

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS  
UFR des sciences fondamentales et appliquées  
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP  
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)  
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique et analytique

Présentée par :  
Fabien Drault

### **Développement de catalyseurs à base de métaux de transition non nobles en remplacement du platine pour des réactions d'hydrogénation**

Directeur(s) de Thèse :  
Laurence Pirault-Roy, Florence Epron, Anthony Le Valant

Soutenue le 08 novembre 2018 devant le jury

#### Jury :

Président	<b>Helene Lauron-Pernot</b>	Professeure, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Rapporteur	<b>Christophe Geantet</b>	Directeur de recherche CNRS, IRCELyon, Lyon
Rapporteur	<b>Didier Tichit</b>	Directeur de recherche CNRS, ICGM, Montpellier
Membre	<b>Laurence Pirault-Roy</b>	Professeur, IC2MP, Université de Poitiers
Membre	<b>Florence Epron</b>	Directeur de recherche, IC2MP, CNRS, Université de Poitiers
Membre	<b>Anthony Le Valant</b>	Maître de conférences, Université de Poitiers

#### **Pour citer cette thèse :**

Fabien Drault. *Développement de catalyseurs à base de métaux de transition non nobles en remplacement du platine pour des réactions d'hydrogénation* [En ligne]. Thèse Chimie théorique, physique et analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2018. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)  
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Sciences pour l'environnement "Gay Lussac"

Secteur de Recherche : Chimie théorique, physique et analytique

Présentée par :

**Fabien DRAULT**

\*\*\*\*\*

**Développement de catalyseurs à base de métaux de transition non nobles en remplacement du platine pour des réactions d'hydrogénation.**

\*\*\*\*\*

Directrice de thèse : Laurence Pirault-Roy  
Co-Directeurs de thèse : Florence Epron et Anthony Le Valant

\*\*\*\*\*

Soutenue le 08 Novembre 2018

devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## JURY

**Présidente :**

**Hélène Pernot**

Professeure des Universités, UPMC, Paris

**Rapporteurs :**

**Christophe Geantet**  
**Didier Tichit**

Directeur de recherche CNRS, IRCELyon, Lyon  
Directeur de recherche CNRS, ICGM, Montpellier

**Examineurs :**

**Florence Epron**  
**Laurence Pirault-Roy**  
**Anthony Le Valant**

Directrice de recherche CNRS, Université de Poitiers  
Professeure des Universités, Université de Poitiers  
Maître de conférences, Université de Poitiers



Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP). Je tiens à remercier Catherine Especel, Maître de conférences et Florence Epron, Directrice de recherche, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche : du Site Actif au Matériaux Catalytique (SAMCat). Je remercie la Région Poitou-Charentes pour le financement de cette thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail. Tout particulièrement, je remercie fortement Christophe Geantet, Directeur de recherche et Didier Tichit, Directeur de recherche, pour avoir accepté d'être parmi les rapporteurs de ce jury.

Mes remerciements vont également à l'égard de Hélène Pernot, Professeure des Universités, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre de mon jury.

Je suis reconnaissant envers ma directrice de thèse, Laurence Pirault-Roy, pour son encadrement et de ses conseils. Merci de m'avoir appris à être autonome et à penser par moi-même ce qui est indispensable pour la suite. Merci d'avoir permis que ce projet doctoral soit faisable.

Je remercie également ma co-directrice de thèse Florence Epron, pour son encadrement et pour ces multiples « brainstormings » autour de formules ou de concepts qui nous prenaient bien la tête (surement due au manque de caféine).

J'adresse des remerciements particuliers à mon co-directeur de thèse, Anthony le Valant, Maître de conférences, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement et ces multiples moments passés ensemble dont nos nuitées au Synchrotron Soleil autour de fameuses pâtes chinoise tant désirées à écouter du Stupeflip.

Je souhaite également exprimer mes remerciements envers Nicolas Bion qui m'a permis de participer au projet « No Waste » avec à la clé un stage de 2 mois à Dalian en Chine.

Ensuite, j'exprime ma reconnaissance à Michel, Bertrand, Claude et Dimitri pour s'être arrachés quelques cheveux avec moi sur différents problèmes de montage. De plus, je remercie les personnes des plates-formes techniques pour leur aide très précieuse dont notamment Jean-Dominique, Julie et Christine qui ont pris le temps de me former sur leurs montages respectifs.

Je remercie également les différents stagiaires que j'ai pu encadrer, Maxime, Essaad, Jérémy et Pierre-Antoine qui ont contribué en partie à ce travail. Je souhaite spécialement remercier tous ceux que j'ai côtoyés au cours de ces trois années et qui ont contribué à mon épanouissement et aux nombreux souvenirs générés.

Je tiens donc à remercier les permanents de l'équipe pour ces discussions autour de notre boisson préférée (pour la plupart), la biè... le café, pardon. De plus, je remercie mes chers collègues avec qui j'ai passé de merveilleux moments. En particuliers, je remercie ces deux métalleux que j'adore avec qui j'ai pogoté dans des festivals de musique (Hellfest, In your face...) et voyagé que cela soit mentalement et/ou physiquement. Je te remercie aussi, toi, qui ries toujours après des échanges de vent voire de bourrasques anthologiques, pour tous ces moments partagés.

Je termine ces remerciements par une note plus personnelle. Je te remercie, toi mi guapa, qui comprendra ces mots très rapidement même si je pense que tu les comprends déjà, pour ces moments partagés qui ont été au niveau sentimental la plus grosse plus-value de ces trois années. Un jour, je te forcerai à manger une paella « à la française » avec des chorizos à l'intérieur. Merci pour tous ces sourires que tu m'as apporté même dans les moments les plus durs. J'espère que notre avenir sera aussi long que « muchinfinito ».

Pour réellement finir, je te remercie avec tout mon cœur, Maman, pour tout ce que tu m'as apporté dans cette vie. Pour ton soutien, pour tes encouragements et ton amour, je ne te serais jamais assez reconnaissant. Je remercie également mes sœurs et ma grand-mère qui ont toujours été là pour moi.

Bref, je vous remercie tous, la bise...





## **Table des matières**

## Table des matières

Introduction générale.....	
Chapitre 1. Bibliographie.....	6
I) Le platine.....	8
II) Le cobalt.....	10
III) Catalyseurs bimétalliques.....	11
IV) Synthèses de catalyseurs monométalliques.....	20
1) Influence du pH sur le support.....	21
2) Paramètres influençant la distribution de taille de particules.....	22
V) Synthèses de catalyseurs bimétalliques.....	25
1) L'imprégnation.....	26
2) Réaction de surface contrôlée (Redox).....	28
3) Synthèse par voie colloïdale.....	29
VI) Réactions d'hydrogénation.....	33
1) L'hydrogénation de l'acétonitrile.....	33
2) L'hydrogénation du furfural.....	43
VII) Conclusion et objectifs de thèse.....	49
Chapitre 2. Partie expérimentale.....	56
I) Synthèse des catalyseurs.....	58
1) Préparation des supports.....	58
2) Préparation des catalyseurs monométalliques.....	60
3) Préparation des catalyseurs bimétalliques.....	63
II) Caractérisation.....	67
1) Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	67
2) Mesure de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote ...	68
3) Mesure de l'acido-basicité des supports.....	69
4) Chimisorption d'hydrogène.....	70

5)	Microscopie électronique à transmission (MET).....	73
6)	Diffraction des rayons X .....	75
7)	Réduction en température programmée.....	76
8)	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).....	78
III)	Tests catalytiques .....	80
1)	Déshydrogénation du cyclohexane .....	80
2)	Hydrogénation de l'acétonitrile .....	83
3)	Hydrogénation du furfural.....	87
Chapitre 3. Caractérisations des matériaux synthétisés .....		94
I)	Caractérisation des supports .....	96
1)	Diffraction des rayons X .....	96
2)	Physisorption du diazote .....	100
3)	Microscopie électronique en transmission pour le support SBA-15 .....	101
4)	Acido-basicité des supports .....	101
II)	Les catalyseurs monométalliques.....	104
1)	Catalyseurs monométalliques supportés.....	104
2)	Réduction en température programmée.....	109
3)	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	112
4)	Déshydrogénation du cyclohexane .....	116
5)	Conclusion .....	120
III)	Les mélanges mécaniques.....	120
1)	Réduction en température programmée.....	120
2)	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	122
3)	Conclusion .....	124
IV)	Les catalyseurs bimétalliques (Pt-Co) .....	124
1)	Préparations des catalyseurs bimétalliques .....	125
2)	Dispersion métallique .....	127

3)	Diffraction des rayons X .....	134
4)	Réduction en température programmée.....	136
5)	Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X.....	138
6)	Déshydrogénation du cyclohexane .....	144
V)	Conclusion du chapitre .....	147
Chapitre 4. Hydrogénation de l'acétonitrile .....		152
I)	Résumé sur les résultats des thèses de Camille La Fontaine <sup>[17]</sup> et de Christophe Poupin <sup>[18]</sup> .....	155
1)	Nature du métal <sup>[17]</sup> .....	155
2)	Influence de la taille de particules <sup>[17]</sup> .....	156
3)	Stabilité des catalyseurs <sup>[17]</sup> .....	157
4)	Effet du support.....	158
5)	Conclusion et perspectives du travail.....	160
II)	Influence du support et la nature du métal dans les catalyseurs monométalliques (Co et Pt).....	161
III)	Mélange mécanique de catalyseurs monométalliques sur alumine.....	166
IV)	Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine sur la réaction d'hydrogénation.....	169
V)	Influence des teneurs en platine et cobalt sur les catalyseurs bimétalliques RO et COI sur alumine .....	174
1)	Performances des catalyseurs bimétalliques COI.....	174
2)	Performances des catalyseurs bimétalliques RO.....	179
VI)	Etude de la stabilité des catalyseurs .....	182
1)	Catalyseurs monométalliques supportés sur alumine .....	182
2)	Stabilité des mélanges mécaniques.....	184
3)	Catalyseurs bimétalliques (COI et RO) supportés sur alumine .....	186
VII)	Conclusion du chapitre .....	191
Chapitre 5. Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique .....		198

I) Résumé des résultats de thèse de Maïté Audemar <sup>[13]</sup> .....	201
1) Influence de la température de réduction du catalyseur sur son activité	201
2) Effets de différents paramètres réactionnels .....	202
3) Stabilité du catalyseur .....	202
4) Influence de la nature du solvant .....	203
5) Influence de la pureté du furfural utilisé.....	203
6) Conclusion .....	203
II) Influence du support et de la nature du métal .....	204
III) Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs bimétalliques sur alumine .....	207
IV) Stabilité des catalyseurs 0,2Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO, 0,5Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -COI et Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	212
V) Influence du temps de réaction sur le catalyseur bimétallique 0,2Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO	217
VI) Conclusion du chapitre.....	220
Conclusion générale.....	226
Annexe I .....	232



## **Introduction générale**



L'utilisation des métaux nobles en catalyse hétérogène est limitée par la rareté de ces métaux, leur coût et les difficultés d'approvisionnement, le marché mondial étant régi par deux producteurs, la Russie et l'Afrique du Sud. En effet, le platine est considéré comme ressource critique selon de récents rapports de l'Union Européenne pour des raisons politiques, puisque seuls deux pays au monde détiennent les mines de platine, l'Afrique du sud et la Russie, pour des raisons financières, étant donné que la demande est largement supérieure à l'offre et pour des raisons de disponibilité car les stocks de cette ressource sont très faibles. Ainsi, le remplacement du platine par un métal non noble tout en gardant les propriétés catalytiques du métal noble est une problématique grandissante même si l'emploi de catalyseurs à base de métaux non nobles est généralement accompagné d'une baisse de performances catalytiques notamment en matière de stabilité. La synthèse de catalyseurs bimétalliques peut être un début de solution pour économiser un métal noble en le remplaçant partiellement. Il est aussi possible de créer de fortes interactions entre les métaux pouvant conduire à des effets de synergie dans des réactions ciblées.

Ce travail de recherche consistera à s'orienter vers la conception de catalyseurs permettant de diminuer l'utilisation du platine par l'addition du cobalt pour deux réactions d'hydrogénation d'intérêt industriel : l'hydrogénation de l'acétonitrile et l'hydrogénation du furfural. La première réaction permet l'obtention d'éthylamine. Cette molécule est très utilisée comme solvant dans l'industrie chimique, dans l'industrie pétrolière et dans la production de résines. La deuxième réaction permet la production de plusieurs molécules dont l'alcool furfurylique. L'alcool furfurylique est une molécule d'intérêt dans la production de résines, d'adhésifs et de produits de la chimie. En outre, ces réactions ont été choisies car les catalyseurs à base de platine sont connus pour leurs bonnes performances dans la première réaction alors que les catalyseurs au cobalt sont très performants pour la deuxième. De plus, l'étude de catalyseurs bimétalliques Pt-Co dans ces réactions pourra nous indiquer l'influence d'un métal sur l'autre en comparant leurs performances catalytiques.

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier le possible remplacement du platine (métal noble) par le cobalt (métal non noble) pour des réactions d'hydrogénation. Pour cela des méthodes de synthèses classiques (coimprégnation) ou plus spécifiques (voie redox ou voie colloïdale) de catalyseurs bimétalliques seront utilisées.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera une synthèse bibliographique de l'état de l'art autour du platine et du cobalt, de la synthèse de catalyseurs mono et bimétalliques et enfin des deux réactions d'intérêt industriel choisies (hydrogénation de l'acétonitrile et hydrogénation du furfural).

Le second chapitre portera sur la présentation des méthodes expérimentales mises en œuvre pour la synthèse de catalyseurs mono et bimétalliques (Pt-Co) supportés (imprégnations, voie colloïdale et voie redox) mais aussi les techniques de caractérisations physicochimiques (MET, XPS ...) entreprises ainsi que le mode opératoire utilisé pour la réalisation des tests en réactions modèles (déshydrogénation du cyclohexane et hydrogénolyse du méthylcyclopentane) et des essais concernant les deux réactions d'intérêt industriel.

Le troisième chapitre sera consacré à l'exploitation des résultats des caractérisations physicochimiques et des réactions modèles effectuées sur les catalyseurs mono et bimétalliques supportés.

Le quatrième chapitre portera sur l'étude des performances catalytiques de nos catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse.

Le cinquième et dernier chapitre détaille les résultats obtenus dans la réaction d'hydrogénation du furfural en phase liquide avec notre série de catalyseurs supportés Pt-Co.

Enfin la conclusion générale portera sur la compréhension des systèmes Pt-Co obtenus lors de nos synthèses en lien avec les caractérisations effectuées et les résultats en tests catalytiques.





## Chapitre 1. Bibliographie



Le platine est l'un des métaux voire le métal le plus utilisé en catalyse hétérogène pour ses très bonnes performances notamment dans les réactions d'hydrogénation<sup>[1]</sup>. Le cobalt est un métal non noble très utilisé dans plusieurs domaines notamment dans l'hydrogénation du CO (procédé Fischer-Tropsch) mais les catalyseurs à base de cobalt présentent des problèmes de stabilité. Ainsi, il est souvent associé à un dopant (Pt, Re, Ru...) afin de pallier ce problème<sup>[2-4]</sup>. L'association du cobalt et du platine au sein du même catalyseur supporté peut être intéressante en vue de diminuer les teneurs en platine tout en maintenant ses propriétés catalytiques voire en les améliorant. Cependant les propriétés catalytiques des catalyseurs bimétalliques dépendent fortement de l'arrangement des deux métaux à la surface du support et au sein des particules bimétalliques et par conséquent des méthodes de synthèse et des conditions d'activation. Ainsi, il est possible d'obtenir différents types de catalyseurs bimétalliques pour lesquels les effets électroniques et géométriques engendrés par les interactions entre les deux métaux seront différents, ce qui conduira à des propriétés catalytiques différentes. La première partie de ce chapitre dédié à la revue de la littérature consistera tout d'abord à décrire les propriétés du platine et du cobalt, puis des catalyseurs bimétalliques à base de platine et/ou de cobalt pour les réactions d'hydrogénation. Puis, la description de synthèses de catalyseurs bimétalliques sera effectuée.

La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux deux réactions d'hydrogénation choisies dans ce travail de thèse, à savoir l'hydrogénation de l'acétonitrile et l'hydrogénation du furfural. Nous passerons en revue notamment les mécanismes réactionnels, les conditions de réaction et les performances catalytiques des différents systèmes catalytiques étudiés dans la littérature et notamment ceux à base de cobalt et de platine afin de mettre en évidence les propriétés catalytiques que l'on peut attendre des catalyseurs bimétalliques Pt-Co dans ces deux réactions.

### **1) Le platine**

Les catalyseurs à base de métaux nobles du groupe VIII B tels que le platine ou le palladium sont les plus utilisés pour leurs performances exceptionnelles en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité. Le rhodium, le ruthénium et l'iridium constituent également d'excellents catalyseurs dans les réactions d'hydrogénation notamment dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone de Fischer et Tropsch<sup>[5]</sup>. L'osmium est un métal qui a été très peu étudié dû à sa grande rareté mais qui

présente des propriétés intéressantes comme l'ont remarqué Bond et Webb pour la réaction d'hydrogénation de l'acétylène<sup>[6]</sup>.

Le platine a un domaine d'utilisation dans la catalyse hétérogène très large, que ce soit en oxydation ou en hydrogénation de molécules d'intérêt industriel. En effet, ce métal est très utilisé dans les grands domaines que sont la dépollution automobile, le raffinage des coupes pétrolières et dans l'industrie chimique. En oxydation catalytique, nous pouvons citer l'oxydation de l'ammoniac avec l'utilisation de catalyseurs au platine pour la production d'acide nitrique<sup>[7-10]</sup>. Parmi les nombreuses applications en hydrogénation pour lesquels le platine est très utilisé, l'hydrogénation de l'éthylène en éthane est très étudiée dans la littérature<sup>[11-15]</sup>.

Comme pour tous les métaux, les supports peuvent avoir une influence sur les performances des catalyseurs à base de platine pour différentes raisons, due par exemple à leur acido-basicité<sup>[15-17]</sup> ou encore à l'interaction métal-support<sup>[18-20]</sup>. En effet, les supports de type alumine, zéolithe etc. peuvent apporter des propriétés acides ou basiques non négligeables et jouer un rôle dans la réaction pour orienter la sélectivité<sup>[20-23]</sup>. L'interaction métal-support peut favoriser l'obtention de particules de taille contrôlée permettant d'améliorer les performances des catalyseurs<sup>[17,24-28]</sup>. Cette différence de taille de particules en fonction des supports a notamment été remarquée par l'étude de Poupin et coll.<sup>[22]</sup> sur des catalyseurs à base de platine sur des supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (Tableau 1.1).

**Tableau 1.1 : Dispersion des catalyseurs au platine supportés<sup>[22]</sup>**

Support	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (75-25)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (50-50)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO (25-75)	MgO
D <sub>Pt</sub> (%)	50	50	40	30	20

Ces catalyseurs ont une accessibilité métallique différente malgré leur mode de préparation identique, confirmant l'influence du support sur la taille de particules.

Le platine présente des propriétés électroniques très intéressantes. En effet, pour l'adsorption de molécules sur une surface métallique, le métal doit posséder des vacances électroniques pour accepter les électrons provenant du réactif<sup>[1]</sup>. Ainsi, plus le nombre d'orbitales vacantes est élevé, plus les réactifs et les produits sont fortement adsorbés rendant difficile leur désorption. Au contraire, si un métal ne possède pas

d'orbitale vacante, l'adsorption du réactif devient presque impossible rendant l'activité du métal très faible.

La synthèse de catalyseurs au platine supportés amène souvent à l'obtention de particules de faibles tailles<sup>[29]</sup> ce qui est bénéfique pour une grande partie des réactions d'hydrogénation.

### **II) Le cobalt**

En dépit de leurs bonnes performances, les métaux nobles présentent un défaut non négligeable lié à leur rareté qui face à la demande du marché mondial entraîne un prix exorbitant. De plus, le monopole des ressources en matières premières de certains pays est une cause supplémentaire de ce coût excessif. Afin de diminuer le coût des procédés, l'une des solutions les plus intéressantes est de diminuer partiellement, voire totalement, la quantité de métaux nobles dans les catalyseurs tout en gardant de bonnes performances catalytiques. De nouveaux systèmes, utilisant des métaux non nobles comme le cuivre, le nickel et le cobalt sont très étudiés dans la littérature. En effet, ces métaux de transitions non nobles sont jusqu'à une centaine de fois moins chers que les métaux nobles. Le cobalt est un métal très intéressant dans les réactions d'hydrogénation. En effet, ce métal est déjà très étudié dans la réaction de Fischer-Tropsch<sup>[2,30-34]</sup> voire dans l'hydrogénation du furfural<sup>[3,35,36]</sup>.

Comme le montre l'étude de Kitakami et coll.<sup>[37]</sup>, le cobalt a différentes structures en fonction de sa taille. En dessous de 20 nm, les particules de cobalt présentent une structure de type cubique faces centrées (cfc) sous forme d'icosaèdres jumelés. Au-dessus de 40 nm, il a été observé presque exclusivement des particules de structure hexagonale compacte (hc) sous forme de polyèdres de Wulff. Entre 20 et 40 nm, un mélange des structures a été observé. Le résultat a été confirmé plus tard par Morel et coll.<sup>[38]</sup> qui ont obtenu des particules de cobalt sous forme icosaédrique pour une taille allant de 2 à 6 nm. Cependant, une étude encore plus récente de Dong et coll.<sup>[39]</sup> a démontré par calculs DFT (Density Functional Theory) une influence du magnétisme du cobalt sur sa structure. En effet, les clusters de Co de faible taille (de 13 à 25 atomes) peuvent former des couches successives alternant les structures de type hc ou cfc.

La réductibilité des oxydes de cobalt supportés est limitée, notamment pour des petites tailles de cristallites d'oxyde de cobalt<sup>[40]</sup>. Par conséquent, l'effet promoteur d'un co-métal (généralement un métal noble) est souvent utilisé afin d'améliorer la réduction

de l'oxyde de cobalt<sup>[31,32,41]</sup>. De plus, la stabilité du cobalt par l'apport d'un métal réducteur (Pt, Ru, Au...) est aussi très étudiée<sup>[32,42]</sup> car le cobalt est très facilement désactivé au cours d'une réaction à cause de plusieurs paramètres comme l'oxydation du cobalt, l'adsorption d'espèces carbonées et le frittage voire la lixiviation<sup>[43]</sup>. En outre, la formation d'aluminate de cobalt a été étudiée car elle peut être reliée à la désactivation du catalyseur dans certaines réactions comme celle de Fischer-Tropsch<sup>[43,44]</sup>. En effet, le cobalt sous forme d'aluminate est peu réductible et donc inactif dans cette réaction. La formation d'aluminate de cobalt peut être effectuée pendant la réduction de CoO selon Moodley et coll.<sup>[43]</sup>, et par la présence d'eau, hydratant l'alumine et permettant l'oxydation de petites particules de cobalt selon Sijjaruphan et coll.<sup>[44]</sup>.

### III) Catalyseurs bimétalliques

De nombreuses études scientifiques portant sur les catalyseurs bimétalliques ont été reportées dans la littérature afin d'observer et de quantifier les performances catalytiques en couplant un métal noble et un métal non noble. Dans ce chapitre, après avoir donné quelques exemples de catalyseurs bimétalliques associant le platine à un métal non-noble et le cobalt à un métal noble, nous nous focaliserons sur les catalyseurs Pt-Co.

#### *a) Généralités sur les catalyseurs bimétalliques de type Pt-(métal noble) et Co (métal non noble)*

Historiquement, les premiers catalyseurs bimétalliques à base de platine sont apparus à la fin des années 1960 pour des applications en reformage catalytique des coupes naphta afin d'améliorer la sélectivité mais surtout la stabilité des catalyseurs<sup>[45-47]</sup>.

Depuis, les systèmes associant le platine à un métal non noble ont souvent été développés pour mettre à profit la complémentarité des deux types de métaux afin d'améliorer l'activité (ex : réduction des nitrates<sup>[48]</sup>) ou la sélectivité des catalyseurs (hydrogénation sélective, ex : hydrogénation du citral<sup>[49,50]</sup>).

Selon l'étude de Huang et coll.<sup>[51]</sup>, l'utilisation d'un métal non noble comme le nickel avec le platine a conduit à de bonnes performances en hydrogénation de la tétraline. Dans le Tableau 1.2, sont résumées les performances catalytiques pour les catalyseurs à base de platine et de nickel supportés sur AC (charbon activé) dans la réaction d'hydrogénation de la tétraline.

**Tableau 1.2 : Performances catalytiques des catalyseurs en hydrogénation de la tétraline<sup>[51]</sup>**

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité en décaline (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
<b>Pt-Ni/AC</b>	99,1	98,6	6025
<b>Pt/AC</b>	88,9	93,5	5405
<b>Ni/AC</b>	< 5	-	< 25
<b>AC</b>	< 1	-	-

La conversion et la sélectivité du Pt/AC ont été améliorées par la présence de nickel alors que le catalyseur monométallique au nickel ne présente pratiquement aucune activité. Un effet synergique est donc mis en avant, et grâce aux caractérisations en XPS et DRX, cet effet est expliqué par la présence d'un alliage Pt-Ni.

Dans le cas des systèmes associant un métal noble au cobalt, de plus en plus d'études portent sur la réductibilité du cobalt qui est un métal très facilement oxydable à température ambiante en présence d'oxygène. L'effet promoteur d'un métal noble s'avère une solution très efficace pour favoriser la réduction du cobalt dans des conditions assez douces comme le proposent ces études sur des catalyseurs supportés à base de cobalt<sup>[2,4,30-32,41,52,53]</sup>. Le ruthénium a un effet inhibiteur sur la formation d'espèces d'oxyde de cobalt difficilement réductibles et/ou favorise leur réduction<sup>[52]</sup>. La Figure 1-1 montre l'influence de différents promoteurs pour la réduction du cobalt.

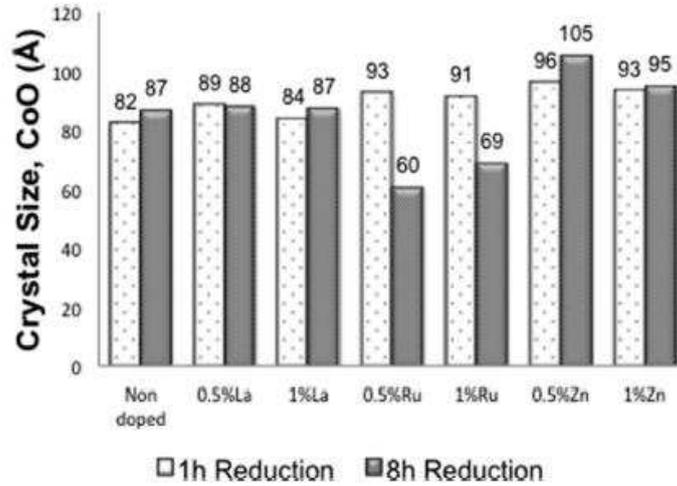


Figure 1-1 : Taille des cristallites de l'oxyde de cobalt CoO mesurée en DRX à  $2\theta = 42,5^\circ$  en utilisant l'équation de Scherrer<sup>[52]</sup>

En général, les dopants n'ont aucun effet sur la taille des cristallites d'oxyde de cobalt sauf pour le ruthénium. En effet, des cristallites d'oxyde de cobalt plus petites ont été mesurées avec les catalyseurs dopés au ruthénium et ce après 8 h de réduction. L'effet du dopant sur la réduction de la taille des cristallites d'oxyde de cobalt a été expliqué par la possible diminution de l'interaction entre le cobalt et le support due à la présence du ruthénium.

#### b) Catalyseurs bimétalliques Pt-Co

L'influence du platine sur le cobalt supporté n'a pas été étudiée de manière intensive<sup>[4,31,32,53]</sup>. Le platine permet d'améliorer la réductibilité du cobalt et d'augmenter sa dispersion et sa réactivité<sup>[4]</sup>. Une étude plus approfondie de Beaumont et coll.<sup>[53]</sup> sur l'effet promoteur du platine sur le cobalt a été effectuée. La Figure 1-2 représente l'activité pour l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> des différents catalyseurs Pt-Co/SiO<sub>2</sub> qu'ils ont synthétisés suivant différentes méthodes.

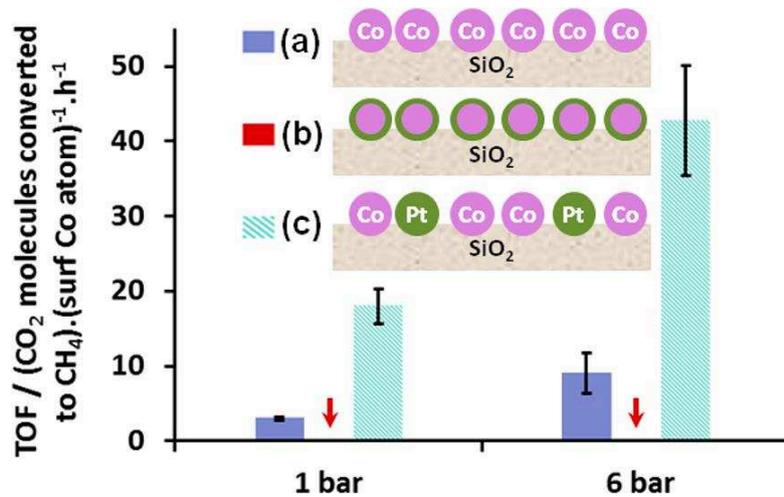


Figure 1-2 : TOF à 1 et 6 bar en pression totale pour la réaction d'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  en  $\text{CH}_4$  (1 :3  $\text{CO}_2$  : $\text{H}_2$ ) à 200 °C pour trois catalyseurs : (a) cobalt (taille : 10 nm) supporté sur MCF-17 (10 nm), (b) cobalt-platine (taille : 11 nm) supporté sur MCF-17 et (c) cobalt (taille : 10 nm) et platine (taille : 12 nm) mélangés en solution puis déposé sur MCF-17.<sup>[53]</sup>

Cette étude permet d'identifier la nécessité de contrôler la synthèse des catalyseurs bimétalliques Pt-Co. En effet, le catalyseur cobalt-platine (Figure 1-2, b) de type cœur(Co)-coquille(Pt) présente une activité presque nulle alors que le mélange de particules monométalliques obtenues par imprégnation de solutions contenant du platine et du cobalt puis dépôt sur MCF-17 (Figure 1-2, c) permet d'augmenter largement l'activité par comparaison avec le catalyseur monométallique au cobalt. Ces résultats ont été expliqués par l'impossibilité au réactif d'accéder au cobalt car il est totalement recouvert par du platine<sup>[54]</sup> pour le catalyseur avec des particules bimétalliques de type cœur-coquille (Figure 1-2, b) et par une amélioration de la réductibilité du cobalt par effet de spillover de l'hydrogène provenant du platine à proximité du cobalt pour le catalyseur Pt + Co (Figure 1-2, c). Le résultat obtenu dans cette étude avec les catalyseurs bimétalliques présentant des particules de type cœur-coquille peut être très intéressant. En effet, nous pouvons envisager d'utiliser ce type de catalyseur dans des réactions où le platine est plus actif que le cobalt comme par exemple l'hydrogénation des nitriles afin d'étudier la possibilité de diminuer l'utilisation du platine.

### c) Les alliages PtCo

Le diagramme de phase des alliages PtCo a été introduit dans la littérature par Leroux et coll. en 1988<sup>[55]</sup>. Ce diagramme (Figure 1-3) permet d'observer que l'alliage PtCo

forme des phases chimiquement ordonnées correspondant à  $\text{PtCo}_3$  ( $L1_2$ ),  $\text{PtCo}$  ( $L1_0$ ) et  $\text{Pt}_3\text{Co}$  ( $L1_2$ )<sup>[56]</sup>.

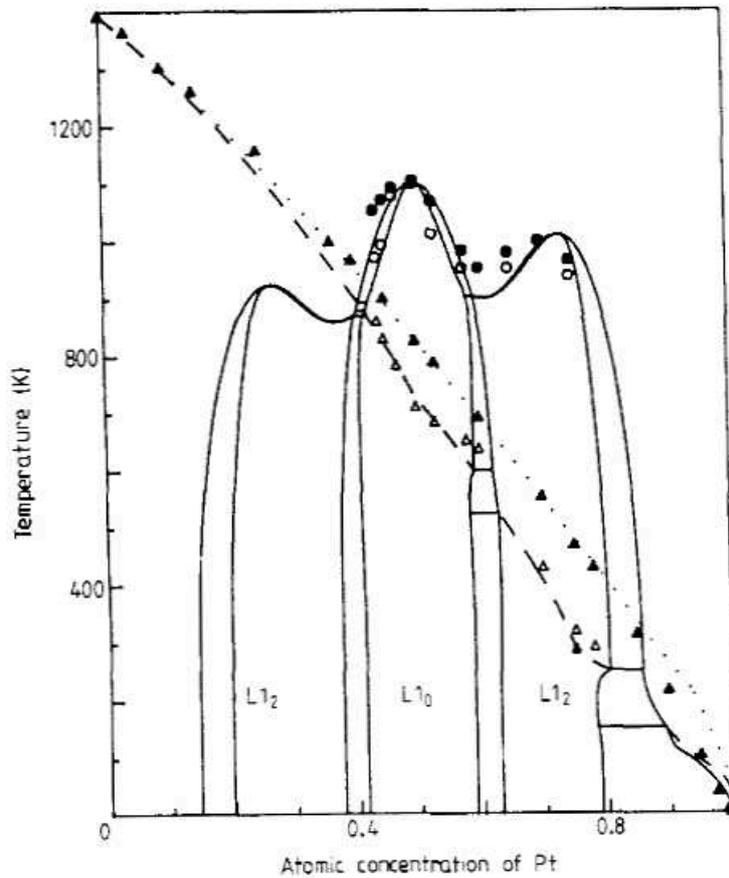


Figure 1-3 : Diagramme de phase expérimental du système Pt-Co<sup>[56]</sup>

Sur toute la gamme de concentrations au-delà de 825 °C (1100 K), l'alliage  $\text{PtCo}_x$  est sous forme d'une solution solide de structure de type cubique faces centrées (cfc). Sur cette gamme, les atomes de platine et de cobalt occupent des positions aléatoires. La Figure 1-4 représente les structures cristallines des phases ordonnées du  $\text{PtCo}_3$ , du  $\text{PtCo}$  et du  $\text{Pt}_3\text{Co}$ <sup>[56]</sup>.

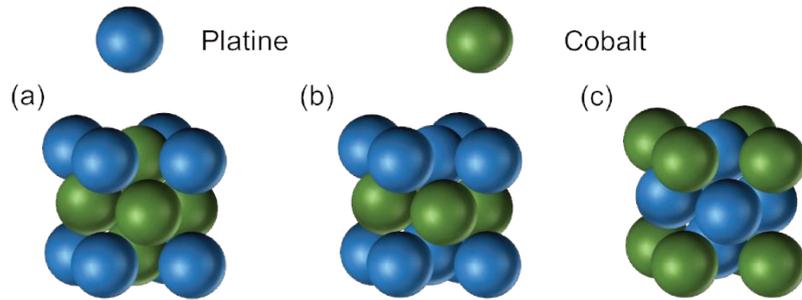


Figure 1-4 : Structures cristallines des phases chimiquement ordonnées, (a) PtCo<sub>3</sub>, (b) PtCo et (c) Pt<sub>3</sub>Co

Une étude de Ward et coll.<sup>[57]</sup> a porté sur les interactions PtCo au niveau atomique pendant des traitements réducteurs à différentes températures à l'aide de caractérisations effectuées par E(S)TEM (Environmental Scanning Transmission electron microscope). De 200 °C à 450 °C, ils n'ont pas observé de grand changement dans la structure des alliages PtCo. A partir de 450 °C pendant 6 heures de réduction, des alliages désordonnés de structure de type cubique faces centrées de petites tailles (< 3 nm) ont été observés, avec du PtCo de structure tétragonale et un peu de Pt<sub>3</sub>Co ordonné. Une réduction de 6 heures à 700 °C a permis d'observer un changement dans la distribution précédemment donnée. En effet, une augmentation du nombre de particules de types alliage a été observée, notamment des nanoparticules ordonnées Pt<sub>3</sub>Co en plus des particules PtCo. De plus, aucun alliage PtCo de structure tétragonale n'a été observé à une taille inférieure à 5 nm. Les particules de petites tailles (< 2 nm), qu'ils ont observées à 700 °C, étaient principalement amorphes.

#### *d) Migration des métaux des nanoparticules bimétalliques*

Les changements structuraux des nanoparticules PtCo peuvent provenir de migrations des métaux selon le traitement thermique appliqué (oxydant ou réducteur).

Une étude récente, menée par Zheng et coll.<sup>[58]</sup>, a démontré la mobilité des atomes de cobalt lors de traitements thermiques oxydants ou réducteurs. En effet, la migration du cobalt vers la surface a été observée lors de la calcination et inversement la migration du cobalt vers le cœur des nanoparticules bimétalliques pendant la réduction. La migration du cobalt vers la surface des nanoparticules pendant l'oxydation peut être expliquée par la force de liaison métal-oxygène plus élevée pour le cobalt que pour le platine. L'oxygène peut diffuser dans les nanoparticules, via un mécanisme d'échange

(Figure 1-5)<sup>[59]</sup>, jusqu'au cobalt, puis la force de liaison Co-O favorise la migration du cobalt vers la surface de la particule.

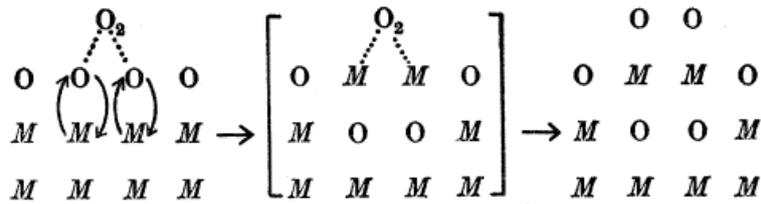


Figure 1-5 : Mécanisme d'échange entre l'oxygène et une surface métallique<sup>[59]</sup>

De plus, la diffusion du cobalt est plus rapide que la diffusion de l'oxygène à l'intérieur de la particule (l'effet Kirkendall) permettant de former une particule de structure de type cœur-coquille avec du cobalt à la surface de la particule laissant des lacunes à l'intérieur de la particule<sup>[60,61]</sup>. En outre, la migration du cobalt à la surface des particules pendant l'oxydation a permis d'obtenir une monocouche de platine juste en dessous du cobalt, résultat confirmé par une étude DFT.

Pendant la réduction, le platine migre vers la surface de la particule bimétallique. La formation d'une monocouche de cobalt entre deux couches de platine au niveau de la surface de la particule est expliquée par le fait que la force de diffusion du cobalt lors de la réduction est plus faible que pendant sa migration à l'aide de l'oxygène vers la surface<sup>[62,63]</sup>.

Une autre étude<sup>[54]</sup>, réalisée par le même groupe, portant sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Co synthétisés par voie colloïdale<sup>[64]</sup>, a montré un résultat similaire.<sup>[58]</sup> En effet, les caractérisations par XPS et MET lors d'un traitement thermique réducteur in-situ, ont montré que les nanoparticules Pt-Co avaient une surface riche en platine, suivie d'une couche de cobalt prise en sandwich entre deux couches de platine (Figure 1-6).

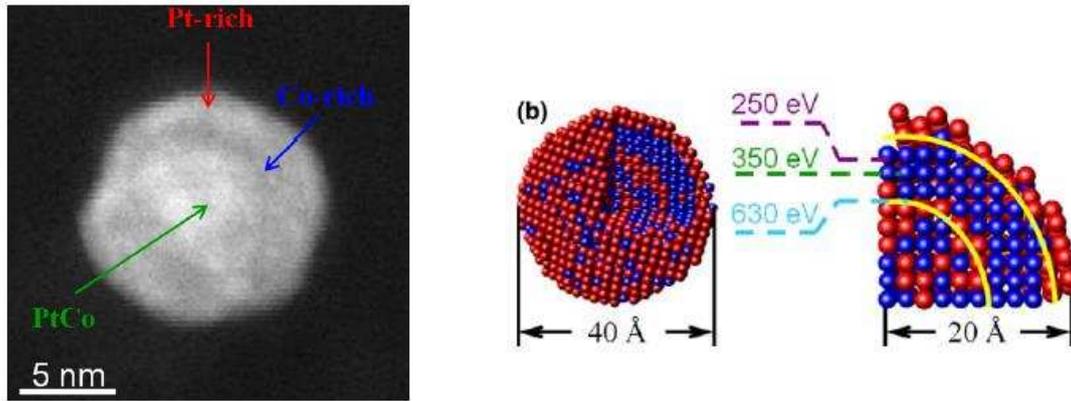


Figure 1-6 : Cliché en MET et représentation d'une nanoparticule Pt-Co après une réduction ((b) : atome bleu (cobalt) et atome rouge (platine), ligne jaune représentant les limites des régions pauvres en cobalt)<sup>[54]</sup>

De plus, l'étude de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub> suivie en NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) a démontré que le cobalt reste exclusivement sous forme métallique quand il est en présence de platine. La présence de platine en surface des nanoparticules a permis d'obtenir des performances catalytiques comparables à un platine seul.

*e) Interaction dans des mélanges mécaniques*

Pour simplifier la préparation de catalyseurs contenant plusieurs espèces actives ayant des propriétés complémentaires, de plus en plus d'études portent sur la possibilité de préparer ces mélanges de matériaux par mécanosynthèse <sup>[31,65-70]</sup>. Ce nouvel aspect de la catalyse fait preuve de performances encore très méconnues due à la complexité de la compréhension de la possible interaction entre les phases actives.

