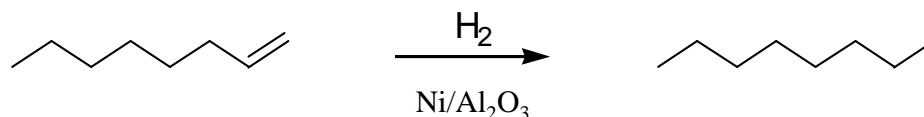
$$\rho = \frac{\sum_k k[k\chi_{\text{exp}}(k) - k\chi_{\text{calc}}(k)]^2}{\sum_k k[k\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

Ainsi plus le résidu est faible (donné ici en pourcentage), meilleur est l'accord entre le spectre expérimental et le spectre simulé. Cependant une amélioration de la simulation doit tenir compte du nombre des paramètres à ajuster pour être validée selon des critères statistique, comme il est recommandé par la commission "Standards and Criteria" de l'"International XAFS Society".^[176] Le nombre de points expérimentaux indépendants ou degré de liberté maximum du signal, est défini par, $N_{\text{idp}} = (2\Delta k\Delta R/\pi) + 2$. L'amélioration d'une simulation par ajout de paramètres ajustables a donc toujours été validée par une diminution du facteur de qualité, $(\Delta\chi)^2/v$. Les valeurs des erreurs des paramètres structuraux calculées par "RoundMidnight" ont été multipliées par un facteur $[(\Delta\chi)^2/v]^{1/2}$ afin de prendre en compte les erreurs systématiques. Les marges d'erreur ainsi calculées sont indiquées entre parenthèse pour chaque paramètre structural.

7.5 Tests catalytiques

7.5.1 Validation de l'autoclave

Hydrogénation du 1-octène



Afin de vérifier que l'autoclave fonctionne en régime purement chimique (*ie.* non limité par la diffusion extra- ou intra- granulaire), des tests préliminaires d'hydrogénation du 1-octène ont été conduits sur un échantillon de catalyseur industriel Ni/Al₂O₃, appelé « LDX ». Il est composé de 21,2 % en poids de Ni, dispersé à 18 %. Le catalyseur se présente sous forme d'extrudés de 2 à 6 mm de long et de 1 mm de diamètre environ. Le broyage du catalyseur est effectué manuellement dans un mortier en agate, jusqu'à obtention d'une poudre fine de granulométrie < 75 μm (> 200 mesh). Les tests sont conduits à 55°C et sous 30 bar d'H₂. Les résultats sont regroupés sur les graphes de la Figure 110.