L'étude effectuée par Le Valant et coll.<sup>[70]</sup> a porté sur la mise en évidence de la synergie entre le cuivre et l'oxyde de zinc dans la synthèse du méthanol. Ces matériaux (CuO et ZnO) sont mélangés mécaniquement puis pressés (1 tonne) et broyés entre 0,2 et 0,4 mm. Sachant que l'oxyde de zinc est un catalyseur très peu actif dans cette réaction car ses sites actifs sont facilement empoisonnés, la présence de cuivre permet de réduire le zinc, empêchant son empoisonnement pendant la réaction. Cette étude a permis de proposer un mécanisme de migration du ZnO formant une coquille, ayant des lacunes en oxygène (ZnO<sub>x</sub>), autour du cuivre quand le Cu et le ZnO sont en contact pendant un traitement thermique réducteur. La production sélective du

méthanol a été obtenue grâce à la formation du  $ZnO_x$  sur le Cu via la migration d'ions métalliques (effet Kirkendall).

Dans le cas de l'étude Shamanaev et coll.<sup>[65]</sup>, portant sur l'hydrodésoxygénation du palmitate de méthyle, l'apport d'un support avec des propriétés acides, comme l'alumine, a été effectué par mélange mécanique à un catalyseur de type  $Ni_2P/SiO_2$  (Figure 1-7).

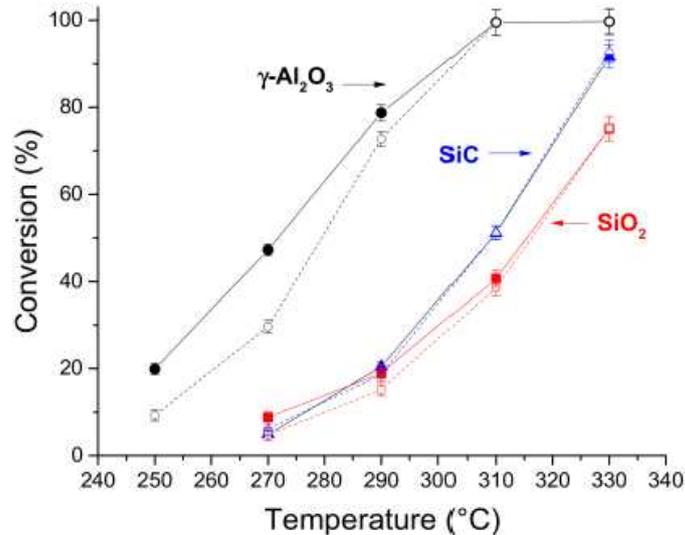


Figure 1-7 : Effet de la température sur la conversion du palmitate de méthyle (symbole plein et ligne continue) et des composés contenant de l'oxygène (symbole creux et ligne en pointillé) à l'aide des catalyseurs  $Ni_2P/SiO_2-SiC$  (triangle),  $Ni_2P/SiO_2-SiO_2$  (carré) et  $Ni_2P/SiO_2-\gamma-Al_2O_3$  (cercle)<sup>[65]</sup>

L'apport d'un support acide comparé à celui d'un diluant inerte comme le SiC ou le  $SiO_2$  au catalyseur par mélange mécanique a amélioré la conversion du palmitate de méthyle. De plus, l'apport d'alumine a permis d'observer que la conversion du palmitate de méthyle ait lieu à plus basse température que celle de composés oxygénés, ce qui permet d'atteindre 100 % de conversion, et ce dès 310 °C. La synergie observée pour le mélange mécanique entre le  $Ni_2P/SiO_2$  et la  $\gamma-Al_2O_3$  est expliquée par la coopération des sites métalliques du  $Ni_2P/SiO_2$  et des sites acides de Lewis de la  $\gamma-Al_2O_3$  permettant d'obtenir une catalyse bifonctionnelle.

Pour le platine sur alumine et le cobalt sur alumine mélangés mécaniquement, un effet promoteur a été observé dans la réaction de Fischer-Tropsch<sup>[31]</sup> au niveau du turnover frequency (TOF). Les analyses XPS du catalyseur monométallique à base de cobalt

comparé au mélange mécanique et un catalyseur bimétallique Pt-Co ont été effectuées (Figure 1-8).

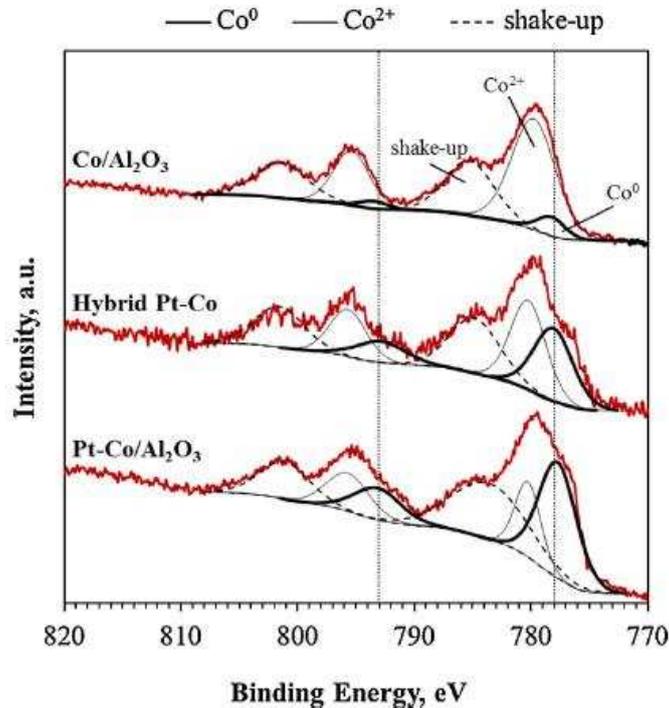


Figure 1-8 : Spectres XPS de la région Co 2p d'échantillons réduit ex-situ<sup>[31]</sup>

L'analyse XPS permet de facilement observer que le cobalt est sous forme plus réduite (778 eV) dans le mélange mécanique (Hybrid Pt-Co) comparé au catalyseur monométallique au cobalt (Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Toutefois, la synthèse d'un catalyseur bimétallique (Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permet d'obtenir un cobalt beaucoup plus réduit pouvant être expliqué par la plus grande proximité du platine et du cobalt. La source de cet effet promoteur dans le cas du mélange mécanique serait due à la possibilité de transfert d'hydrogène (spillover) entre le platine et le cobalt sans contact physique entre ces deux métaux.

#### IV) Synthèses de catalyseurs monométalliques

La majorité des catalyseurs monométalliques sont synthétisés par imprégnation. Ce type d'imprégnation peut s'effectuer en présence d'un excès de solvant (voie humide) ou à sec. L'imprégnation à sec consiste à introduire une solution contenant le sel métallique dans un volume égal au volume poreux du support. L'imprégnation en excès de solvant consiste simplement à introduire une solution contenant le sel précurseur dont le volume excède largement le volume poreux du support<sup>[71]</sup>.

L'effet de l'utilisation d'un excès de solvant doit tout de même être contrôlé afin de faciliter les étapes menant à l'imprégnation du métal sur le support. Ces étapes consistent dans un premier temps au transport du soluté jusqu'aux pores du support, puis intervient la diffusion de ce soluté dans les pores, et pour finir, le dépôt du précurseur métallique à la surface du support s'effectue par adsorption du soluté sur la paroi des pores.

Dans le cas d'une imprégnation par voie humide, une quatrième étape est à prendre en compte, consistant au transport du soluté à la surface externe des particules. Cette étape peut dépendre de plusieurs paramètres expérimentaux influençant la taille finale des particules, comme le pH par exemple.

### 1) Influence du pH sur le support

En solution aqueuse, les supports oxydes constitués d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène en surface vont interagir avec l'eau et échanger des protons<sup>[72]</sup>. Ainsi, en fonction du pH, la charge de la surface du support est différente. Le point de charge nulle (Point zero charge, PZC) correspond au pH pour lequel le support n'est pas chargé, empêchant tout échange avec un précurseur ionique<sup>[73]</sup>. Pour des pH supérieurs à ce PZC, la charge de surface du support devient négative permettant un échange ionique avec des cations. Au contraire, à un pH inférieur au PZC, la charge de la surface du support est positive permettant l'échange avec des anions. Ce principe est résumé dans le Tableau 1.3 et l'effet du pH sur la charge du support est illustré sur la (Figure 1-9).

**Tableau 1.3 : Relation entre le PZC, la charge de la surface du support et le pH**

pH	pH < PZC	pH = PZC	pH > PZC
<b>Charge à la surface</b>	Positive	Neutre	Négative
<b>Espèces de surface</b>	MOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	MOH	MO <sup>-</sup>
<b>Adsorption</b>	Anions	-	Cations

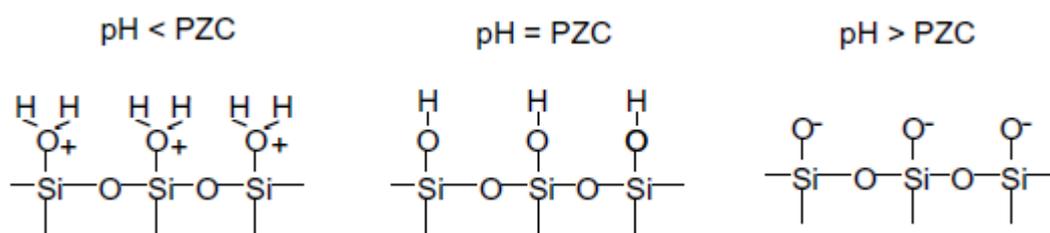


Figure 1-9 : Effet du pH sur la charge de la surface d'une silice

L'échange ionique favorise ainsi une bonne dispersion du précurseur métallique à la surface du support. De plus, une étude d'Arai et coll.<sup>[74]</sup> sur l'influence du temps de l'hydroxylation d'une silice immergée dans de l'eau, a démontré une évolution de la dispersion en passant par un maximum (6 heures d'hydroxylation) pour un catalyseur au platine supporté sur silice préparé à partir du chlorure de tétraammine platine. Ils ont montré que la présence de groupes hydroxyles à la surface du support a une influence sur la réduction de ce sel métallique. Par conséquent, la variation du pH d'imprégnation a aussi un impact sur l'interaction entre le métal et le support et donc sur la taille de particules.

## 2) Paramètres influençant la distribution de taille de particules

Outre le rôle du pH sur l'interaction métal-support, d'autres paramètres peuvent influencer la taille de particules, comme le type de précurseurs, la vitesse d'agitation, le temps de contact lors de l'imprégnation, la manière de sécher le solide et les traitements thermiques appliqués.

### a) Précurseurs métalliques

Une étude a été effectuée par Coq et coll.<sup>[75]</sup> sur l'effet des précurseurs sur la taille de particules de catalyseurs au rhodium supportés sur TiO<sub>2</sub> (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 : Conditions opératoires pour la préparation de Rh/TiO<sub>2</sub>

Précurseur	% Rh	Température de calcination (°C)	Température de réduction (°C)	H/R h
Rh(acac) <sub>3</sub>	0,4	-	300	0,84
Rh(acac) <sub>3</sub>	0,4	-	500	0,23
RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,4	-	300	0,50
RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0,4	-	500	0,15

Le type de précurseur et la température de réduction influencent la quantité d'hydrogène adsorbée H/Rh ce qui montre que la dispersion des particules du rhodium varie. En effet, à 300 °C, un rapport H/Rh de 0,84 pour le précurseur organique a été mesuré en comparaison avec le précurseur chloré qui conduit à un H/Rh de 0,5. Cette même observation est remarquée à 500 °C. L'effet de la température de réduction des catalyseurs sur la dispersion du métal est également non négligeable notamment avec l'augmentation de la température entraînant une agglomération des particules. Ainsi, il est intéressant de réduire les catalyseurs à une température permettant d'obtenir des particules sous forme métallique sans trop augmenter leurs tailles.

### *b) Temps de contact*

Une étude de Goguet et coll.<sup>[76]</sup> a démontré une influence sur la taille de particules du platine de la variation du temps de contact de la solution contenant le sel précurseur avec le support lors de la préparation de catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> (Figure 1-10).

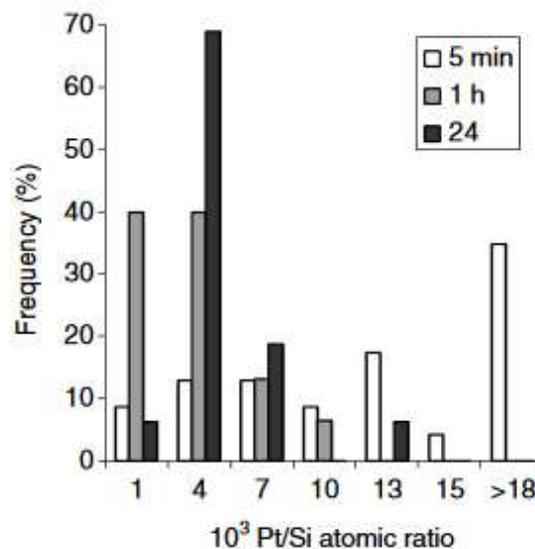


Figure 1-10 : Distribution du Pt supporté sur silice en fonction du temps de contact<sup>[76]</sup>

Cette étude a permis d'observer que l'augmentation du temps de contact entre le sel précurseur et le support entraîne une distribution de la taille des particules plus étroite.

### *c) Elimination du solvant*

L'étape de séchage qui suit l'étape d'imprégnation simple a aussi une influence sur la distribution de taille de particules. Pendant le séchage, la solution du sel précurseur dans les pores devient de plus en plus saturée entraînant une précipitation du sel

métallique. Ainsi, une surface spécifique élevée associée à une quantité élevée d'atomes permet d'obtenir une dispersion élevée. En général, un séchage rapide permet d'obtenir une dispersion élevée car la solution se sature plus rapidement<sup>[71]</sup>. De plus, si l'élimination du solvant est effectuée par un chauffage, un effet d'ébullition a lieu entraînant une distribution homogène des particules<sup>[77]</sup>. Dans le cas d'un séchage lent et de sels précurseurs cristallisant facilement, le métal peut encapsuler le support pour former des particules de type cœur-coquille<sup>[71]</sup>. Cette forme de particules s'explique par un effet de capillarité faisant sortir le sel précurseur des pores du support pendant le séchage. Dillen et coll.<sup>[77]</sup> ont démontré que l'utilisation de sels métalliques ne cristallisant pas facilement permet d'obtenir une distribution de particules plus homogène. La viscosité et la taille de pores sont aussi des paramètres pouvant influencer la taille de particules. Des techniques de séchage innovantes telles que le séchage par micro-ondes<sup>[78]</sup> ou par lyophilisation<sup>[79]</sup> sont de plus en plus appliquées afin d'obtenir une distribution de particules plus homogène.

### *d) Traitements thermiques*

Les traitements thermiques (oxydants ou réducteurs) ont une influence non négligeable sur la taille de particules mais ils sont nécessaires pour éliminer les groupements ou les ligands provenant des sels précurseurs. La calcination est souvent synonyme de frittage pour les particules métalliques notamment à haute température. Cependant, les fortes interactions métal-support peuvent contrer ce frittage des particules.

Miller et coll.<sup>[80]</sup> ont étudié l'effet de la température de calcination sur la dispersion de catalyseurs au platine sur silice préparés avec différentes teneurs en platine (Figure 1-11).

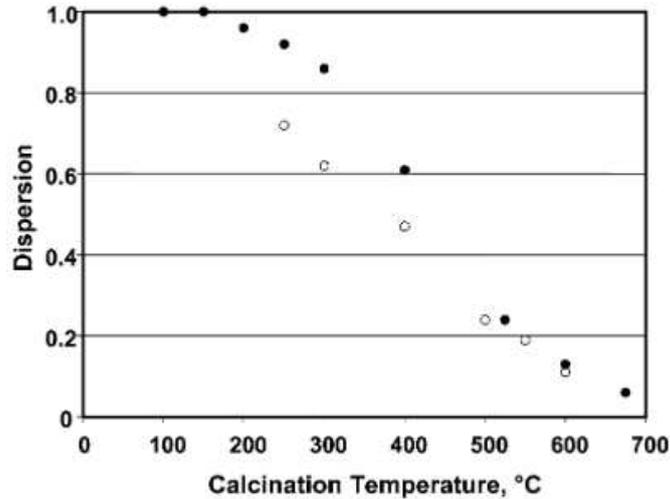


Figure 1-11 : L'effet de la température de calcination sur la dispersion du Pt/SiO<sub>2</sub> (noir : 1 % Pt, blanc : 2 % Pt)<sup>[80]</sup>

Les résultats obtenus, lors de cette étude, ont permis de clairement observer une diminution de la dispersion en fonction de la température de calcination quelle que soit la teneur en platine. La dispersion du platine, à une température de calcination inférieure à 500 °C, dépend également de la teneur du catalyseur en platine. En effet, pour le catalyseur à 2 % Pt comparé au 1 % Pt, une dispersion plus faible est observée en fonction de la température de calcination, jusqu'à la jonction des courbes à ~ 500 °C.

## V) Synthèses de catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques constituent une catégorie importante de la catalyse hétérogène en raison de leurs propriétés particulières. Les nanoparticules bimétalliques apportent dans la plupart des cas de nouvelles propriétés catalytiques par rapport aux performances des catalyseurs monométalliques correspondants, avec éventuellement un effet de synergie entre les deux métaux en très forte interaction. La disposition des deux métaux au sein d'un catalyseur bimétallique peut être orientée de façon aléatoire ou de manière contrôlée pour obtenir des alliages, des cœur-coquilles, etc... dépendant de la composition, de la méthode et des conditions de synthèse utilisées pour préparer ces catalyseurs bimétalliques. Un exemple de différents types de particules, pouvant être formés à la surface de catalyseurs bimétalliques, est illustré dans la Figure 1-12.

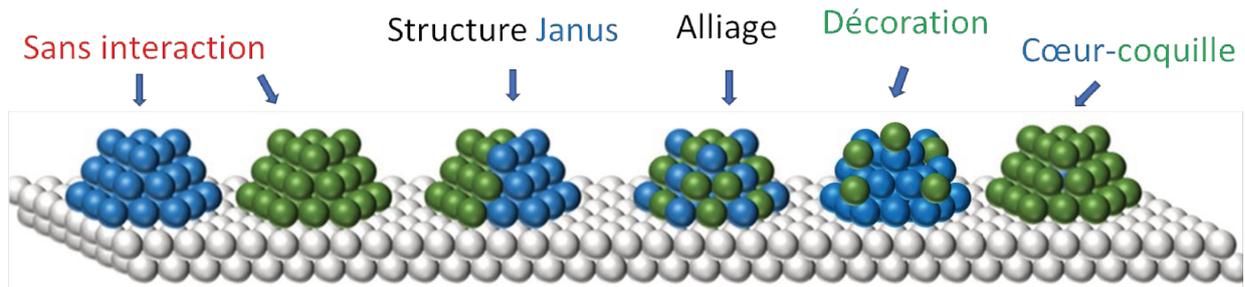


Figure 1-12 : Exemples de différents types de particules de catalyseurs bimétalliques supportés

Les méthodes de préparation de catalyseurs plurimétalliques sont basées sur l'imprégnation des précurseurs ensemble (coimprégnation) ou successivement (imprégnation successive). Le grand défaut de ce type de synthèses non contrôlées est l'obtention aléatoire de différents types de particules bimétalliques

Les méthodes plus sophistiquées de préparation de catalyseurs bimétalliques deviennent un atout non négligeable afin de contrôler la forme, la taille et la composition des particules. Par exemple, la modification de la surface d'un catalyseur monométallique par l'ajout d'un second métal peut être effectuée par le biais de greffages organométalliques ou bien d'oxydoréduction de surface. Les particules obtenues sont a priori de type cœur-coquille et/ou de type décoration<sup>[81,82]</sup>, pouvant évoluer vers des alliages de cœur ou de surface selon les traitements thermiques réalisés.

Des méthodes colloïdales, par microsuspension ou microémulsion, basées sur la réduction des métaux en solution en présence d'un tensio-actif, peuvent être entreprises. Elles permettent en général l'obtention de catalyseurs bimétalliques avec une taille de particules homogène et dans la plupart des cas, une forte interaction intermétallique.

Par la suite, nous allons décrire ces types de synthèse de catalyseurs bimétalliques.

## 1) L'imprégnation

L'imprégnation des métaux sur un support est la méthode de préparation la plus simple à entreprendre parmi les différentes méthodes de synthèse de catalyseurs bimétalliques. En effet, elle consiste à imprégner plusieurs précurseurs métalliques sur un même support. Plusieurs possibilités existent pour entreprendre cette synthèse :

- La coimprégnation

- L'imprégnation successive

### *a) La coimprégnation*

Les précurseurs métalliques sont déposés simultanément sur le support, généralement avec un excès de solvant. Les précurseurs métalliques utilisés doivent être compatibles, dans les conditions opératoires utilisées, afin d'empêcher une coprécipitation ou la précipitation d'un sel ou l'autre.

Une étude a révélé que lors de la coimprégnation, une compétition d'adsorption des précurseurs métalliques peut avoir lieu<sup>[83]</sup>. De plus, après une coimprégnation, les précurseurs métalliques peuvent former des complexes pouvant mener à une forte interaction entre les métaux. L'étude de Baronetti et coll.<sup>[84]</sup> a montré que la formation d'un complexe bimétallique  $(\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2)^{-2}$  permettait de catalyser la réduction de l'étain par le platine en solution.

### *b) L'imprégnation successive*

L'imprégnation successive consiste à déposer des précurseurs métalliques l'un après l'autre ou autrement dit le dépôt d'un précurseur métallique sur un catalyseur monométallique. Cette méthode de préparation, à la différence de la coimprégnation, ne présente pas de soucis en matière de compatibilité des précurseurs. Le second métal se disperse aléatoirement sur le support ou à la surface des particules du premier métal. Ce type de synthèse permet généralement d'obtenir des particules monométalliques de chacun des métaux et des particules bimétalliques de type décoration ou cœur-coquille voire en périphérie.

L'ordre d'ajout des précurseurs métalliques devient alors une étape primordiale lors de la préparation de catalyseurs bimétalliques avec cette synthèse. En effet, l'étude de Shu et coll.<sup>[85]</sup>, portant sur la préparation de catalyseurs bimétalliques au Pt et au Ni par coimprégnation et imprégnation successive, a démontré l'importance de l'ordre d'ajout des métaux. En effet, quand le nickel était ajouté en premier, une migration de celui-ci dans le support était observée, évitant toute interaction avec le platine ajouté en second. Au contraire, le fait d'ajouter le platine en premier permettait de bloquer les lacunes de l'alumine et donc le nickel se déposait essentiellement à la surface du support permettant une interaction bimétallique Pt-Ni plus intense.

Afin d'augmenter les chances d'obtenir des nanoparticules bimétalliques de façon contrôlée et donc de favoriser des interactions intermétalliques, les méthodes de préparations plus sophistiquées doivent être utilisées.

## 2) Réaction de surface contrôlée (Redox)

La préparation de catalyseurs bimétalliques de manière contrôlée est de plus en plus étudiée<sup>[81,82,86-90]</sup>. Ce type de synthèse va du greffage organométallique à la réaction d'oxydoréduction de surface (procédé étudié dans ce manuscrit). Le type de particules bimétalliques obtenu grâce à ces synthèses devrait en théorie correspondre aux particules entourées en rouge dans la Figure 1-13. Toutefois, cette synthèse peut conduire à l'obtention d'alliages ou de particules monométalliques.

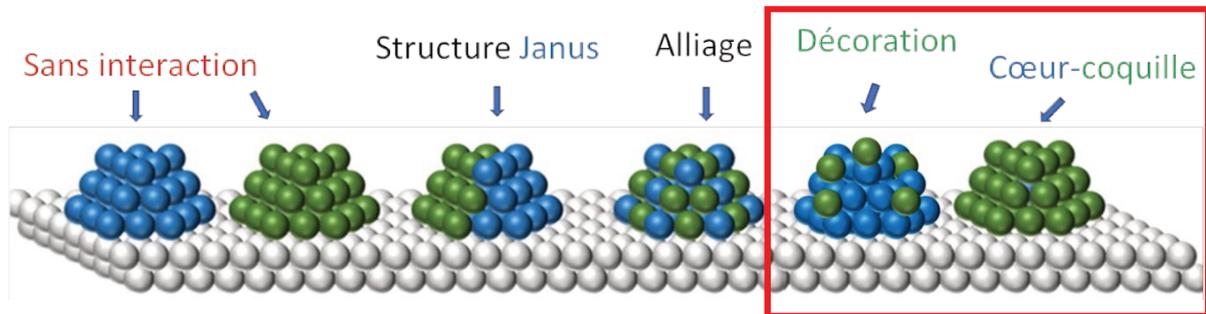


Figure 1-13 : Type de particules obtenues (cadre rouge) en général par la synthèse de catalyseurs bimétalliques par réaction de surface contrôlée

La réaction d'oxydoréduction de surface consiste à modifier un catalyseur monométallique supporté dit catalyseur « parent » par dépôt d'un métal ( $M_2$ ) sur un second métal ( $M_1$ ). Ce dépôt est effectué par une réaction d'oxydoréduction entre l'ajout d'un précurseur du métal ( $M_2$ ) où  $M_2$  est sous forme oxydée et le second métal ( $M_1$ ) ou d'autres espèces réductrices présentes à la surface de  $M_1$  monométallique comme l'hydrogène. Ce procédé se déroule en phase liquide.

Cette méthode de préparation se base sur la loi de Nernst (éq.1.1) pour le dépôt d'un métal sur les particules métalliques d'un catalyseur monométallique.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (\text{éq. 1.1})$$

Les potentiels redox des couples étudiés seront calculés afin de déterminer si la réaction est thermodynamiquement possible. Il existe 4 différentes voies<sup>[91]</sup> pour l'ajout d'un métal sur un autre par oxydoréduction :

- La réaction d'oxydation de surface directe (réduction du  $M_2$  en solution par  $M_1$ )
- Réaction de recharge (réduction du  $M_2$  en solution par un réducteur adsorbé sur  $M_1$ )
- Réduction catalytique (réduction du  $M_2$  en solution par un réducteur adsorbé sur  $M_1$  continuellement renouvelé)
- Dépôt en sous potentiel (Dépôt de fractions de monocouches de  $M_2$  à un potentiel plus positif que le potentiel thermodynamique du  $M_1$ , possible par contrôle du potentiel soit par voie électrochimique soit par l'ajout dans le milieu d'un système redox annexe)

Etant donné, que nous avons choisi de travailler avec le platine et le cobalt et que le catalyseur  $M_1$  sera le cobalt tandis que le  $M_2$  sera le platine, la méthode de dépôt par réduction directe est appropriée. En effet, le potentiel du couple  $Pt^{2+}/Pt$  est largement supérieur au potentiel du couple  $Co^{2+}/Co$  permettant la réduction directe du platine à la surface du cobalt (Tableau 1.5).

**Tableau 1.5 : Potentiels standard des couples redox Pt et Co**

Réaction	$E^0$ (V)	$E$ (V) à pH = 10
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	1,188	0,4
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,28	-0,5

La réaction d'oxydation de surface directe permet d'orienter très précisément le dépôt du second métal sur le premier<sup>[81]</sup>. Des particules de cuivre de Raney, modifiées par le dépôt de ruthénium, de platine ou d'or, ont été caractérisées par EDS. Le ruthénium a été déposé préférentiellement sur les arêtes du cuivre alors que les plans à faibles indices de Miller ne permettent pas ce dépôt. Pour l'ajout de platine ou d'or, le dépôt a été observé sur toute la surface du cuivre<sup>[81,82]</sup>.

### 3) Synthèse par voie colloïdale

Une autre manière d'obtenir des catalyseurs bimétalliques avec de fortes interactions métal-métal est la synthèse par voie colloïdale. Cette méthode de préparation a fait l'objet de beaucoup d'études depuis une trentaine d'années. La particularité de cette synthèse concerne la possibilité de contrôler la taille de particules aisément et de façon homogène avec des métaux en fortes interactions dans le cas de catalyseurs

composés de plusieurs métaux. La plupart des synthèses par voie colloïdale consistent dans premier temps à former les nanoparticules en solution puis à les déposer sur un support. Les deux grandes familles de synthèse par voie colloïdale sont la microémulsion et la microsuspension. Les nanoparticules bimétalliques obtenues via cette méthode de préparation de catalyseurs bimétalliques sont souvent des alliages ordonnés ou désordonnés (Figure 1-14).

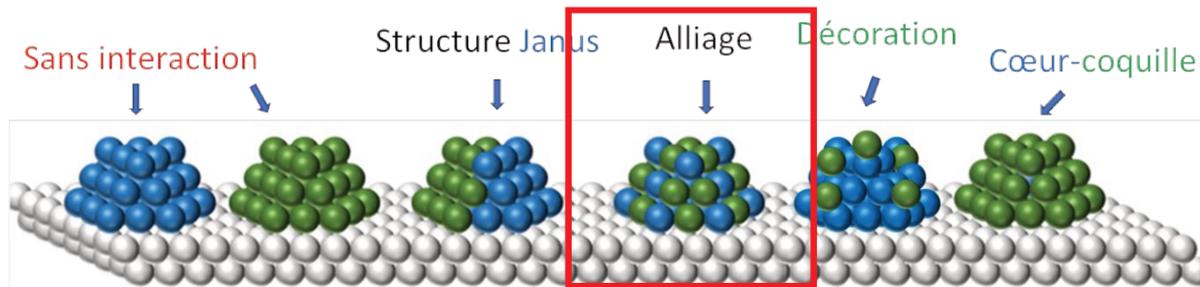


Figure 1-14 : Type de particules obtenu (cadre rouge) en général par la synthèse de catalyseurs bimétalliques par voie colloïdale

La possibilité d'obtenir des particules de types cœur-coquille n'est pas à négliger<sup>[92,93]</sup> notamment quand les cinétiques de réduction des métaux sont très différentes. Par exemple, l'étude de Toshima et coll.<sup>[92]</sup> a démontré l'obtention de particules du type cœur-coquille avec de l'or au centre et du rhodium à la surface des nanoparticules.

### a) *Microsuspension*

Le type de synthèse que nous avons choisi d'étudier est la synthèse par microsuspension afin d'obtenir des particules bimétalliques de taille contrôlée ayant de fortes interactions métalliques. Le principe de cette méthode se base sur l'utilisation de polymères afin de stabiliser les particules bimétalliques menant au contrôle de leurs tailles grâce à la diminution de l'énergie de surface des nanoparticules et de permettre une stabilisation stérique et/ou électrostatique des nanoparticules formées. Cette technique peut être effectuée de deux manières différentes (ex-situ et in-situ).

La méthode ex-situ consiste à préparer les nanoparticules de métaux puis à introduire le polymère. La méthode in-situ consiste à former ces nanoparticules par réduction physique ou chimique dans un milieu où se trouve le polymère préalablement mis en solution. La réduction physique peut être effectuée par exemple avec l'irradiation UV des précurseurs métalliques. La réduction chimique consiste à réduire les précurseurs par l'apport de réducteurs chimiques tels que l'éthanol, le borohydrure de sodium,

l'hydrazine, etc. Le polymère permettra dans ce cas-ci de mieux contrôler la taille et la forme des particules.

### *b) Effet électrostatique<sup>[94]</sup>*

La formation d'une couche protectrice autour de particules par un polymère ionique est obtenue par une stabilisation électrostatique basée sur la formation d'une double couche électronique. Le potentiel zêta et la concentration en polymère influencent la forme et la taille de particules. En présence de fortes concentrations de polymères, l'énergie de répulsion entre les particules ne peut s'opposer à la force d'attraction des particules entre elles entraînant une agglomération des particules. Dans le cas où le polymère est en faible concentration, la double couche électronique s'étend sur les particules entraînant une énergie de répulsion plus élevée que la force d'attraction des particules entre elles.

### *c) Effet stérique*

La capacité d'adsorption d'un polymère non ionique à la surface de particules fait partie du principe de la stabilisation stérique. Ainsi, le type de polymère utilisé influence directement la stabilisation et la taille de particules. Le polymère peut s'adsorber à différents endroits de sa chaîne polymérique séparés par des chaînes solvatées dans le milieu réactionnel (Figure 1-15). Ce phénomène est possible lorsque le polymère change de configuration dans le milieu entraînant une perte d'entropie qui compense l'énergie d'adsorption totale.



Figure 1-15 : Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère à plusieurs endroits de sa chaîne sur une surface de particule<sup>[95]</sup>

Lorsque les particules sont trop proches les unes des autres (distance inférieure à l'épaisseur de la double couche du polymère), les chaînes solvatées (stabilisantes) du polymère se compressent ou bien se recouvrent. Dans le cas d'une solvation efficace, les particules sont repoussées à une distance supérieure à celle de la double

couche du polymère et le recouvrement devient défavorable. Cette répulsion empêche donc l'agglomération des particules entre elles.

Une étude récente menée par Vadivel et coll.<sup>[96]</sup>, utilisant différentes concentrations de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour la synthèse de catalyseurs de type  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a montré une influence de la concentration de la PVP sur la taille de particules et sur les propriétés diélectriques et magnétiques du catalyseur (Tableau 1.6).

**Tableau 1.6 : Taille moyenne des particules mesurées en METHR en fonction de la concentration de PVP<sup>[96]</sup>**

Catalyseur	Taille de particules (MET)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	16,4 nm
1 % wt PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	16,6 nm
2 % wt PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	16,5 nm
3 % wt PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	16,1 nm
4 % wt PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	15,2 nm
5 % wt PVP- $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	14,9 nm

En effet, le Tableau 1.6 résumant les résultats extraits de cette étude, montre que plus la concentration en PVP est élevée, plus la taille de particules de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  est faible, ce qui est expliqué par l'effet stérique précédemment présenté.

L'un des principaux problèmes avec l'emploi de polymères lors de synthèses de catalyseurs concerne la difficulté à éliminer le polymère par lavage ou la forte probabilité que le polymère se décompose en espèces carbonées lors de traitements thermiques. Ces espèces carbonées, adsorbées en surface des nanoparticules sont susceptibles d'avoir un effet néfaste sur l'activité du catalyseur. Le choix du polymère pour notre étude s'est basé sur des travaux antérieurs de notre laboratoire<sup>[97]</sup> démontrant que l'utilisation de l'alcool polyvinylique (PVA) est plus favorable que de l'utilisation de la PVP car il est plus facile de l'éliminer du catalyseur lors de lavages par centrifugation. De plus, une meilleure dispersion pour des catalyseurs au rhodium et au platine est obtenue par l'utilisation du PVA qu'avec celle de la PVP<sup>[97]</sup>.

## VI) Réactions d'hydrogénation

Les réactions les plus répandues au niveau industriel en catalyse hétérogène sont les réactions d'hydrogénation. Par la suite de cette étude, nous allons nous intéresser à l'hydrogénation de l'acétonitrile et l'hydrogénation du furfural.

### 1) L'hydrogénation de l'acétonitrile

L'hydrogénation des nitriles est une réaction étudiée pour la production d'amines primaires, secondaires et tertiaires. Plus précisément l'hydrogénation de l'acétonitrile permet notamment de produire de l'éthylamine, de la diéthylamine et de la triéthylamine sélectivement dépendant des conditions opératoires appliquées. Notre objectif est de produire l'éthylamine, la plus difficile à obtenir sélectivement.

#### a) L'éthylamine

L'éthylamine est une molécule d'intérêt pour ces nombreuses applications notamment comme solvant dans des synthèses organiques, dans l'industrie pétrolière, pour la production de résines, en tant que stabilisant pour le latex et comme intermédiaire pour des colorants et médicaments. En laboratoire, l'éthylamine peut être obtenue par différentes réactions telles que l'hydrogénation de l'acétonitrile, de l'acétamide voire du nitroéthane. L'acétonitrile est converti en éthylamine par une hydrogénation catalytique qui peut être effectuée en phase liquide ou en phase gazeuse. Cependant, des composés secondaires sont souvent produits à partir de l'hydrogénation de l'acétonitrile (Figure 1-16).

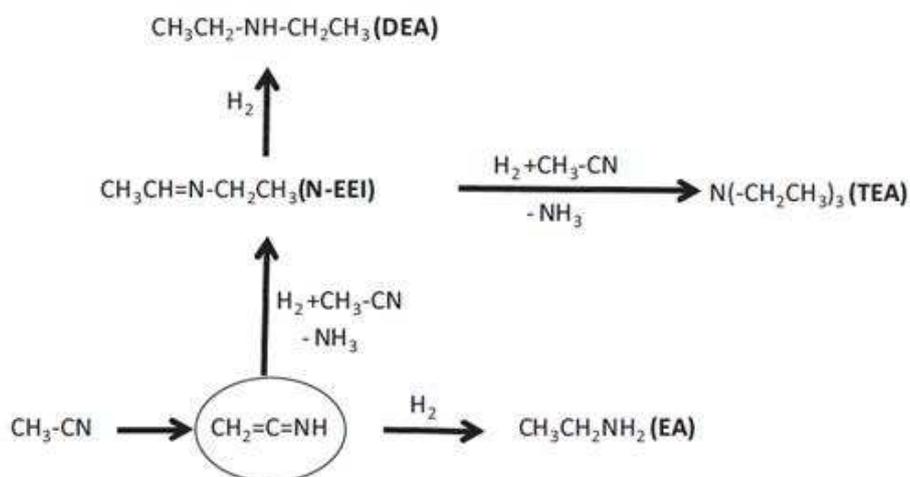


Figure 1-16 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation de l'acétonitrile adaptée de la littérature<sup>[22,23]</sup>

Des amines secondaires (diéthylamine : DEA) et tertiaires (triéthylamine : TEA) et des produits intermédiaires (imines) peuvent être formés en plus de l'éthylamine (EA). Par conséquent, au cours de ces dernières décennies, de nombreux catalyseurs ont été étudiés pour la production sélective d'éthylamine.

*b) Etat de l'art sur la réaction de l'hydrogénation de l'acétonitrile*

L'hydrogénation catalytique de l'acétonitrile a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature au cours des dernières décennies. Ces études permettent de recenser les paramètres opératoires et les catalyseurs utilisés dépendant des produits souhaités. Un résumé de ce recensement est rassemblé dans le Tableau 1.7.

**Tableau 1.7 : Conditions opératoires et catalyseurs pour l'hydrogénation de l'acétonitrile**

Métal	Support	Produit majoritaire	Phase réactionnelle	T (K) ; P (bar)	Référence
Ni Raney	-	EA	gaz	373 ; 1	[98]
Ni/Mg(Al)O	H.D.L de type hydrotalcite	EA	gaz	343-453 ; 1	[99,100]
Co-Ni/Mg(Al)O	H.D.L de type hydrotalcite	EA	gaz	358-463 ; 1	[101]
Ru Ni Rh Pd Pt	Zéolithe NaY	EA EEI TEA TEA TEA	gaz	348 ; 1	[102,103]
Ru	Zéolithe HY, NaY	EA	gaz	348 ; 1	[104]
Ni	SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	EA	gaz	443 ; 1	[28]
Ni	SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AlPO <sub>4</sub>	EA EA + DEA EA TEA	gaz	398; 1	[105]
Pt	SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	TEA TEA TEA DEA + TEA	gaz	383 ; 1	[26,106]
Pt-Ni Ni	SiO <sub>2</sub>	DEA + TEA DEA + TEA	gaz	383 ; 1	[107]

Pd	ZrO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> MgO SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA DEA + TEA EA EA + DEA DEA + TEA	gaz	443 ; 1	[108]
Pt	MgO MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DEA EA + DEA EA + DEA	gaz	343 ; 1	[22]
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO SiO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub>	EA + TEA	gaz	343 ; 1	[23]
Ni	MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> ThO <sub>2</sub>	EA	gaz	343 ; 1	[109]
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ga-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EA + DEA	gaz	398 ; 1	[110]
Fe	MgO	EA	gaz	508 ; 1	[111]
Pd-Ag Pd-Sn	SiO <sub>2</sub>	TEA EA + DEA	gaz	373 ; 1 473 ; 1	[112]
Pt Pt-Pd	SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	TEA	gaz	408- 448 ; 1	[113]
Ni Raney Ni-B Co-B Ni-Co-B	-	EA	liquide	383 ; 30	[114–116]

EA : éthylamine ; EEI : N-éthyléthylimine ; DEA : diéthylamine ; TEA : triéthylamine

Nous pouvons observer que les conditions opératoires de ces études, ainsi que la nature du métal et du support utilisés varient énormément. Etant donné, que l'activité et la sélectivité dépendent de différents paramètres, nous allons étudier en particulier l'effet de la nature du métal et du support, de la taille de particules et des conditions de réactions (phase liquide ou gazeuse, température...). De plus, le mécanisme réactionnel de l'hydrogénation de l'acétonitrile sera détaillé à l'aide de plusieurs études provenant de la littérature.

### *c) Influence de la nature du métal*

La nature du métal influence non seulement l'activité mais aussi la sélectivité lors de la réaction de l'hydrogénation de l'acétonitrile. En effet, les études effectuées par Huang et coll.<sup>[102,103]</sup> permettent d'observer que le ruthénium oriente la réaction vers l'éthylamine et que le rhodium, le platine et le palladium permettent l'obtention de la triéthylamine<sup>[102-104]</sup>. Le cobalt, qui a été très peu étudié, semble orienter la sélectivité vers l'éthylamine, en accord avec les résultats obtenus en phase liquide dans les études de Li et coll.<sup>[103,114-116]</sup>. En phase gazeuse, le cobalt couplé avec du nickel oriente également la réaction vers l'éthylamine<sup>[101]</sup>. La littérature autour de l'hydrogénation des nitriles a démontré une similarité entre le cobalt et le nickel<sup>[116,117]</sup>. Cependant, la réaction en phase liquide employant des catalyseurs à base de cobalt, la formation d'amines tertiaires n'a jamais été observée contrairement à ce qui est observé avec les catalyseurs au nickel<sup>[103,118]</sup>.

L'orientation de la sélectivité semble être régie par l'aptitude du métal à former ou non des liaisons multiples<sup>[102,119]</sup>. Aussi, le platine permettant des liaisons d'adsorption simples entraîne une sélectivité vers des amines tertiaires. Au contraire, le ruthénium favorisant des liaisons d'adsorption multiples est très sélectif en amines primaires. Pour le cobalt, aucune étude sur l'adsorption des nitriles n'a été effectuée pour expliquer l'orientation de la sélectivité. En considérant que le cobalt est très similaire au nickel, nous pouvons supposer que le cobalt a tendance à former plus de liaisons d'adsorption multiples que de simples avec l'acétonitrile permettant d'obtenir une sélectivité répartie ou très orientée vers l'EA.

Les catalyseurs bimétalliques ont été très peu étudiés dans cette réaction. Toutefois l'étude de Arai et coll.<sup>[107]</sup> sur des catalyseurs bimétalliques à 1 % et 5 % massiques de Pt et Ni, respectivement, supportés sur SiO<sub>2</sub> a permis d'observer une synergie entre les deux métaux (Figure 1-17). En effet, les catalyseurs bimétalliques Pt-Ni ont montré une activité et une résistance à la désactivation par rapport aux catalyseurs monométalliques plus élevées. De plus, l'ajout successif des métaux (platine puis nickel) a conduit à un catalyseur plus actif que le catalyseur Pt-Ni préparé par coimprégnation. En outre, en fonction de la méthode de synthèse du catalyseur bimétallique, différents rendements ont été obtenus (Figure 1-17).

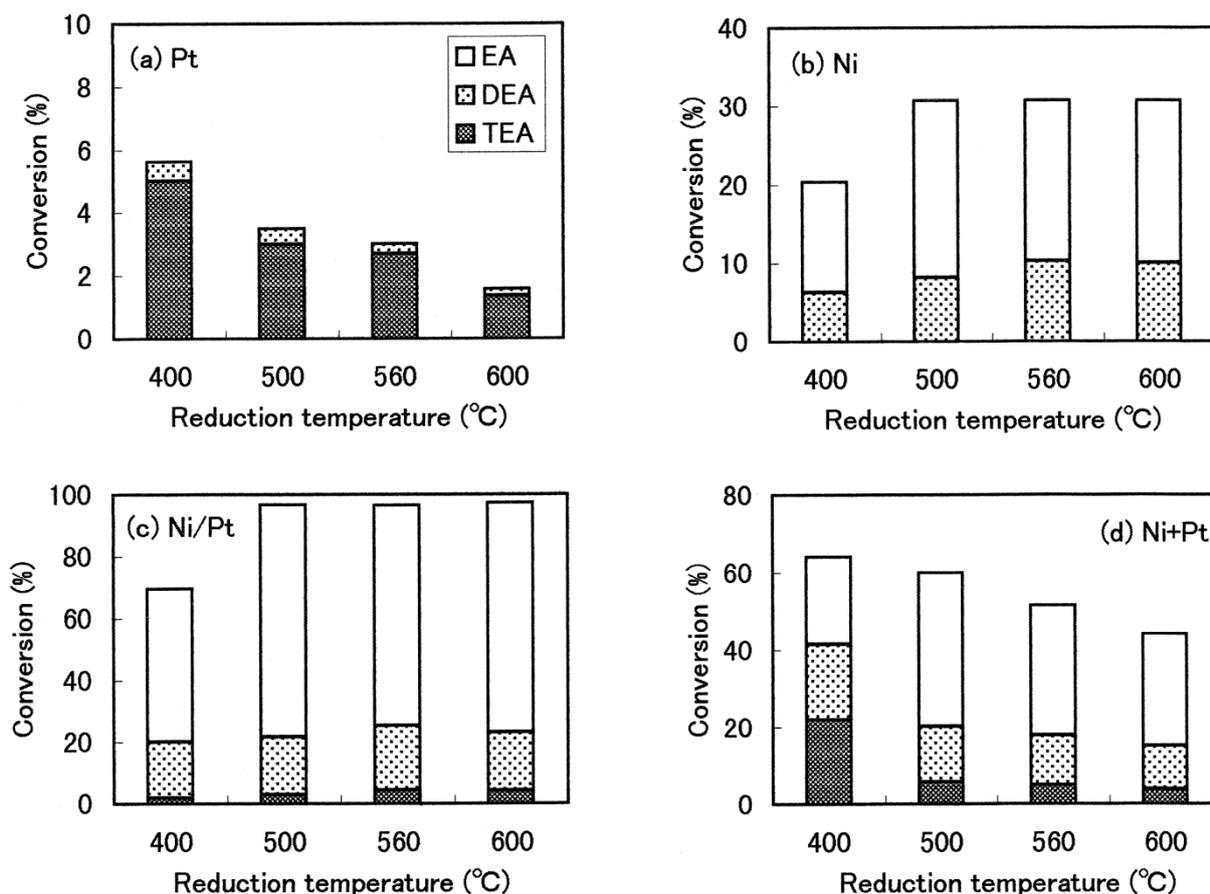


Figure 1-17 : Conversion et rendement pour les catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$  réduit à différentes températures (platine : (a), nickel : (b), nickel sur platine par imprégnation successive (c) et nickel + platine par coimprégnation (d))<sup>[107]</sup>

Ainsi, la synthèse par imprégnation successive en déposant le nickel sur le platine (Ni/Pt) a permis d'obtenir une distribution de produit similaire à celle du catalyseur monométallique au nickel (mélange de l'EA et de la DEA). En revanche, la synthèse par coimprégnation (Ni + Pt) a conduit à une plus forte production de la TEA provenant du platine seul, accompagnée de la DEA et de l'EA (produits obtenus avec le nickel seul).

Selon Coq et al.<sup>[101]</sup>, les résultats de leurs expériences cinétiques d'hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse sur des catalyseurs Ni/Mg(Al)O et NiCo/Mg(Al)O indiquent que l'adsorption de l'acétonitrile s'effectue par sa liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  parallèlement à la surface du nickel (plusieurs atomes de nickel). Les réactions de condensation s'effectuent suivant un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) par l'addition nucléophile du doublet non liant de l'azote provenant d'une molécule adsorbée sur une autre molécule adsorbée à la surface du nickel. L'apport de cobalt dans les catalyseurs

au nickel permet cependant d'améliorer les performances catalytiques. Les auteurs justifient cela par la dilution de la surface du nickel par du cobalt (qui est moins actif) pour former de petits agrégats Ni-Co, augmentant la sélectivité vers la formation d'amines primaires (EA) par rapport au catalyseur Ni/Mg(Al)O. En outre, l'activité en hydrogénation est augmentée ce qui est expliqué par une synergie entre le Ni et le Co dans ces agrégats bimétalliques.

### *d) Influence de la taille de particules*

Des études se sont concentrées sur la détermination de l'effet de la taille de particules sur la réaction d'hydrogénation des nitriles.

L'activité est influencée par la taille de particules de catalyseurs au platine ou au nickel supportés sur SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub> utilisés dans l'hydrogénation du benzonitrile en phase gazeuse<sup>[26,106,107]</sup>. En effet, quand la dispersion des catalyseurs diminue, une augmentation de l'activité est observée. Ce phénomène a été observé également en ce qui concerne l'adsorption d'acétonitrile suivie par spectroscopie infrarouge. L'adsorption d'acétonitrile dépend de la taille de particules des catalyseurs, la force de liaison C≡N diminuant sur les particules de tailles élevées<sup>[26]</sup>. Cette diminution de la force de liaison C≡N entraîne une plus grande facilité à hydrogéner la molécule.

Selon certaines études, la sélectivité n'est pas sensible à la taille de particules contrairement à l'activité<sup>[26,106,107]</sup>. En effet, l'étude de Rode et coll. sur du nickel supporté sur différents oxydes n'a pas montré d'influence de la taille de particules sur la sélectivité<sup>[28]</sup>. En contrepartie, selon Arai et coll., le platine supporté sur silice aurait montré une légère variation de la sélectivité en fonction de la taille de particules<sup>[26]</sup>.

### *e) Influence du support*

L'influence du support sur l'hydrogénation des nitriles a été un peu plus étudiée que les autres paramètres. En effet, le support peut orienter la réaction vers des produits désirés et permettre d'obtenir de bonnes sélectivités. Le principal problème avec la comparaison des supports est qu'il est très compliqué d'obtenir la même taille de particules sur différents supports. Par exemple, l'étude de Rode et coll. sur des catalyseurs au nickel sur différents supports, dans les réactions d'hydrogénation du benzonitrile et de l'acétonitrile, a constaté une variation de l'activité<sup>[28]</sup>. Un classement de l'activité des catalyseurs au nickel sur ces supports a pu être proposé : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub>

>  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{SiO}_2$ . Cette variation de l'activité peut être expliquée par l'effet du support et/ou par la taille de particules.

L'effet de la taille de particules sur cette réaction a été observé dans d'autres études<sup>[26,106,107]</sup>. Toutefois, les évolutions des TOF (Figure 1-18) en fonction de la dispersion des catalyseurs à base de platine supportés sur  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , et  $\text{SiO}_2$ , sont similaires<sup>[106]</sup>.

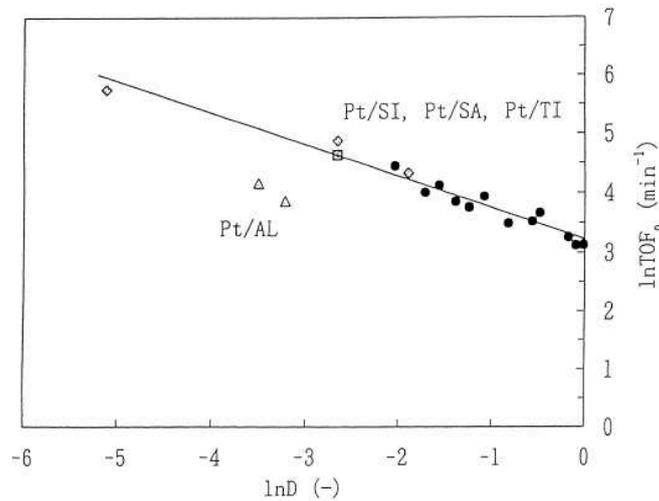


Figure 1-18 : Logarithme du  $\text{TOF}_0$  en fonction de la dispersion du platine pour les catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$  (SI : ●),  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (SA : □),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AL : Δ) et  $\text{TiO}_2$  (TI : ◇)<sup>[106]</sup>

Ainsi, l'activité en hydrogénation de l'acétonitrile ne semble pas être impactée par ces différents supports. Toutefois l'évolution du TOF en fonction de la dispersion pour le support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a montré des valeurs de TOF inférieures à celles des autres supports. Une forte interaction entre le platine et l'alumine peut expliquer ce résultat. En effet, une analyse XPS a permis de déterminer que l'énergie de liaison du platine est plus élevée sur alumine qu'avec les autres supports.

Par conséquent, et en accord avec une étude sur des catalyseurs au platine sur silice<sup>[26]</sup>, l'état électronique en surface des particules de platine peut affecter la force de la liaison  $\text{C}\equiv\text{N}$  de l'acétonitrile adsorbé. Etant donné qu'avec l'alumine, les électrons du platine sont plus fortement liés au noyau et donc moins disponibles pour former des liaisons avec le ligand, l'hydrogénation de la molécule devient plus difficile ce qui peut expliquer l'activité moindre observée avec ce support. McMillan et coll.<sup>[120]</sup> ont démontré l'importance des fortes interactions métal-support, avec des catalyseurs au platine, pour l'activité et la sélectivité en hydrogénation du butyronitrile. Un classement

de la sélectivité en amine primaire a été établi pour les catalyseurs à base de platine sur différents supports :  $\text{MgO} > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Cependant, l'influence du support sur la sélectivité est souvent controversée. Selon plusieurs auteurs, l'acido-basicité d'un support agit directement sur la sélectivité de la réaction d'hydrogénation de nitriles<sup>[99,100,105]</sup>. Cabello et coll.<sup>[99]</sup> ont indiqué que les propriétés acido-basiques du support sont un paramètre clé pour diminuer la formation d'amines secondaires et tertiaires. Verhaak et coll.<sup>[105]</sup> ont suggéré que l'hydrogénation du nitrile en imine (intermédiaire réactionnel) se produit d'abord sur des sites métalliques suivie d'une éventuelle réaction de condensation entre l'imine et l'amine sur les sites acides du support conduisant aux amines secondaires et tertiaires. Cependant, l'utilisation de catalyseurs supportés sur des supports ne présentant pas de sites acides a également montré la présence d'amines secondaires et tertiaires alimentant la controverse<sup>[103,104]</sup>. Une étude plus récente sur l'hydrogénation des nitriles utilisant des catalyseurs au platine sur des oxydes de type  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  suggère que la sélectivité en amines primaires peut être favorisée par une diminution des sites acides<sup>[22]</sup>. Dans cette étude, un suivi par spectroscopie infrarouge in-situ de l'hydrogénation de l'acétonitrile a été effectué afin d'expliquer l'augmentation de l'amine primaire quand la basicité du support augmente. Dans un premier temps, l'adsorption de l'acétonitrile a été étudiée en appliquant un débit d'hélium ( $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) contenant 3 % d'acétonitrile dans une cellule chauffée à  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  sur les catalyseurs supportés sur des  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  synthétisés par voie sol/gel (série Al/Mg) (Figure 1-19). Ces paramètres opératoires sont appliqués afin de simuler l'adsorption se produisant pendant la réaction d'hydrogénation d'acétonitrile réalisée dans notre laboratoire.

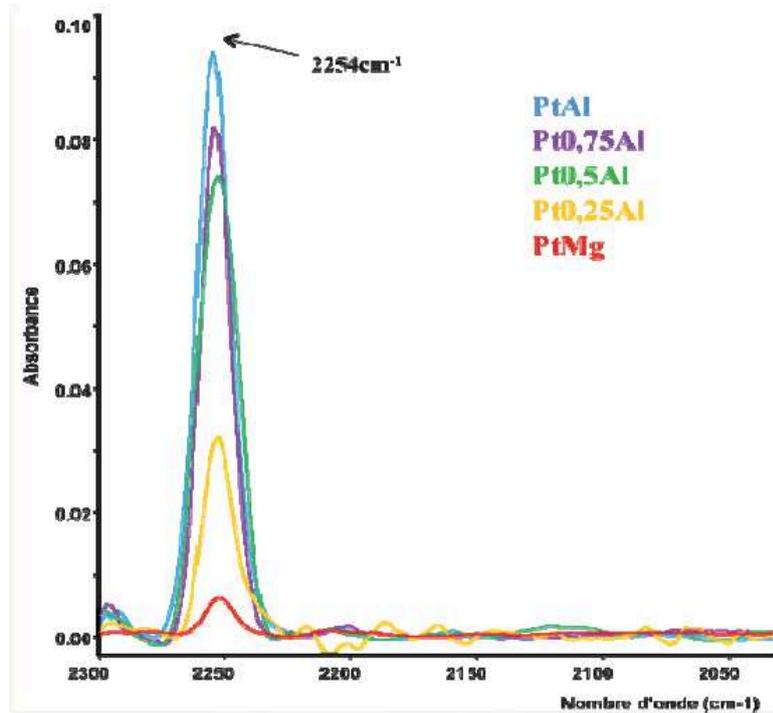


Figure 1-19 : Comparaison de l'adsorption de l'acétonitrile sur différents catalyseurs à 70 °C après évacuation<sup>[121]</sup>.

Pour les catalyseurs monométalliques au platine supportés, plus le support est basique moins l'adsorption d'acétonitrile est importante (bande CN :  $2250\text{ cm}^{-1}$ <sup>[122,123]</sup>). Ce résultat peut donc expliquer la sélectivité élevée en amine primaire du catalyseur Pt/MgO. En effet, si l'adsorption de l'acétonitrile est faible au niveau du catalyseur, les réactions de condensation formant des amines secondaires et tertiaires sont défavorisées.

Ensuite, la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile à 70 °C a été effectuée in-situ et suivie par FTIR, en remplaçant le flux d'hélium par un mélange hydrogène/hélium constitué de  $7,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d' $\text{H}_2$  et de  $22,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  d'He. La Figure 1-20 est obtenue après stabilisation des bandes situées à  $1950\text{ cm}^{-1}$  et  $2060\text{ cm}^{-1}$  soit au bout de 20 minutes de réaction.

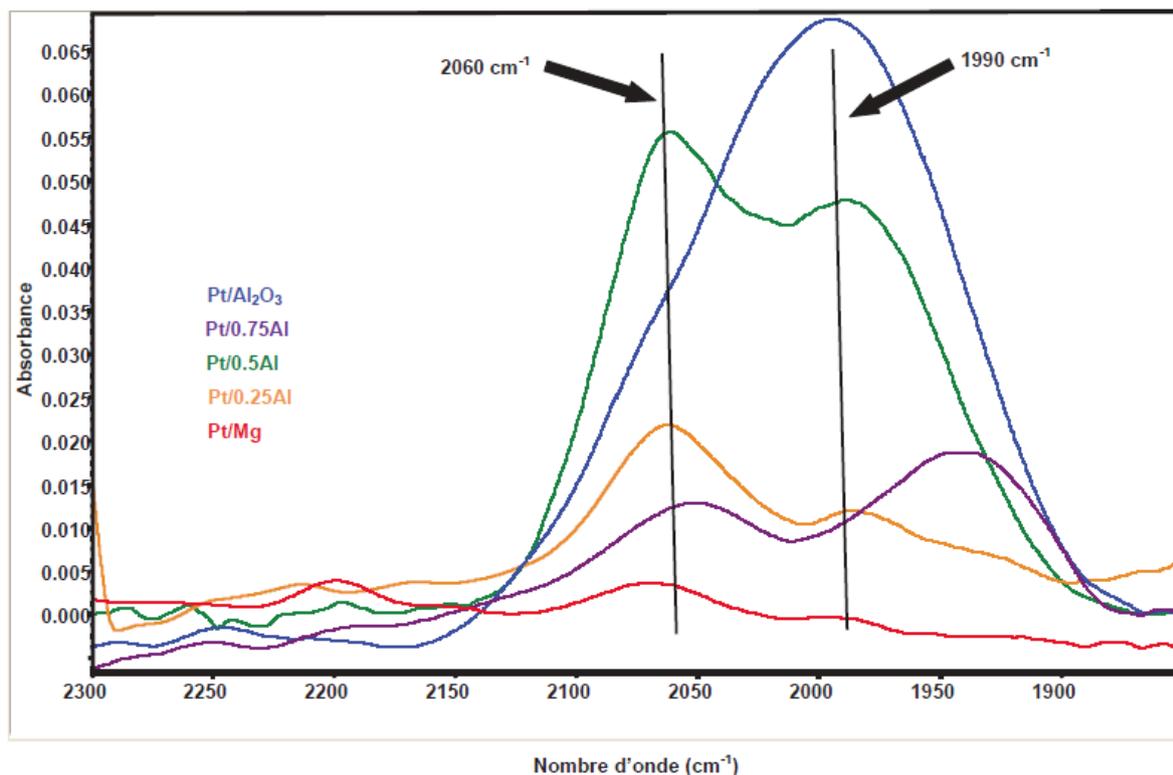


Figure 1-20 : *Hydrogénation de l'acétonitrile pré-adsorbé sur les catalyseurs en présence d'hydrogène à 70 °C*<sup>[121]</sup>

Cette étude de l'hydrogénation de l'acétonitrile suivie par FTIR in-situ, a permis de confirmer la présence d'un intermédiaire réactionnel, l'éthènimine. Cet intermédiaire réactionnel semble se former sur des sites acides du support et réagit rapidement avec les espèces nitriles pour produire des amines secondaires et tertiaires.

Cette proposition de mécanisme est en accord avec celui proposé par Sachtler mettant en jeu un transfert intermoléculaire d'hydrogène avec formation d'une imine lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile au lieu d'utiliser l'hydrogène présent dans le flux gazeux<sup>[124]</sup>.

Une étude encore plus récente<sup>[23]</sup>, portant sur la comparaison de supports dans l'hydrogénation de l'acétonitrile a apporté plusieurs conclusions confirmant un effet de l'acido-basicité sur l'activité et la sélectivité. L'utilisation d'un support neutre a conduit à une activité nulle confirmant un mécanisme bifonctionnel. De plus, aucune corrélation n'a été trouvée entre la dispersion du platine ou la surface spécifique du support et l'activité ou la sélectivité pendant l'hydrogénation de l'acétonitrile. L'acidité de Brønsted ne semble pas affecter l'activité et la sélectivité pour cette réaction. De plus, la présence de sites basiques dans les catalyseurs a permis de découvrir une

relation entre ces sites et la sélectivité en amine primaire. En effet, la sélectivité en amine primaire augmente avec l'augmentation du nombre de sites basiques du catalyseur. En présence de sites acides de Lewis, les catalyseurs ont tendance à catalyser les réactions de condensation amenant à la production d'amines secondaires et tertiaires.

## 2) L'hydrogénation du furfural

La possibilité de produire des molécules chimiques à partir de la biomasse devient un enjeu incontournable. La biomasse lignocellulosique est constituée de polymères tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Après le fractionnement de la biomasse, ces trois composants principaux peuvent être isolés et convertis en produits de base. Parmi les molécules pouvant être obtenues à partir de la biomasse, les composés furaniques présentent un intérêt industriel majeur. Comme représenté sur la Figure 1-21 le furfural obtenu par déshydratation du xylose (provenant de l'hémicellulose), peut produire une série de molécules, comme le furane, l'alcool furfurylique, l'alcool tétrahydrofurfurylique, etc.

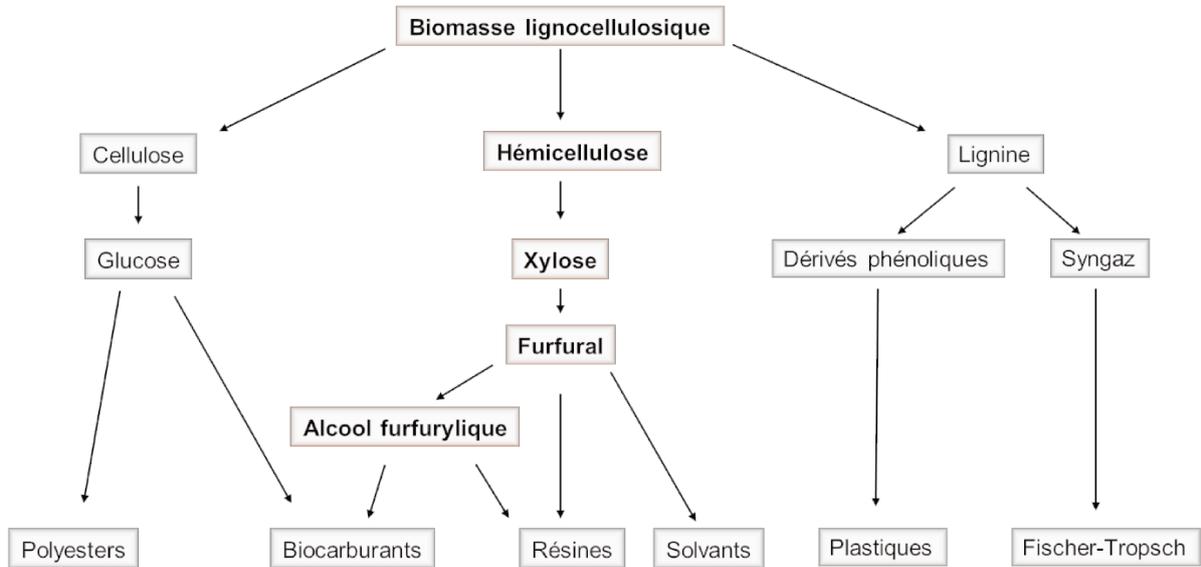


Figure 1-21 : Voie de production de l'alcool furfurylique à partir de la biomasse

### a) L'alcool furfurylique

L'alcool furfurylique est une molécule d'intérêt pour de nombreuses applications comme dans la production de résines<sup>[125]</sup>, d'adhésifs, de fibres synthétiques, de produits de chimie fine, de produits chimiques agricoles ou en tant que solvant. C'est pourquoi l'alcool furfurylique se présente comme le dérivé le plus important du furfural.

Il est estimé que ~ 62 % du furfural est dédié à la production de l'alcool furfurylique<sup>[126]</sup>. L'hydrogénation catalytique de furfural effectuée en phase liquide ou en phase gazeuse permet l'obtention d'alcool furfurylique. Cependant, de nombreux composés secondaires sont souvent produits à partir de l'hydrogénation du furfural (FF) (Figure 1-22).

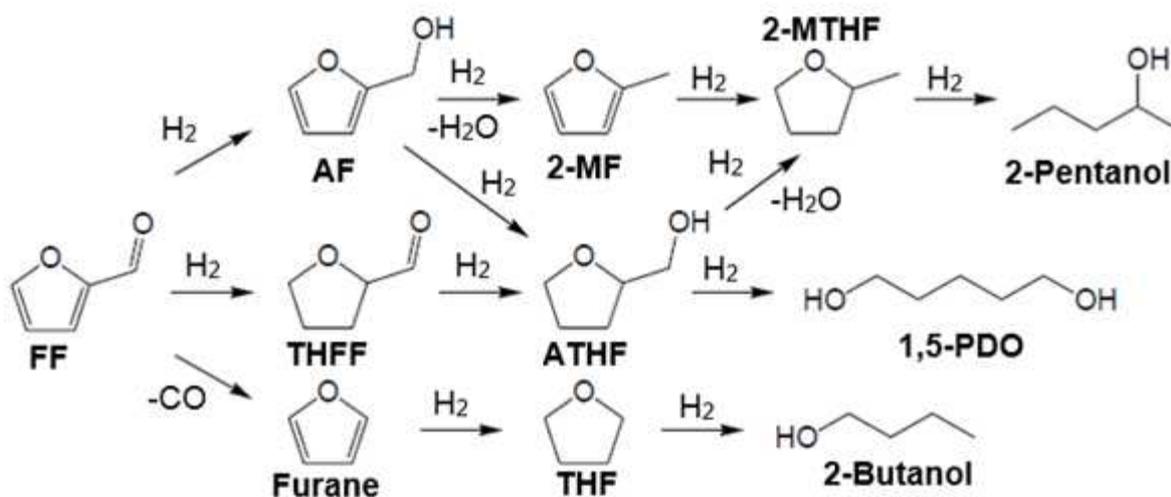


Figure 1-22 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du furfural.

La formation de produits secondaires comme le 2-méthylfurane (2-MF), l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) voire dans certains cas la décarbonylation du furfural en furane<sup>[127–129]</sup> font partie des inconvénients de ce procédé. Par conséquent, au cours de ces dernières décennies, de nombreux catalyseurs ont été étudiés pour la production sélective d'alcool furfurylique (AF).

#### b) Hydrogénation en phase liquide

L'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique en phase liquide s'effectue généralement à des pressions d'hydrogène et des températures élevées afin d'obtenir une sélectivité en produit proche des 100 %<sup>[130–132]</sup>. Les catalyseurs commerciaux utilisés pour cette réaction d'hydrogénation en phase liquide sont généralement ceux à base de chromites de cuivre<sup>[133]</sup>. Ces catalyseurs au chromite de cuivre utilisés en phase gazeuse ont montré de bonnes sélectivités (> 98 %) en phase liquide<sup>[134–136]</sup>. Le côté négatif de l'emploi de ces catalyseurs est leur toxicité pouvant causer des problèmes environnementaux dus à la présence de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[131]</sup>. C'est pourquoi la recherche s'est orientée vers le développement d'autres types de catalyseurs à base de nickel, de cobalt, ruthénium voire de platine<sup>[3,36,128,137–139]</sup>. Malgré une amélioration

de l'activité pour ces catalyseurs, l'apparition de produits secondaires est néfaste à l'obtention d'un bon rendement en alcool furfurylique. De plus, la majorité des catalyseurs ont des problèmes de recyclabilité. Ces problèmes sont réglés par l'ajout de promoteurs entraînant une amélioration de l'activité et/ou la sélectivité<sup>[3,140,141]</sup>. Aussi, dans l'étude de Chen et coll.<sup>[3]</sup>, cet effet promoteur a été observé avec l'apport du Mo à des alliages amorphes Co-B présentant une conversion et une sélectivité en AF proche de 100 %. Ces performances sont rarement observées en présence d'un catalyseur monométallique.

c) *Influence de la taille de particules*

Dans une étude d'An et coll.<sup>[17]</sup>, les catalyseurs à base de platine ont démontré des activités et sélectivités en furane du même ordre de grandeur pour différents supports ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Cependant, en augmentant la taille de particules sur un même support (MCF-17<sup>[17]</sup> ou  $\text{SiO}_2$ <sup>[142]</sup>), la sélectivité évolue vers la production de l'alcool furfurylique. La Figure 1-23 montre l'évolution de la sélectivité en fonction de la taille de particules de catalyseurs monométalliques au platine supportés sur MCF-17.

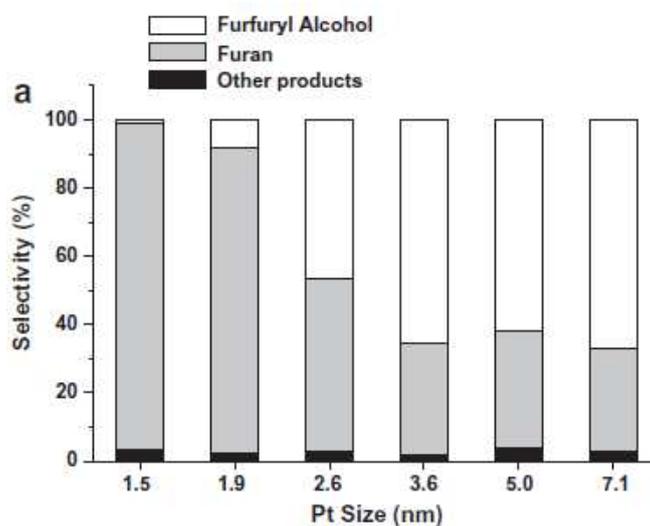


Figure 1-23 : Sélectivité des produits en fonction de la taille de particules de catalyseurs monométalliques au platine supportés sur MCF-17 pour la réaction d'hydrogénation du furfural en phase gazeuse<sup>[17]</sup>

En effet, dans cette réaction, le platine posséderait deux sites actifs différents permettant soit l'hydrogénation ou la décarbonylation du groupement carbonyle et dont la proportion peut varier en fonction de la forme et de la taille de particules<sup>[17,142]</sup>. Si le

platine est très bien dispersé (< 3 nm), le produit de décarbonylation (furane) est produit majoritairement. Pour des tailles de particules supérieures à 3 nm, le produit majoritaire devient l'alcool furfurylique.

### *d) Influence de la nature du métal*

Une étude de Vetere et coll.<sup>[143]</sup> sur la réaction d'hydrogénation en phase liquide a été réalisée en présence de catalyseurs à base de métaux de transition (Pt, Rh et Ni) supportés sur silice dans le but de produire sélectivement l'alcool furfurylique. Les activités de ces catalyseurs monométalliques ont permis d'obtenir un classement (Pt > Ni > Rh). En matière de sélectivité, le platine et le rhodium sont très sélectifs en alcool furfurylique (99 % et 97 %, respectivement) alors que le nickel présente une sélectivité en alcool furfurylique de 76 %. Les performances catalytiques peuvent être expliquées par les différentes propriétés électroniques (nombre d'orbitales vacantes) et géométriques (taille de particules) de ces métaux supportés. De plus, ces catalyseurs monométalliques ont tous été promus par de l'étain permettant d'observer l'amélioration de l'activité (conversion de 46 à 100 %) dans le cas du platine tout en gardant une sélectivité élevée (96 %).

Srivastava et coll.<sup>[144]</sup> ont étudié des catalyseurs supportés sur SBA-15 à base de cobalt et de cuivre dans la réaction. Les résultats obtenus lors de cette étude sont rassemblés dans le Tableau 1.8.

**Tableau 1.8 : Conversion et rendement (AF : alcool furfurylique, 2-MF : 2-méthylfurane et CPL : cyclopentanol) des catalyseurs supportés sur SBA-15 à base de cuivre et de cobalt**

<b>Catalyseur (%w)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Rendement en AF (%)</b>	<b>Rendement en 2-MF (%)</b>	<b>Rendement en CPL (%)</b>
10%Cu	62	35	6	-
10%Co	38	29	3	< 1
10%Cu-10%Co	99	79	9	10
10%Cu-5%Co	87	59	7	9
10%Cu-2,5%Co	80	50	5	7

L'ajout de cobalt au cuivre a permis d'améliorer les performances catalytiques ce qui a été expliqué par l'amélioration de la dispersion des sites actifs de cuivre en présence de cobalt.

Le système PtCo a été étudié par Dohade et coll.<sup>[145]</sup> à l'aide de catalyseurs bimétalliques supportés sur charbon actif servant à la production du 2-méthylfurane à partir de l'hydrogénation du furfural. La Figure 1-24 représente la conversion du furfural et les rendements en alcool furfurylique, en 2-méthylfurane, en alcool tétrahydrofurfurylique et en 2-méthyltétrahydrofurane obtenus suite à la réaction d'hydrogénation. La valeur entre parenthèse dans les noms des catalyseurs représente le pourcentage massique des métaux donc 3 %.

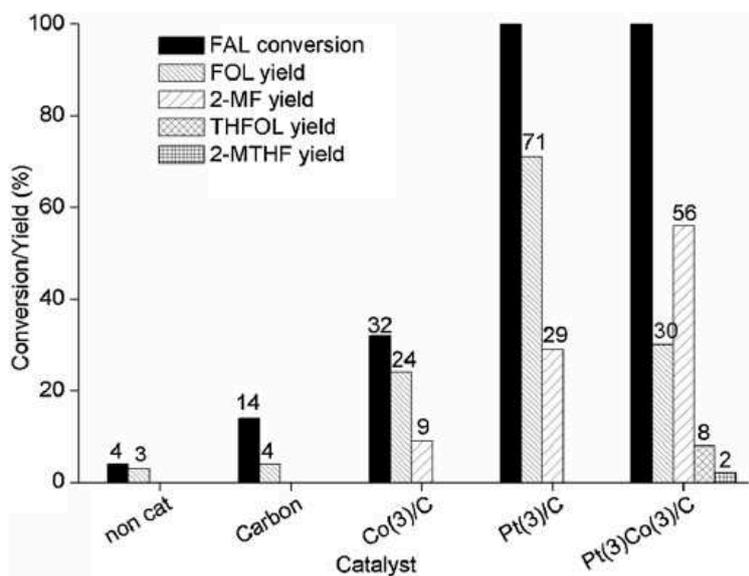


Figure 1-24 : Conversion et rendements des catalyseurs à de cobalt et de platine supportés sur charbon actif pour l'hydrogénation du furfural. (FAL : furfural, FOL : alcool furfurylique, 2-MF : 2-méthylfurane, THFOL : alcool tétrahydrofurfurylique, 2-MTHF : 2-méthyltétrahydrofurane)<sup>[145]</sup>

L'augmentation du rendement 2-méthylfurane pour le catalyseur bimétallique PtCo/C a été expliquée par un effet de synergie entre le platine et le cobalt. En effet, la dissociation de l'hydrogène au niveau du platine permet l'hydrogénation du réactif ou des composés intermédiaires stabilisés au niveau du cobalt.

#### e) Stabilité du catalyseur

L'un des problèmes les plus récurrents est la désactivation du catalyseur. La cause de cette désactivation selon l'étude de Liu et coll. est la forte adsorption d'espèces

carbonées à la surface du catalyseur à base de chromite de cuivre empoisonnant les sites actifs<sup>[146]</sup>. De plus, une étude sur des catalyseurs à base de cuivre supportés sur SBA-15 a montré une plus faible adsorption d'espèces carbonées que sur les catalyseurs à base de chromite de cuivre<sup>[147]</sup>.

Une étude portant sur la stabilité du cobalt monométallique supporté sur de la silice structurée (SBA-15) a été effectuée<sup>[35]</sup>. Les performances représentées sur la Figure 1-25 pour l'obtention de l'alcool furfurylique sont très élevées.

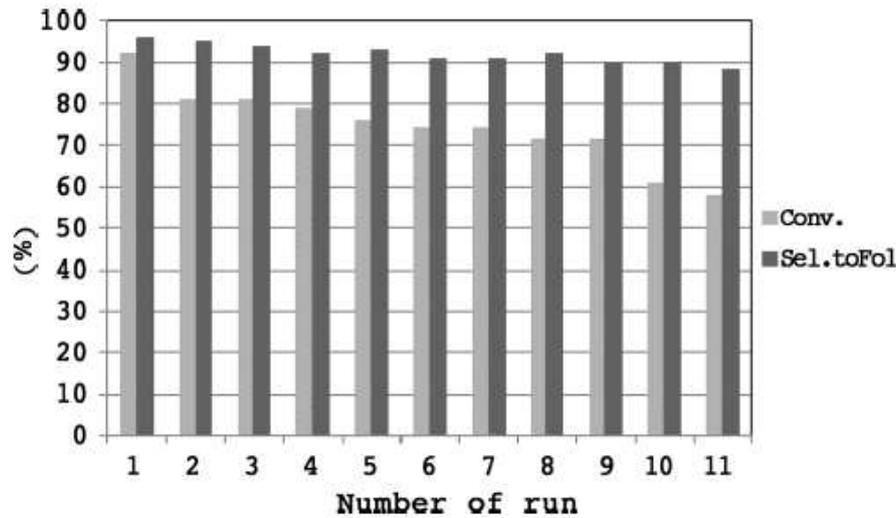


Figure 1-25 : Evolution de la conversion du furfural et de la sélectivité en alcool furfurylique pendant des cycles de recyclage avec le Co/SBA-15<sup>[35]</sup>

En effet, une conversion de 93 % et une sélectivité en AF de 95 % ont été observées. Au cours des cycles de réemploi consistant à réutiliser le catalyseur pour un test catalytique supplémentaire, la conversion subit une diminution tandis que la sélectivité reste élevée (> 88 %). Ce catalyseur semble être un bon candidat pour la production d'AF comparé aux autres systèmes avec des rendements similaires mais une faible recyclabilité<sup>[35]</sup>. La promotion par un second métal peut être la solution pour obtenir un catalyseur stable au cours de cycle de tests catalytiques.

## **VII) Conclusion et objectifs de thèse**

Dans ce chapitre, l'état de l'art a décrit brièvement les connaissances concernant les métaux choisis, le platine et le cobalt et les catalyseurs bimétalliques Pt-Co. Différentes interactions régissent les bonnes performances de catalyseurs monométalliques et bimétalliques. Ces interactions, entre le métal et le support et entre les métaux dans le cas des bimétalliques, sont dépendantes des méthodes de préparations des catalyseurs. Plusieurs voies de préparation de catalyseurs mono et bimétalliques ont été détaillées. Cependant, les interactions Pt-Co que nous pouvons obtenir en fonction des différentes voies de synthèse sont encore très méconnues. Ainsi, nous avons choisi de cibler certaines préparations de catalyseurs, pouvant conduire à des formes et interactions totalement différentes, comme la préparation par coimprégnation, par voie redox directe ou encore par voie colloïdale (microsuspension). Ces différents catalyseurs seront caractérisés et testés dans des réactions d'hydrogénations. Les caractérisations auront pour but de déterminer les paramètres essentiels pour la catalyse hétérogène comme la taille de particules, la composition de surface du catalyseur, la réductibilité des métaux et les interactions Pt-Co. L'hydrogénation de l'acétonitrile et l'hydrogénation du furfural seront un point d'appui aux caractérisations et dans la compréhension des performances catalytiques de nos catalyseurs mono et bimétalliques.

## **Références bibliographiques**

- [1] G. C. Bond, *Platin. Met. Rev.* **1957**, 1, 87–93.
- [2] K. M. Cook, S. Poudyal, J. T. Miller, C. H. Bartholomew, W. C. Hecker, *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 449, 69–80.
- [3] X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao, *Appl. Catal. Gen.* **2002**, 233, 13–20.
- [4] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* **1995**, 156, 85–95.
- [5] H. Tropsch, F. Fischer, P. Diltthey, *Brennst.-Chem.* **1925**, 6, 265.
- [6] G. C. Bond, G. Webb, *Platin. Met. Rev.* **1962**, 6, 12.
- [7] B. H. J. Bell, *Platin. Met. Rev.* **1960**, 4, 122.
- [8] E. J. Nowak, *Chem. Eng. Sci.* **1966**, 21, 19–27.
- [9] J. Y. Yee, P. H. Emmett, *Ind. Eng. Chem.* **1931**, 23, 1090–1092.
- [10] W. Ostwald, *Improvements in the manufacture of nitric acid and nitrogen oxides*, **1902**, GB190200698A.
- [11] S. Tsuchiya, M. Nakamura, *J. Catal.* **1977**, 50, 1–7.
- [12] G. C. Bond, *Trans. Faraday Soc.* **1956**, 52, 1235.
- [13] F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2288–2293.
- [14] R. Cortright, *J. Catal.* **1991**, 127, 342–353.
- [15] J. C. Schlatter, M. Boudart, *J. Catal.* **1972**, 24, 482–492.
- [16] L. B. Galperin, J. C. Bricker, J. R. Holmgren, *Appl. Catal. Gen.* **2003**, 239, 297–304.
- [17] K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. V. Pushkarev, L. Robert Baker, G. A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 392, 122–128.
- [18] A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I. G. Danilova, L. M. Plyasova, I. A. Polukhina, A. I. Boronin, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 97, 57–71.
- [19] W. Hongli, T. Sheng, X. Maosong, X. Guoxing, G. Xiexian, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, **1982**, pp. 19–25.
- [20] M. G. Samant, M. Boudart, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4070–4074.
- [21] J. Yao, Y. Yao, *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, 41, 14747–14757.
- [22] C. Poupin, R. Maache, L. Pirault-Roy, R. Brahmi, C. T. Williams, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, 475, 363–370.
- [23] F. Saad, J. D. Comparot, R. Brahmi, M. Bensitel, L. Pirault-Roy, *Appl. Catal. Gen.* **2017**, 544, 1–9.
- [24] J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff, E. S. Lox, *Appl. Catal. B Environ.* **1996**, 10, 53–68.
- [25] R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.* **1983**, 80, 446–456.
- [26] M. Arai, Y. Takada, Y. Nishiyama, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1968–1973.
- [27] M. C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amor, A. Linares-So, D. Lecea, *Carbon* **1995**, 33, 3–13.
- [28] C. V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Appl. Catal. Gen.* **1997**, 148, 405–413.
- [29] M. A. Islam, M. A. K. Bhuiya, M. S. Islam, *Asia Pac. J. Energy Environ.* **2014**, 1, 107–20.
- [30] A. M. Hilmen, D. Schanke, A. Holmen, *Catal. Lett.* **1996**, 38, 143–147.
- [31] D. Nabaho, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* **2016**, 261, 17–27.
- [32] G. Jacobs, W. Ma, B. Davis, *Catalysts* **2014**, 4, 49–76.