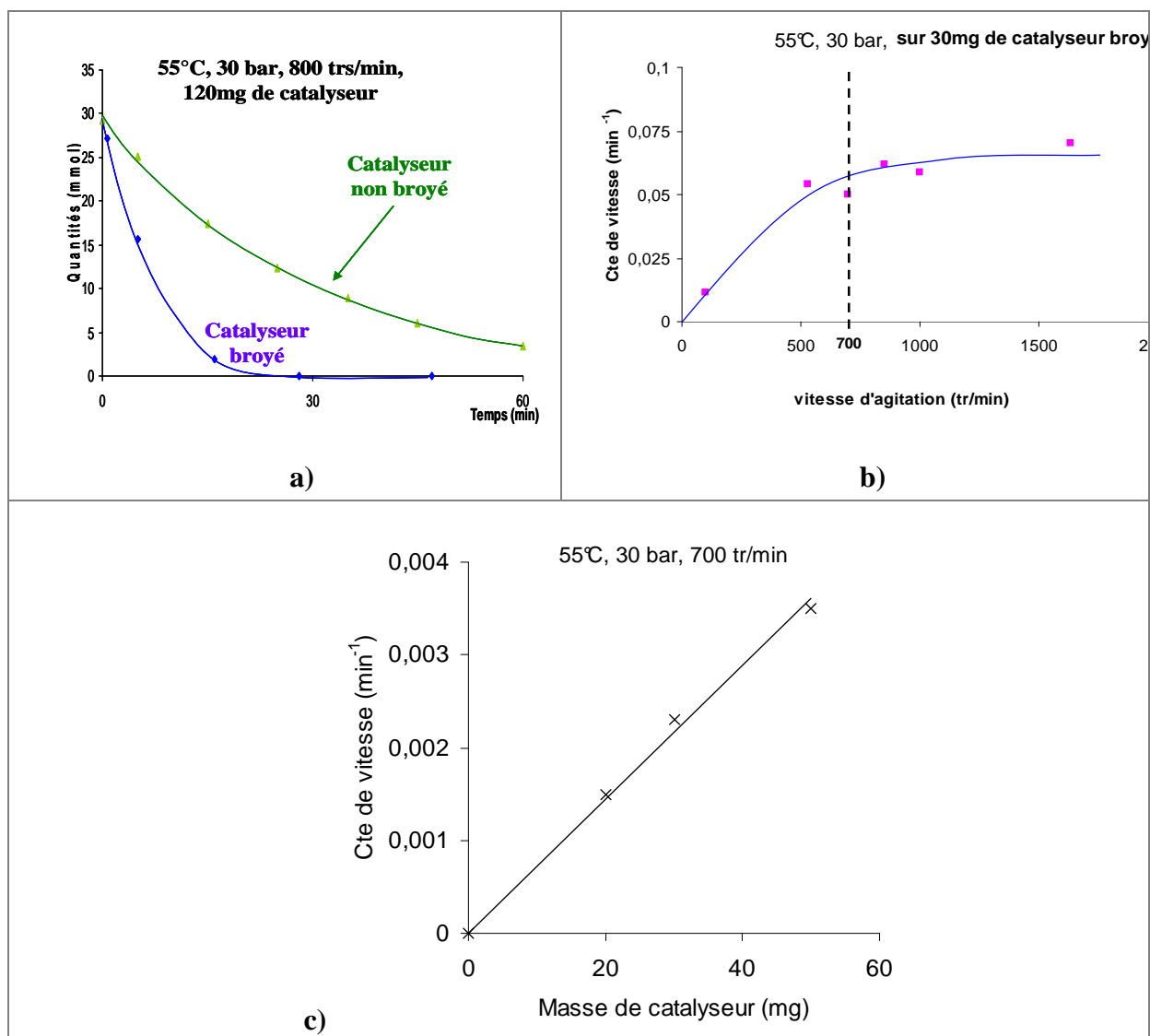


Figure 110. Hydrogénation du 1-octène (3,5g) sur un catalyseur industriel Ni/Al₂O₃, LDX. Réaction en autoclave à 55°C, sous 30 bar d'H₂. a) Comparaison entre catalyseur broyé et non broyé. b) Evolution de la vitesses d'hydrogénation en fonction de la vitesse d'agitation de l'autoclave, pour un catalyseur broyé. c) Evolution de la vitesse d'hydrogénation en fonction de la masse de catalyseur broyé.

Nous pouvons en déduire les conclusions suivantes :

a) le broyage du catalyseur en poudre fine ($< 75 \mu\text{m}$) augmente considérablement la vitesse de réaction, il semble donc nécessaire pour s'affranchir de la limitation par diffusion intragranulaire (qui a lieu pour un catalyseur non broyé), **b)** au-delà de 500tr/min, la vitesse d'agitation n'a aucune influence sur la vitesse de réaction ; une vitesse d'agitation de 700tr/min est suffisante pour un bon transfert entre les phases Gaz/Liquide/Solide, **c)** la vitesse d'hydrogénation de l'octène est proportionnelle à la masse de catalyseur pour une masse comprise entre 0 et 50 mg. Il n'y a donc pas de limitation par diffusion extra-granulaire.

Hydrogénation du styrène

Afin de valider les conditions d'agitation de l'autoclave au laboratoire, un test a été réalisé à l'Institut Français du Pétrole en réacteur batch type Grignard équipé d'un système d'agitation avec diffusion de gaz dans la phase liquide. Les deux systèmes sont comparés dans le cas de l'hydrogénation du styrène à 55°C et sous 30 bar d'hydrogène pour le catalyseur LDX. Le rapport Styrène/ Ni_s (ratio molaire entre la quantité de styrène introduit et la quantité de sites actifs Ni_s calculée à partir de la dispersion du catalyseur et la masse mise en jeu) est de 1600 dans les deux cas (30 mg de catalyseur LDX dilué au $1/10^6$ dans de la γ -alumine et broyé pour obtenir une granulométrie $< 75 \mu m$). Le milieu réactionnel est agité à 700 tr/min en ce qui concerne le test autoclave au laboratoire et à 1600 tr/min dans le cas du réacteur Grignard de l'IFP. Afin de respecter les conditions de dilution, les quantités de solvant, substrat et catalyseur engagées pour le test Grignard ont été multipliées par 5 (l'autoclave à l'IFP est cinq fois plus grand que l'autoclave utilisé au laboratoire). Les deux réactions sont suivies par analyse GC d'échantillons liquides prélevés dans le milieu réactionnel. Les résultats expérimentaux sont regroupés sur la Figure 111. L'évolution au cours du temps des concentrations normalisées en styrène, éthylbenzène et éthylcyclohexane sont identiques pour ces deux tests. Ce test valide alors définitivement les conditions de tests catalytiques au laboratoire.