- [33] D. Nabaho, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* **2016**, 275, 27–34.
- [34] C. Masters, in *Adv. Organomet. Chem.*, Elsevier, **1979**, pp. 61–103.
- [35] M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu, F. Jérôme, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1885–1891.
- [36] H. Luo, H. Li, L. Zhuang, *Chem. Lett.* **2001**, 30, 404–405.
- [37] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13849.
- [38] R. Morel, A. Brenac, P. Bayle-Guillemaud, C. Portemont, F. La Rizza, *Eur. Phys. J. - At. Mol. Opt. Phys.* **2003**, 24, 287–290.
- [39] C. D. Dong, X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **2008**, 78.
- [40] A. Y. Khodakov, J. Lynch, D. Bazin, B. Rebours, N. Zanier, B. Moisson, P. Chaumette, *J. Catal.* **1997**, 168, 16–25.
- [41] C. L. Bianchi, *Catal. Lett.* **2001**, 76, 155–159.
- [42] G. Jacobs, W. Ma, P. Gao, B. Todic, T. Bhatelia, D. B. Bukur, S. Khalid, B. H. Davis, *Top. Catal.* **2012**, 55, 811–817.
- [43] D. J. Moodley, A. M. Saib, J. van de Loosdrecht, C. A. Welker-Nieuwoudt, B. H. Sigwebela, J. W. Niemantsverdriet, *Catal. Today* **2011**, 171, 192–200.
- [44] A. Sirijaruphan, *Catal. Lett.* **2003**, 91.
- [45] H. E. Kluksdahl, Reforming a sulfur-free naphtha with a Platinum-Rhenium catalyst, **1968**, US Patent 3,415,737.
- [46] J. Sinfelt, A. Barnett, High severity reforming process with a Platinum-Iridium Catalyst, **1974**, US Patent 3,835,034.
- [47] W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.* **1976**, 14, 193–210.
- [48] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* **2001**, 198, 309–318.
- [49] T. Ekou, A. Vicente, G. Lafaye, C. Especel, P. Marecot, *Appl. Catal. Gen.* **2006**, 314, 73–80.
- [50] S. A. Ananthan, V. Narayanan, *Asian J. Chem.* **2011**, 23, 183.
- [51] Y. Huang, Y. Ma, Y. Cheng, L. Wang, X. Li, *Catal. Commun.* **2015**, 69, 55–58.
- [52] L. J. Garces, B. Hincapie, R. Zerger, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 5484–5490.
- [53] S. K. Beaumont, S. Alayoglu, C. Specht, W. D. Michalak, V. V. Pushkarev, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9898–9901.
- [54] S. Alayoglu, S. K. Beaumont, F. Zheng, V. V. Pushkarev, H. Zheng, V. Iablokov, Z. Liu, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2011**, 54, 778–785.
- [55] C. Leroux, M. C. Cadeville, V. Pierron-Bohnes, G. Inden, F. Hinz, *J. Phys. F Met. Phys.* **1988**, 18, 2033–2051.
- [56] J. M. Sanchez, J. L. Moran-Lopez, C. Leroux, M. C. Cadeville, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1988**, 21, L1091.
- [57] M. R. Ward, B. Theobald, J. Sharman, E. D. Boyes, P. L. Gai, *J. Microsc.* **2018**, 269, 143–150.
- [58] H. L. Xin, S. Alayoglu, R. Tao, A. Genc, C.-M. Wang, L. Kovarik, E. A. Stach, L.-W. Wang, M. Salmeron, G. A. Somorjai, et al., *Nano Lett.* **2014**, 14, 3203–3207.
- [59] M. A. H. Lanyon, B. M. W. Trapnell, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1955**, 227, 387–399.
- [60] K.-Y. Niu, J. Park, H. Zheng, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2013**, 13, 5715–5719.
- [61] Y. Yin, *Science* **2004**, 304, 711–714.
- [62] J. A. Herron, M. Mavrikakis, *Catal. Commun.* **2014**, 52, 65–71.
- [63] Y. Xu, A. V. Ruban, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4717–4725.

- [64] F. Zheng, S. Alayoglu, J. Guo, V. Pushkarev, Y. Li, P.-A. Glans, J. Chen, G. Somorjai, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 847–853.
- [65] I. Shamanaev, I. Deliy, E. Gerasimov, V. Pakharukova, E. Kodenev, P. Aleksandrov, G. Bukhtiyarova, *Catalysts* **2017**, *7*, 329.
- [66] J. Ereña, J. M. Arandes, J. Bilbao, A. T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1211–1219.
- [67] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, H. Hamada, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, *466*, 179–184.
- [68] S. Tarighi, A. Afshar Ebrahimi, *Pet. Sci. Technol.* **2017**, *35*, 2158–2163.
- [69] R. Burch, R. J. Chappell, S. E. Golunski, *Catal. Lett.* **1988**, *1*, 439–443.
- [70] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, Y. Pouilloux, *J. Catal.* **2015**, *324*, 41–49.
- [71] G. Mul, J. A. Moulijn, in *Support. Met. Catal.* (Eds.: J.A. Anderson, M.F. García), World Scientific, **2011**, pp. 1–40.
- [72] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 439–448.
- [73] M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *152*, 14–25.
- [74] M. Arai, *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 141–148.
- [75] B. Coq, *J. Catal.* **1990**, *122*, 438–447.
- [76] A. Goguet, M. Aouine, F. J. Cadete Santos Aires, A. De Mallmann, D. Schweich, J. P. Candy, *J. Catal.* **2002**, *209*, 135–144.
- [77] A. J. van Dillen, R. J. A. M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong, *J. Catal.* **2003**, *216*, 257–264.
- [78] M. Araszkievicz, A. Koziol, A. Lupinska, M. Lupinski, *Transp. Porous Media* **2007**, *66*, 173–186.
- [79] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, H. Fessi, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2006**, *58*, 1688–1713.
- [80] J. Miller, *J. Catal.* **2004**, *225*, 203–212.
- [81] J. Barbier, in *Prep. Solid Catal.* (Eds.: G. Ertl, H. Knzinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1999**, pp. 526–540.
- [82] J. Barbier, J. C. Menezos, C. Montassier, J. Naja, G. Del Angel, J. M. Dominguez, *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 37–43.
- [83] D. R. Ardiles, S. R. De Miguel, A. A. Castro, O. A. Scelza, *Appl. Catal.* **1986**, *24*, 175–186.
- [84] G. T. Baronetti, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro, *Appl. Catal.* **1986**, *24*, 109–116.
- [85] Y. Shu, L. E. Murillo, J. P. Bosco, W. Huang, A. I. Frenkel, J. G. Chen, *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *339*, 169–179.
- [86] C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Naja, J. Barbier, J. M. Dominguez, P. Sarrazin, B. Didillon, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 107–117.
- [87] J. Barbier, P. Marecot, G. Del Angel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Dominguez, I. Schiftef, G. Espmosa, *Appl. Catal. Gen.* **1994**, *116*, 179–186.
- [88] P. Del Angel, J. M. Dominguez, G. Del Angel, J. A. Montoya, E. Lamy-Pitara, S. Labruquere, J. Barbier, *Langmuir* **2000**, *16*, 7210–7217.
- [89] C. Micheaud, M. Guerin, P. Marecot, C. Geron, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1996**, *93*, 1394–1411.
- [90] C. Montassier, J. C. Ménézo, J. Naja, P. Granger, J. Barbier, P. Sarrazin, B. Didillon, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 119–128.
- [91] F. Epron, C. Especel, G. Lafaye, P. Marécot, in *Nanoparticles Catal.* (Ed.: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 279–302.
- [92] N. Toshima, K. Hirakawa, *Polym. J.* **1999**, *31*, 1127–1132.

- [93] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 9927–9933.
- [94] Z. Adamczyk, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100, 267–347.
- [95] P. F. Luckham, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 111, 29–47.
- [96] M. Vadivel, R. R. Babu, K. Ramamurthi, M. Arivanandhan, *Nano-Struct. Nano-Objects* **2017**, 11, 112–123.
- [97] L. Olivet, Synthèse, caractérisation et performances de catalyseurs bimétalliques, Rapport de stage, Université de Poitiers, **2015**.
- [98] F. Hochard, *J Mol Catal A* **1995**, 95, 165–172.
- [99] F. M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N. T. Dung, *J. Catal.* **1997**, 167, 142–152.
- [100] F. Medina, R. Dutartre, D. Tichit, B. Coq, N. T. Dung, P. Salagre, J. E. Sueiras, *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, 119, 201–212.
- [101] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.* **2000**, 189, 117–128.
- [102] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Catal.* **1999**, 184, 247–261.
- [103] Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal. Gen.* **1999**, 182, 365–378.
- [104] Y. Huang, V. Adeeva, W. M. Sachtler, *Appl. Catal. Gen.* **2000**, 196, 73–85.
- [105] M. Verhaak, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, *Catal. Lett.* **1994**, 26, 37–53.
- [106] M. Arai, *Appl. Catal. Gen.* **1999**, 183, 365–376.
- [107] M. Arai, T. Ebina, M. Shirai, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 148, 155–163.
- [108] N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5414–5420.
- [109] A. C. Gluhoi, P. Mărginean, U. Stănescu, *Appl. Catal. Gen.* **2005**, 294, 208–214.
- [110] P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, 168, 279–287.
- [111] G. Bond, F. S. Stone, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 257–266.
- [112] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Catal.* **1999**, 188, 215–225.
- [113] M. C. Carrión, B. R. Manzano, F. A. Jalón, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *Appl. Catal. Gen.* **2005**, 288, 34–42.
- [114] H. Li, *J. Catal.* **2003**, 214, 15–25.
- [115] H. Li, Y. Wu, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, *Appl. Catal. Gen.* **2004**, 275, 199–206.
- [116] H. Li, Y. Wu, Y. Wan, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 493–503.
- [117] H. Greenfield, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1967**, 6, 142–144.
- [118] J. Volf, in *Hydrog. NITRILES*, **1986**, p. 105.
- [119] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6558–6565.
- [120] S. T. McMillan, P. K. Agrawal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 243–248.
- [121] C. Poupin, Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique, Thèse, Université de Poitiers, **2011**.
- [122] S. Carniato, F. Rochet, J.-J. Gallet, F. Bournel, G. Dufour, C. Mathieu, S. Rangan, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 5515–5525.
- [123] M. P. Schwartz, R. J. Hamers, *Surf. Sci.* **2007**, 601, 945–953.
- [124] Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **2000**, 190, 69–74.
- [125] J. B. Barr, S. B. Wallon, *J. Appl. Polym. Sci.* **1971**, 15, 1079–1090.
- [126] K. Yan, G. Wu, T. Lafleur, C. Jarvis, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 663–676.
- [127] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **2012**, 5, 150–166.
- [128] A. B. Merlo, V. Vetere, J. F. Ruggera, M. L. Casella, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1665–1669.
- [129] M. Hronec, K. Fulajtarová, T. Liptaj, *Appl. Catal. Gen.* **2012**, 437–438, 104–111.

- [130] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2411–2502.
- [131] B. M. Nagaraja, A. H. Padmasri, B. David Raju, K. S. Rama Rao, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, 265, 90–97.
- [132] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová, *Appl. Catal. Gen.* **2015**, 502, 78–85.
- [133] R. S. Rao, R. T. K. Baker, M. A. Vannice, *Catal. Lett.* **1999**, 51–57.
- [134] L. J. Frainier, H. Fineberg, Copper chromite catalyst, process for its manufacture and process for production of alcohols from unsaturated aldehydes, **1980**, DE3007139A1.
- [135] E. D. I. C. Haidegger, Furfuryl alcohol production from furfural by liquid phase hydrogenation over copper chromite catalyst of controlled activity, **1979**, DE2740057A1.
- [136] H. D. Hinnekens, A process for the preparation of alcohols, **1985**, DE3425758A1.
- [137] L. Baijun, L. Lianhai, W. Bingchun, C. Tianxi, K. Iwatani, **1998**, 6.
- [138] H. Li, H. Luo, L. Zhuang, W. Dai, M. Qiao, *J. Mol. Catal. Chem.* **2003**, 203, 267–275.
- [139] P. D. Vaidya, V. V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3881–3885.
- [140] J. W. Medlin, *ACS Catal.* **2011**, 1, 1284–1297.
- [141] Y. Nakagawa, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2655–2668.
- [142] V. V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5196–5201.
- [143] V. Vetere, A. B. Merlo, J. F. Ruggera, M. L. Casella, *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 914–920.
- [144] S. Srivastava, P. Mohanty, J. K. Parikh, A. K. Dalai, S. S. Amritphale, A. K. Khare, *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 933–942.
- [145] M. G. Dohade, P. L. Dhepe, *Clean Technol. Environ. Policy* **2018**, 20, 703–713.
- [146] D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R. J. Lobo-Lapidus, J. A. Dumesic, J. T. Miller, C. L. Marshall, *J. Catal.* **2013**, 299, 336–345.
- [147] D. Vargas-Hernández, J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, M. A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres, *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, 383–384, 106–113.



## **Chapitre 2. Partie expérimentale**



L'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier l'influence de l'ajout de platine sur le cobalt dans des réactions d'hydrogénation pour envisager un remplacement partiel voire total du métal noble par un métal non noble. Dans le but d'étudier les interactions métal-métal et/ou métal-support, des synthèses de catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de platine et de cobalt sur plusieurs types de supports ont été entreprises. Ces synthèses vont de la simple imprégnation (COI), à la préparation de catalyseurs bimétalliques par réactions de surface contrôlées (RO) en passant par des préparations de particules par voie colloïdale (PVA). Dans ce chapitre, il sera décrit en détail les protocoles de synthèse des catalyseurs, les techniques de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs ainsi que les conditions opératoires des différents tests catalytiques réalisés pour évaluer ces différents catalyseurs.

### **I) Synthèse des catalyseurs**

#### **1) Préparation des supports**

Une série de supports a été utilisée pour la préparation de nos catalyseurs : une alumine commerciale (l'AluminumoxidC ; Degussa), une silice de type SBA-15, de l'oxyde de magnésium (MgO) et un support binaire comprenant de l'alumine et de l'oxyde de magnésium avec un ratio molaire de 1/3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ).

##### *a) Alumine*

L'alumine commerciale (AluminumoxidC ; Degussa) présente une surface spécifique d'environ  $105 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , déterminée l'aide de la méthode BET.

Etant donné que cette alumine se présente sous forme de poudre très pulvérulente, un traitement de ce support a été nécessaire afin de pouvoir le manipuler avec plus de sécurité (possibilité de surpression avec les gaz dans des réacteurs continus de forme tubulaire). Ce traitement consiste à agglomérer les grains puis à sélectionner la granulométrie par tamisage.

Pour ce faire, l'alumine est humidifiée par une quantité d'eau ultra pure (UP) équivalente à 2 fois la masse de la poudre. L'alumine forme une pâte qui est ensuite séchée pendant une nuit dans une étuve à  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Préalablement au traitement thermique dans un réacteur tubulaire, le support est tamisé afin d'obtenir une granulométrie dans la gamme de 0,1 et 0,25 mm. Ensuite, un traitement thermique sous air reconstitué ( $80 \text{ } \% \text{ N}_2 + 20 \text{ } \% \text{ O}_2$  ;  $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant quatre heures

avec une montée en température de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  est effectué. Cette calcination est suivie d'un traitement réducteur sous hydrogène ( $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à  $500\text{ °C}$  avec une rampe de montée en température de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant quatre heures.

### *b) SBA-15*

Le deuxième support utilisé est une silice de type SBA-15 dont le protocole de préparation est décrit dans la littérature<sup>[1]</sup>. La SBA-15 est une silice structurée avec une taille de pores contrôlée par un tensioactif qui est le PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub> (P123). Le tensioactif P123 (4 g), sous forme de pâte gélatineuse, est dissous dans une solution de concentration  $1,9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en acide chlorhydrique (HCl). A cette solution de tensioactif est ajoutée, goutte à goutte, la source de silice (8,5 g), à savoir de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) à  $40\text{ °C}$ . La composition molaire du mélange est alors de  $0,041\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de TEOS,  $0,24\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de HCl et  $6,67\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  d'eau UP. Le mélange est agité pendant 24 heures (Etape de mûrissement) puis placé à  $100\text{ °C}$  pendant 24 h dans un autoclave (Etape de vieillissement). Ensuite, le mélange est filtré et lavé à l'eau UP afin d'éliminer l'acide chlorhydrique jusqu'à l'obtention d'un filtrat de pH neutre. Le solide, filtré et lavé, est ensuite séché dans une étuve à  $100\text{ °C}$  pendant une nuit. Une calcination est effectuée à  $550\text{ °C}$ , après une rampe de montée en température de  $2,5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant six heures, dans un four à moufle afin d'obtenir le support SBA-15.

### *c) MgO*

Le support oxyde de magnésium (MgO) est synthétisé par voie sol/gel. Pour synthétiser 5 grammes de support, 14,5 g d'éthoxyde de magnésium (Aldrich ; 98 %) et 125,7 g d'éthanol (Aldrich  $\geq 99,8\%$ ) sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL. De l'acide acétique est ajouté pour obtenir un pH = 5 afin de promouvoir l'étape d'hydrogénolyse. Le mélange est agité (750 rpm) et chauffé à  $70\text{ °C}$  à reflux pendant 2 h 30. Ensuite 14 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés goutte à goutte en réduisant l'agitation à 350 rpm. Le mélange est de nouveau maintenu à  $70\text{ °C}$  pendant 15 minutes afin de former le gel. Le gel obtenu est ensuite séché à  $80\text{ °C}$  au bain de sable pendant une nuit puis séché à  $120\text{ °C}$  dans une étuve pendant 24 h. La poudre obtenue est ensuite calcinée à  $600\text{ °C}$ , dans un four à moufle, pendant 4 heures avec une rampe de montée en température de  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

*d) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO<sup>[3]</sup>*

Cet oxyde mixte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) est préparé avec un ratio molaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO de 1/3. Le protocole est décrit pour l'obtention de 5 g de support. Tout d'abord, 10,6 g d'éthoxyde de magnésium et 92,8 g d'éthanol sont introduits dans un ballon tricol de 250 mL. Puis, de l'acide acétique est ajouté au mélange pour obtenir un pH de 5 afin de contrôler l'hydrogénolyse et la vitesse de condensation. Le mélange est ensuite maintenu sous reflux à 70 °C avec une vitesse d'agitation de 750 rpm pendant 2 h 30. Puis, 3,0 g de tri-sec butoxyde d'aluminium Al(OBuS)<sub>3</sub> (Aldrich ; 97 %) sont ajoutés. Après 5 minutes d'agitation, l'eau ultra pure est introduite goutte à goutte dans le mélange. Après 15 minutes d'agitation, la gélification est terminée. Ensuite, le gel obtenu est séché à 80 °C au bain de sable pendant une nuit puis à 120 °C dans une étuve pendant 24 h. La poudre obtenue est ensuite calcinée, dans un four à moufle, à 200 °C pendant 2 heures avec une rampe de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup> suivie d'une montée en température à 500 °C pendant 4 heures avec une rampe de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

## 2) Préparation des catalyseurs monométalliques

Les préparations des catalyseurs monométalliques à base de platine et de cobalt sont effectuées par imprégnation en excès de solvant<sup>[3,4]</sup> (eau UP). Pour le platine, deux teneurs massiques ont été choisies, 0,5 % ou 1 %. Pour le cobalt, la teneur massique est de 5 %.

*a) Imprégnation en milieu basique*

L'imprégnation en milieu basique est choisie pour nos supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et MgO afin de se placer à un pH supérieur aux points de charge nulle (PZC) des supports pour pouvoir effectuer une imprégnation par échange ionique de cations. Le Tableau 2.1 récapitule les PZC de ces supports.

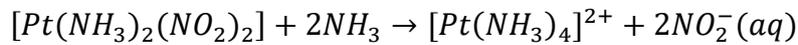
**Tableau 2.1 : Point de charge nulle (PZC) des supports**

Support	PZC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~ 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	~ 9
MgO	~ 10

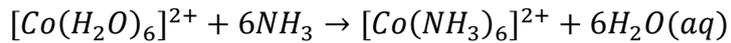
Ces valeurs de PZC peuvent varier légèrement de  $\pm 0,5$  unité de pH<sup>[5,6]</sup>. Ainsi, pour les supports avec de l'alumine le pH de l'imprégnation des précurseurs métalliques sera ajusté à environ 10, et pour le support MgO, le pH sera ajusté à environ 11.

Pour synthétiser des catalyseurs à base de platine, le précurseur métallique commercial  $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  qui est dilué dans une solution d'ammoniaque forme le complexe cationique  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ . Le précurseur utilisé pour préparer les catalyseurs à base de cobalt est le nitrate de cobalt hexahydraté  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Le  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , en présence d'ammoniaque, est sous forme de complexe  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ .

La formation du complexe cationique du sel précurseur au platine suit l'équation de réaction suivante :



Pour le cobalt :



Le pH du milieu étant ajusté par l'addition d'une solution d'ammoniaque, l'échange ionique des complexes cationiques formés  $[Co(NH_3)_6]^{2+}$  (jaune-marron) et  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  (incolore) peut avoir lieu avec le support chargé négativement.

### *b) Imprégnation simple en milieu acide*

L'imprégnation en milieu basique pour la SBA-15 peut entraîner sa dissolution<sup>[7]</sup>. Ainsi, l'imprégnation en milieu acide (acide nitrique) est choisie pour le support SBA-15. Les précurseurs métalliques nitrés que nous avons choisis  $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$  et  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ne permettent pas d'effectuer une imprégnation par échange ionique. Dans ce cas-ci, nous parlons d'une imprégnation simple en excès de solvant.

### *c) Mode opératoire*

Le support est mis en contact avec le solvant (eau ultra pure + solution ammoniacale) dans un ballon à fond rond. Le pH est ajusté à la valeur souhaitée à l'aide d'acide nitrique ou d'ammoniaque selon le précurseur et le support utilisés. Une quantité précise de solution de précurseur métallique est introduite dans le ballon où se trouve le support. Ensuite, le mélange est agité à 150 rpm pendant une nuit et le solvant est évaporé à 60 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est séché pendant

une nuit à 70 °C à l'étuve. Puis, les catalyseurs monométalliques sont activés par des traitements thermiques de calcination et de réduction. La Figure 2-1 récapitule les différentes étapes de la synthèse.

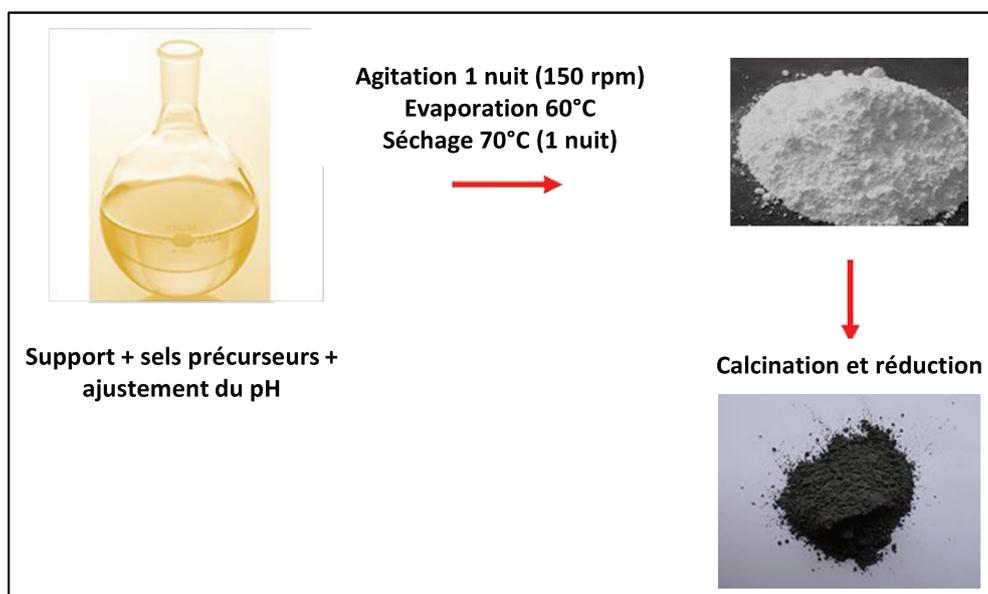


Figure 2-1 : Mode opératoire pour la préparation de catalyseurs par imprégnation

Les paramètres de synthèse des différents catalyseurs monométalliques à base de platine ou de cobalt, comme la nature du sel métallique, le pH de la solution de préparation et les températures de traitement des catalyseurs sont résumés dans le Tableau 2.2.

**Tableau 2.2 : Paramètres de synthèse pour les catalyseurs monométalliques**

Catalyseur	Sel métallique	Milieu	Calcination 80 % N <sub>2</sub> 20 % O <sub>2</sub>	Réduction H <sub>2</sub>
<b>M/Support<sup>a</sup></b>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Eau UP + solution d'ammoniaque pH = 11-12	450 °C, 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>	450 °C, 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>
<b>M/SBA-15</b>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Eau UP + HNO <sub>3</sub> pH = 3-4	450 °C, 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>	450 °C, 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> : M : Pt et Co, Support : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, MgO et SBA-15.

La nature du sel métallique, le pH de la solution de préparation et les températures de traitement des catalyseurs sont des paramètres influençant l'interaction métal-support<sup>[8]</sup>.

### 3) Préparation des catalyseurs bimétalliques

Pour la préparation des catalyseurs bimétalliques, il existe plusieurs voies de synthèses permettant d'obtenir différents types d'interactions, d'arrangements, etc. Au cours de la thèse, trois méthodes de synthèse ont été choisies (coimprégnation, microsuspension et échange par voie redox), afin de faire varier les interactions entre les métaux. Les teneurs massiques étudiées ont varié de 0,2 % à 1 % pour le platine et de 2,5 et 5 % pour le cobalt.

#### *a) Notation des catalyseurs bimétalliques*

La notation des catalyseurs bimétalliques est la suivante :

PtCo/ Support – type de préparation

Support : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, MgO et SBA-15.

Type de préparation : COI = coimprégnation ; PVA = voie colloïdale ; RO = voie redox

#### *b) Synthèse par coimprégnation (COI)*

La méthode de préparation par coimprégnation consiste à effectuer l'imprégnation simultanée des précurseurs métalliques de platine et de cobalt. Ces précurseurs seront mis en solution dans un milieu basique pour éviter que le Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, déjà dans une solution ammoniacale, ne puisse précipiter. Le Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O formera un complexe stable du type [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Cette méthode de préparation conduit généralement à un dépôt aléatoire des métaux sur le support, comprenant des particules monométalliques et/ou des particules bimétalliques.

Par exemple, 2 g de support sont humidifiés dans un excès de solvant (eau UP, 40 mL). Le pH est ajusté pour se placer en milieu basique (pH = 10). Les précurseurs métalliques (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) sont ensuite ajoutés. La préparation est mélangée pendant une nuit, puis le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif à 60 °C à 150 rpm. Ensuite, un séchage à l'étuve (70 °C, 1 nuit), une calcination sous air reconstitué pendant 4 h à 450 °C (60 mL.min<sup>-1</sup>, rampe : 5 °C. min<sup>-1</sup>) et une réduction sous hydrogène pendant 4 h à 450 °C (60 mL.min<sup>-1</sup>, rampe 5 °C. min<sup>-1</sup>) sont effectués.

### c) Synthèse par voie colloïdale (PVA)<sup>[9]</sup>

Afin d'obtenir des particules bimétalliques ayant une forte interaction métal-métal, la synthèse par voie colloïdale sera entreprise. Dans ce système, les particules bimétalliques sont formées par réduction chimique des précurseurs dans une solution contenant un tensioactif.

Dans 40 mL d'eau UP, 0,41 g d'alcool polyvinylique (PVA) est additionné aux précurseurs métalliques ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ ) dans un bécher. Après 3 min d'agitation, une solution de 10 mL contenant 0,18 g de borohydrure de sodium est ajoutée. Le rapport molaire PVA/métaux est de 10 et celui correspondant à PVA/ $\text{NaBH}_4$  est de 5. La solution change de couleur (de rose à noir) immédiatement après l'ajout du réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ), signifiant que la réduction des précurseurs métalliques en nanoparticules métalliques est instantanée. Le support est introduit directement après la réduction et le pH est abaissé à 2 grâce à l'ajout de quelques gouttes d'une solution d'acide nitrique pour déstabiliser la suspension de nanoparticules métalliques et les déposer sur le support. Après 2 h d'agitation, la solution contenant l'excès de tensioactif est éliminée par centrifugation (Eppendorf centrifuge 5804) à 11000 rpm durant 10 minutes. Le catalyseur est ensuite lavé par centrifugation, 5 fois à l'aide d'un gramme d'eau UP puis 2 fois avec un gramme d'éthanol. Le catalyseur est séché à l'étuve à 70 °C. La Figure 2-2 montre les différentes étapes de la préparation d'un catalyseur par voie colloïdale.

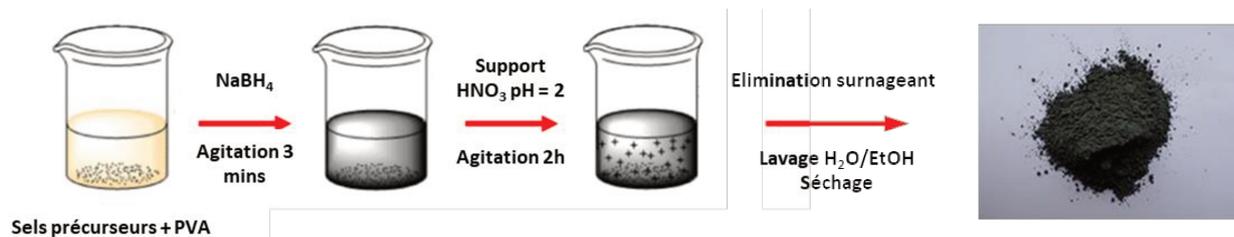


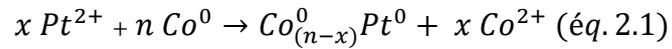
Figure 2-2 : Mode opératoire pour la synthèse par microsuspension avec PVA

Un traitement réducteur sous hydrogène est ensuite effectué à 450 °C ( $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) pendant 4 h avec une rampe de montée en température de  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### d) Synthèse par voie d'oxydo-réduction (RO)<sup>[10,11]</sup>

Afin de contrôler le dépôt d'un métal sur un catalyseur monométallique, les techniques de modification de surface sont les plus intéressantes. Il a été choisi de préparer des catalyseurs bimétalliques Pt-Co en partant d'un catalyseur parent  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le

principe de cette technique consiste à effectuer une réaction d'oxydoréduction directe entre le cobalt métallique et le platine cationique en solution suivant l'équation (éq.2.1) de réaction simplifiée (ne tenant pas compte des complexes) ci-dessous.



Le mode opératoire de cette synthèse consiste à introduire 1 g de catalyseur monométallique parent à base de cobalt dans un réacteur à lit fixe. Après une purge du catalyseur sous azote pendant 15 minutes, une réduction sous hydrogène (60 mL.min<sup>-1</sup>) est effectuée à 450 °C pendant une heure. Après refroidissement jusqu'à température ambiante sous hydrogène, une purge sous azote est effectuée pendant 30 minutes. 20 mL d'eau UP sont ajoutés et purgés sous azote dans la partie haute du montage (ampoule à addition) pendant 10 min. Après la purge, l'eau est ajoutée au catalyseur et la suspension créée est mélangée pendant 30 minutes sous azote. L'eau est ensuite récupérée en bas du réacteur. La solution de précurseur métallique de platine (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) est introduite dans l'ampoule à addition puis purgée sous azote. La solution est ensuite versée goutte à goutte sur le catalyseur monométallique parent. Après avoir ajouté la totalité de la solution, le tout est agité pendant 30 min sous azote. Puis la solution est éliminée par le bas du réacteur et le catalyseur est séché à 100 °C sous hydrogène (60 mL.min<sup>-1</sup>) pendant une nuit. Pour finir, le catalyseur est réduit sous hydrogène à 450 °C (60 mL.min<sup>-1</sup>) avec une rampe de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup> pendant une durée de 4 h.

La Figure 2-3 est la représentation schématique du montage servant à la préparation des catalyseurs bimétalliques par voie redox.

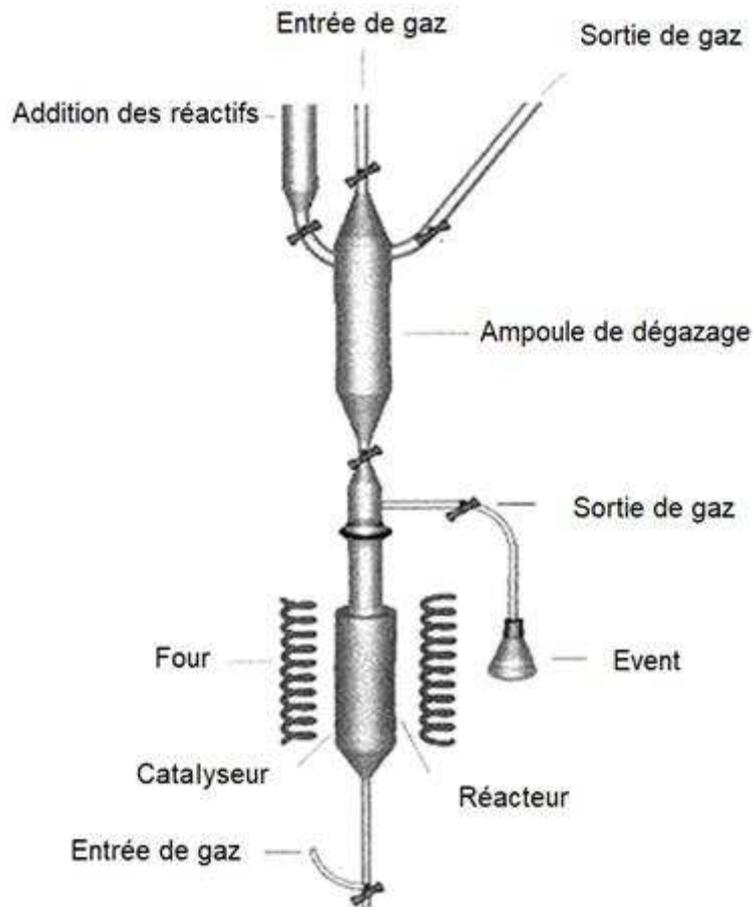


Figure 2-3 : Schéma du montage pour la synthèse par voie redox

Le Tableau 2.3 présente un récapitulatif des conditions opératoires des différentes méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques.

**Tableau 2.3 : Paramètres de synthèse pour les catalyseurs bimétalliques**

Catalyseur	Sel métallique	Milieu	Calcination 80 % N <sub>2</sub> 20 % O <sub>2</sub>	Réduction H <sub>2</sub>
<b>PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Eau UP + solution d'ammoniaque pH = 10	450 °C, 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>	450 °C 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>
<b>PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA</b>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Eau UP + PVA NaBH <sub>4</sub> et HNO <sub>3</sub> (pH = 2)	X	450 °C 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>
<b>PtCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO</b>	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Puis ajout de Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Eau UP + solution d'ammoniaque pH = 9-10	X	450 °C 4 h 5 °C.min <sup>-1</sup>

## II) Caractérisation

### 1) Analyse élémentaire par spectroscopie d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La composition élémentaire des catalyseurs a été caractérisée par ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV). Cette technique de caractérisation consiste à déterminer la concentration d'une solution issue de la minéralisation totale d'un catalyseur en présence d'acides (minéralisation par voie humide) couplée à un chauffage par micro-ondes (Anton-Paar Multiwave Pro). Cette solution est ensuite vaporisée dans un plasma permettant à la fois l'atomisation, l'ionisation et l'excitation thermique des éléments. Chacune de ces espèces émet une lumière ayant une longueur d'onde caractéristique pour chaque élément qui est mesurée à l'aide d'un spectromètre d'émission optique. Une calibration externe sert à déterminer la concentration de la solution inconnue.

## 2) Mesure de surface spécifique et de porosité par physisorption d'azote

La surface spécifique est déterminée par la quantité d'azote physisorbé sur le catalyseur. Pour connaître cette quantité, la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) est la plus utilisée<sup>[12]</sup>. Le volume microporeux est obtenu à partir de la méthode t-plot<sup>[13]</sup> et la taille de pores est déterminée par la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda)<sup>[14]</sup>. L'appareil TriStar 3000 (Micrometrics) a été utilisé afin de mesurer la physisorption d'azote à - 196 °C. Le volume de gaz adsorbé sous forme de monocouche est quantifié à partir des premières valeurs de l'adsorption d'azote. La surface spécifique de l'échantillon (BET) est calculée avec l'équation suivante (éq.2.2).

$$S \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = \frac{V_{ads} * N_A * \sigma}{V_m * m_{cata}} \text{ (éq. 2.2)}$$

où  $V_{ads}$ ,  $N_A$ ,  $\sigma$ ,  $V_m$  et  $m_{cata}$ , représentent le volume adsorbé sur la monocouche ( $\text{cm}^3$ ), le nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), la surface de la molécule sonde ( $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ), le volume molaire ( $22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), et la masse de catalyseur analysé (g), respectivement.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon (t-plot). La condensation a lieu dans un premier temps au niveau des pores de petite taille, puis dans les grands. La distribution des pores est déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption (BJH). Les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores. Les pores de diamètre supérieur à 50 nm sont qualifiés de macropores. Les pores de taille intermédiaire sont appelés mésopores.

Dans un premier temps, les échantillons sont dégazés sous vide à 250 °C pendant une nuit afin d'éliminer les espèces adsorbées à l'air ambiant. Pour effectuer l'adsorption, des doses successives d'azote sont injectées dans le tube contenant le catalyseur sous forme de poudre, refroidi à - 196 °C à l'azote liquide, jusqu'à l'obtention de la pression saturante. Le détecteur à conductivité thermique (TCD) permet de mesurer le volume d'azote adsorbé correspondant à la différence entre le volume d'azote introduit initialement et le volume restant dans le tube où se trouve l'échantillon. Pour la désorption, la courbe est obtenue en diminuant les valeurs de pression d'azote de manière successive.

### 3) Mesure de l'acido-basicité des supports

#### a) Mesure de l'acidité

La mesure de l'acidité d'un support peut être effectuée par le suivi de l'adsorption de molécules sondes comme la pyridine. La pyridine est très largement utilisée pour caractériser les propriétés acides (sites acides de Lewis et de Brønsted). En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la présence de sites acides de Lewis peut être mise en évidence par des bandes situées à  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon_{\text{Lewis}} = 1,5\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ) et celle de sites acides de Brønsted par les bandes situées à  $1540\text{ cm}^{-1}$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  ( $\varepsilon_{\text{Brønsted}} = 4,5\text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ).

L'analyse s'effectue sur une pastille de support d'environ 20 à 30 mg et de surface de  $2\text{ cm}^2$ . Après une mise sous vide à  $200\text{ °C}$  de la pastille, l'introduction de pyridine à l'équilibre est effectuée à température ambiante. Puis, la thermodésorption sous vide de  $50$  à  $150\text{ °C}$  est effectuée. Les spectres (région  $1650\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) sont réalisés avec un spectromètre Nexus Thermo Nicolet 6700. Les sites acides sont quantifiés à  $150\text{ °C}$  (éq.2.3) pour chacun de nos supports et les valeurs sont normalisées pour une masse de 20 mg.

$$Q = \frac{A * S}{\varepsilon * m} \text{ (éq. 2.3)}$$

où Q, A, S, et m, représentent respectivement, la concentration ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), l'aire de la bande ( $\text{cm}^{-1}$ ), la surface de la pastille ( $2\text{ cm}^2$ ), le coefficient d'extinction molaire ( $\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ ) et la masse de la pastille (g).

#### b) Mesure de la basicité

La mesure de la basicité d'un support peut être effectuée par le suivi de l'adsorption de molécules sondes comme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Le support est mis sous forme de pastille de masse comprise entre 20 et 30 mg et de surface de  $2\text{ cm}^2$ . Cette pastille est mise sous vide à  $200\text{ °C}$  pendant 2 heures, puis l'introduction de  $\text{CO}_2$  à l'équilibre est effectuée à température ambiante. Les spectres (région  $1900\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ ) sont enregistrés, à l'aide d'un spectromètre Nexus thermo Nicolet 6700, à différents temps de désorption du  $\text{CO}_2$  (10 et 25 min) après avoir remis la pastille sous vide et à température ambiante. La comparaison de la concentration des sites basiques de nos supports est effectuée au bout de 10 minutes et en prenant la

somme des aires des bandes entre 1200 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ . Les valeurs sont normalisées pour une masse de 20 mg. Ces bandes correspondent à différents modes de vibration récapitulés dans le Tableau 2.4.

**Tableau 2.4 : Bandes et modes de vibration du  $\text{CO}_2$  adsorbé sur un support permettant de mesurer leur basicité**

Bande de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration
1235	
1430	
1482	
1640	

#### 4) Chimisorption d'hydrogène

La chimisorption d'hydrogène permet de quantifier le nombre d'atomes de surface d'un métal. A partir de cette quantification, il est possible de calculer la surface métallique accessible à cette molécule sonde et donc de déterminer une dispersion, une taille de particule et une surface métallique d'un métal à la surface d'un support. Ces paramètres sont indispensables pour calculer l'activité des catalyseurs par exemple le Turnover Frequency (TOF). La chimisorption de dihydrogène de manière dissociative à la surface d'un métal est décrite par l'équation de réaction d'adsorption suivante (éq.2.4).



La quantification du nombre de moles d'hydrogène adsorbées sur le métal permet d'obtenir un rapport molaire H/M où M est la quantité molaire totale du métal dans le catalyseur étudié. Cette valeur d'H/M est directement reliée à la dispersion par la formule suivante (éq.2.5).

$$D(\%) = \frac{M_s}{M} * 100 = \frac{1}{2\alpha} * \frac{H}{M} * 100 ; \text{avec } 2\alpha = \frac{H}{M_s} \text{ (éq.2.5)}$$

La Figure 2-4 est le schéma du montage servant à effectuer la caractérisation de catalyseurs par chimisorption d'hydrogène.

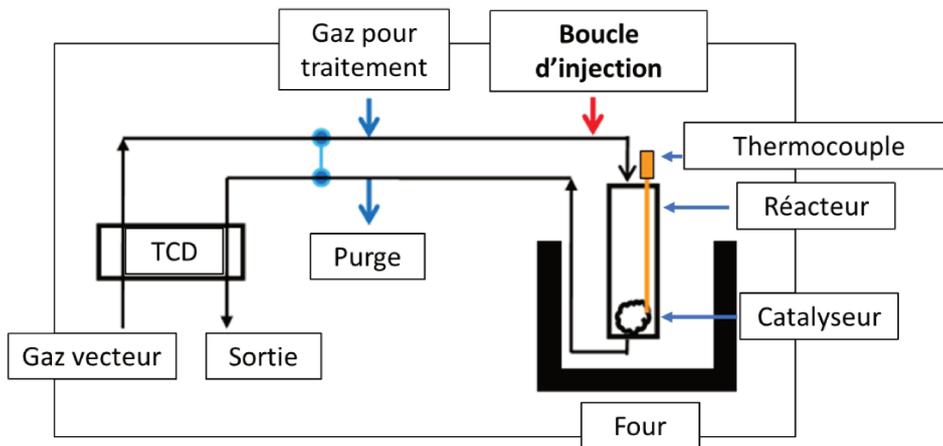


Figure 2-4 : Schéma du montage pour effectuer la chimisorption d'hydrogène

Le catalyseur est introduit dans un réacteur en U sur de la laine de quartz pré-introduite. Une seconde laine de quartz est déposée sur le catalyseur. Un prétraitement réducteur ( $H_2$ ,  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est effectué pendant 1 h à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de montée en température de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Puis, un gaz neutre comme de l'argon ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est envoyé sur le catalyseur toujours à  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  afin de nettoyer la surface du catalyseur de l'hydrogène adsorbé. Après une descente de température jusqu'à l'ambiante, des « pulses » d'hydrogène sont injectés dans le réacteur. La quantité d'hydrogène adsorbée est alors la différence entre les aires des pics de saturation (en l'absence de consommation d'hydrogène) et les aires des pics après consommation qui sont détectées par un TCD (éq.2.6).

$$n(H)_{ads} = \left( \sum_i^n \left( 1 - \frac{A_i}{A_{sat}} \right) \right) \times n(H)_{inj} \text{ (éq.2.6)}$$

où  $A_i$ ,  $A_{sat}$ , et  $n(H)_{inj}$ , représentent l'aire des pics lors de la consommation, l'aire des pics sans consommation et le nombre de mol d'hydrogène injecté (mol), respectivement.

Le rapport molaire H/M est alors déterminé par l'équation suivante (éq.2.7).

$$\frac{H}{M} = \frac{n(H)_{ads}}{n_M} = \frac{n(H)_{ads} \times M_M}{x_M * m_{cata}} \quad (\text{éq. 2.7})$$

où  $n_M$ ,  $M_M$ ,  $x_M$  et  $m_{cata}$ , représentent le nombre de moles de métal du catalyseur (mol), la masse molaire du métal ( $\text{g.mol}^{-1}$ ), la teneur massique du métal (%) et la masse du catalyseur (g), respectivement.

La dispersion et la taille des particules métalliques seront calculées pour le platine via un modèle mathématique prenant en compte les différents sites favorables à l'adsorption de l'hydrogène pour une forme de particule (cuboctaèdre)<sup>[15]</sup>. Les polynômes du cinquième ordre reliant directement la valeur d'H/M à la dispersion (éq.2.8) ou la taille de particule (éq.2.9) sont décrits ci-dessous.

$$\frac{1}{d} (nm) = -0.138 \times \left(\frac{H}{M}\right)^5 + 0.794 \times \left(\frac{H}{M}\right)^4 - 1.469 \times \left(\frac{H}{M}\right)^3 + 0.903 \times \left(\frac{H}{M}\right)^2 + 0.703 \times \left(\frac{H}{M}\right) \quad (\text{éq. 2.8})$$

$$D (\%) = -29.230 \times \left(\frac{H}{M}\right)^5 + 134.647 \times \left(\frac{H}{M}\right)^4 - 201.198 \times \left(\frac{H}{M}\right)^3 + 70.105 \times \left(\frac{H}{M}\right)^2 + 98.611 \times \left(\frac{H}{M}\right) \quad (\text{éq. 2.9})$$

Pour les catalyseurs à base de cobalt, une stœchiométrie  $H/M_s = 1$  sera considérée. La dispersion sera alors calculée de la manière suivante (éq.2.10).

$$D (\%) = \frac{H}{M} * 100 \quad (\text{éq. 2.10})$$

A partir de la dispersion, il est possible de calculer la taille de particule du catalyseur selon l'équation suivante (éq.2.11) en considérant des particules sphériques, comme proposée dans l'hypothèse de Bergeret et coll.<sup>[16]</sup>. L'encombrement surfacique sera calculé en supposant que la structure du cobalt métallique est de type cubique à faces centrées (cfc) avec une équirépartition de faces (100), (110) et (111), même si le cobalt

peut également cristalliser dans une structure hexagonale compacte (hc) selon la taille des particules<sup>[17,18]</sup>.

$$d (m) = \frac{6 * M}{\rho * a_m * N_A * D (\%)} * 100 \text{ (} \acute{e}q. 2.11 \text{)}$$

où  $M$ ,  $a_m$ ,  $\rho$ ,  $N_A$  et  $D$ , représentent la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ), l'encombrement surfacique d'un atome de cobalt ( $\text{m}^2$ ) (valeurs indiquées dans Tableau 2.5), la masse volumique ( $\text{g.m}^{-3}$ ), le Nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ) et la dispersion (%), respectivement.

Cette équation permet d'obtenir une constante (égale à  $d * D$ ) en fonction des simplifications que nous avons choisies pour déterminer la taille de particules à partir de la dispersion. La constante pour le cobalt est égale à 100,28 (éq.2.12).

$$D_{Co} (\%) * d_{Co} (nm) = 100,28 \text{ (} \acute{e}q. 2.12 \text{)}$$

Pour les catalyseurs bimétalliques, nous allons considérer que la stœchiométrie d'adsorption d'hydrogène est égale à 1 pour simplifier les calculs. Cette simplification permet de relier directement la dispersion à la valeur de H/M obtenue avec la mesure en chimisorption d'hydrogène. La taille de particules pour les catalyseurs bimétalliques déterminée à partir de cette caractérisation est très approximative, due aux nombreuses simplifications effectuées. Pour obtenir une taille de particules dans nos catalyseurs bimétalliques plus précise, nous effectuerons une caractérisation en MET.

### **5) Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission permet d'étudier la topographie (caractéristiques de surface et texturales), la morphologie (formes et tailles de particules) et la composition (éléments et leurs quantités relatives) d'un catalyseur. Le bombardement d'électrons sur un échantillon entraîne trois types d'électrons. Les électrons non-diffusés qui sont à l'origine du contraste de l'image proportionnellement à l'épaisseur de l'échantillon analysé. Ainsi, plus la zone regardée sera épaisse, plus elle sera sombre et inversement pour les zones plus minces car les électrons seront plus facilement transmis. Les électrons diffusés élastiques peuvent fournir des informations sur l'orientation, les arrangements atomiques et les phases présentes dans l'échantillon dues à l'absence de perte d'énergie des électrons. Les électrons diffusés inélastiques quant à eux, peuvent être déterminants pour l'analyse de l'échantillon, la perte d'énergie de l'électron étant caractéristique de l'élément.

L'échantillon, préalablement broyé, est dispersé dans de l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons. Une goutte de cette solution est prélevée à l'aide d'une pipette pasteur, puis déposée sur une grille en cuivre. L'éthanol est ensuite évaporé à l'air, si le dépôt d'échantillon n'est pas suffisant, il est possible d'ajouter une autre goutte à cette même grille. La grille est introduite dans l'appareil à l'aide d'un porte échantillon, puis soumise à un vide très poussé ( $10^{-8}$  Torr) afin d'éviter toute interférence avec les gaz ambiants. L'analyse MET-HR est réalisée sur un instrument JEOL 2100 UHR fonctionnant à 200 kV, avec une résolution de 0,19 nm et équipé d'un filament LaB<sub>6</sub> (canon à électrons) et d'une caméra haute résolution Gatan Ultra scan. La composition chimique des catalyseurs peut être vérifiée sur des zones précises à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS).

Le comptage manuel de particules est effectué à l'aide du logiciel ImageJ sur des clichés de haute résolution. Pour avoir une statistique intéressante, il faudrait compter au minimum 600 particules pour chaque catalyseur, afin d'avoir un histogramme de distribution de particules représentatif de l'échantillon. Le diamètre moyen surfacique est ensuite calculé à partir du comptage de particules à l'aide de la formule suivante (éq.2.13).

$$\langle d_{surf} \rangle = \frac{\sum n_i * d_i^3}{\sum n_i * d_i^2} \text{ (éq. 2.13)}$$

où  $n_i$  représente le nombre de particules de taille  $d_i$ .

Comme expliqué dans la partie II).4, une constante pour chacun des métaux peut être extraite à partir de l'équation 2.10 pour relier la taille des particules à la dispersion. Les constantes correspondant au platine et au cobalt sont rassemblées dans le Tableau 2.5.

**Tableau 2.5 : Paramètres pour calculer la constante égale au  $D_{MET} * d_{MET}$**

Métal	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Encombrement surfaccique (Å <sup>2</sup> )	$D_{MET} \times d_{MET}$ (d en nm et D en %)
<b>Cobalt</b>	58,93	8,90	6,59	100,28
<b>Platine</b>	195,08	21,45	8,07	112,29

Afin de calculer les dispersions à partir des valeurs de diamètre surfacique moyen des particules obtenues sur les clichés pour nos catalyseurs bimétalliques, nous avons considéré que la constante correspondant à  $(D_{MET} \times d_{MET})$ , est égale à 100, comme celle du cobalt étant donné que les catalyseurs bimétalliques (1Pt5Co) contiennent au minimum 96 %<sub>at</sub> (Co/(Pt+Co)) de cobalt. Ces valeurs de dispersions pourront servir à calculer des TOF pour nos catalyseurs bimétalliques.

## 6) Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau. Pour cela, le matériau est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , entraînant sa diffraction due aux plans cristallins (hkl) de l'échantillon. La loi de Bragg (éq.2.14) est un modèle pouvant s'appliquer dans ces conditions.

$$\lambda = 2 d_{hkl} * \sin \theta \text{ (éq. 2.14)}$$

où  $d_{hkl}$ ,  $\lambda$  et  $\theta$ , représentent la distance entre deux plans cristallographiques, la longueur d'onde du faisceau de rayons X (Å) et l'angle (rad) de Bragg formé entre le plan hkl et le rayon incident, respectivement.

Un plan cristallographique produit un pic de diffraction seulement à un angle spécifique  $\theta$ . L'espace ( $d_{hkl}$ ) entre des plans diffractés d'atomes détermine la position des pics. L'aire d'un pic peut être utilisée pour une analyse quantitative de l'échantillon. La Figure 2-5 est la représentation schématique du principe de la diffraction de rayons X.

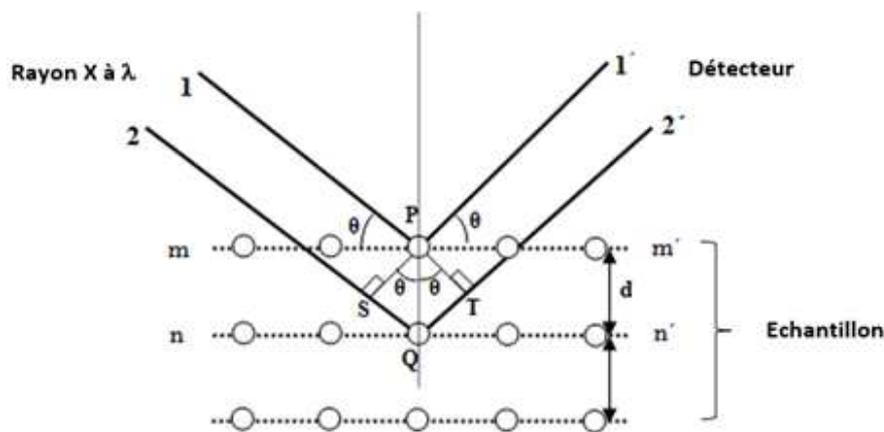


Figure 2-5 : Principe de la diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical EMPYREAN utilisant comme source de rayonnement une anode CuK ( $K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$ ). La poudre, préalablement broyée, est introduite dans un porte échantillon placé au centre du dispositif. Les différentes analyses ont été enregistrées avec un pas de  $0,1^\circ$  et un temps de séjour d'une seconde à chaque pas entre  $10^\circ$  et  $90^\circ$ . Afin d'identifier et de comparer les différentes phases cristallines présentes dans les solides, les fichiers PDF de la banque de données ICDD (International Centre for Diffraction Data) ont été utilisés à l'aide du logiciel HighScore Plus ®.

### **7) Réduction en température programmée**

La réduction en température programmée (RTP) permet d'étudier la réductibilité des métaux ou du support en supposant un degré d'oxydation de départ, et aussi, en fonction des espèces, de déterminer les températures de réduction de chacune d'entre elles. De plus, grâce à la RTP, il est possible d'observer des interactions entre plusieurs espèces constituant un catalyseur bimétallique avec des déplacements de pics de réduction vis-à-vis de pics de réduction obtenus lors des analyses des catalyseurs monométalliques. Pour des particules de type alliage, un seul pic de réduction correspondant à la réduction des deux métaux à la même température peut être obtenu. Le degré d'oxydation et la réductibilité des métaux sont dépendants des méthodes de préparation, du type de support et des divers traitements thermiques influençant l'environnement chimique des métaux ainsi que de la taille des particules. Le schéma du montage de la réduction en température programmée est représenté dans la Figure 2-6.

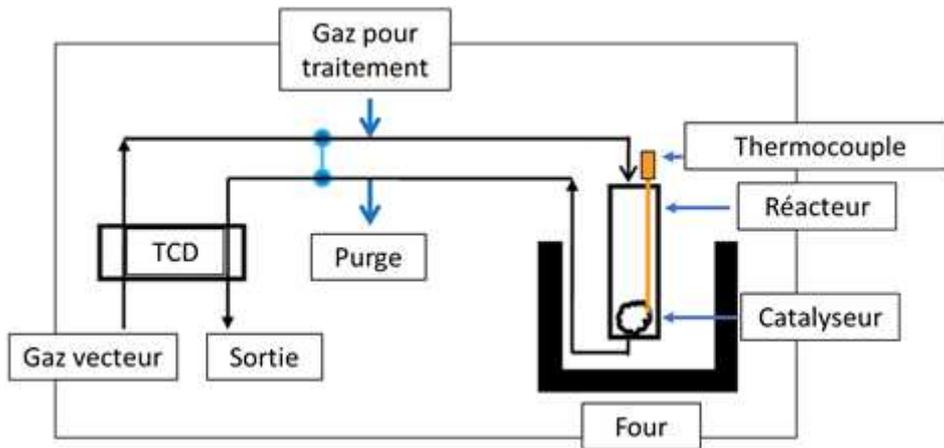
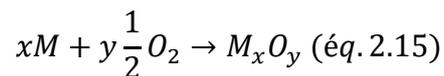
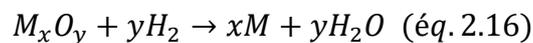


Figure 2-6 : Schéma du montage de la réduction en température programmée

La caractérisation par réduction en température programmée est réalisée sur un Autochem de Micromeritics II RS232, équipé d'un TCD. Dans ce travail, le catalyseur est au préalable oxydé in-situ comme décrit dans la réaction suivante (éq.2.15).



Après le prétraitement oxydant, le catalyseur est purgé à température ambiante à l'argon puis la température est augmentée à une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1000 °C sous 1 % H<sub>2</sub> dans Ar, permettant de réduire le catalyseur (éq.2.16).



Pendant la montée en température, la quantité d'hydrogène consommé est déterminée à partir de la mesure réalisée grâce à un TCD et à la calibration effectuée au préalable. Il est donc possible de déterminer la consommation totale d'hydrogène par le catalyseur à une température donnée et d'en déduire un rapport H<sub>2</sub>/M.

La Figure 2-7 récapitule le protocole pour caractériser nos catalyseurs par une réduction en température programmée allant jusqu'à 1000°C avec une rampe de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

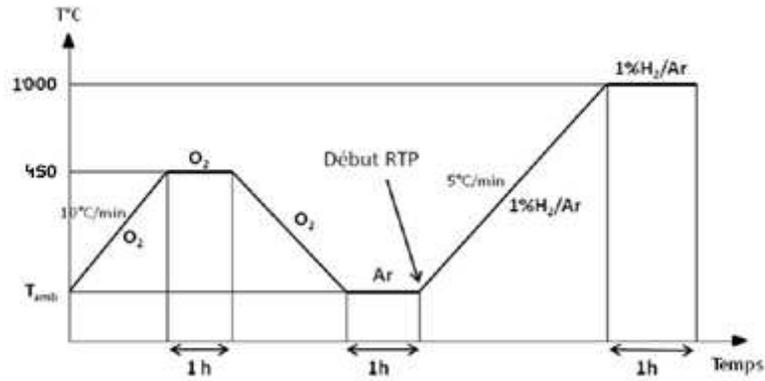


Figure 2-7 : Protocole pour une RTP allant jusqu'à 1000 °C

## 8) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode d'analyse de surface qui consiste à irradier un échantillon par des photons X provenant d'une source monochromatique, dans une enceinte sous vide poussé ( $\leq 9 \times 10^{-8}$  Pa). La mesure de l'énergie cinétique des électrons émise par les atomes de l'échantillon sous l'impact du faisceau de photons d'énergie  $h\nu$  permet de calculer l'énergie de liaison caractéristique des différents éléments constituant l'échantillon à partir de l'équation 2.17.

$$E_c = h\nu - \phi - E_L \text{ (éq. 2.17)}$$

où  $E_c$ ,  $h\nu$ ,  $\phi$  et  $E_L$ , représentent l'énergie cinétique du photoélectron, l'énergie du photon incident, le travail de sortie des électrons et l'énergie de liaison du photoélectron, respectivement.

L'énergie de liaison permet l'identification des atomes présents en surface du catalyseur ainsi que leur état d'oxydation. Le Tableau 2.6 récapitule les conditions opératoires utilisées pour nos différentes expériences et le traitement des spectres avant de les analyser.

**Tableau 2.6 : Conditions opératoires pour l’XPS**

Appareil		Kratos Axis Ultra DLD
Source		Al Mono
Puissance		150W
Surface analysée		300 x 700 μ
Neutraliseur de charges		Oui
Profondeur analysée		10 nm
Spectres survols	Pas entre les points	1 eV
	Énergie de passage	160 eV
Spectres haute résolution	Pas entre les points	0,1 eV
	Énergie de passage	20 eV
Soustraction du bruit de fond		Shirley
Table de facteur de sensibilité		Wagner
Correction d’effet de charge par rapport à Al 2p sur haute résolution		74,5 eV

Les décompositions spectrales des pics de photoémission expérimentaux sont réalisées à l’aide du logiciel CASAXPS. Le pourcentage atomique relatif est calculé selon la formule suivante (éq.2.18).

$$(\%at.rel)_1 = \frac{A_1/FS_1}{\sum_n A_n/FS_n} \quad (\text{éq. 2.18})$$

où  $A_1$  et  $FS_1$ , représentent l’aire du pic pour un élément donné et le facteur de sensibilité pour ce même élément, respectivement. La table de Wagner est utilisée pour les facteurs de sensibilité ( $FS_{Co2p} = 3,590$  et  $FS_{Pt4d} = 4,637$ ).

Les catalyseurs ont été prétraités par réduction (5 % H<sub>2</sub> dans Ar ou H<sub>2</sub> pur) ou par oxydation (5 % O<sub>2</sub> dans Ar) à 450 °C pendant 1 à 2 heures ou directement analysés sans prétraitement. Le catalyseur est introduit dans une chambre de prétraitement puis transféré dans la chambre d’analyse via une zone de transfert.

### III) Tests catalytiques

#### 1) Déshydrogénation du cyclohexane

La déshydrogénation du cyclohexane, menant à la formation du benzène (Figure 2-8), est une réaction modèle considérée comme insensible à la structure des métaux supportés. Cette réaction se déroule seulement sur les sites métalliques du catalyseur<sup>[19]</sup>. L'activité d'un catalyseur est proportionnelle au nombre de sites actifs du métal en surface et dépendante du métal utilisé.

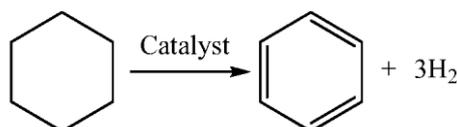


Figure 2-8 : Schéma réactionnel de la déshydrogénation du cyclohexane

##### a) Mode opératoire

Le catalyseur subit un prétraitement réducteur sous hydrogène (60 mL.min<sup>-1</sup>) à 450 °C pendant 1 h après une rampe de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Puis, la température du four est abaissée à la température de réaction (250 °C). Une fois la température stabilisée, le cyclohexane liquide (Aldrich, pureté > 99 %) est injecté avec un débit liquide de 0,03 mL.min<sup>-1</sup>, à l'aide d'un perfuseur Dosimat 725, en amont du réacteur dans un flux d'hydrogène de 100 mL.min<sup>-1</sup>. Un diluant, tel que du carbure de silicium, est utilisé afin de maintenir le volume de lit catalytique constant en cas de variation de la masse de catalyseur (VVH = 20 000 h<sup>-1</sup>). L'utilisation de SiC permet également d'assurer une meilleure conduction thermique au sein du lit catalytique. Un prélèvement du flux gazeux est effectué toutes les 10 minutes et analysé par un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3400X) équipé d'un détecteur FID. La Figure 2-9 est la représentation schématique du montage pour effectuer une déshydrogénation du cyclohexane dans nos conditions.

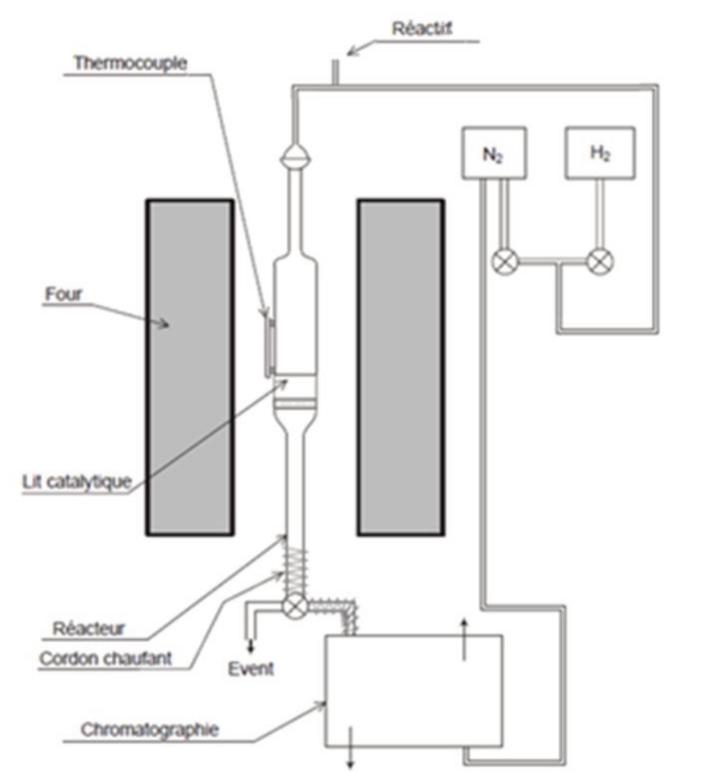


Figure 2-9 : Schéma du montage pour la déshydrogénation du cyclohexane

Les paramètres d'utilisation du chromatographe utilisé pour l'analyse du flux gazeux de la déshydrogénation du cyclohexane sont répertoriés dans le Tableau 2.7.

**Tableau 2.7 : Conditions opératoires de la chromatographie pour la déshydrogénation du cyclohexane**

Conditions	Cyclohexane
Chromatographe	Varian 3400 X
Colonne capillaire	PLOT/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Température de l'injecteur (°C)	250
Température du détecteur (°C)	250
Température de la colonne (°C)	160
Pression en tête de colonne (psi)	15

Les temps de rétention et les coefficients de réponse des produits et du réactif sont répertoriés dans le Tableau 2.8. Ils ont été obtenus par un étalonnage de plusieurs mélanges cyclohexane/benzène.

**Tableau 2.8 : Temps de rétention et facteur de réponse du cyclohexane et du benzène**

Molécule	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse relatif
Cyclohexane	2,5	1,1
Benzène	5,4	1,0

*b) Exploitation des résultats*

L'exploitation des résultats consiste à calculer la conversion du cyclohexane (CH) en ne considérant que la formation du benzène (BZ) grâce à l'équation suivante (éq.2.19).

$$X_{CH}(\%) = \frac{Aire_{BZ}}{Aire_{CH}^0} * 100$$

où  $X_{CH}$  (%) représente le taux de conversion,  $Aire_{BZ}$  l'aire du pic considéré pour le benzène,  $Aire_{CH}^0$  l'aire du pic de cyclohexane pour un taux de conversion de 0%.

L'activité spécifique des catalyseurs est calculée en utilisant les équations ci-dessous (éq.2.20-22).

$$a_s(\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cata}}^{-1}) = \frac{X_0(\%) * D_{\text{mol CH}}}{m_{\text{cata}}} \quad (\text{éq. 2.20})$$

$$a_i(\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pt ou Co}}^{-1}) = \frac{X_0(\%) * D_{\text{mol CH}}}{m_{\text{cata}} * \%W_{\text{Pt ou Co}}} \quad (\text{éq. 2.21})$$

$$a_{ii}(\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}) = \frac{X_0(\%) * D_{\text{mol CH}}}{m_{\text{cata}} * \sum \frac{\%W_{\text{Mét}}}{M_{\text{Mét}}}} \quad (\text{éq. 2.22})$$

où  $X_0$ ,  $D_{\text{molCH}}$ ,  $m_{\text{cata}}$ ,  $w_{\text{Mét}}$  et  $M_{\text{Mét}}$ , représentent la conversion extrapolée à  $t = 0$  min (%), le débit molaire du cyclohexane ( $\text{mol.h}^{-1}$ ), la masse du catalyseur (g), la teneur massique du métal (%) et la masse molaire du métal ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Le turnover frequency (TOF), représentant l'activité des métaux par site de surface d'un catalyseur exprimé par unité de temps ( $\text{min}^{-1}$ ), est calculé par l'utilisation de l'équation suivante (éq.2.23).

$$TOF(\text{min}^{-1}) = \frac{a_s}{60 * D * \sum \frac{\%W_{\text{Mét}}}{M_{\text{Mét}}}} \quad (\text{éq. 2.23})$$

où  $a_s$ ,  $D$ ,  $w_{\text{mét}}$  et  $M_{\text{mét}}$ , représentent l'activité du catalyseur ( $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ ), la dispersion (%), la teneur massique du métal (%) et la masse molaire du métal ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), respectivement.

## 2) Hydrogénation de l'acétonitrile

Cette réaction d'intérêt industriel s'effectue à 70 °C en phase gazeuse avec un flux contenant 3 % d'acétonitrile dans un mélange d'hydrogène et d'azote (ratio molaire  $\text{H}_2/\text{ACN} = 7,5$ ,  $\text{VVH} = 7400 \text{ h}^{-1}$ ). La charge d'acétonitrile est introduite au moyen d'un système de deux saturateurs. Etant donné que l'acétonitrile est un réactif liquide à température ambiante, la saturation de la phase gazeuse en réactif est effectuée en envoyant le flux gazeux dans l'acétonitrile liquide. La température des saturateurs influence directement la pression partielle de l'acétonitrile pouvant être déterminée à partir des données thermodynamiques. Afin d'obtenir un flux gazeux contenant 3 % d'acétonitrile, l'équation d'Antoine (éq.2.24) a été utilisée afin d'obtenir la température à laquelle le saturateur doit être réglé.

$$\log_{10} \left( \frac{P_{\text{ACN}}}{P_0} \right) = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{éq. 2.24})$$

où  $P$ ,  $T$  et  $A$ ,  $B$  et  $C$ , représentent la pression en mmHg, la température en °C et les constantes d'Antoine ( $B$  et  $C$  en °C et  $A$  sans unité), respectivement.

Avec cette équation (éq.2.24) et les constantes d'Antoine de l'acétonitrile ( $A = 7,33986$ ,  $B = 1482,29 \text{ °C}$  et  $C = 250,523 \text{ °C}$ <sup>[20, 21, 22]</sup>), la courbe de pression saturante de l'acétonitrile en fonction de la température peut ainsi être tracée (Figure 2-10).

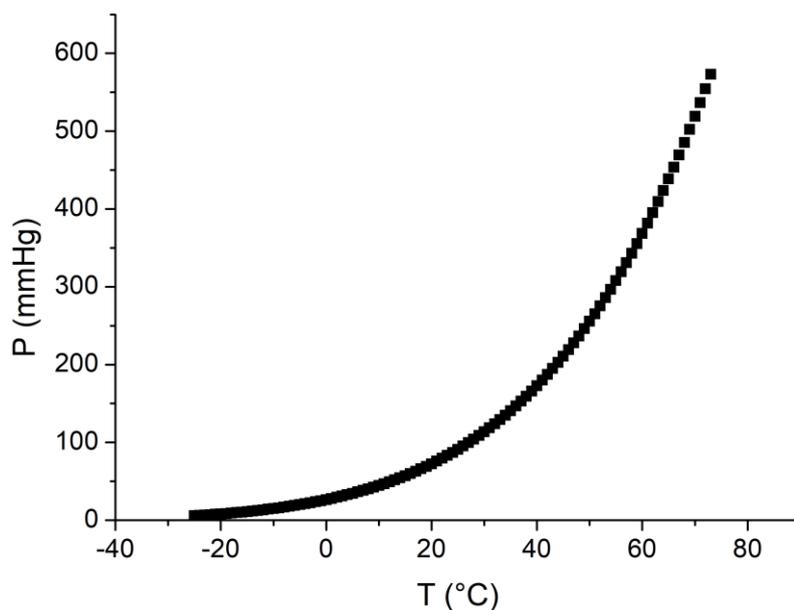


Figure 2-10 : Pression saturante en mmHg en acétonitrile calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en fonction de la température en °C [21, 22].

D'après cette courbe, la température du saturateur doit être de - 2 °C pour obtenir 3 % d'acétonitrile (ACN) dans le flux gazeux d'hydrogène et d'azote. Le saturateur est donc plongé dans un liquide (Lauda Kryo 51) dans un cryothermostat (Lauda RE 107). Etant donné que la teneur en acétonitrile est plus stable si elle est obtenue par liquéfaction que par vaporisation, un autre saturateur à température ambiante est installé en amont de celui à - 2 °C afin de surcharger dans un premier temps la phase gazeuse en acétonitrile. Le surplus d'acétonitrile envoyé dans le second saturateur repassera sous forme liquide. De plus, ce montage en série a permis de diminuer les défauts de saturation du flux gazeux passant dans deux volumes d'acétonitrile. L'incertitude sur la charge en acétonitrile a été diminuée à environ 5 % [21, 22]. Pour éviter toute recondensation, des cordons chauffants sont enroulés autour des lignes de gaz sur le montage avant et après réacteur. Un diluant, tel que du carbure de silicium (SiC), est utilisé afin de maintenir le volume de lit catalytique constant en cas de variation de la masse de catalyseur ( $VVH = 7400 \text{ h}^{-1}$ ).

#### a) Mode opératoire

Avant chaque test réactionnel, un prétraitement réducteur ( $\text{H}_2$ ,  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est effectué à 450 °C pendant 1 h avec une rampe de montée en température de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Après refroidissement, le flux réactionnel ( $\text{N}_2$  :  $23 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est envoyé dans les saturateurs afin qu'il se charge de 3 % d'ACN

puis est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse (Varian CP 3800 GC) équipé d'une colonne CP Sil 8 CB à l'aide d'un bypass afin de contrôler la stabilisation du flux gazeux (1 h 30). Une fois le flux gazeux stabilisé, il est envoyé dans le réacteur chauffé à 70 °C, puis des prélèvements sont effectués toutes les quatre minutes et analysés en chromatographie en phase gazeuse pour suivre l'évolution de la réaction au cours du temps. La masse de catalyseur est ajustée (complétée par du SiC) afin d'obtenir une conversion avoisinant 20 % à environ 20 minutes de réaction. Le montage, servant à effectuer une hydrogénation de l'acétonitrile, est représenté dans la Figure 2-11.

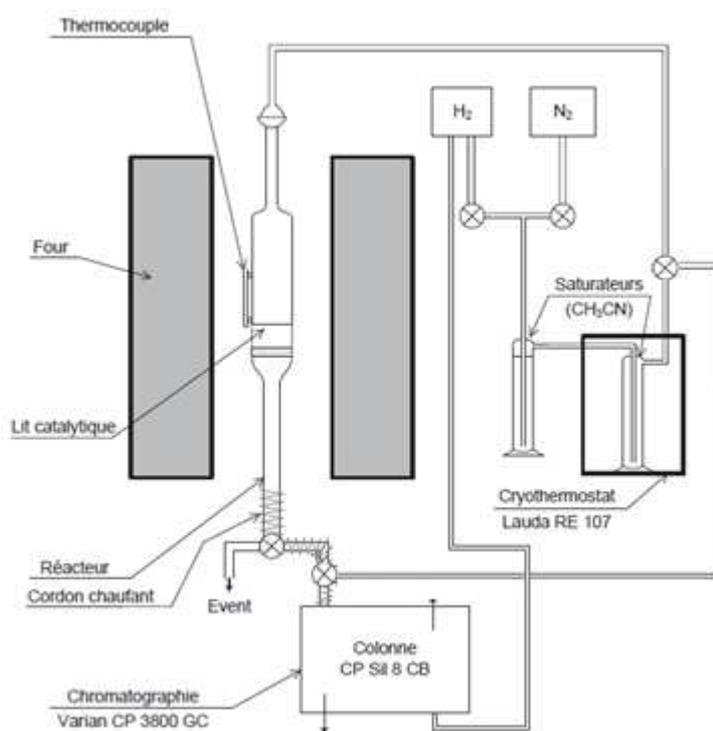


Figure 2-11 : Schéma du montage pour l'hydrogénation de l'acétonitrile

Les paramètres d'utilisation du chromatographe utilisé pour l'analyse du flux gazeux issu de la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile sont répertoriés dans le Tableau 2.9.

**Tableau 2.9 : Conditions opératoires de la chromatographie lors de l'hydrogénation de l'acétonitrile**

Conditions	Acétonitrile
Chromatographe	Varian CP 3800 GC
Colonne capillaire	CP Sil 8 CB
Température de l'injecteur (°C)	200 °C
Température du détecteur (°C)	200 °C
Température de la colonne (°C)	70 °C
Pression en tête de colonne (psi)	7
Débit colonne (mL.min <sup>-1</sup> )	3
Split ratio	100

Les temps de rétention et les facteurs de réponse des produits et du réactif sont répertoriés dans le Tableau 2.10.

**Tableau 2.10 : Temps de rétention et facteur de réponse de l'acétonitrile et de ces produits d'hydrogénation**

Composé	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse par rapport à l'éthanol (K <sub>éthanol/produit</sub> ) <sup>[23]</sup>	Facteur de réponse relatif (K <sub>i/acétonitrile</sub> )
Ethylamine	1,36	0,3558	2,31
Acétonitrile	1,43	0,8204	1
Ethyléthylimine	1,62	-	-
Diéthylamine	1,80	3,4013	0,24
Triéthylamine	2,70	3,5583	0,23

*b) Exploitation des résultats*

L'exploitation des résultats consiste à calculer la conversion de l'acétonitrile grâce à l'équation suivante (éq.2.25).

$$X_{ACN}(\%) = \frac{n_{ACN} \text{ converti}}{n_{ACN} \text{ introduit}} * 100 \text{ (éq. 2.25)}$$

$$\text{avec } n_{ACN} \text{ converti} = n_{ACN} \text{ introduit} * \frac{Aire_{ACN}}{Aire_{ACN}^0}$$

où  $n_{ACN}$ ,  $Aire_{ACN}$ ,  $Aire_{ACN}^0$  représentent le nombre de mole en acétonitrile et l'aire du pic d'acétonitrile considéré et l'aire de ce pic à un taux de conversion nulle, respectivement.

La répartition molaire des différents composés est obtenue selon l'équation suivante :

$$\% n_i = \frac{k_i * Aire_i}{\sum k_i * Aire_i} * 100 \% \text{ (éq. 2.26)}$$

où  $\% n_i$ ,  $Aire_i$  et  $k_i$  représentent le pourcentage molaire du composé  $i$  et l'aire du pic de ce composé  $i$ , le coefficient de réponse relatif de ce composé  $i$  respectivement.

Les activités ( $a_s$  et TOF) des catalyseurs sont calculées en utilisant les équations 2.20, 2.21, 2.22 et 2.23 appliquées à l'acétonitrile ainsi que la conversion initiale obtenue par l'extrapolation logarithmique de la conversion (éq.2.25) à  $t = 0$  et le débit molaire de l'acétonitrile.

Les sélectivités en produits sont définies par la relation suivante (éq.2.27).

$$\%S(t) = \frac{v_i n_i}{\sum v_i n_i} * 100 \% \text{ (éq. 2.27)}$$

où  $v_i$  et  $n_i$ , représentent le coefficient stœchiométrique dans la réaction de transformation de l'acétonitrile en produit aminé  $i$  et le nombre de mole d'un produit  $i$ , respectivement

L'éthyléthylimine est le seul composé intermédiaire parfois observable. Ce produit non commercialisé n'a pas été étalonné. Le nombre de moles produites est considéré comme équivalent au nombre de moles nécessaires pour équilibrer le bilan matière.

### 3) Hydrogénation du furfural

L'hydrogénation du furfural (FF) est effectuée dans un réacteur « batch » en inox 316 de Parr Instrument en acier inoxydable d'un volume de 75 mL.

#### a) Mode opératoire

Pour effectuer un test catalytique, 1 g de furfural, 9 g d'éthanol et 50 mg de catalyseur (réduit ex-situ) sont placés dans le réacteur. Après une purge sous hydrogène du réacteur, une pression de 50 bar d'hydrogène est introduite dans le réacteur à température ambiante. L'évolution de cette pression est suivie au cours du temps afin

de détecter la moindre fuite. La réaction est effectuée à une température de 140 °C, pendant un temps réactionnel sélectionné (de 0,5 h à 2 h), sous agitation magnétique (1200 rpm). La phase liquide est ensuite récupérée après refroidissement et dépressurisation du réacteur. L'échantillon est analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Varian Bruker 450) équipé d'un FID et d'une colonne capillaire HP5-MS.

Afin d'étudier la stabilité du catalyseur, il est nécessaire de le recycler et de réaliser plusieurs expériences successives. Pour ce faire, dans le cas des catalyseurs à base de cobalt, le catalyseur est séparé de la phase liquide à l'aide d'un aimant, car le cobalt fait partie des matériaux ferromagnétiques<sup>[24]</sup>, puis réintroduit dans un mélange réactionnel sans traitement intermédiaire du solide. Ensuite, un nouveau cycle catalytique est effectué en suivant le même protocole décrit précédemment.

La Figure 2-12 montre la vue d'ensemble du montage permettant d'effectuer les réactions d'hydrogénation du furfural.



Figure 2-12 : Vue d'ensemble du montage pour l'hydrogénation du furfural

Dans le Tableau 2.11, les paramètres d'utilisation du chromatographe sont répertoriés pour l'analyse de l'échantillon prélevé en fin de la réaction d'hydrogénation du furfural.

**Tableau 2.11 : Conditions opératoires de la chromatographie dans l'hydrogénation du furfural**

Conditions	Furfural
Chromatographe	Varian Bruker 450
Colonne capillaire	HP5-MS
Température de l'injecteur (°C)	300
Température du détecteur (°C)	300
<b>Température de la colonne (°C)</b>	

Les temps de rétention des produits et du réactif de l'hydrogénation du furfural sont répertoriés dans le Tableau 2.12.