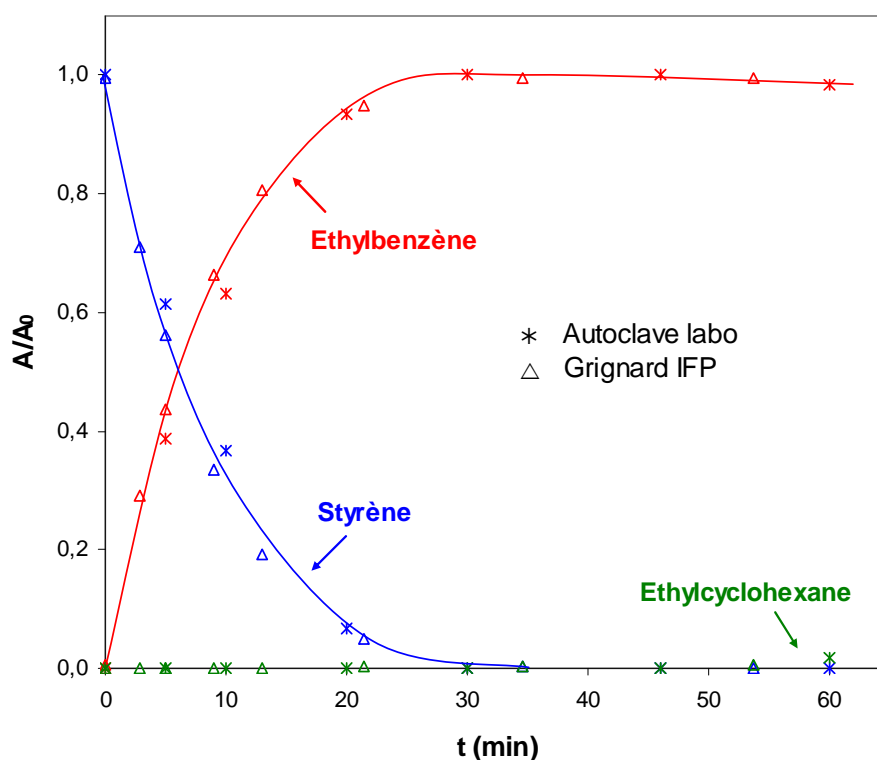


Figure 111. Hydrogénation du styrène – comparaison autoclave labo et Grignard IFP.

Conclusion : Les différents tests réalisés ont permis de vérifier :

- Que le broyage du catalyseur sous forme de poudre fine de granulométrie $< 75 \mu\text{m}$ (200 mesh) permet d'éviter les limitations diffusionnelles intra-granulaires
- Que la vitesse de la réaction est directement proportionnelle à la masse de catalyseur dans le domaine 0-50 mg.
- Que la vitesse de réaction est constante pour des vitesses d'agitation supérieures à 500 tr/min, ce qui garantit un bon transfert entre les phases gaz, liquide et solide.
- Enfin, que les cinétiques obtenues avec l'autoclave du LCOMS étaient identiques à celles mesurées avec un autoclave Grignard IFP.

Les gammes de conditions opératoires permettant de réaliser des tests en absence de limitations intra- et extra- granulaires, et avec un bon transfert entre les phases gaz, liquide, et solide sont les suivantes :

- Catalyseur broyé (poudre fine de granulométrie $< 75 \mu\text{m}$).
- Masse de catalyseur comprise entre 0 et 50 mg, le catalyseur est dilué à 1/10^e dans le support (silice ou alumine) pour faciliter la manipulation d'une masse si faible.
- Conditions de température et de pression adaptées au catalyseur utilisé afin que le temps de demi-réaction soit supérieur à 5 min, le temps de prise d'échantillon étant estimé à une minute. Par exemple, pour le catalyseur LDX, pour un rapport molaire substrat/catalyseur compris entre 1500 et 3000, on a choisi une température de 55°C et une pression d'hydrogène de 30 bar.
- Vitesse d'agitation de 700 tr/min, suffisante pour assurer un bon transfert entre les phases gaz/liquide/solide.

7.5.2 Evaluation de la précision des résultats

Nous avons évalué la précision des test catalytiques en comparant les résultats obtenus lors des différents tests d'hydrogénation du styrène réalisés avec le catalyseur parent LD31 (Ni/SiO₂ à 8 %pds en Ni, dispersion=20%). Le mode opératoire suivi est celui qui est décrit dans le paragraphe 3.2.2.2.

Les constantes de vitesses r_1 et r_2 ainsi que les sélectivités, telles que définies au paragraphe 3.2.4, pour quatre tests d'hydrogénation du styrène sur différentes masses du catalyseur LD31 sont regroupées dans le Tableau 51. Les tests sélectionnés sont relativement proches dans le temps, (entre les tests 206 et le test 256, il s'est écoulé sept mois) car nous ne prenons pas en compte la dérive de l'appareillage au cours du temps dans le calcul de la précision des résultats.

Tableau 51. Comparaison des constantes de vitesse r_1 et r_2 obtenues avec le catalyseur parent LD31.