**Tableau 2.12 : Temps de rétention et facteur de réponse du furfural et de ces produits d'hydrogénation**

Molécule	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse
Ethanol	2,30	1
Furane	2,90	0,41
2-méthylfurane	3,05	0,39
Furfural	6,25	0,48
Alcool furfurylique	6,50	0,35
Alcool tétrahydrofurfurylique	6,80	0,28
2-(Diéthoxyméthyl)furane	9,08	0,32

*b) Exploitation des résultats*

L'exploitation des résultats consiste à calculer la conversion du furfural par le biais de l'équation suivante (éq.2.28).

$$X_{FF}(\%) = \frac{n_{FF} \text{ converti}}{n_{FF} \text{ introduit}} * 100$$

$$\text{avec } n_{FF} = k_{FF} * Aire_{FF} \text{ (éq. 2.28)}$$

où  $n_{FF}$ ,  $k_{FF}$  et  $Aire_{FF}$ , représentent le nombre de mole, le facteur de réponse et l'aire du furfural, respectivement.

La répartition molaire des différents composés est obtenue selon l'équation suivante :

$$\% n_i = \frac{k_i * Aire_i}{\sum k_i * Aire_i} * 100 \% \text{ (éq. 2.29)}$$

où  $\% n_i$ ,  $Aire_i$  et  $k_i$  représentent le pourcentage molaire du composé  $i$  et l'aire du pic de ce composé  $i$ , le coefficient de réponse relatif de ce composé  $i$  respectivement.

Les sélectivités en produits sont définies par la relation suivante (éq.2.30).

$$\%S(t) = \frac{v_i n_i}{\sum v_i n_i} * 100 \% \text{ (éq. 2.30)}$$

où  $v_i$  et  $n_i$ , représentent le coefficient stœchiométrique dans la réaction de transformation du furfural en produit  $i$  et le nombre de mole d'un produit  $i$ , respectivement

Le rendement chimique  $\eta_i(\%)$  d'un produit est obtenu via la formule suivante (éq.2.31).

$$\eta_i(\%) = \frac{n_i}{n_{FF} \text{ introduit}}$$

où  $n_i$ , représente le nombre de mole d'un produit  $i$  et  $n_{FF}$  le nombre de mole de furfural introduit.

## **Références bibliographiques**

- [1] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448–2459.
- [2] J. . Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. . Bordado, J. . Lopes, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 251–262.
- [3] G. Mul, J. A. Moulijn, in *Support. Met. Catal.*, World Scientific, **2011**, pp. 1–40.
- [4] V. Meille, *Appl. Catal. Gen.* **2006**, 315, 1–17.
- [5] M. Kosmulski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 152, 14–25.
- [6] M. Farooq, A. Ramli, in *2011 Natl. Postgrad. Conf.*, IEEE, Perak, Malaysia, **2011**, pp. 1–5.
- [7] A. L.-T. Pham, D. L. Sedlak, F. M. Doyle, *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 126, 258–264.
- [8] J. Miller, *J. Catal.* **2004**, 225, 203–212.
- [9] Y. Zhao, J. A. Baeza, N. Koteswara Rao, L. Calvo, M. A. Gilarranz, Y. D. Li, L. Lefferts, *J. Catal.* **2014**, 318, 162–169.
- [10] J. Barbier, P. Marecot, G. Del Angel, P. Bosch, J. P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Dominguez, I. Schiftef, G. Espmosa, *Appl. Catal. Gen.* **1994**, 116, 179–186.
- [11] C. Micheaud, M. Guerin, P. Marecot, C. Geron, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* **1996**, 93, 1394–1411.
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [13] B. C. Lippens, J. H. De Boer, *J. Catal.* **1965**, 4, 319–323.
- [14] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373–380.
- [15] A. Le Valant, C. Comminges, F. Can, K. Thomas, M. Houalla, F. Epron, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 26374–26385.
- [16] A. V. Neimark, K. S. Sing, M. Thommes, *Handb. Heterog. Catal. Online* **2008**, 721–738.
- [17] E. A. Owen, D. M. Jones, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **1954**, 67, 456.
- [18] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, 13849.
- [19] M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. Catal.* **1966**, 6, 92–99.
- [20] “Vapor Pressure Calculation by Antoine Equation (Acetonitrile),” can be found under <http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Acetonitrile>, **2018**.
- [21] C. La Fontaine, *Hydrogénation catalytique des nitriles: recherche et développement de catalyseurs sélectifs à base de métaux nobles*, Thèse De L’université De Poitiers, **2007**.
- [22] C. Poupin, *Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique*, Thèse, Université de Poitiers, **2011**.
- [23] F. Saad, *Préparation et caractérisation de catalyseurs à base de platine supportés sur des oxydes simples et complexes. Application en hydrogénation des nitriles*, Thèse en co-direction, Université d’El Jadida, Maroc, Université de Poitiers France, **2017**.
- [24] R. I. Khaibullin, L. R. Tagirov, B. Z. Rameev, S. Z. Ibragimov, F. Yildiz, B. Akta, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, 16, L443–L449.





## **Chapitre 3. Caractérisations des matériaux synthétisés**



Dans ce chapitre, les résultats des caractérisations effectuées sur les supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SBA-15, MgO et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), les catalyseurs monométalliques (Pt et Co) et bimétalliques (Pt-Co) seront présentés. Les caractérisations physicochimiques telles que la chimisorption d'hydrogène, la microscopie électronique en transmission, la diffraction des rayons X, la réduction en température programmée et la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ou encore la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane, permettront de caractériser les interactions entre le platine et le cobalt en fonction des méthodes de synthèse ou des supports utilisés.

### **I) Caractérisation des supports**

Dans cette thèse, quatre supports ont été utilisés pour les différentes études. Le premier support est une alumine gamma commerciale appelée AluminumoxidC de chez Degussa. Deux supports ont été synthétisés par voie sol-gel, un oxyde de magnésium et un oxyde binaire composé d'alumine et d'oxyde de magnésium avec un ratio molaire de 1 pour 3. Enfin, un support à base de silice structurée de type SBA-15 a été synthétisé au sein de notre laboratoire.

#### **1) Diffraction des rayons X**

##### *a) Alumine*

L'alumine a subi différents traitements de préparation avant d'être imprégnée, car cette alumine commerciale se présente sous une forme trop pulvérulente pour être directement utilisée. Après traitements thermiques de calcination et de réduction, nous allons vérifier si l'alumine présente toujours une structure cristallographique correspondant à la phase gamma. Pour ce faire, une caractérisation par diffraction des rayons X a été effectuée (voir Figure 3-1).

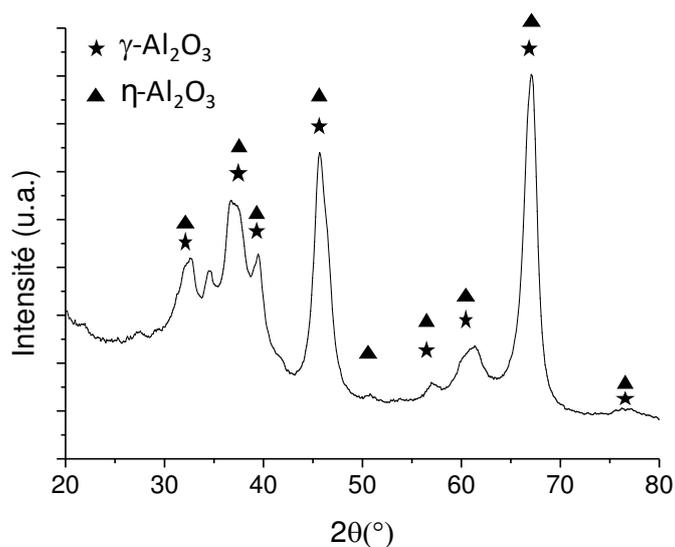


Figure 3-1 : *Diffractogramme de l'alumine commerciale AluminumoxidC (Degussa),*

Le diffractogramme, présenté sur la Figure 3-1, confirme que l'alumine utilisée a une structure cristalline de type gamma. Cependant, la présence d'alumine en phase éta est probable d'après les données de HighScorePlus. Les fichiers PDF (Power Diffraction File) de ces deux phases étant très proches, nous allons cependant considérer que notre alumine a une structure cristalline de type gamma<sup>[1]</sup>. Les fiches PDF de l'alumine gamma et éta sont répertoriées dans le 0.

**Tableau 3.1 : Fiches PDF de l'alumine gamma et éta**

Composés	Fiche PDF
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	98-006-6559
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	98-006-8770

*b) SBA-15*

La mesure par diffraction des rayons X a aussi été effectuée sur la silice de type SBA-15 (Figure 3-2).

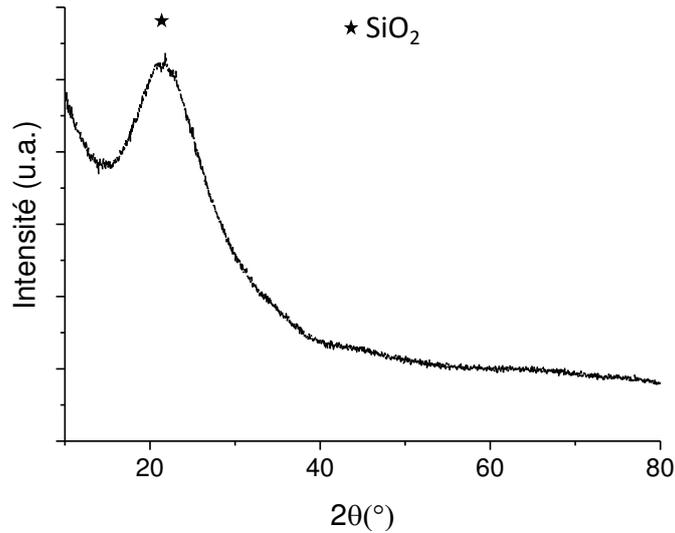


Figure 3-2 : Diffractogramme de la silice SBA-15

L'analyse du support SBA-15 montre un large pic de diffraction positionné à  $2\theta = 21,5^\circ$  qui est attribué à une silice non cristalline. Etant donné que l'analyse n'a pas été effectuée aux bas angles afin de déterminer si la silice a une structure de type SBA-15, il a été nécessaire d'effectuer une caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) qui sera présentée dans la suite de ce manuscrit (1.3)).

*c)  $Al_2O_3$ -MgO et MgO*

L'analyse en DRX des supports  $Al_2O_3$ -MgO et MgO préparés par voie sol-gel a été effectuée afin de déterminer si ces supports ont des paramètres structuraux similaires aux supports les plus performants pour la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile utilisés dans la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>. Les diffractogrammes obtenus pour ces supports sont représentés sur la Figure 3-3.

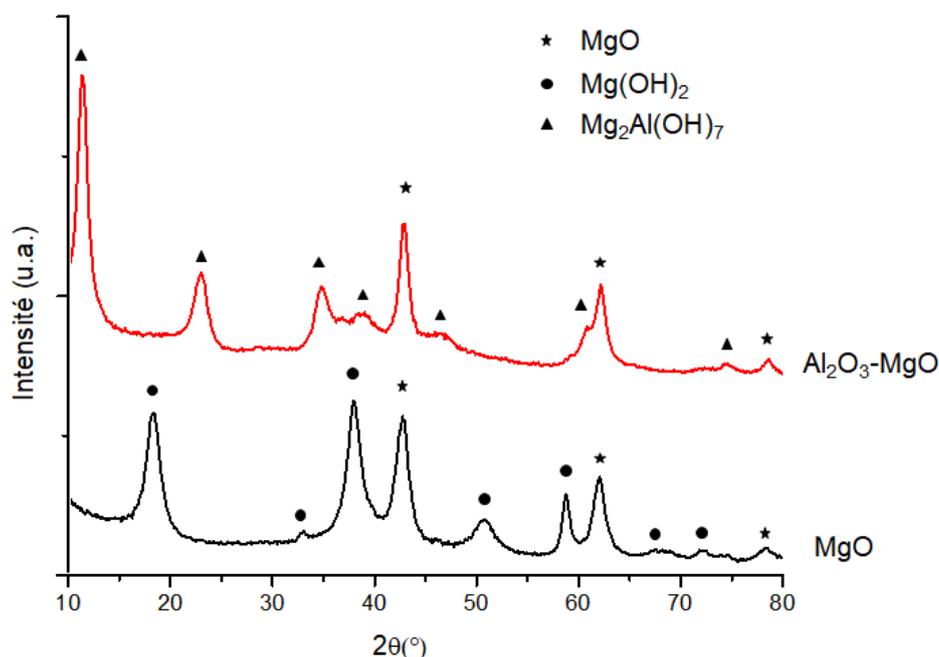


Figure 3-3 : Diffractogrammes obtenus par analyse en DRX des supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (rouge) et MgO (noir).

Ces deux diffractogrammes montrent différents composés présents sur les catalyseurs étudiés. Le premier diffractogramme en rouge est celui obtenu pour le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et le second en noir est le support MgO. Les fiches PDF des différents composés obtenus sont répertoriées dans le tableau suivant :

**Tableau 3.2 : Fiches PDF des différents composés**

Composés	Fiche PDF
MgO	00-004-0829
Mg <sub>2</sub> Al(OH) <sub>7</sub>	00-035-1275
Mg(OH) <sub>2</sub>	00-044-1482

Pour le support MgO, on peut noter la présence de Mg(OH)<sub>2</sub>, ainsi que des pics de faible intensité correspondant à MgO. Cela montre que le MgO n'est pas totalement formé et structuré.

Pour le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, les phases identifiées sont le Mg<sub>2</sub>Al(OH)<sub>7</sub>, hydroxyde mixte de magnésium et d'aluminium, et le MgO. Par contre aucun pic correspondant à l'alumine seule n'est identifié.

Nous avons pu nous apercevoir que les supports synthétisés pour cette thèse n'ont pas des paramètres structuraux tout à fait similaires aux supports les plus performants en hydrogénation de l'acétonitrile ayant été utilisés dans la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>. Toutefois, nous allons caractériser ces supports avec d'autres techniques et nous les utiliserons dans diverses réactions afin d'étudier leurs influences.

## 2) Physisorption du diazote

Afin de connaître les propriétés texturales de nos supports, des caractérisations par physisorption du diazote sont effectuées. Les paramètres texturaux des différents supports comme la surface spécifique (Sp), le volume poreux (Vp) et le diamètre (d) moyen de pores sont rassemblés dans le 0.

**Tableau 3.3 : Propriétés texturales des supports étudiés.**

Support	Sp (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	d pores (nm)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	0,76	32
MgO	54 (36) <sup>a</sup>	0,27 (0,14)	25 (15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	86 (200)	0,36 (0,70)	17 (10)
SBA-15	608	0,80	6

<sup>a</sup> : Valeurs entre parenthèse issues de la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>

Ces supports présentent des propriétés différentes en termes de surface spécifique et de diamètre moyen de pores. L'alumine présente une surface moyenne d'environ 105 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> avec des pores de diamètre important (32 nm). L'oxyde de magnésium possède une surface spécifique plus faible (54 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et des pores plus petits (17 nm). Pour le support binaire, la surface spécifique (86 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est assez proche de celle de l'alumine gamma mais le volume poreux et le diamètre des pores sont proches de ceux du MgO, ce qui montre l'influence qu'a l'oxyde de magnésium sur l'alumine quand le rapport molaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO est de 1/3. Les propriétés texturales de ces deux derniers supports ne correspondent pas à celles obtenues pendant la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>. La SBA-15 présente la plus grande surface spécifique (608 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) avec un diamètre de pores de 6 nm. Ces différences peuvent influencer les résultats des préparations de catalyseurs en termes de taille de particules et d'interaction métal-support. Les

résultats obtenus en test catalytique peuvent être alors très variables et être aussi influencés par l'acido-basicité des supports.

### **3) Microscopie électronique en transmission pour le support SBA-15**

L'avantage d'utiliser un support tel que la silice mésoporeuse SBA-15 est de permettre le contrôle de la taille de particules métalliques à l'aide des canaux de cet oxyde structuré<sup>[4]</sup>. Afin de vérifier l'homogénéité des pores de la structure SBA-15, une caractérisation par MET a été effectuée.

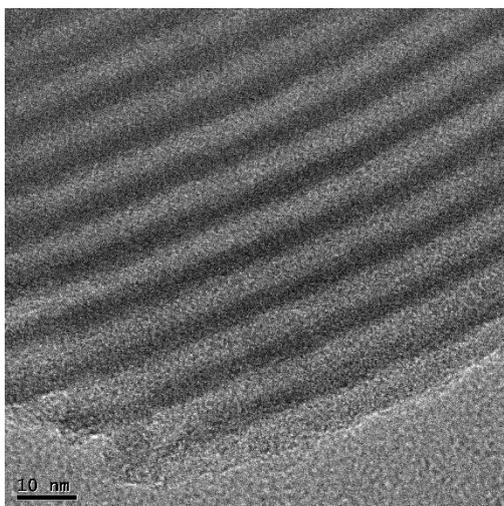


Figure 3-4 : Structure de la silice mésoporeuse ordonnée de type SBA-15.

Grâce à plusieurs clichés dont celui présenté dans la Figure 3-4, le diamètre moyen des pores de la silice a été vérifié. Une valeur moyenne d'environ 6 nm est obtenue, en accord avec les résultats obtenus par physisorption d'azote. La morphologie de cette silice structurée préparée au sein du laboratoire est typique des SBA-15 confirmant la réussite de la préparation de ce support<sup>[2]</sup>.

### **4) Acido-basicité des supports**

Afin de déterminer les propriétés acido-basiques des supports, des caractérisations par adsorption/désorption de molécules sondes suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) peuvent être effectuées. La pyridine sert à quantifier le nombre de sites acides alors que le dioxyde de carbone interagit avec les sites basiques et convient donc pour caractériser les propriétés basiques d'un support. Pour la quantification des sites acides, les bandes caractéristiques de la pyridine adsorbée

sont comprises entre 1400 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ , et pour celles résultant de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur les sites basiques, les bandes sont comprises entre 1200 et 1670  $\text{cm}^{-1}$ .

#### a) Acidité

Les spectres infrarouges d'adsorption de pyridine pour nos supports sont représentés dans la Figure 3-5.

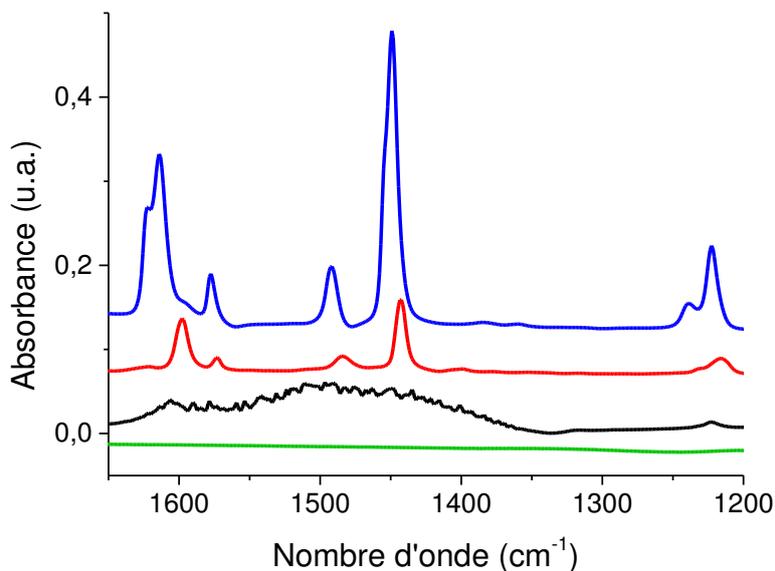


Figure 3-5 : Spectres infrarouges d'adsorption de la pyridine sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bleu)<sup>[3]</sup>,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (noir),  $\text{MgO}$  (rouge) et la SBA-15 (vert).

L'acidité de l'alumine commerciale a déjà été caractérisée par thermodésorption de pyridine suivie par IRTF au sein de notre laboratoire<sup>[3]</sup>. Les résultats de cette mesure ont permis de quantifier les sites acides de Lewis ( $85 \mu\text{mol.g}^{-1}$  à 150 °C), peu nombreux sur cette alumine. De plus, l'absence des bandes caractéristiques de l'adsorption de pyridine sur des sites acides de Brønsted a été constatée. Cependant, la pyridine n'est pas la meilleure molécule sonde pour quantifier ces sites sur l'alumine. L'utilisation d'une réaction modèle telle que l'isomérisation du 3,3-diméthyl-1-butène est plus adaptée pour mettre en évidence les sites acides de Brønsted<sup>[5]</sup> de supports présentant une faible acidité.

La caractérisation par thermodésorption de pyridine suivie par IRTF pour le support oxyde de magnésium et le support mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  n'a pas mis en évidence de sites acides de Lewis ou de Brønsted.

Les silices peuvent être considérées comme acides ou neutres dépendant de la méthode de préparation. Aussi, une caractérisation par thermodésorption de pyridine

suivie par IRTF a été effectuée sur notre support SBA-15. Les résultats indiquent la présence d'une quantité infime de sites acides de Lewis ( $5 \mu\text{mol.g}^{-1}$  à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ainsi que l'absence de sites acides de Brønsted. Cette silice est donc peu acide.

#### b) Basicité

Les spectres infrarouges d'adsorption de  $\text{CO}_2$  pour nos supports sont représentés dans la Figure 3-6.

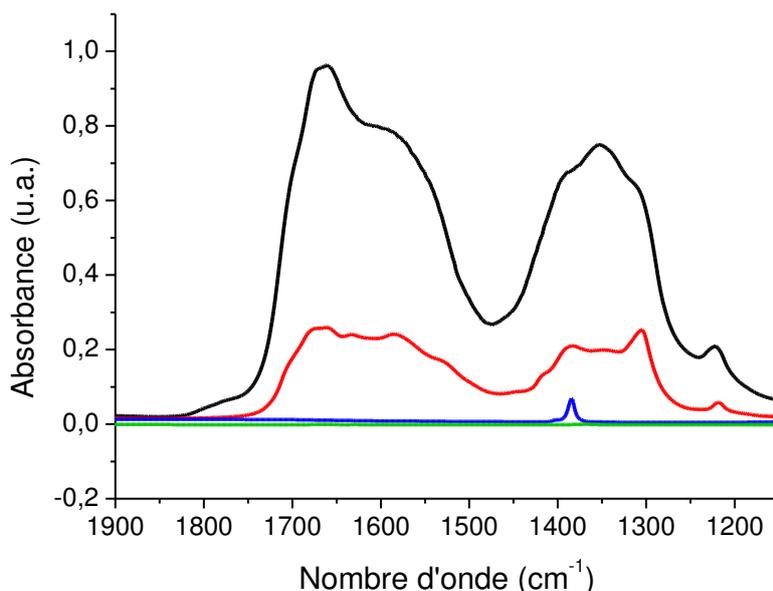


Figure 3-6 : Spectres infrarouges *d'adsorption* à température ambiante de  $\text{CO}_2$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bleu),  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  (noir),  $\text{MgO}$  (rouge) et la SBA-15 (vert).

La basicité de l'alumine est très faible (donnée issue de la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>). La désorption du  $\text{CO}_2$  suivie par IRTF du support  $\text{MgO}$  a permis d'évaluer une surface de la bande d'adsorption équivalente à  $1,7 \text{ u.a.g}^{-1}$  confirmant que ce support présente des propriétés basiques. De plus, le support  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  a montré des sites basiques en plus grande quantité que le support  $\text{MgO}$ . Pour finir, la silice SBA-15 ne présente pas de sites basiques.

Les résultats concernant la quantification de ces sites acides ou basiques selon les différents supports sont récapitulés dans le 0.

**Tableau 3.4 : Résultats de quantification à partir de l'adsorption de pyridine et du CO<sub>2</sub> sur les différents supports**

Support	Acidité de Lewis à 150 °C ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Surface de la bande d'adsorption du CO <sub>2</sub> (u.a.g <sup>-1</sup> )
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(85) <sup>a</sup>	(0,1)
MgO	0 (0)	1,7 (1,6)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	0 (140)	4,8 (1,2)
SBA-15	5	0

<sup>a</sup> : Valeurs entre parenthèses provenant de la thèse de C.Poupin<sup>[3]</sup>

La différence de résultats entre notre support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et celui de C.Poupin<sup>[3]</sup> confirme le résultat obtenu en BET (0) permettant de constater que les supports ont des caractéristiques différentes. Le support MgO comparé au support MgO de C.Poupin semble avoir les mêmes propriétés acido-basiques alors que les valeurs obtenues en BET sont différentes (0). Nous allons tout de même utiliser les supports MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO pour synthétiser des catalyseurs monométalliques au cobalt et au platine. Ces catalyseurs seront testés dans les réactions modèles (déshydrogénation du cyclohexane et hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) et dans la réaction d'intérêt industriel, l'hydrogénation de l'acétonitrile.

## II) Les catalyseurs monométalliques.

### 1) Catalyseurs monométalliques supportés.

Les catalyseurs monométalliques sont dans l'ensemble préparés par imprégnation en excès de solvant (eau ultra pure). Les catalyseurs contenant du platine ont une teneur massique en métal variant de 0,5 à 1 %, et ceux à base de cobalt, une teneur massique en métal de 5 %. Les conditions opératoires des synthèses de catalyseurs monométalliques ont été décrites dans la partie expérimentale (Tableau 2.2, page 62, Chapitre 2 : Partie expérimentale). Différentes caractérisations de la phase métallique effectuées sur cette série de catalyseurs sont détaillées dans cette partie.

Les distributions de tailles de particules et les clichés obtenus par MET des catalyseurs monométalliques 0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (particules comptées : 214), 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (particules

comptées : 667) et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (particules comptées : 94) sont présentés dans la Figure 3-7.

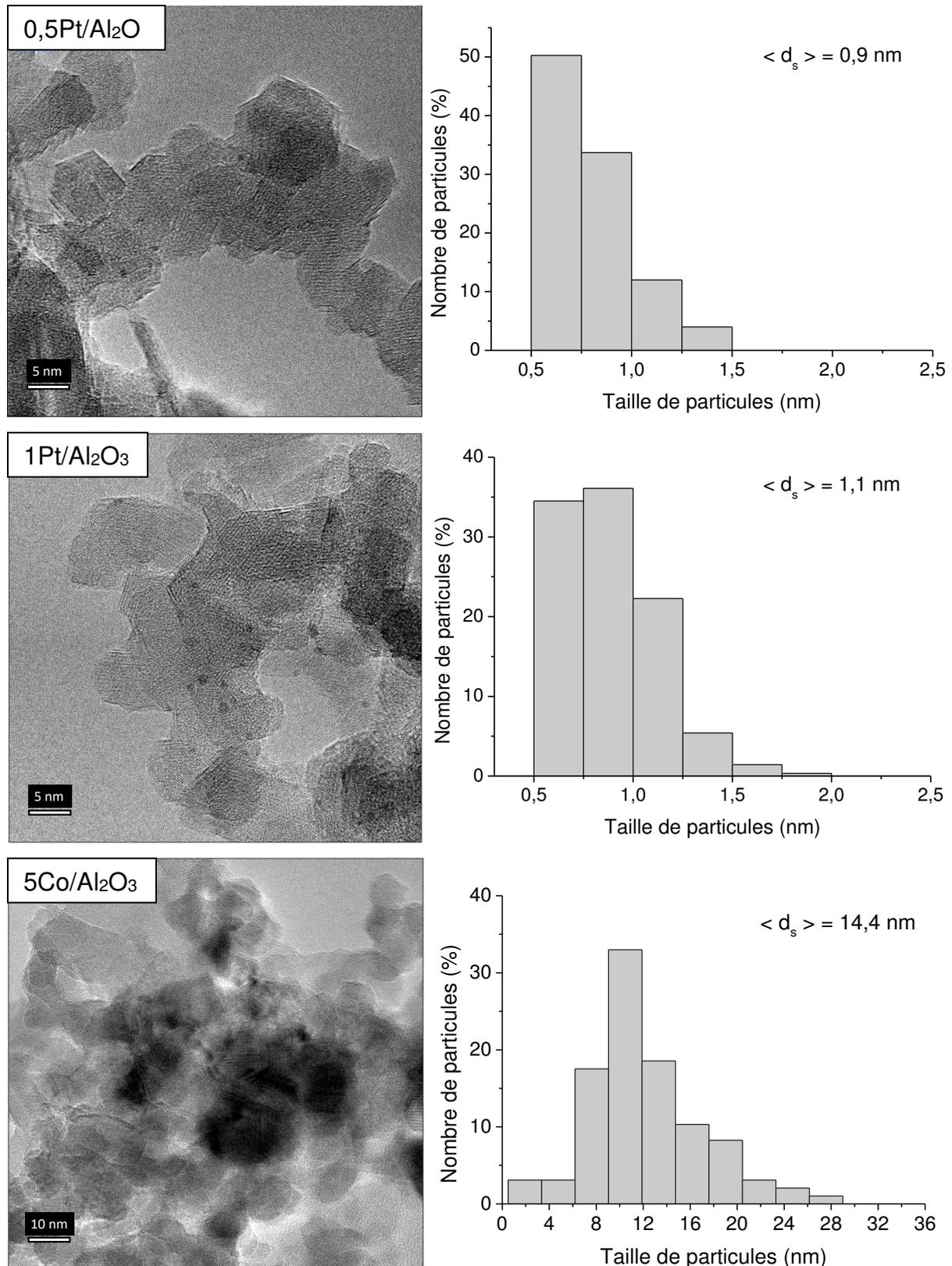


Figure 3-7 : Clichés et distributions de taille de particules des catalyseurs 0,5Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Une étroite répartition de taille de particules est observée pour les catalyseurs à base de platine sur alumine. La forte interaction métal-support entraîne une bonne répartition du platine à la surface de l'alumine ce qui est en accord avec la littérature<sup>[6,7]</sup>. Le catalyseur à base de cobalt supporté sur alumine a donné une répartition de taille de particules plus élargie qui est souvent retrouvée pour les catalyseurs au cobalt sur alumine<sup>[8-10]</sup>.

La Figure 3-8 rassemble les distributions de tailles de particules et les clichés obtenus par MET des catalyseurs monométalliques 1Pt/SBA-15 (particules comptées : 409) et 5Co/SBA-15 (particules comptées : 82).

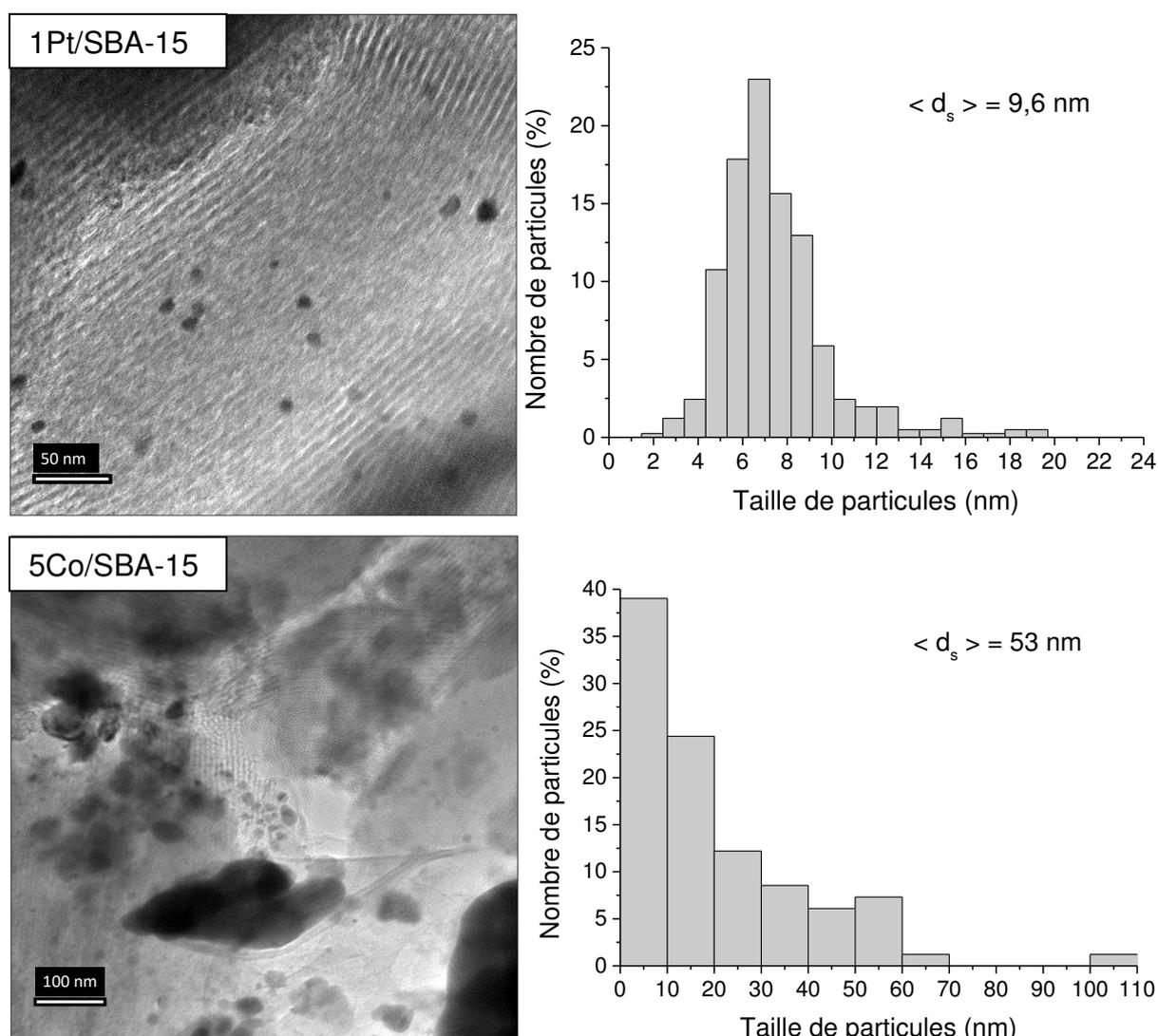


Figure 3-8 : Clichés et distributions de taille de particules des catalyseurs 1Pt/SBA-15 et 5Co/SBA-15

Les analyses effectuées en MET sur les catalyseurs supportés par SBA-15 permettent d'observer que la majeure partie du cobalt se situe en surface et non dans les canaux de diamètre 6 nm de la silice contrairement au platine localisé dans ces canaux.

Les résultats ICP et la taille de particules obtenue par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission (MET) pour les catalyseurs monométalliques supportés sont rassemblés dans le 0. La dispersion des catalyseurs monométalliques est calculée à partir de la caractérisation par chimisorption.

**Tableau 3.5 : Détermination de la dispersion et de la taille moyenne de particule par chimisorption d'hydrogène et par MET pour les catalyseurs monométalliques supportés.**

Catalyseur	ICP (%)	Chimisorption d'H <sub>2</sub>		MET
		D <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)	d <sub>H<sub>2</sub></sub> (nm)	d <sub>MET</sub> (nm)
<b>0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,66	90	0,8	0,9
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,02	75	1,2	1,1
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	0,36	42	2,7	n.d.
<b>1Pt/MgO</b>	0,79	48	2,3	n.d.
<b>1Pt/SBA-15</b>	0,81	30	3,7	9,6
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,04	8	12,5	14,4
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	3,00	12	8,4	n.d.
<b>5Co/MgO</b>	4,51	2	50	n.d.
<b>5Co/SBA-15</b>	4,88	3	33	53

n.d. : non déterminé

Premièrement, la caractérisation par chimisorption d'hydrogène permet d'obtenir des résultats concordant avec ceux obtenus en MET pour les catalyseurs supportés sur alumine.

Ensuite, pour les calculs nécessitant les teneurs massiques de ces métaux, nous utiliserons les valeurs obtenues par ICP-OES car elles peuvent différer des valeurs nominales dépendant des méthodes de préparations. En effet, le catalyseur 0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après analyse ICP montre une teneur massique de 0,66 % qui est supérieure à celle attendue (0,5 %) pouvant provenir d'une reconcentration de la solution utilisée contenant le sel précurseur pour la préparation de ce catalyseur ou d'une erreur de synthèse. Les catalyseurs monométalliques supportés sur le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO présentent tous deux des teneurs en métaux inférieures à celles attendues ce qui peut être expliqué par une hétérogénéité des catalyseurs ayant des parties avec une teneur élevée en métaux et d'autres ayant des teneurs plus faibles ou par un problème dans les solutions utilisées contenant les sels précurseurs.

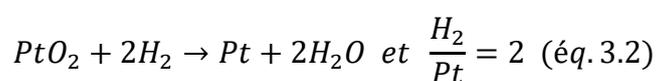
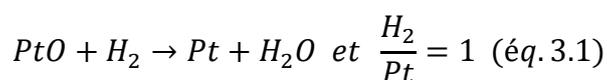
La méthode de synthèse (imprégnation) a permis d'obtenir des catalyseurs à base de platine supporté sur alumine présentant de petites tailles de particules et donc une

dispersion très élevée. Cela peut s'expliquer par la forte interaction métal-support et par la faible quantité de platine utilisée pour la synthèse<sup>[11]</sup>. Les autres supports ont conduit à des tailles de particules de platine plus élevées variant de 2,3 à 3,7 nm. Le catalyseur au platine supporté sur SBA-15 présente la plus grande taille de particules (3,7 nm en chimisorption d'hydrogène ou 9,6 nm en MET) pouvant provenir de la formation de particules de platine à l'intérieur des pores de la silice de diamètre de 6 nm. Les clichés MET ont permis d'observer une partie des particules situées dans les pores de cette silice structurée accompagnées de particules de plus grandes tailles situées à l'extérieur des pores de la SBA-15 (> 8 nm).

Pour les catalyseurs avec du cobalt, la caractérisation par chimisorption d'hydrogène a donné une consommation d'hydrogène très faible (dispersions comprises entre 3 à 12 %). Cette faible consommation d'hydrogène peut être expliquée par la présence d'oxyde de cobalt même après le prétraitement réducteur effectué in-situ<sup>[12]</sup>. Le catalyseur 5Co/SBA-15 présente une taille de particules beaucoup plus élevée que celle espérée en supposant que les pores de la SBA-15 d'un diamètre de 6 nm pouvaient contrôler la taille de particules. Les clichés en MET nous ont permis d'observer de nombreuses particules de cobalt de grande taille à l'extérieur des pores et donc déposées à la surface de la SBA-15.

### 2) Réduction en température programmée

La réductibilité des catalyseurs a été étudiée par réduction en température programmée (RTP). Les catalyseurs monométalliques sont analysés afin d'obtenir les différents pics de réduction des métaux dépendant de leurs états d'oxydation et d'interactions support-métal. Les résultats obtenus avec les catalyseurs monométalliques serviront de référence pour les catalyseurs bimétalliques à base de platine et de cobalt. Les catalyseurs à base de platine présentent généralement plusieurs pics de réduction très proches les uns des autres pour la réduction des oxydes de platine PtO (50 °C) et PtO<sub>2</sub> (100 °C)<sup>[13]</sup>. Les réactions de réduction du PtO et PtO<sub>2</sub> et leurs rapports H<sub>2</sub>/Pt théoriques sont rassemblés dans les équations éq.3.1 et éq.3.2, respectivement.



Le profil RTP du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présenté dans la Figure 3-9.

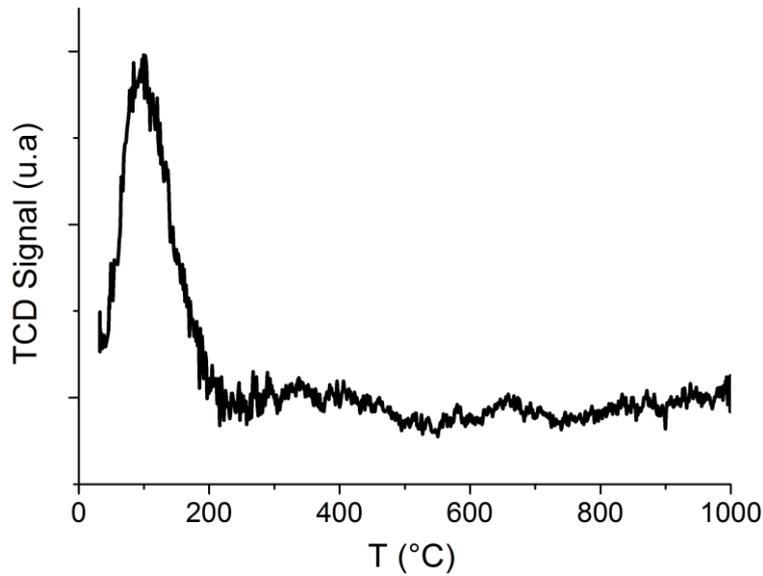
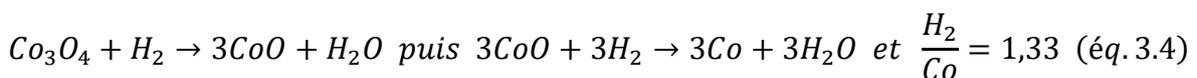
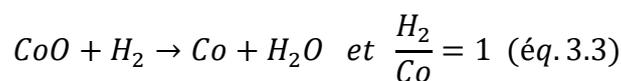


Figure 3-9 : Profil obtenu en RTP du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'analyse en RTP du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'observer un seul pic de réduction se trouvant à 102 °C. Ce pic de réduction pourrait correspondre selon la littérature à la réduction du PtO<sub>2</sub> en platine métallique<sup>[13]</sup>. Le rapport H<sub>2</sub>/M du nombre de mole d'hydrogène consommé par mole de métal introduit permet d'étudier la réductibilité du catalyseur. Pour ce catalyseur, la valeur H<sub>2</sub>/M est de 0,99 ce qui correspondrait à une réduction du PtO<sub>2</sub> en Pt métallique à 49 % (éq.3.2), ou, à la réduction de 99 % de l'oxyde de platine PtO (éq.3.1). Ce résultat nous permet de conclure que lors du prétraitement oxydant le platine ne s'oxyde pas totalement en PtO<sub>2</sub> ce qui peut être expliqué par la température de traitement oxydant allant jusqu'à 450 °C. En effet, le PtO<sub>2</sub> se décompose très facilement au-delà de 350 °C<sup>[14,15]</sup>.

La RTP du 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est effectuée afin de déterminer le degré d'oxydation et la réductibilité du cobalt. Le cobalt est un métal se présentant sous plusieurs formes d'oxyde et degré d'oxydation à savoir CoO ou CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour le Co<sup>2+</sup> et Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comprenant un mélange de Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup><sup>[16]</sup>. Les réactions de réductions du CoO et du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et leurs rapports H<sub>2</sub>/Pt théoriques sont rassemblés dans les équations éq.3.3 et éq.3.4, respectivement.



Le profil RTP obtenu pour le catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présenté dans la Figure 3-10.

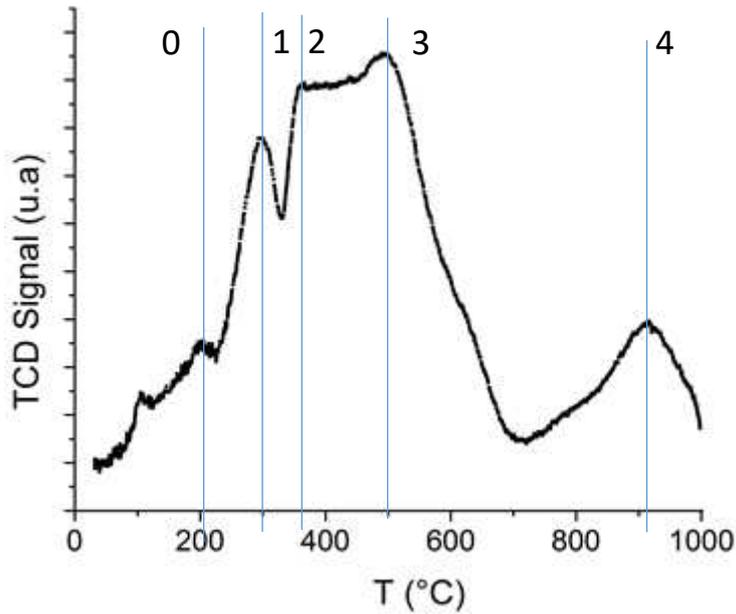


Figure 3-10 : Profil obtenu en RTP du catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le profil de la RTP du cobalt (Figure 3-10) présente plusieurs pics de réduction. Le pic 0, à 200 °C, correspond selon la littérature à la réduction de CoO(OH)<sup>[17]</sup>. Les pics 1 et 2 (300-350 °C) sont représentatifs de la réduction du Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en CoO et le pic 3 vers 500 °C correspond à la réduction du CoO en cobalt métallique<sup>[18]</sup>. Le cobalt en forte interaction avec le support sous forme d'aluminate de cobalt conduit à un pic de réduction situé à 920 °C<sup>[19]</sup>. Le H<sub>2</sub>/Co obtenu avec ce catalyseur est de 1,14 représentant 89 % de réductibilité en considérant que l'oxyde de cobalt est initialement sous forme de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (pics 1-3) et sous forme d'aluminate de cobalt (pic 4). Le calcul de la réductibilité du catalyseur a été effectué en utilisant la formule (éq.3.5) suivante :

$$\begin{aligned} \% \text{ réd} &= \left( \frac{n_{H_2 \text{ conso } 1-3(\text{exp})}}{n_{H_2 \text{ conso } 1-3(\text{théo})}} + \frac{n_{H_2 \text{ conso } 4(\text{exp})}}{n_{H_2 \text{ conso } 4(\text{théo})}} \right) \times 100 \\ &= \left( \frac{n_{H_2 \text{ conso } 1-3(\text{exp})}}{\frac{4}{3} \times \frac{\%w_{Co}}{M_{Co}}} + \frac{n_{H_2 \text{ conso } 4(\text{exp})}}{\frac{\%w_{Co}}{M_{Co}}} \right) \times 100 \quad (\text{éq. 3.5}) \end{aligned}$$

où %w<sub>Co</sub>, M<sub>Co</sub> et n<sub>H<sub>2</sub>consoX(exp)</sub> représentent la fraction massique en cobalt du catalyseur, la masse molaire du cobalt (g.mol<sup>-1</sup>) et le nombre de moles de H<sub>2</sub> consommées issu des pics n°X lors d'une RTP (mol.g<sub>cata</sub><sup>-1</sup>), respectivement.

Une RTP de ce même catalyseur a été effectuée jusqu'à 450 °C pour simuler le traitement effectué in-situ avant les tests catalytiques ou autres types de

caractérisations. La consommation d'hydrogène a été environ divisée par deux conduisant à un  $H_2/M$  de 0,62. En considérant que l'oxyde de cobalt est sous forme de  $Co_3O_4$ , un taux de réductibilité de 46 % est obtenu. Afin de connaître la teneur finale du  $Co^0$  en surface du catalyseur, de plus amples caractérisations comme la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X seront effectuées.

### 3) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Afin de connaître les états d'oxydation des catalyseurs monométalliques après différents traitements (oxydant ou réducteur), des analyses par XPS ont été effectuées. La région Co 2p pour le cobalt et la région Pt 4d pour le platine seront analysées. En effet, la région Pt 4f (plus intense que la Pt 4d) est difficile à analyser en raison de la présence des pics de l'alumine (Al 2p : 75 eV). Les analyses ont été effectuées sur l'échantillon qui a été remis à l'air après synthèse, puis réalisée après un traitement réducteur sous hydrogène (5 %) in-situ à 450 °C suivi d'un traitement oxydant sous oxygène (5 %) in-situ à 450 °C.

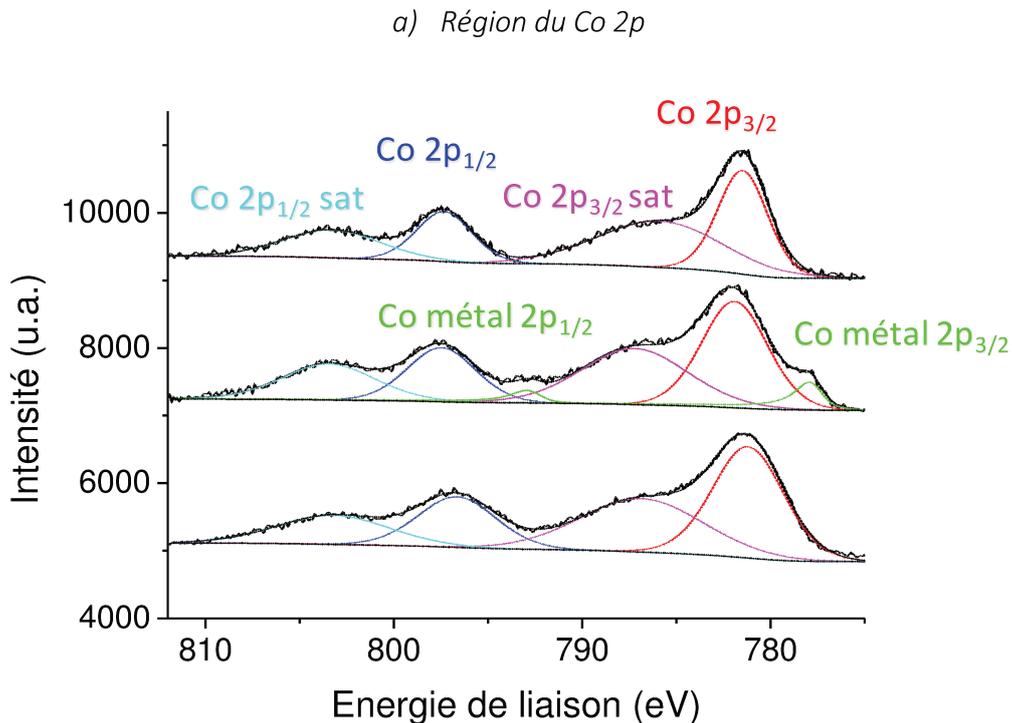


Figure 3-11 : Spectres de la région Co 2p du catalyseur  $5Co/Al_2O_3$  remis à l'air ambiante (en haut), réduit (au milieu) et oxydé (en bas).

L'analyse des spectres du catalyseur monométallique à base de cobalt (Figure 3-11) permet de déterminer l'état d'oxydation lors de différents traitements. Toutefois, les

formes oxydées du cobalt  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$  présentent des pics principaux pratiquement aux mêmes énergies de liaison ( $\sim 780$  eV)<sup>[20]</sup>. Cependant, les pics satellites correspondants ne présentent pas la même intensité relative par rapport aux pics principaux ce qui permet de différencier le  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ . Dans notre cas, après un traitement oxydant, la présence des pics satellites situés à 787 et 803 eV permet de supposer que le cobalt est majoritairement sous forme  $\text{Co}^{2+}$ . En effet, les pics satellites attribuables à  $\text{Co}^{3+}$  ont une intensité relative beaucoup plus faible en comparaison avec le pic principal que celles observées<sup>[18,20]</sup>. Toutefois, nous ne pouvons pas totalement exclure que le pic principal situé à 781,2 eV provienne en partie du  $\text{Co}^{3+}$ . En outre, il est impossible de préciser sous quelle forme est le  $\text{Co}^{2+}$ , car l'oxyde de cobalt (CoO) et l'aluminate de cobalt ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) conduisent à des spectres similaires. Après le prétraitement réducteur, deux pics supplémentaires situés à 778 et 793 eV sont observés sur le spectre du cobalt. Ces pics tracés en vert sont caractéristiques de la présence de cobalt métallique au sein du catalyseur<sup>[14-16]</sup>. Le pourcentage atomique de cobalt métallique, formé après la réduction, atteint ainsi 8,4 % du cobalt total introduit.

b) Région du Pt 4d

La Figure 3-12 présente les spectres obtenus pour la région Pt 4d du catalyseur monométallique supporté sur alumine directement analysé après remise à l'air et après un traitement réducteur suivi par un traitement oxydant.

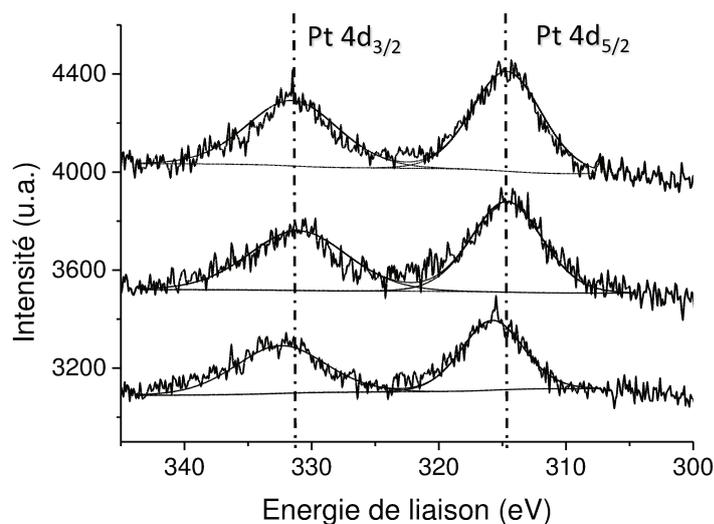


Figure 3-12 : Spectres de la région Pt 4d du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> remis à l'air ambiante (en haut), réduit (au milieu) et oxydé (en bas).

L'analyse de la région Pt 4d du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé permet d'observer des pics situés à 315,7 eV (Pt 4d<sub>5/2</sub>) et 332,4 eV (Pt 4d<sub>3/2</sub>). Selon la littérature, l'énergie de liaison de Pt (4d<sub>5/2</sub>) est situé à 318,1 ± 0,3 eV<sup>[22-24]</sup> pour PtO<sub>2</sub>, à 317,3 ± 0,3 eV<sup>[24-28]</sup> pour PtO et à 314,6 ± 0,3 eV pour Pt<sup>0</sup>. Nous pouvons en conclure qu'après un traitement oxydant notre catalyseur monométallique au platine est globalement légèrement oxydé et donc sous forme PtO<sub>x</sub> (x < 1). Il est cependant possible qu'il soit constitué de platine métallique et de platine oxydé, mais le rapport signal sur bruit étant très faible, la décomposition de ces pics est très compliquée. Ce résultat permet de mieux comprendre la faible consommation d'hydrogène observée lors de la RTP lorsque l'on considère que tout le platine a été oxydé sous forme de PtO<sub>2</sub> et corrobore l'hypothèse de la décomposition des oxydes à la température de prétraitement oxydant (450 °C). Les spectres du catalyseur remis à l'air et après un traitement réducteur permettent d'observer les pics situés à 314,5 eV (Pt 4d<sub>5/2</sub>) et 331 eV (Pt 4d<sub>3/2</sub>) qui sont représentatifs du Pt<sup>0</sup> (platine métallique)<sup>[7,23]</sup>. Ainsi, le catalyseur monométallique est sous forme réduite avant et après le traitement réducteur. Toutefois, le traitement réducteur in-situ sera effectué dans les autres caractérisations et tests catalytiques afin d'avoir les mêmes traitements pour chacun des catalyseurs.

Le 0 rassemble les pourcentages atomiques obtenus dans les régions du cobalt et du platine pour les catalyseurs monométalliques remis à l'air, après le traitement réducteur et après le traitement oxydant.

**Tableau 3.6 : Récapitulatif des pourcentages atomiques relatifs après décomposition des pics pour les catalyseurs monométalliques (Somme des différentes espèces de Co ou de Pt normalisée à 100 %)**

Élément	Énergie de liaison (eV)	État d'oxydation	1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
			Sans pré-trait.	Après Réd	Après Oxy	Sans pré-trait.	Après Réd	Après Oxy
Co 2p	777,8	Co <sup>0</sup>	-	-	-	-	8,4	-
	781,2-781,9	Co <sup>2+</sup> ou Co <sup>3+</sup>	-	-	-	100	91,6	100
Pt 4d	314,5	Pt <sup>0</sup>	100	100	-	-	-	-
	315,7	PtO <sub>x</sub>	-	-	100	-	-	-

c) Détermination de l'enrichissement en métaux de la surface des catalyseurs monométalliques

Le 0 rassemble les pourcentages atomiques du cobalt et du platine dans les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine ayant subi un traitement oxydant et un traitement réducteur. Ce pourcentage atomique représente le nombre d'atomes de métal divisé par le nombre total d'atomes dans le catalyseur (métal + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces valeurs peuvent nous permettre de quantifier l'évolution des espèces de cobalt et de platine.

**Tableau 3.7 : Détermination de l'évolution du pourcentage atomique de cobalt (Co<sup>0</sup> + Co<sup>2+</sup>) et de platine sur alumine lors des prétraitements pour les catalyseurs monométalliques**

	Sans traitement	Avec traitement réducteur	Avec traitement oxydant	% at <sub>réd</sub> / % at <sub>ox</sub>
<b>1,79*Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,0 (Co <sup>2+</sup> ) <sup>a</sup>	1,1 (Co <sup>0</sup> + Co <sup>2+</sup> )	1,7 (Co <sup>2+</sup> )	0,67
<b>0,54**Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,17 (Pt <sup>0</sup> )	0,16 (Pt <sup>0</sup> )	0,15 (PtO <sub>x</sub> )	1,08

<sup>a</sup> : espèce considérée

\* : pourcentage atomique du Co (ICP)

\*\* : pourcentage atomique du Pt (ICP)

Nous pouvons observer pour le catalyseur monométallique Pt supportés sur alumine que le pourcentage atomique en surface des catalyseurs mesuré en XPS est assez éloigné de celui attendus calculés à partir des teneurs massiques obtenues par ICP (0,54 % attendu) quel que soit le traitement subi. Par contre, pour le cobalt, la teneur se rapproche de celle attendue (1,79% % attendu) après le traitement oxydant.

La comparaison des pourcentages atomiques de cobalt (Co<sup>0</sup> + Co<sup>2+</sup>) après traitement oxydant (oxydation 450 °C) et après traitement réducteur (réduction à 450 °C) permet d'observer une différence d'environ 33 %. Une partie du cobalt a donc migré à la surface externe des grains d'alumine lors du traitement oxydant. Il est également connu que le cobalt dispersé sur de l'alumine peut former de l'aluminate de cobalt<sup>[29]</sup>, phénomène observé à l'issue de traitements oxydants, qui entraînent la migration du Co<sup>2+</sup> dans la structure spinelle lacunaire de l'alumine. Dans le cas présent, il ne semble pas que ce soit le cas. De plus, la réduction du catalyseur entraîne la réduction d'une partie du cobalt en cobalt métallique.

Etant donné que la profondeur d'analyse dans le cobalt calculée à partir du libre parcours moyen d'un photoélectron dans ce métal est d'environ 4,5 nm, la variation de la taille des particules pourrait également expliquer les variations observées si la réduction conduisait à un grossissement des particules, ce qui est peu probable. Pour le platine, le ratio de 1,08 montre que la localisation du platine ne varie pas beaucoup entre les traitements oxydants et réducteurs. Nous pouvons considérer que la quantité de platine à la surface du catalyseur monométallique est constante quel que soit le prétraitement utilisé.

### 4) Déshydrogénation du cyclohexane

#### a) Détermination du régime cinétique pour étudier le catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le but de cette étude est de réaliser des tests afin de s'assurer d'être en régime cinétique pour le catalyseur monométallique présentant la plus grande dispersion et la meilleure activité.

Tout d'abord, une série de tests catalytiques a été réalisée à différentes températures de 245 à 270 °C, par paliers de 5 °C avec la même masse de catalyseur (20 mg). Nous cherchons à déterminer les énergies d'activation afin de déterminer si la réaction est en régime cinétique.

Dans un premier temps, le paramètre thermodynamique  $k_R$  (=  $k$  (vitesse de réaction) \*  $K$  (constante d'équilibre d'adsorption)) pour la réaction est déterminé à partir de l'équation de Basset-Habgood<sup>[30]</sup> (éq.3.6). Ce modèle cinétique est valable pour un système unimoléculaire du premier ordre<sup>[31]</sup>.

$$\ln \frac{1}{1-X} = RTk_R * \frac{m_{cata}}{F} \quad (\text{éq. 3.6})$$

où  $X$ ,  $R$ ,  $T$ ,  $k_R$ ,  $m_{cata}$  et  $F$  représentent la conversion en benzène, la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), la température normale (273 K), la constante de vitesse apparente de réaction, la masse de catalyseur et le débit du gaz traversant le réacteur, respectivement.

Puis, à partir de la loi d'Arrhenius (éq.3.7), une équation sous la forme  $y = ax + b$  (éq.3.8) est obtenue permettant de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction.

$$k_R = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ (éq. 3.7)}$$

$$\ln k_R = \ln A - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \text{ (éq. 3.8)}$$

où  $E_a$  et  $A$  représentent l'énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) et le facteur de fréquence, respectivement.

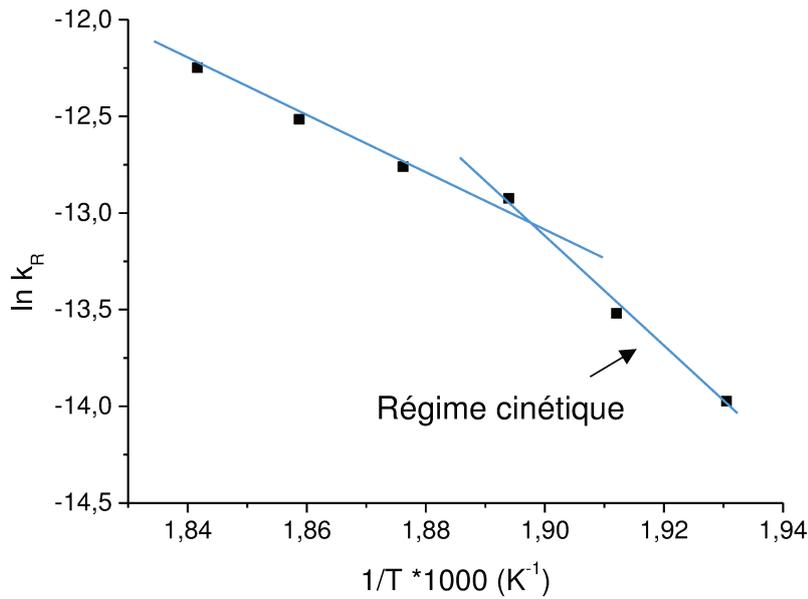


Figure 3-13 : Application de l'équation d'Arrhenius pour le Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sur la figure 3-12, deux droites de pentes différentes sont observées. Ces pentes correspondent à deux énergies d'activation apparentes représentant d'une part un régime non cinétique ( $123 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et d'autre part, le régime cinétique ( $238 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Afin de se placer dans des conditions de régime cinétique, une température ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) située dans la zone du régime cinétique sera choisie.

Ensuite, une série de tests, avec différentes masses du même catalyseur, est effectuée à la température choisie. Ainsi, nous pouvons déterminer à partir de quelle masse de catalyseur, nous nous situons dans les limites de la thermodynamique de la réaction dans ces conditions expérimentales.

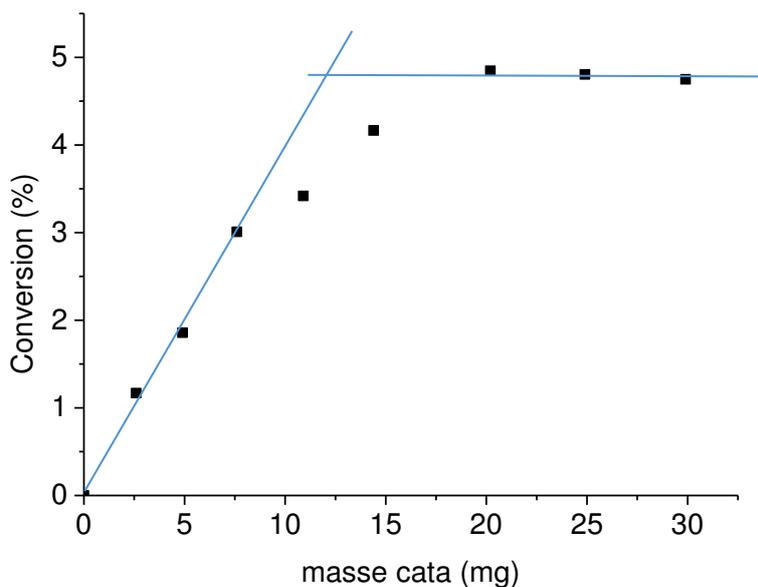


Figure 3-14 : Conversion du cyclohexane en fonction de la masse de 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 3-14 montre qu'à partir de 7,5 mg de catalyseur, une cassure de la linéarité est obtenue entre la conversion et la masse de catalyseur. Ainsi, ce résultat permet de choisir une masse de 7,5 mg du 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour effectuer des tests à 250 °C, afin d'obtenir des résultats comparables.

*b) Performances des catalyseurs monométalliques*

Les catalyseurs monométalliques à base de cobalt ou de platine supportés sur les différents supports ont été caractérisés par la réaction de déshydrogénation du cyclohexane. Cette réaction est insensible à la structure car la vitesse de rotation (Turnover frequency (TOF)) ne varie pas en fonction de la taille de particules<sup>[32,33]</sup>. La réaction mène à la formation du benzène dans nos conditions opératoires. Les données dans le 0 sont issues de calculs ne prenant en compte que la formation du benzène.

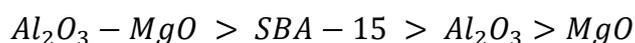
**Tableau 3.8 : Activités spécifiques ( $a_s$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs monométalliques pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane**

Catalyseur <sup>a</sup>	ICP (%)	D <sub>H2</sub> (%)	$a_s$ (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$a_{ii}$ (mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,02	75	0,062	1188	26,4
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	0,36	42	0,026	1423	56,5
<b>1Pt/MgO</b>	0,79	48	Inactif	Inactif	-
<b>1Pt/SBA-15</b>	0,81	30	0,034	821	45,6
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,04	8	0,004	4	0,9
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	3,00	12	0,010	20	2,7
<b>5Co/MgO</b>	4,51	2	Inactif	Inactif	-
<b>5Co/SBA-15</b>	4,88	3	0,016	19	10,7

<sup>a</sup> Conditions opératoires : débit liquide cyclohexane = 0,03 mL.min<sup>-1</sup>, ratio molaire H<sub>2</sub>/Cyclohexane = 15, 7,5 mg de catalyseur, T = 250 °C et P = 1 atm.

Les résultats obtenus avec les catalyseurs monométalliques permettent d'observer que le platine supporté a une meilleure activité que le cobalt supporté. En effet, le cobalt présente un TOF très faible pour les supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et MgO. Pour le support SBA-15, le cobalt présente un TOF plus élevé mais toujours plus faible que celui du platine (4 fois et demie de moins). Cette différence d'activité entre ces deux métaux est expliquée par la présence d'une quantité importante d'oxydes de cobalt dans les catalyseurs monométalliques au cobalt pouvant empêcher la bonne adsorption du réactif<sup>[34]</sup>.

L'influence du support sur cette réaction de déshydrogénation du cyclohexane est étudiée en comparant les catalyseurs à base de platine sur des supports différents, ceux à base de cobalt présentant des activités trop faibles pour être comparés. En comparant les TOF de nos catalyseurs monométalliques platine nous pouvons en déduire un classement des activités obtenues en fonction de nos différents supports. Ce classement ci-dessous est dans l'ordre croissant en fonction des TOF.



## 5) Conclusion

Les catalyseurs monométalliques ont été caractérisés par plusieurs techniques physicochimiques, telles que l'ICP, la RTP, la MET, la chimisorption d'hydrogène et l'XPS. Les catalyseurs à base de platine présentent des tailles de particules très petites dépendant aussi de leur interaction avec le support et de la quantité de platine introduite. Il a été observé que le platine est le métal le plus réductible. Les caractérisations des catalyseurs au cobalt ont montré qu'une grande partie du cobalt reste sous forme d'oxyde pouvant nuire aux performances catalytiques dans des réactions d'hydrogénation.

Puis des tests catalytiques dans des réactions modèles telles que la déshydrogénation du cyclohexane et l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) ont été réalisés sur la série des catalyseurs monométalliques afin de déterminer leurs performances. En général, de meilleures performances sont observées avec les catalyseurs à base de platine supportés sur alumine.

### III) Les mélanges mécaniques

Pour donner suite aux caractérisations sur les catalyseurs monométalliques à base de platine et de cobalt qui ont permis de mieux connaître leur fonctionnement, une étude a été effectuée sur des mélanges mécaniques entre les catalyseurs  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , afin d'apporter des informations sur une éventuelle coopération entre ces métaux.

#### 1) Réduction en température programmée

Premièrement, une étude de la réductibilité du cobalt a été réalisée par RTP. Une série de mélanges mécaniques a été analysée à laquelle s'ajoutent pour comparaison les catalyseurs monométalliques  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les profils RTP des mélanges mécaniques et des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine sont présentés dans la Figure 3-15.

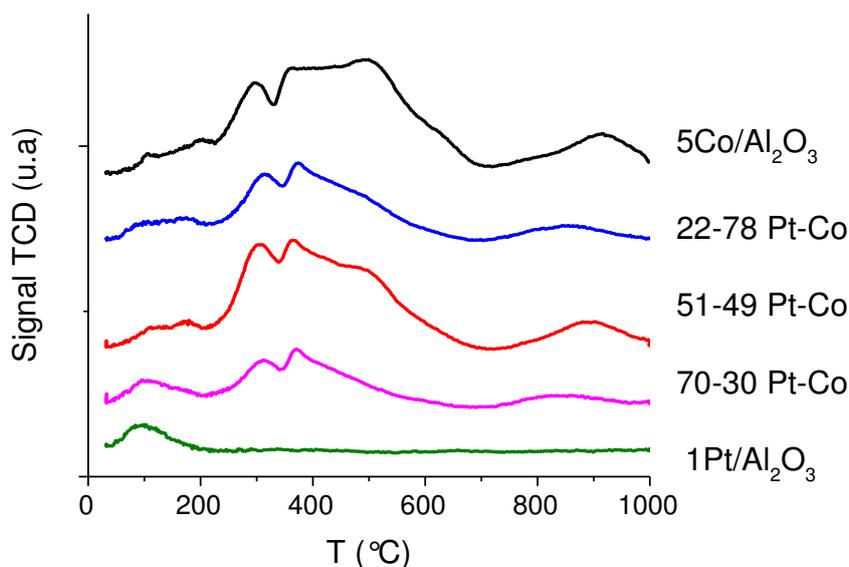


Figure 3-15 : Profils obtenus en RTP du  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et de mélanges mécaniques représentés par les X-Y (X = % massique du  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Y = % massique du  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans le mélange).

Un léger décalage des pics de réduction du cobalt vers les plus basses températures a été observé quand la quantité de platine augmente dans le mélange mécanique. La quantité de platine influence aussi le pic de réduction situé à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  représentant la réduction du  $\text{CoO}$  en  $\text{Co}^0$ . La présence de platine dans les mélanges mécaniques réduit considérablement ce pic en comparaison avec celui observé sur le catalyseur monométallique à base de cobalt. Afin de comprendre l'influence de ces mélanges mécaniques sur la réductibilité du cobalt, les quantités de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  réduites en  $\text{Co}^0$  ont été calculées à partir des consommations d'hydrogène (éq.3.5) en prenant soin de soustraire la part consommée par le platine dans ces mélanges (Consommation d' $\text{H}_2$  du mélange mécanique – Consommation d' $\text{H}_2$  du  $1\text{Pt} \times \% \text{Pt}$  dans le mélange). Les consommations d'hydrogène brutes et soustraites, et les pourcentages de réductibilité du cobalt sont rassemblés dans le 0.

**Tableau 3.9 : Réductibilité des mélanges mécaniques avec les catalyseurs  
5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Catalyseur	Consommation d'H <sub>2</sub> exp ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Consommation d'H <sub>2</sub> du mélange mécanique (après soustraction de la consommation du Pt)	Réductibilité (%)
			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Co <sup>0</sup>
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	976	976	86
1Pt + 5Co (22-78)	864	853	96
1Pt + 5Co (51-49)	551	524	93
1Pt + 5Co (70-30)	367	331	96
1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52	0	0

Une amélioration d'environ 10 % au niveau de la réductibilité du cobalt est observée pour les mélanges mécaniques. Cela peut s'expliquer par un transport d'hydrogène entre le platine et le cobalt (effet spillover) permettant aux ions Co<sup>2+</sup> et Co<sup>3+</sup> de se réduire à plus basse température<sup>[18]</sup>.

## 2) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Une étude par XPS a été réalisée sur le mélange mécanique 50-50 comparé au catalyseur monométallique à base de cobalt supporté sur alumine afin de déterminer l'interaction entre le platine et le cobalt lors des traitements dans ce mélange. Les analyses de ce mélange ont été effectuées après soit un traitement oxydant sous oxygène (5 %) in-situ à 450 °C soit un traitement réducteur sous hydrogène (5 %) in-situ à 450 °C (l'analyse du mélange mécanique sans traitement n'a pas été effectuée). Seule la région du Co 2p a été analysée pour cette étude car l'observation de l'évolution du platine n'a pas été possible due à sa faible teneur dans le mélange mécanique.

La Figure 3-16 représente les spectres obtenus pour la région Co 2p pour le catalyseur monométallique au cobalt et pour le mélange mécanique 50-50 après soit un traitement réducteur soit un traitement oxydant.

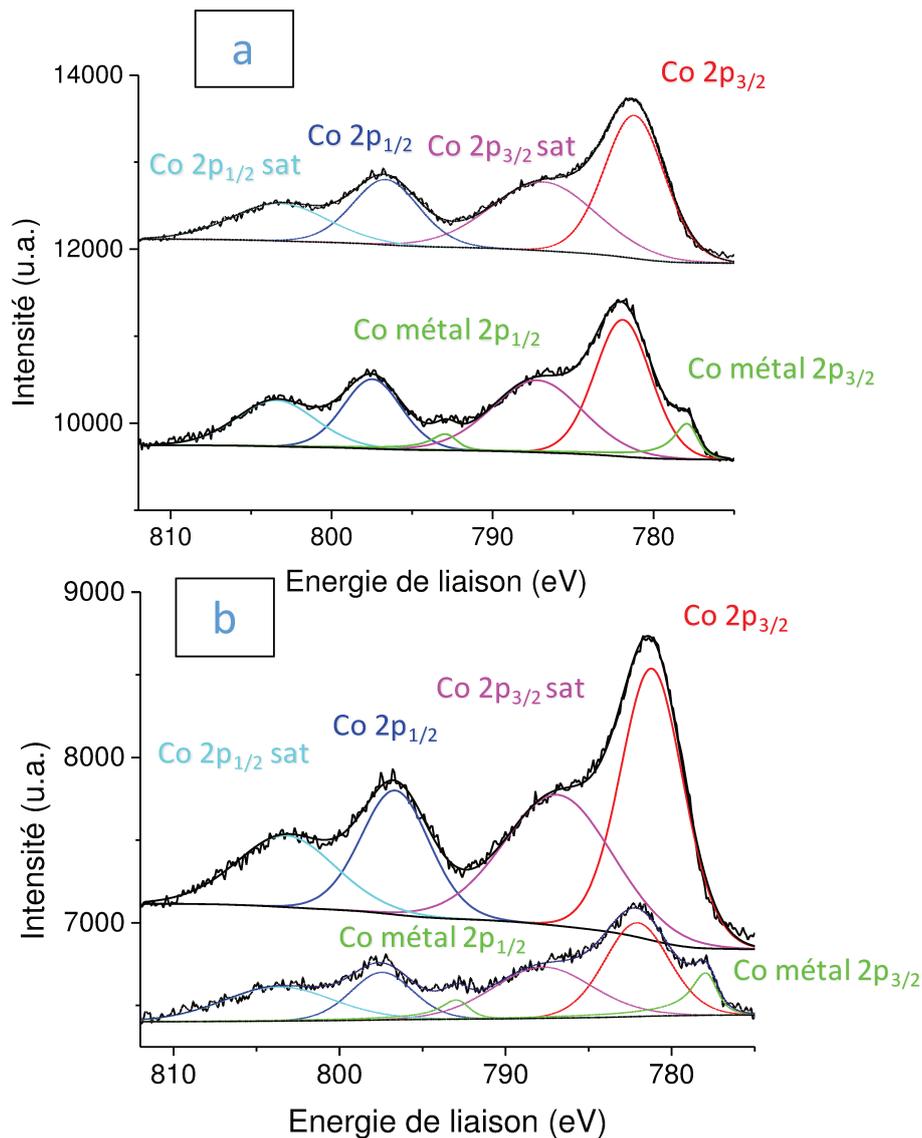


Figure 3-16 : Spectres de la région Co 2p pour le catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), et le mélange mécanique 50-50 entre les catalyseurs 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), oxydés (en haut) et réduits (en bas).

Les spectres du mélange mécanique 50-50 permettent d'observer les mêmes différences entre le traitement oxydant et le traitement réducteur que pour les spectres obtenus avec le catalyseur monométallique 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'oxyde de cobalt CoO (ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est majoritaire après un traitement réducteur même si du cobalt métallique est mis en évidence (778 eV). Un léger décalage du pic principal Co 2p<sub>3/2</sub> est observé au niveau des énergies de liaison (+ 1,4 eV) entre les échantillons oxydés et ceux réduits. Le 0 rassemble les pourcentages atomiques des espèces dans les deux échantillons après le traitement réducteur sous hydrogène et le traitement oxydant sous oxygène.

**Tableau 3.10 : Comparaison de la quantité de Co<sup>0</sup> avec celle de Co<sup>2+</sup> ou Co<sup>3+</sup> entre le catalyseur monométallique et le mélange mécanique (50 : 50) (Somme des différentes espèces de Co normalisée à 100 %)**

Élément	Énergie de liaison (eV)	État d'oxydation	5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Pt + Co 50-50	
			Après Réd	Après Oxy	Après Réd	Après Oxy
Co 2p	777,8- 777,9	Co <sup>0</sup>	8,4	-	12,8	-
	781,2-781,9	Co <sup>2+</sup> ou Co <sup>3+</sup>	91,6	100	87,2	100

Deux composantes sont observées, l'une pour le Co 2p<sub>3/2</sub> situé à 777,8-777,9 eV correspondant au Co<sup>0</sup> et l'autre à 781,9-782,1 eV correspondant au Co<sup>2+</sup> et/ou Co<sup>3+</sup>[18]. Après traitement réducteur, le cobalt n'est pas totalement réduit en surface et donc l'espèce prédominante est le Co<sup>2+</sup> et/ou le Co<sup>3+</sup>. Le mélange mécanique entre les deux catalyseurs monométalliques améliore de 50 % la réduction du cobalt passant de 8,4 % à 12,8 % de cobalt métallique après traitement réducteur. Cette tendance peut confirmer la meilleure réductibilité des oxydes de cobalt dans le mélange mécanique par rapport au catalyseur monométallique seul, mise en évidence par RTP. Il est intéressant de constater que cet effet coopératif ne nécessite pas d'avoir les deux métaux sur un même support pour avoir lieu.

### 3) Conclusion

Pour résumer, l'étude en RTP et XPS des mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine a permis d'observer une amélioration de la réduction du cobalt en présence du platine qui peut s'expliquer par un transport de l'hydrogène à la surface du support du platine vers le cobalt. Il est à noter que cette meilleure réduction conduit à une amélioration de l'activité dans la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I).

## IV) Les catalyseurs bimétalliques (Pt-Co)

Dans cette partie, les caractérisations physicochimiques et l'évaluation des performances en réactions modèles des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine à base de cobalt et de platine seront traitées.

## 1) Préparations des catalyseurs bimétalliques

Cette thèse est centrée sur trois voies de préparation : la coimprégnation (COI), la voie colloïdale (PVA) et la modification de surface d'un catalyseur monométallique par l'ajout d'un second métal par voie redox (RO). Ces méthodes de préparation peuvent permettre l'obtention de nanoparticules supportées avec plus ou moins d'interactions entre les métaux. Le support utilisé pour la synthèse des catalyseurs bimétalliques sera l'alumine gamma.

Selon la littérature, la coimprégnation conduit à un catalyseur bimétallique constitué de nanoparticules (mono ou bimétalliques) hétérogènes en composition. La synthèse par voie colloïdale permet de concevoir des nanoparticules homogènes de type alliage<sup>[35,36]</sup>. La modification de surface d'un métal par un autre métal par voie redox peut permettre l'obtention de nanoparticules avec un métal en décoration sur l'autre, voire des particules de type cœur-coquille<sup>[37]</sup>.

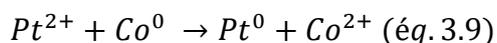
La teneur massique en métaux de ces catalyseurs variera de 0,2 % à 1 % pour le platine et de 0,3 % à 5 % pour le cobalt. Les conditions opératoires pour les préparations des catalyseurs bimétalliques sont répertoriées dans le Tableau 2.3, page 67, dans le chapitre 2 (Partie expérimentale).

L'une des caractérisations essentielles pour savoir si les préparations de catalyseurs ont été bien effectuées est de déterminer si la quantité de métal dans le catalyseur bimétallique est proche de celle qui était ciblée. Pour connaître ces teneurs métalliques, une caractérisation par ICP-OES est effectuée pour chacun des catalyseurs (0). Pour les catalyseurs mono ou bimétalliques préparés par imprégnation, comme le solvant est évaporé à l'issue de l'étape d'imprégnation, il ne peut pas en théorie y avoir de perte de métal. Pour ce qui est des catalyseurs préparés par voie colloïdale, une perte plus ou moins conséquente a été observée lors du lavage du catalyseur par centrifugation à l'eau puis à l'éthanol. Les catalyseurs bimétalliques préparés par voie redox entraînent la solubilisation du métal du catalyseur monométallique parent lorsqu'il passe sous forme oxydée lors de la réduction du second métal à la surface des nanoparticules. La perte de Co sous forme  $\text{Co}^{2+}$  peut être vérifiée par un simple calcul consistant à considérer qu'une mole de Pt déposée à la surface du monométallique correspond à une mole de  $\text{Co}^{2+}$  passée en solution selon la stœchiométrie de la réaction (éq. 3.9).

**Tableau 3.11 : Analyse ICP de la série Pt-Co sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Catalyseur	% Pt	% Co
0,5Pt	0,66	-
1Pt	1,02	-
5Co	-	5,04
1Pt0,3Co-COI	0,94	0,27
0,5Pt2,5Co-COI	0,36	1,96
0,5Pt5Co-COI	0,42	4,23
1Pt5Co-COI	0,74	3,97
0,2Pt5Co-RO	0,18	4,18
0,5Pt5Co-RO	0,35	5,11
1Pt5Co-RO	1	4,75
1Pt5Co-PVA	1,29	6,21

Grâce à cette caractérisation, nous pouvons observer que les valeurs d'ICP sont proches des teneurs nominales pour la série des catalyseurs bimétalliques. Ainsi, les valeurs obtenues avec l'ICP seront utilisées pour les calculs dans la suite de la thèse. La préparation par voie redox (RO) permet d'observer une perte de 0,29 % de cobalt après l'introduction de 1 % de platine pour le catalyseur supporté sur alumine. A partir de l'équation de réaction (éq.3.9) pour cette synthèse et d'une quantité précise de platine introduit (10 mg), nous pouvons calculer théoriquement la perte de cobalt sur le catalyseur parent.



$$m_{Co}(mg) = \frac{m_{Pt}(g) * M_{Co} \left(\frac{g}{mol}\right)}{M_{Pt} \left(\frac{g}{mol}\right)} * 1000 = \frac{0,01 * 58,933}{195,084} * 1000 = 3,02 \text{ mg (éq. 3.10)}$$

L'équation (éq.3.10) permet de prévoir un remplacement de 3,02 mg de cobalt, pour un 1 g de catalyseur, pour introduire 1 % massique de platine lors de la préparation du catalyseur bimétallique. En comparaison avec la valeur expérimentale (50,4 – 47,5 = 2,9 mg), une perte de cobalt correspondant à la quantité de platine introduit est observée. Donc, la synthèse par voie redox du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO est un succès. Une série de catalyseurs sur alumine a été préparée par voie redox. Ils sont

rassemblés dans le 0, ainsi que les valeurs recalculées à partir de l'ICP afin de déterminer si l'échange redox a bien été effectué.