# test	206	227	230	256	Ecart moyen relatif : $\frac{1}{n} \sum_n \frac{ \bar{x} - x_i }{\bar{x}} \times 100$
masse de catalyseur	10 mg	20 mg	20 mg	40 mg	
r_1 ($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,18	0,21	0,15	0,27	19 %
r_2 ($\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,07	0,10	0,055	0,08	18 %
r_1/r_2	2,6	2,1	2,7	3,4	13 %

On constate pour un même catalyseur (LD31) que les constantes de vitesses varient :

- pour r_1 , de 0,15 à 0,27 $\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, soit de $\pm 19 \%$
- pour r_2 , de 0,055 à 0,10 $\text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, soit de $\pm 18 \%$

Le rapport r_1/r_2 varie entre 2,1 et 3,4 ; c'est-à-dire de $\pm 13 \%$; cette variation est néanmoins plus faible que l'écart théorique maximum calculé à partir des variations de r_1 et de r_2 .

La reproductibilité des tests d'hydrogénation du styrène sur les catalyseurs au nickel, de l'ordre de $\pm 20 \%$, est typique des reproductibilités des tests Batch sur des catalyseurs au nickel.^[177] Elle peut s'expliquer par l'oxydation très facile des catalyseurs à base de nickel. Malgré les précautions prises (solvants dégazés, purs à 99+%, conservés sur tamis moléculaire, transfert du catalyseur en sac à gants) nous ne pouvons pas exclure la présence de quelques traces d'air ou d'eau (provenant des volumes morts de l'autoclave, par exemple l'aimant responsable de l'entraînement magnétique du système d'agitation mécanique) qui contamineraient le milieu réactionnel. Nous avons d'ailleurs remarqué qu'il est très difficile de retirer les traces d'eau résiduelles présentes dans l'appareillage : il faut faire un vide dynamique à l'aide d'une pompe à palette, pendant 3 heures, pour reproduire un test catalytique à $\pm 20 \%$, après contamination voulue par une goutte d'eau.

Dans ce travail, nous avons considéré que deux catalyseurs avaient des propriétés catalytiques différentes lorsque l'écart entre leurs constantes de vitesses, ou en particulier entre leurs sélectivités est d'au moins un facteur 2. Un test catalytique réalisé sur un catalyseur Ni-X est comparé au test catalytique réalisé dans les mêmes conditions sur le catalyseur Ni parent correspondant, le plus rapproché dans le temps (pour éviter les erreurs dues à la dérive dans le temps de l'appareillage) ; et le catalyseur Ni-X présente une sélectivité par rapport au catalyseur Ni parent lorsque $S^i/S^{\text{ref}} \geq 2$. En général, les tests catalytiques sont répétés au moins une fois afin de vérifier la reproductibilité d'un résultat intéressant.

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] J.F. Le Page, *Catalyse de contact*, Paris, Fr, 1978.
- [2] A. Chauvel, L. Lefebvre, L. Castex, *Procédés de Pétrochimie*, Paris, Fr, 1985.
- [3] J. Cosyns, G. Martino, *Techniques de l'ingénieur J5500* 1-18.
- [4] D. Lumbroso, *Pétrole Informations* (1979) 46-47.
- [5] J.E. Demuth, D.W. Jepsen, P.M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* 32 (1974) 1182-1185.
- [6] T.E. Fischer, S.R. Kelemen, *J. Catal.* 53 (1978) 24-34.
- [7] J.G. McCarty, H. Wise, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 6332-6337.
- [8] J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 11 (1968) 220-227.
- [9] B. Qixun, Z. Baoying, L. Zhen, M. Enze, *Appl. Catal., A* 85 (1992) 101-116.
- [10] S. Damyanova, L. Daza, J.L.G. Fierro, *J. Catal.* 159 (1996) 150-161.
- [11] M.W. Song, M. Kang, T.W. Kim, K.L. Kim, *J. Chem. Eng. Jpn.* 34 (2001) 1407-1414.
- [12] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, R.A. Quiros, A.A. Romero, *Catal. Lett.* 52 (1998) 205-213.
- [13] J.P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 179-204.
- [14] F. Humblot, J.P. Candy, F. Le Peltier, B. Didillon, J.M. Basset, *J. Catal.* 179 (1998) 459-468.
- [15] F.Z. Bentahar, F. Bayard, B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, *Surface Organometallic Chemistry on Metals: Chemical modification of platinum catalyst surface by reaction with tetrabutyltin ; Application to the selective dehydrogenation of isobutane to isobutene.*, RSC, Evanston (USA). 1998, p. 235-245.
- [16] P. Lesage, J.P. Candy, C. Hirigoyen, F. Humblot, M. Leconte, J.M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 112 (1996) 303-309.
- [17] Y.-M. Cheng, J.-R. Cheng, J.-C. Wu, *Appl. Catal.* 24 (1986) 273-285.
- [18] T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1113-1124.
- [19] B.W. Hoffer, R.L.C. Bonne, A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok, J.A. Moulijn, *Fuel* 83 (2004) 1-8.
- [20] J.L. de Medeiros, O.Q.F. Araujo, A.B. Gaspar, M.A.P. Silva, J.M. Britto, *Braz. J. Chem. Eng.* 24 (2007) 119-133.
- [21] Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang, W. Yuan, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 105-111.
- [22] J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *Appl. Catal.* 3 (1982) 315-325.
- [23] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, R. Guardeno, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1989) 493-498.
- [24] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [25] R. Molina, G. Poncelet, *J. Catal.* 199 (2001) 162-170.
- [26] S. Smeds, D. Murzin, T. Salmi, *Appl. Catal., A* 125 (1995) 271-291.
- [27] J.A. Anderson, L. Daza, S. Damyanova, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, *Appl. Catal., A* 113 (1994) 75-88.
- [28] K. Ahmed, D. Chadwick, L.S. Kershenbaum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 34 (1987) 513-521.
- [29] A. Arcoya, X.L. Seoane, N.S. Figoli, P.C. L'Argentiere, *Appl. Catal.* 62 (1990) 35-45.
- [30] P. Marecot, E. Paraiso, J.M. Dumas, J. Barbier, *Appl. Catal., A* 80 (1992) 79-88.
- [31] P. Marecot, E. Paraiso, J.M. Dumas, J. Barbier, *Appl. Catal., A* 80 (1992) 89-97.
- [32] A. Aguinaga, M. Montes, P. Malet, M.J. Capitan, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, *Appl. Catal., A* 110 (1994) 197-205.
- [33] P.C. L'Argentiere, N.S. Figoli, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69 (1997) 291-265.

- [34] P.C. L'Argentiere, D.A. Liprandi, N.S. Figoli, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 3713-3717.
- [35] A. Diaz, J.A. Odriozola, M. Montes, *Appl. Catal.*, A 166 (1998) 163-172.
- [36] C.H. Bartholomew, *Appl. Catal.*, A 212 (2001) 17-60.
- [37] B.W. Hoffer, F. Devred, P.J. Kooyman, A.D. van Langeveld, R.L.C. Bonne, C. Griffiths, C.M. Lok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 209 (2002) 245-255.
- [38] B. Pawelec, P. Castano, J.M. Arandes, J. Bilbao, J. Thomas, M.A. Pena, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, A 317 (2007) 20-33.
- [39] M. George, R.B. Moyes, D. Ramanarao, P.B. Wells, *J. Catal.* 52 (1978) 486-497.
- [40] C.H. Bartholomew, P.K. Agrawal, J.R. Katzer, *Adv. Catal.*, Academic Press. 135-242.
- [41] L. Daza, B. Pawelec, J.A. Anderson, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, A 87 (1992) 145-156.
- [42] J.P. Candy, J.A. Dalmon, P. Fouilloux, G.A. Martin, *J. Chim. Phys.* 72 (1975) 1075-1079.
- [43] J.P. Candy, P. Fouilloux, *J. Catal.* 38 (1975) 110-119.
- [44] G.A. Martin, J.A. Dalmon, *J. Catal.* 75 (1982) 233-242.
- [45] A. Corma, P. Serna, P. Concepcion, J.J. Calvino, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8748-8753.
- [46] M. Jezequel, Doctorat Thesis, Université Claude Bernard (1999).
- [47] F. Quignard, C. Lecuyer, C. Bougault, F. Lefebvre, A. Choplin, D. Olivier, J.M. Basset, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 928-930.
- [48] V. Capedevielle - Salinier, Doctorat Thesis, Université Claude Bernard (1996) 36.
- [49] V.D. Stytsenko, *Appl. Catal.*, A 126 (1995) 1-26.
- [50] M. Agnelli, P. Louessard, A. El Mansour, J.P. Candy, J.P. Bournonville, J.M. Basset, *Catal. Today* 6 (1989) 63-72.
- [51] B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, J.P. Bournonville, (1992) Brevet français n° 89.13518 (13513/13510/13589), Brevet U.S. n° 13515.13118.13884 (13502/13506/13592).
- [52] B. Didillon, F. Le Peltier, J.P. Candy, J.P. Boitiaux, J.M. Basset, *Progress in Catalysis* (1992) 23-30.
- [53] S. Galvagno, P. Staiti, P. Antonucci, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 79 (1983) 2605-2612.
- [54] S. Göbölös, E. Tálás, M. Hegedüs, J. Margitfalvi, J. Ryczkowski, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) 335-342.
- [55] R. Srinivasan, H. Davis, *Platinum Metals Rev.* 36 (1992) 151-163.
- [56] L.K. Loc, N.A. Gaidai, B.S. Gudkov, S.L. Kiperman, S.B. Kogan, *Kinet. Catal.* 27 (1987) 1184.
- [57] J.P. Candy, A. El Mansour, O.A. Ferretti, G. Mabilon, J.P. Bournonville, J.M. Basset, G. Martino, *J. Catal.* 112 (1988) 201-209.
- [58] R. Snappe, J.P. Bournonville, J. Miquel, G. Martino. 1983. Catalyst and process for manufacturing a ketone by dehydrogenation of a secondary alcohol. US Patent.
- [59] M. Masai, K. Mori, H. Muramoto, T. Fujiwara, S. Ohnaka, *J. Catal.* 38 (1975) 128-134.
- [60] H.E. Swift, J.E. Bozik, *J. Catal.* 12 (1968) 5-14.
- [61] M. Masai, K. Honda, A. Kubota, S. Ohnaka, Y. Nishikawa, K. Nakahara, K. Kishi, S. Ikeda, *J. Catal.* 50 (1977) 419-429.
- [62] P. Lesage, O. Clause, P. Moral, B. Didillon, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Catal.* 155 (1995) 238-248.
- [63] V. Maurice, Y.A. Ryndin, G. Bergeret, L. Savary, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Catal.* 204 (2001) 192-199.
- [64] T. Takahashi, S.i. Higashi, T. Kai, H. Kimura, T. Masumoto, *Catal. Lett.* 26 (1994) 401-409.
- [65] T. Takahashi, T. Kai, *Mater. Sci. Eng.*, A 267 (1999) 207-213.

- [66] I. Mikami, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal.*, B 49 (2004) 173-179.
- [67] V.M. Akhmedov, S.H. Al-Khowaiter, J.K. Al-Refai, *Appl. Catal.*, A 252 (2003) 353-361.
- [68] V.A. Zakharov, Y. A. Ryndin, *J. Mol. Catal.* 56 (1989) 183-193.
- [69] J. Schwartz, M.D. Ward, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 465-469.
- [70] S.S.C. Chuang, S.I. Pien, K. Ghosal, Y. Soong, R.P. Noceti, R.R. Schehl, *Appl. Catal.* 70 (1991) 101-114.
- [71] Y.-B. Zhao, Y.-W. Chung, *J. Catal.* 106 (1987) 369-377.
- [72] R. Meyer, C. Lemire, S.K. Shaikhutdinov, H. Freund, *Surface chemistry of catalysis by gold*, Vancouver, CANADA. 2003, 72.
- [73] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 41 (1999) 319-388.
- [74] P. Mukherjee, C.R. Patra, A. Ghosh, R. Kumar, M. Sastry, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1678-1684.
- [75] A. Corma, P. Concepcion, P. Serna, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7266-7269.
- [76] F. Cardenas-Lizana, S. Gomez-Quero, M.A. Keane, *Catal. Commun.* 9 (2008) 475-481.
- [77] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* 74 (2002) 265-269.
- [78] J. Jia, K. Haraki, J.N. Kondo, K. Domen, K. Tamaru, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11153-11156.
- [79] T.V. Choudhary, C. Sivadinarayana, A.K. Datye, D. Kumar, D.W. Goodman, *Catal. Lett.* 86 (2003) 1-8.
- [80] A.G. Sault, R.J. Madix, C.T. Campbell, *Surf. Sci.* 169 (1986) 347-356.
- [81] E. Bus, J.T. Miller, J.A. van Bokhoven, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14581-14587.
- [82] G. Yuan, C. Louis, L. Delannoy, M.A. Keane, *J. Catal.* 247 (2007) 256-268.
- [83] Y.-H.C. Chin, D.L. King, H.-S. Roh, Y. Wang, S.M. Heald, *J. Catal.* 244 (2006) 153-162.
- [84] J.L. Rousset, F. Aires, B.R. Sekhar, P. Melinon, B. Prevel, M. Pellarin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5430-5435.
- [85] A.M. Molenbroek, J.K. Norskov, B.S. Clausen, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 5450-5458.
- [86] H.S. Bengaard, J.K. Norskov, J. Sehested, B.S. Clausen, L.P. Nielsen, A.M. Molenbroek, J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* 209 (2002) 365-384.
- [87] P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Norskov, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 5595-5604.
- [88] P.M. Holmblad, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Norskov, *Catal. Lett.* 40 (1996) 131-135.
- [89] V.I. Savchenko, I.A. Makaryan, V.G. Dorokhov, *Platinum Metals Review* 41 (1997) 176-183.
- [90] F. Locatelli, J.P. Candy, G. Niccolai, D. Uzio, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1658-1663.
- [91] K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, T. Suzuki, *Appl. Catal.*, A 180 (1999) 183-193.
- [92] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, CRC Press, part 3 (1997) 1493.
- [93] S. Tomiyama, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, S. Yoshida, *Appl. Catal.*, A 241 (2003) 349-361.
- [94] P. Buratin, M. Che, C. Louis, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7060-7074.
- [95] G. Pina, C. Louis, M.A. Keane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1924-1931.
- [96] A. Onda, T. Komatsu, T. Yashima, *J. Catal.* 221 (2003) 378-385.
- [97] J.P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1211-1229.
- [98] A. Goguet, PhD Thesis, Claude Bernard University, UCB-Lyon I, N° 34-2001 (2001).

- [99] A. Goguet, M.A. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, A. De Mallmann, D. Schweich, J.P. Candy, *J. Catal.* 209 (2002) 135-144.
- [100] A. Goguet, D. Schweich, J.P. Candy, *J. Catal.* 220 (2003) 280-290.
- [101] M. Agnelli, J.P. Candy, J.M. Basset, J.P. Bournonville, O.A. Ferretti, *J. Catal.* 121 (1990) 236.
- [102] P. Lesage. 1993. Chimie organométallique de surface sur métaux et valorisation des terpènes. Université Claude Bernard - Lyon 1, Lyon.
- [103] A. Goguet, M. Aouine, F.J. Cadete Santos Aires, D. Schweich, J.P. Candy, *Chem. Commun.* (2000) 1417-1418.
- [104] O. Clause, M. Kermarec, L. Bonneviot, F. Villain, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4709-4718.
- [105] L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermarec, D. Olivier, M. Che, *J. Colloid Interface Sci.* 134 (1990) 534.
- [106] J.Y. Carriat, M. Che, M. Kermarec, M. Verdaguer, A. Michalowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2059-2070.
- [107] M. Che, Z.X. Cheng, C. Louis, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2008.
- [108] K.-Q. Sun, E. Marceau, M. Che, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1731-1738.
- [109] I.V. Babich, Y.V. Plyuto, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, *Appl. Surf. Sci.* 115 (1997) 267-272.
- [110] N.N. Nichio, M.L. Casella, G.F. Santori, E.N. Ponzi, O.A. Ferretti, *Catal. Today* 62 (2000) 231-240.
- [111] J.A.R. Van Veen, G. Jonkers, W.H. Hesselink, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.1* 85 (1989) 389-413.
- [112] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *J. Catal.* 221 (2004) 325-334.
- [113] A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, *Catal. Lett.* 97 (2004) 177-183.
- [114] J.C. Menezo, M.F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal.* 15 (1985) 353-356.
- [115] M. Primet, J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* 46 (1977) 25-36.
- [116] G.A. Martin, B. Imelik, M. Prettre, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 66 (1969) 1682-&.
- [117] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors. 1997. Handbook of Heterogeneous Catalysis, CRC Press, part 3. Wiley-VCH.
- [118] B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A : Chemical* 173 (2001) 117-134.
- [119] J.L. Margitfalvi, S. Göbölös, E. Talas, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals.* Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1989, 145.
- [120] Y. Izumi, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Catal.* 127 (1991) 631-644.
- [121] J.M. Basset, J.P. Candy, P. Louessard, O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, *Wiss. Zeitschr. THLM* 32 (1990) 657.
- [122] O.A. Ferretti, J.P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J.P. Candy, J.M. Basset, *J. Mol. Catal.* 67 (1991) 283-294.
- [123] B. Didillon, F. Le Peltier, J.P. Candy, P. Sarrazin, J.P. Boitiaux, J.M. Basset. 1992. Catalytic reduction of substituted or unsubstituted nitro aromatic compounds to amino aromatic compounds. In *Eur. Pat. Appl.* (Institut Francais du Petrole, Fr.). EP. 9 pp.
- [124] B. Didillon, A. El Mansour, J.P. Candy, J.M. Basset, F. Le Peletier, J.P. Boitiaux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 75 (1993) 2371-2374.
- [125] B. Didillon, J.P. Candy, F. Le Peltier, O.A. Ferretti, J.M. Basset, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993) 147-154.
- [126] B. Coq, A. Chaqroune, F. Figuéras, B. Nciri, *Appl. Catal., A* 82 (1992) 231-245.
- [127] J. Margitfalvi, M. Hegedüs, E. Talas, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 279-284.

- [128] J.L. Margitfalvi, H.P. Jalett, E. Tàlas, A. Baiker, H.U. Blaser, *Catal. Lett.* 10 (1991) 325-334.
- [129] B. Coq, A. Bittar, R. Dutartre, F. Figuéras, *J. Catal.* 128 (1991) 275-286.
- [130] B. Coq, A. Grousot, T. Tazi, F. Figuéras, D. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1485-1492.
- [131] B. Coq, A. Tijani, F. Figueras, *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 317-333.
- [132] F.Z. Bentahar, J.P. Candy, J.M. Basset, F. Le Peltier, B. Didillon, *Catal. Today* 66 (2001) 303-308.
- [133] O.A. Ferretti, C. Lucas, J.P. Candy, J.M. Basset, B. Didillon, F. Le Peltier, *J. Mol. Catal.* 103 (1995) 125-132.
- [134] F. Humblot, D. Didillon, F. Lepeltier, J.P. Candy, J. Corker, O. Clause, F. Bayard, J.M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 137-146.
- [135] M. Taoufik, M.A. Cordonnier, C.C. Santini, J.M. Basset, J.P. Candy, *New J. Chem.* 28 (2004) 1531-1537.
- [136] J.P. Candy, O.A. Ferretti, G. Mabilon, J.P. Bournonville, A. El Mansour, J.M. Basset, G. Martino, *J. Catal.* 112 (1988) 210-220.
- [137] F.Z. Bentahar, F. Bayard, J.P. Candy, J.M. Basset, in: J.P. Blitz, and C.B. Little, (Eds.), *Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*, The Royal Society of Chemistry. 235-245.
- [138] J. Margitfalvi, S. Szabo, F. Nagy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 27 (1986) Chap. 11.
- [139] J.M. Dumas, S. Rmili, J. Barbier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 95 (1998) 1650-1665.
- [140] F. Epron, F. Gauthard, C. Pineda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309-318.
- [141] C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, *Appl. Catal., A* 134 (1996) 319-329.
- [142] C.L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, *Appl. Catal., A* 143 (1996) 283-298.
- [143] C.L. Pieck, P. Marecot, C.A. Querini, J.M. Parera, J. Barbier, *Appl. Catal., A* 133 (1995) 281-292.
- [144] J. Barbier, P. Marecot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Dominguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal., A* 116 (1994) 179-186.
- [145] J.P. Candy, G. Godard, J.M. Basset, *Chem. Engineer. Trans.* 2 (2003) 787-791.
- [146] M. Womes, T. Cholley, F. Le Peltier, S. Morin, B. Didillon, N. Szydlowski-Schildknecht, *Appl. Catal., A* 283 (2005) 9-22.
- [147] 1986-1987. In *Handbook of Chemistry and Physics*. R.C. Weast, editor. D151-155.
- [148] W.R. Mason, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5721-5729.
- [149] M. Manfait, A.J.P. Alix, C. Kappenstein, *Inorg. Chim. Acta* 50 (1981) 147-152.
- [150] L.H. Skibsted, J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand. A* 28 (1974) 740-746.
- [151] K. Christmann, G. Ertl, T. Pignet, *Surf. Sci.* 54 (1976) 365.
- [152] P. De Montgolfier, B. Moraweck, G.A. Martin, A.J. Renouprez, G. Dalmai-Imelik, *Fine Part., Int. Conf., Pap.*, 2nd (1974) 43-48.
- [153] G.A. Martin, *Revue Phys. Appl.* 16 (1981) 181.
- [154] P. De Montgolfier, G.A. Martin, J.A. Dalmon, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 801.
- [155] C. Estournes, T. Lutz, J. Happich, T. Quaranta, P. Wissler, J.L. Guille, *J. Magn. Magn. Mater.* 173 (1997) 83-92.
- [156] G.A. Martin, *J. Chim. Phys.* 66 (1969) 140-148.
- [157] B. Imelik, J.C. Védrine, *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*, 1988.
- [158] L.B. Raberg, M.B. Jensen, U. Olsbye, C. Daniel, S. Haag, C. Mirodatos, A.O. Sjøstad, *J. Catal.* 249 (2007) 250-260.
- [159] P.W. Selwood, "Chemisorption and magnetization", Academic Press, New York (1976).
- [160] H. Pines, P. Steingaszner, *J. Catal.* 10 (1968) 60-68.

- [161] J.A. Anderson, L. Daza, J.L.G. Fierro, M.T. Rodrigo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89 (1993) 3651.
- [162] H. Verbeek, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 42 (1976) 257-267.
- [163] J.A. Dalmon, J.P. Candy, G.A. Martin, Magnetic study of ethane and benzene adsorption on nickel-copper/silica: correlation with the catalytic activity, London (U.K.). 1977, 903-914.
- [164] J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* 66 (1980) 214-221.
- [165] W. Jung, J. Schiffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 581 (1990) 135-140.
- [166] Y.-H. Chin, D.L. King, H.-S. Roh, Y. Wang, S.M. Heald, *J. Catal.* 244 (2006) 153-162.
- [167] T.E. Madey, F.P. Netzer, *Surf. Sci.* 117 (1982) 549-560.
- [168] C.H. Christensen, J.K. Norskov, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 182503-182508.
- [169] J.K. Norskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C.H. Christensen, *Nat Chem* 1 (2009) 37-46.
- [170] H. Toulhoat, P. Raybaud, *J. Catal.* 216 (2003) 63-72.
- [171] J.T. Richardson, P. Desai, *J. Catal.* 42 (1976) 294-302.
- [172] J.T. Richardson, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1781-1786.
- [173] B. Ravel, M. Newville, *J. Synch. Rad.* 12 (2005) 537-541.
- [174] A. Michalovicz. 1991. 'Logiciels pour la Chimie'. S.F.C., Paris. p.102.
- [175] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565-7576.
- [176] Reports of the Standards and Criteria Committee of the International XAFS Society 2000: http://ixs.iit.edu/subcommittee_reports/sc/.
- [177] Discussion avec l'IFP.