**Tableau 3.12 : Analyse ICP de la série Pt-Co-RO supporté.**

Catalyseur	% Pt	% Co	Masse de Co perdue (mg)	
			Exp	Attendue
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	5,04	-	-
0,2Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO	0,18	4,18	8,6	0,5
0,5Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO	0,35	5,11	-0,7	1,1
1Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO	1	4,75	2,9	3,0

Seule la préparation 1Pt5Co sur alumine a suivi la valeur de masse perdue attendue. La valeur négative expérimentale observée pour 0,5Pt5Co peut être due à l'incertitude liée à l'échantillonnage étant donné que ce catalyseur n'a été analysé qu'une seule fois.

## 2) Dispersion métallique

Afin de déterminer la dispersion des métaux dans nos catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine, des caractérisations par MET et par chimisorption d'hydrogène ont été effectuées. Les résultats obtenus en chimisorption d'hydrogène peuvent être biaisés par la présence d'oxyde de cobalt empêchant l'adsorption de l'hydrogène et par une distribution hétérogène de particules bimétalliques et monométalliques dans les catalyseurs bimétalliques. Il est nécessaire d'effectuer des analyses par MET pour valider les valeurs obtenues. Par ailleurs, une analyse EDX sera effectuée afin d'étudier la composition moyenne des particules selon la gamme de taille.

### *a) MET couplé avec EDX*

Les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par RO, COI et PVA ont été analysés en MET couplé à l'EDX afin d'obtenir des informations sur la composition en métaux des particules selon la taille de particules. La distribution de la taille des particules et les clichés obtenus par MET accompagnés de l'analyse en EDX des catalyseurs bimétalliques 1Pt5Co sont présentés dans la suite du manuscrit. L'étude

s'est focalisée sur les catalyseurs bimétalliques 1Pt5Co afin de montrer la différence de répartition métallique en fonction des synthèses.

Les résultats de l'analyse en MET-EDX du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (particules comptées : 104) sont rassemblés dans la Figure 3-17 et le Tableau 3.13.

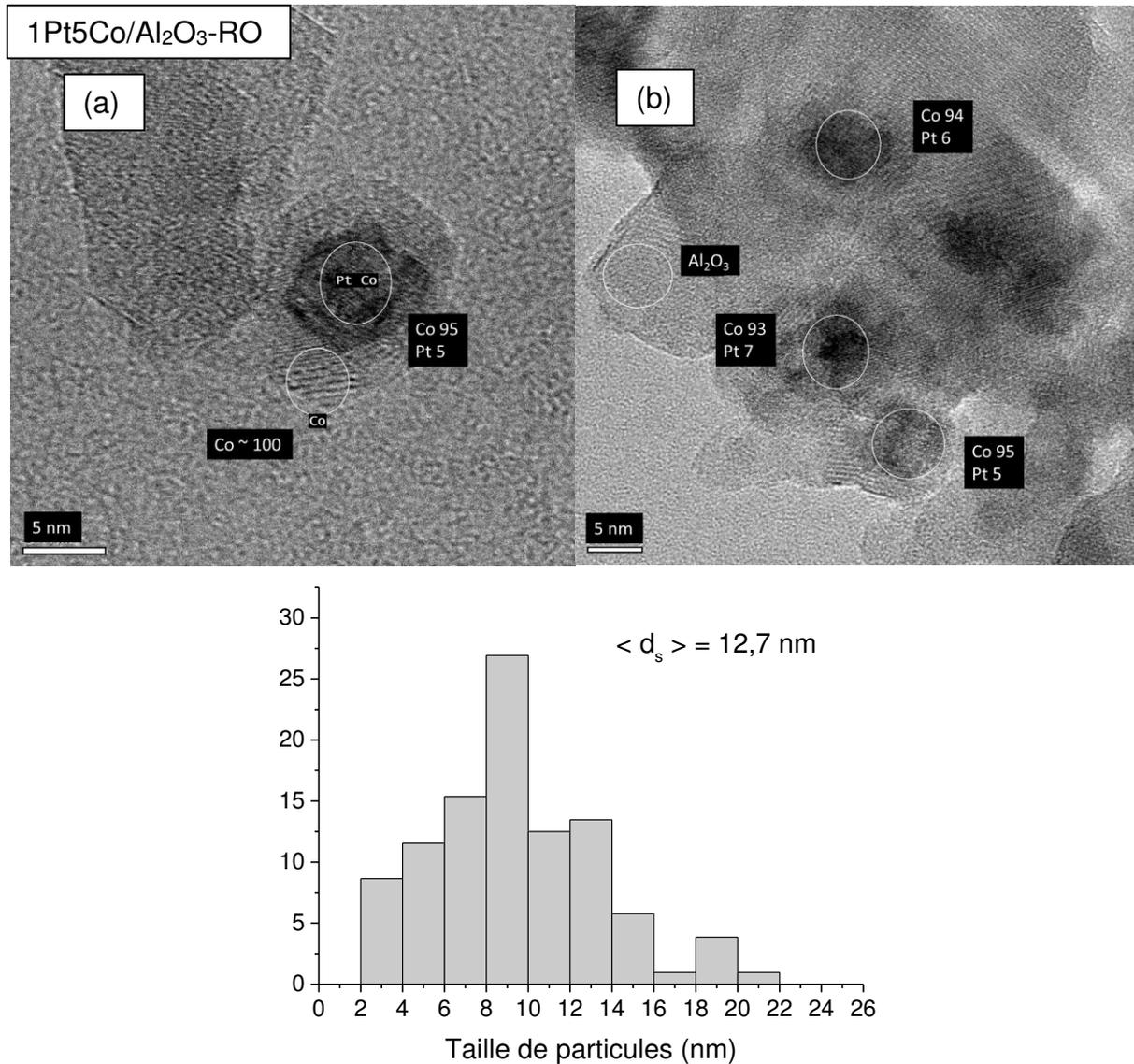


Figure 3-17 : Clichés MET et distribution de taille de particules du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> RO

**Tableau 3.13 : Ratio atomique Pt/Co des particules du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO calculé à partir des données d'EDX**

MET/EDX	Ratio atomique Pt/Co
6 - 10 nm (3 particules analysées)	7/93 ; 2/98 ; 8/92
10 - 14 nm (5 particules analysées)	2/98 ; 5/95 ; 6/94 ; 20/80 ; 2/98
14 - 18 nm (2 particules analysées)	5/95 ; 2/98
>18 nm	0/100

Le catalyseur préparé par voie redox a une composition assez homogène de particules bimétalliques avec des pourcentages atomiques de platine et de cobalt proches de ceux attendus (6 % at. pour Pt et 94 % at. pour Co) quelle que soit la taille de particules étudiées. Une analyse du centre d'une nanoparticule (Figure 3-17, (a)) a permis d'observer la présence de 5 % atomique de platine et 95 % atomique de cobalt correspondant aux valeurs nominales. Au niveau de cette même particule, une analyse par EDX de son périmètre, a permis d'observer la présence de cobalt seul (Tableau 3.13). De plus, aucune particule de platine n'a été observée sans être accompagnée de cobalt.

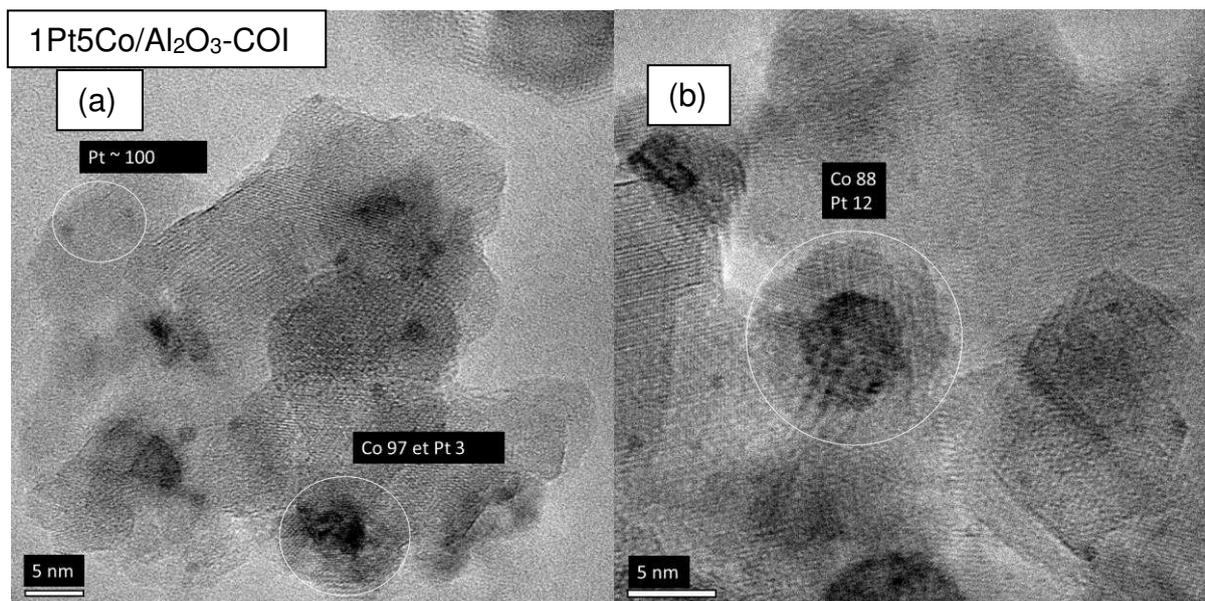
A partir des pourcentages atomiques nominaux et de la taille moyenne de particules (12,7 nm), nous pouvons calculer le nombre de couches de platine en surface d'une particule lors de la préparation par voie redox. Pour ce faire, nous supposons que la forme de nos particules bimétalliques est cuboctaédrique et que le platine ne forme pas d'agrégat, nous permettant d'utiliser le modèle mathématique issu de la littérature<sup>[38]</sup>. Pour la forme cuboctaèdre, il existe deux cuboctaèdres mesurant 12,6 nm et 13,0 nm correspondant au diamètre moyen des particules de 12,7 nm du catalyseur bimétallique RO. Nous pouvons en déterminer à partir de ces deux tailles de cuboctaèdre, le nombre total d'atomes dans le centre et en surface d'une particule. Le nombre d'atomes de surface ( $N_s$ ), le nombre total d'atomes ( $N_T$ ), le nombre total d'atomes de platine (6 % de  $N_T$ ) et le pourcentage de platine en surface d'une particule cuboctaédrique sont reportés dans le 0.

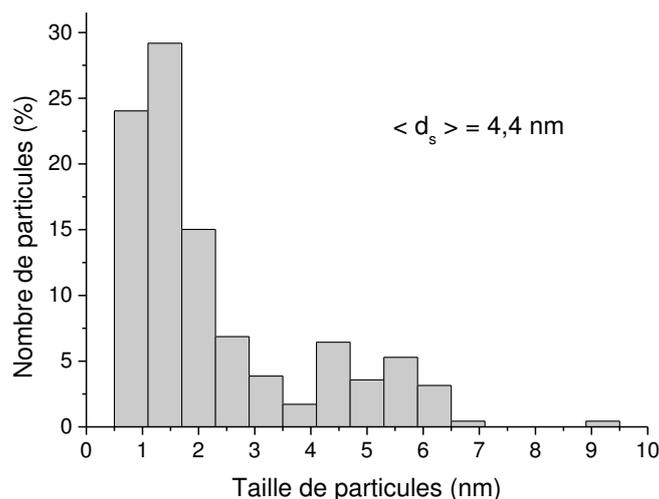
**Tableau 3.14 : Détermination du pourcentage d'atomes de Pt en surface d'une particule pour un diamètre donné**

d (nm)	N <sub>s</sub>	N <sub>T</sub>	N <sub>Pt</sub> dans une particule	%at <sub>Pt</sub> en surface
12,6	9002	94611	5677	63
13,0	9612	104223	6253	65

Les calculs permettent d'estimer un pourcentage de platine, sur la dernière couche d'une particule de taille de 12,7 nm, compris entre 63 et 65 %. Ainsi, si le platine est totalement présent et bien réparti en surface de particules, il y aurait moins d'une monocouche de platine en surface des particules bimétalliques laissant une accessibilité au cobalt.

Les résultats de l'analyse en MET-EDX du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI (particules comptées : 235) sont rassemblés dans la Figure 3-18 et le Tableau 3.15.




 Figure 3-18 : Clichés MET et distribution de taille de particules du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COI.

**Tableau 3.15 : Ratio atomique Pt/Co des particules du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI calculé à partir des données d'EDX**

MET/EDX	Ratio atomique Pt/Co
<b>&lt; 2 nm (6 particules analysées)</b>	40/60 ; 68/32 ; 100/0 ; 21/79 ; 100/0 ; 42/58
<b>2 - 4 nm (3 particules analysées)</b>	11/89 ; 5/95 ; 18/82 ; 28/72
<b>4 - 6 nm (5 particules analysées)</b>	11/89 ; 14/86 ; 3 /97 ; 10/90 ; 16/84
<b>6 - 10 nm (5 particules analysées)</b>	10/90 ; 12/88 ; 4/96 ; 3/97
<b>Plaque (taille &gt;10 nm)</b>	0/100

Pour les catalyseurs préparés par coimprégnation, une répartition hétérogène de particules a été observée. L'analyse par EDX permet d'identifier du platine pour les particules de l'ordre du nanomètre (Figure 3-18, (a)) et pour les particules d'environ 5 nm, la présence de cobalt ou de platine-cobalt a été mise en évidence. Les particules bimétalliques Pt-Co ont des pourcentages atomiques en platine variant de 3 % à 68 % et en cobalt de 97 % à 32 % (Tableau 3.15) très variables en fonction de la taille de particules. De plus, des plaques de cobalt ont été observées sans présence de platine. Nous pouvons en conclure que les particules bimétalliques Pt-Co présentes dans ce

catalyseur ont une distribution très hétérogène que cela soit en taille ou en teneur métallique.

Les résultats de l'analyse en MET-EDX du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA (particules comptées : 99) sont rassemblés dans la Figure 3-19 et le Tableau 3.16.

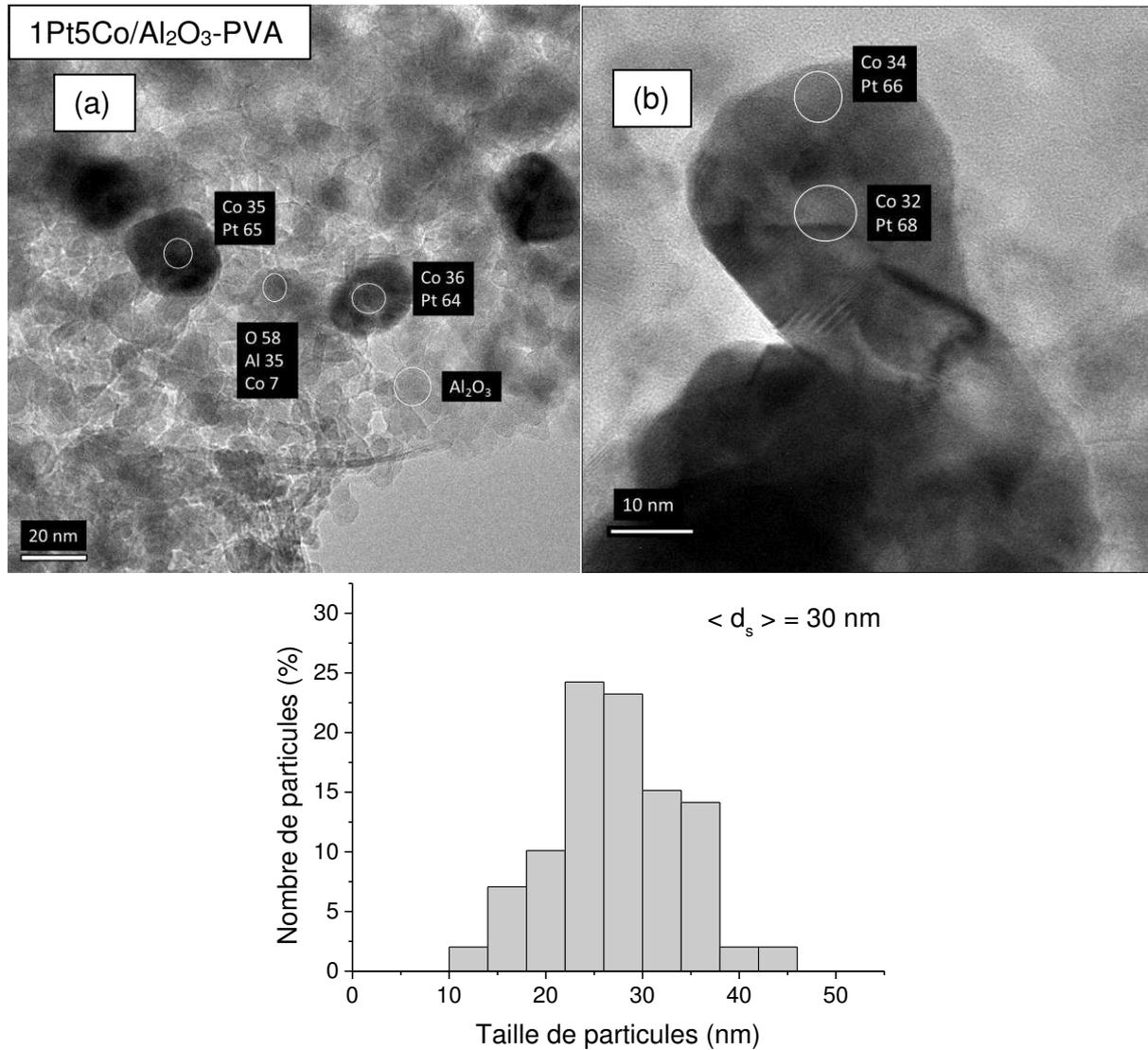


Figure 3-19 : Clichés MET et distribution de taille de particules du 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PVA

**Tableau 3.16 : Ratio atomique Pt/Co des particules du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA calculé à partir des données d'EDX**

MET/EDX	Ratio atomique Pt/Co
10 - 20 nm	-
20 - 30 nm (7 particules analysées)	67/33 ; 65/35 ; 64/36 ; 65/35 ; 64/36 ; 66/34 ; 68/32
30 - 40 nm (2 particules analysées)	68/32; 70/30
Taille >40 nm (agglomérat de particules)	0/100

La préparation par voie colloïdale conduit à l'obtention de particules de taille élevée (30 nm). Lors des multiples lavages par centrifugation, une hétérogénéité du catalyseur a été observée par différentes couleurs au sein du solide. De plus, la présence d'une quantité importante de particules en suspension a été notée. Pour ces catalyseurs, l'analyse des particules par EDX permet d'identifier une proportion approximative d'un atome de cobalt pour deux atomes de platine (Figure 3-19 (a), (b) et Tableau 3.16). Ce ratio cobalt-platine (CoPt<sub>2</sub>) semble homogène pour l'ensemble des particules de ce catalyseur mais très éloigné du ratio atomique nominal du catalyseur (Co/Pt = 16). De plus, du cobalt a souvent été observé sur le support sans platine (Figure 3-19, (a) et Tableau 3.16) pouvant expliquer cette différence entre le ratio atomique nominal et celui obtenu en EDX. Pour ce catalyseur bimétallique, le cobalt semble être en forte interaction avec le support éventuellement sous forme d'aluminate de cobalt.

*b) Détermination de la dispersion par chimisorption d'hydrogène et par MET*

Les résultats de MET et de chimisorption d'hydrogène obtenus pour les catalyseurs issus des différentes synthèses sont retranscrits dans le 0.

**Tableau 3.17 : Détermination de la taille de particules par MET et chimisorption d'hydrogène et de la dispersion.**

Catalyseur	ICP		MET		Chimisorption d'H <sub>2</sub>
	% Pt	% Co	d <sub>MET</sub> (nm)	D <sub>MET</sub> (%)	D <sub>H<sub>2</sub></sub> (%)
<b>1Pt0,3Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	0,94	0,27	1,4	70	130
<b>0,5Pt2,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	0,36	1,96	2,8	36	5
<b>0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	0,42	4,23	3,3	30	4
<b>1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	0,74	3,97	4,4	23	16
<b>0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO</b>	0,18	4,18	15,2	7	6
<b>0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO</b>	0,35	5,11	8,9	11	1
<b>1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO</b>	1,00	4,75	12,7	8	2
<b>1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA</b>	1,29	6,21	30	3	1

Les valeurs de chimisorption d'hydrogène obtenues pour pratiquement toute la série de catalyseurs bimétalliques sont très faibles voire égales à zéro confirmant que le cobalt diminue l'adsorption de l'hydrogène au niveau de la surface métallique des particules. Seuls les catalyseurs bimétalliques préparés par coimprégnation présentent une adsorption d'hydrogène plus élevée que ceux préparés par voie redox ou en présence de PVA, pouvant être expliquée par une meilleure dispersion ou accessibilité des métaux à l'état métallique, notamment le catalyseur 1Pt0,3Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI. En effet, ce catalyseur présente un platine très dispersé pouvant adsorber l'hydrogène comme un catalyseur monométallique au platine. En considérant que seul le platine adsorbe l'hydrogène dans ce catalyseur, nous obtenons une dispersion de 81 % corrélant plus avec la dispersion obtenue en MET.

### 3) Diffraction des rayons X

#### a) Résultats avec l'alumine

Les catalyseurs bimétalliques avec les teneurs métalliques les plus élevées (1Pt5Co) ont été analysés par diffraction des rayons X. La Figure 3-20 permet de comparer les diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques (1Pt5Co) supportés sur alumine préparés par redox (RO), par coimprégnation (COI) et par voie colloïdale (PVA).

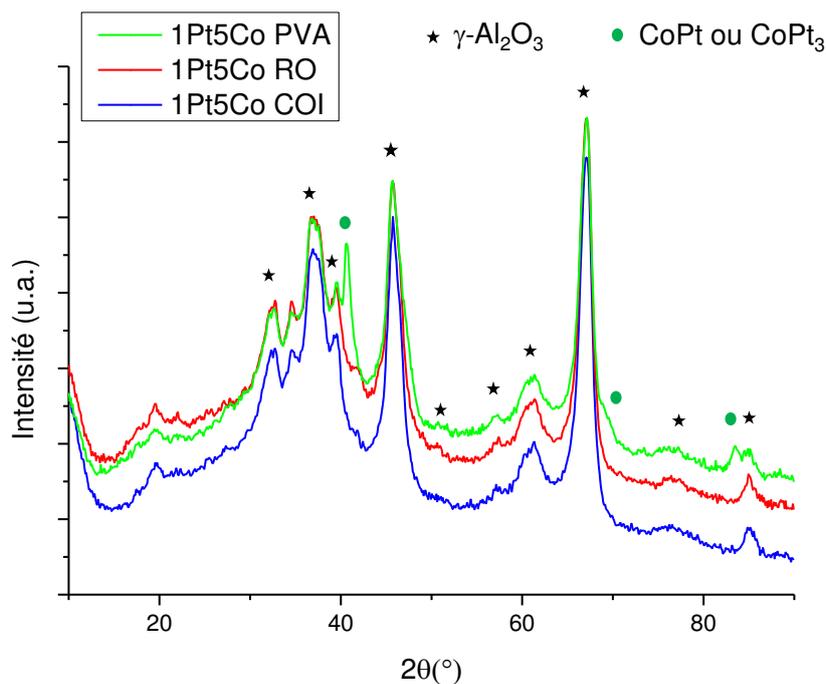


Figure 3-20 : Diffractogrammes des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine 1Pt5Co RO (rouge), 1Pt5Co COI (bleu) et 1Pt5Co PVA (vert).

Pour les préparations par voie redox et coimprégnation, une absence de pic de diffraction significatif pour le cobalt ou le platine est remarquée. Pour les catalyseurs préparés par coimprégnation, la faible taille de particules explique l'absence de pics de diffraction autres que ceux correspondant à l'alumine. Les catalyseurs préparés par voie redox ne présentent pas de pics de diffraction supplémentaires comparés au diffractogramme obtenu avec l'alumine. Cela peut être expliqué par la petite taille de cristallites.

Les catalyseurs préparés par voie colloïdale présentent des pics de diffraction situés à  $2\theta = 42^\circ$  et  $83^\circ$ . Ils sont représentatifs, selon la banque de données de HighScorePlus, des alliages de type CoPt ou  $\text{Co}_1\text{Pt}_3$ <sup>[39]</sup>, proche des résultats obtenus en MET/EDX démontrant des particules contenant 1 Co pour 2 Pt. Le 0 rassemble les fiches PDF des alliages CoPt et  $\text{CoPt}_3$ .

**Tableau 3.18 : Fiches PDF du CoPt et du  $\text{CoPt}_3$**

Composés	Fiche PDF
CoPt	98-010-2621
$\text{CoPt}_3$	98-010-7047

#### 4) Réduction en température programmée

Les catalyseurs bimétalliques 1Pt5Co sur alumine issus des différentes méthodes de synthèse ont été analysés par RTP. Les profils RTP de ces catalyseurs et des catalyseurs monométalliques au cobalt ou au platine supportés sur alumine sont rassemblés dans la Figure 3-21.

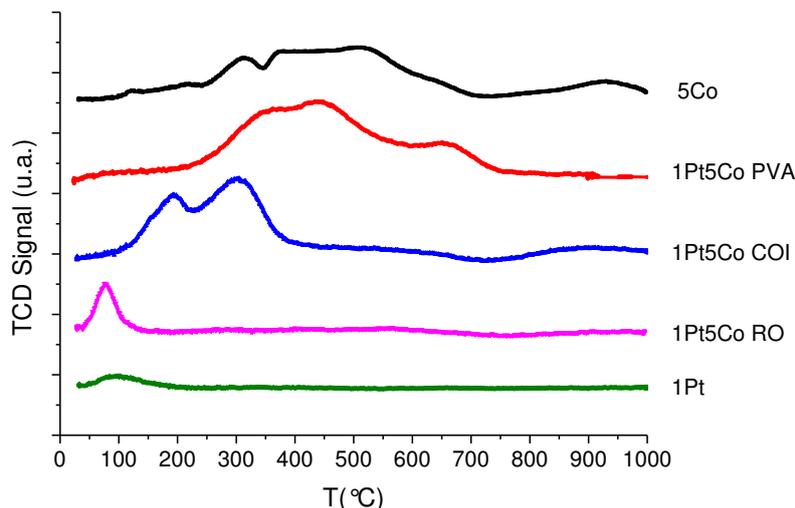


Figure 3-21 : Profils obtenus en RTP pour les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine et pour les catalyseurs monométalliques Pt et Co pour référence.

Les profils obtenus par cette caractérisation sont normalisés par gramme de catalyseur. Les profils RTP sont très variables selon les méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques. En effet, le catalyseur bimétallique préparé par voie colloïdale (PVA), présente un profil RTP similaire à celui obtenu avec le cobalt seul. De plus, l'absence de pic de réduction pour le platine similaire à celui observé pour le platine seul confirme que ce métal n'est pas accessible à la réduction et se trouve essentiellement dans les particules d'alliage observées en DRX et en MET.

Pour le catalyseur préparé par coimprégnation (COI), une légère consommation d'hydrogène au niveau du pic de réduction de platine (100 °C) est observée. De plus, la réduction du cobalt a lieu à plus basse température que pour le cobalt seul car tous les pics de réduction apparaissent avant 450 °C. La présence de platine dans ce catalyseur catalyse donc la réduction du cobalt en accord avec la littérature<sup>[40]</sup>.

Le catalyseur préparé par voie redox (RO) présente un profil RTP assez atypique étant donné que seul le pic de réduction vers 100 °C est observé, pouvant correspondre à la réduction du platine. Cela peut être expliqué par la présence de platine à la surface des particules Pt-Co empêchant alors la réduction en profondeur du cobalt. Par

ailleurs, nous avons vu lors de la RTP du catalyseur monométallique que le platine n'était pas totalement oxydé sous la forme  $\text{PtO}_2$  lors du prétraitement oxydant. Les oxydes de platine étant peu stables à la température de prétraitement, la présence de cobalt en interaction avec le platine pourrait soit stabiliser ses oxydes, permettant d'atteindre un degré d'oxydation moyen après prétraitement supérieur à celui observé dans le catalyseur monométallique, soit au contraire limiter l'oxydation du platine. Par conséquent, il est difficile à partir de la RTP d'estimer la quantité de cobalt réductible lorsqu'il est en interaction avec le platine dans le catalyseur RO.

Pour les catalyseurs  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $1\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PVA}$ , un calcul supplémentaire a été réalisé afin de tenir compte de la consommation d'hydrogène jusqu'à  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , température de réduction choisie pour les prétraitements avant certaines caractérisations et tests catalytiques. Il n'a pas été nécessaire d'effectuer ce calcul pour les autres catalyseurs car ils ne présentent pas de pics de réduction après  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus en utilisant l'équation (éq.3.5) pour calculer les pourcentages de réductibilité du cobalt, en considérant que le platine ne se réduit pas dans les catalyseurs bimétalliques, sont rassemblés dans le 0.

**Tableau 3.16 : Réductibilité du cobalt dans les catalyseurs bimétalliques  $1\text{Pt}5\text{Co}$  supportés sur alumine**

Catalyseur	Consommation d' $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Réductibilité (%)
		$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}^0$
<b>5Co</b>	976	89
<b>5Co (450 °C)</b>	528	46
<b>1Pt5Co PVA</b>	932	66
<b>1Pt5Co PVA (450 °C)</b>	459	40
<b>1Pt5Co COI</b>	573	64
<b>1Pt5Co RO</b>	81	8
<b>1Pt</b>	52	0

Dans les catalyseurs préparés par voie colloïdale, une baisse de 20 % de réductibilité vis-à-vis du cobalt monométallique est observée car aucun pic de réduction au niveau de l'aluminate de cobalt ( $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) n'a été observé. En comparant les pourcentages de réductibilité des analyses allant jusqu'à  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , une similarité entre le catalyseur  $1\text{Pt}5\text{Co PVA (450 }^\circ\text{C)}$  et le cobalt monométallique ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) est observée. En effet, ces

deux catalyseurs ont un taux de réductibilité du cobalt du même ordre de grandeur pouvant s'expliquer par la quantité élevée de cobalt sans interaction avec le platine dans le catalyseur bimétallique 1Pt5Co PVA, ces particules de cobalt coexistant avec des particules Pt-Co très riches en platine.

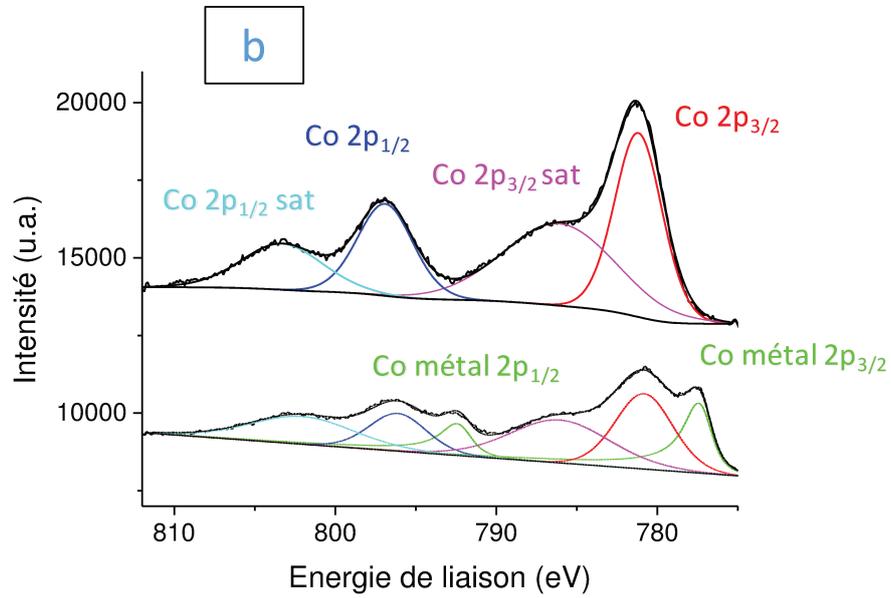
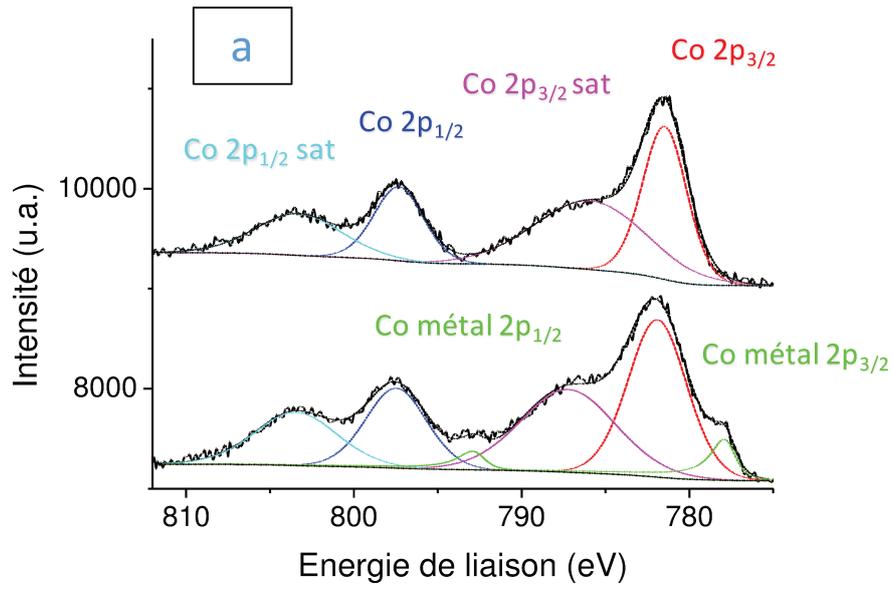
Le calcul du pourcentage de réduction du catalyseur préparé par coimprégnation conduit à une valeur supérieure à celle obtenue avec le PVA à 450 °C. La préparation de ce catalyseur permet donc d'atteindre un niveau de réduction du cobalt supérieur à celui du catalyseur PVA mais à une température plus basse (350 °C). Il peut être conclu que pour les caractérisations et les tests catalytiques réalisés après prétraitements réducteurs à 450 °C, ce catalyseur COI présentera une quantité de cobalt métallique plus élevée que les autres catalyseurs bimétalliques.

### **5) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X**

Afin de d'évaluer l'interaction Pt-Co dans les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine, une caractérisation par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été effectuée. Dans un premier temps, les spectres de la zone 2p du cobalt seront étudiés puis les spectres de la zone 4d du platine seront présentés. Plusieurs analyses ont été effectuées sur des catalyseurs remis à l'air après activation, ou ayant subi un traitement réducteur. Le traitement réducteur sous hydrogène (5 %) a été réalisé in-situ à 450 °C. A partir de ces analyses, des données quantitatives et qualitatives sont obtenues permettant de décrire l'évolution du cobalt et du platine en fonction du prétraitement.

#### *a) Région du Co 2p*

La Figure 3-22 représente les spectres obtenus de la région Co 2p, pour les catalyseurs bimétalliques (1Pt5Co) et le catalyseur monométallique au cobalt qui ont été remis à l'air après synthèse suivi d'un traitement réducteur in-situ à 450 °C.



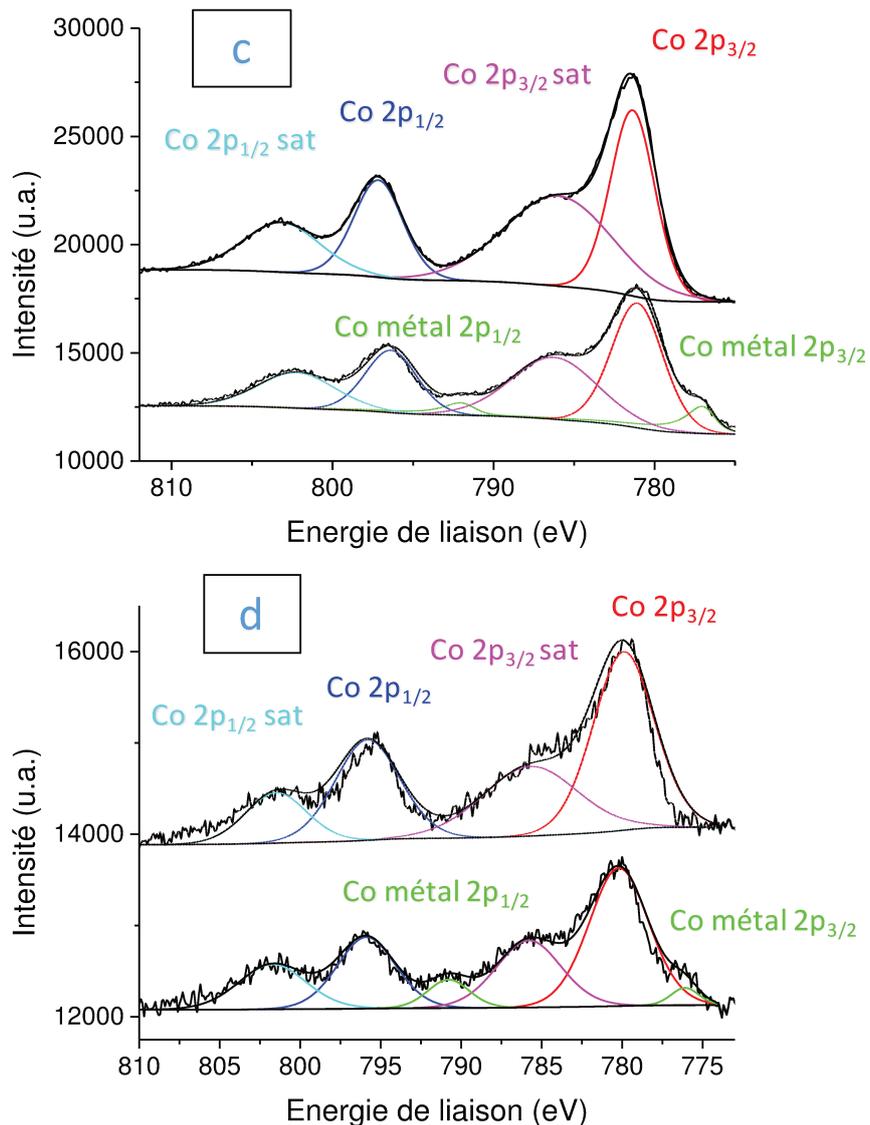


Figure 3-22 : Spectres de la région Co 2p sans traitement (courbes en haut) et après réduction (courbes en bas) du catalyseur monométallique 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et des catalyseurs bimétalliques 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI (b), 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (c) et 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA (d).

Comme pour le catalyseur monométallique, les spectres de la région Co 2p des catalyseurs bimétalliques montrent la présence de Co<sup>2+</sup> ou Co<sup>3+</sup>. Après la réduction des catalyseurs, nous pouvons observer que les catalyseurs bimétalliques présentent un pic de Co<sup>0</sup> d'une intensité différente corrélant avec les observations de la RTP. En effet, les caractérisations effectuées en RTP ont déjà permis d'observer un classement de réductibilité du cobalt dans les catalyseurs (réductibilité : COI > Cobalt seul > PVA > RO) coïncidant avec celui obtenu en XPS.

Le 0 rassemble les pourcentages atomiques relatifs des différentes espèces après décomposition des pics dans la région du cobalt et celle du platine, sans prétraitement donc juste remis à l'air (noté sans pré-trait.) et après un traitement réducteur in-situ (noté Après Réd) pour les catalyseurs bimétalliques.

**Tableau 3.17 : Récapitulatif des pourcentages atomiques relatifs pour les catalyseurs bimétalliques (Somme des différentes espèces de Co ou de Pt normalisée à 100 %)**

Élément	Énergie de liaison (eV)	État d'oxydation	1Pt5Co COI		1Pt5Co RO		1Pt5Co PVA	
			Sans pré-trait.	Après Réd	Sans pré-trait.	Après Réd	Sans pré-trait.	Après Réd
Co 2p	776,9-777,3	Co <sup>0</sup>	-	28,1	-	5,3		12,0
	780,9-781,9	Co <sup>2+</sup> ou Co <sup>3+</sup>	100	71,9	100	94,7	100	88,0
Pt 4d	305,0-306,0	Pt Co?	-	-	34,2	15,2	-	-
	314,3-314,7	PtO <sub>x</sub> ou Pt <sup>0</sup>	100	100	65,8	84,8	-	-

Les catalyseurs bimétalliques qui ont été remis à l'air ambiant présentent un cobalt sous forme oxydé en surface des catalyseurs. Puis, avec un traitement réducteur, le cobalt se réduit partiellement, laissant une majorité du cobalt sous forme oxydé. En effet, l'analyse du catalyseur préparé par voie redox présente 5,3 % de Co<sup>0</sup> après réduction ce qui est inférieure à la quantité de Co<sup>0</sup> dans le catalyseur monométallique au cobalt (8,4 %, 0). La même observation avait été faite après analyse RTP qui indiquait une consommation très faible d'hydrogène pour RO. Nous pouvons supposer que le Pt déposé à la surface du Co empêche l'hydrogène d'accéder au cobalt qui reste oxydé. Au contraire, les pourcentages de Co<sup>0</sup> des catalyseurs bimétalliques COI et PVA après réduction (28,1 % et 12,0 %, respectivement) ont montré une meilleure réductibilité du cobalt en accord avec les résultats obtenus en RTP.

*b) Région du Pt 4d*

La Figure 3-23 représente les spectres obtenus de la région Pt 4d, pour les catalyseurs bimétallique (1Pt5Co) et le catalyseur monométallique au platine remis à l'air après activation ou analysé après un traitement réducteur in-situ à 450 °C.

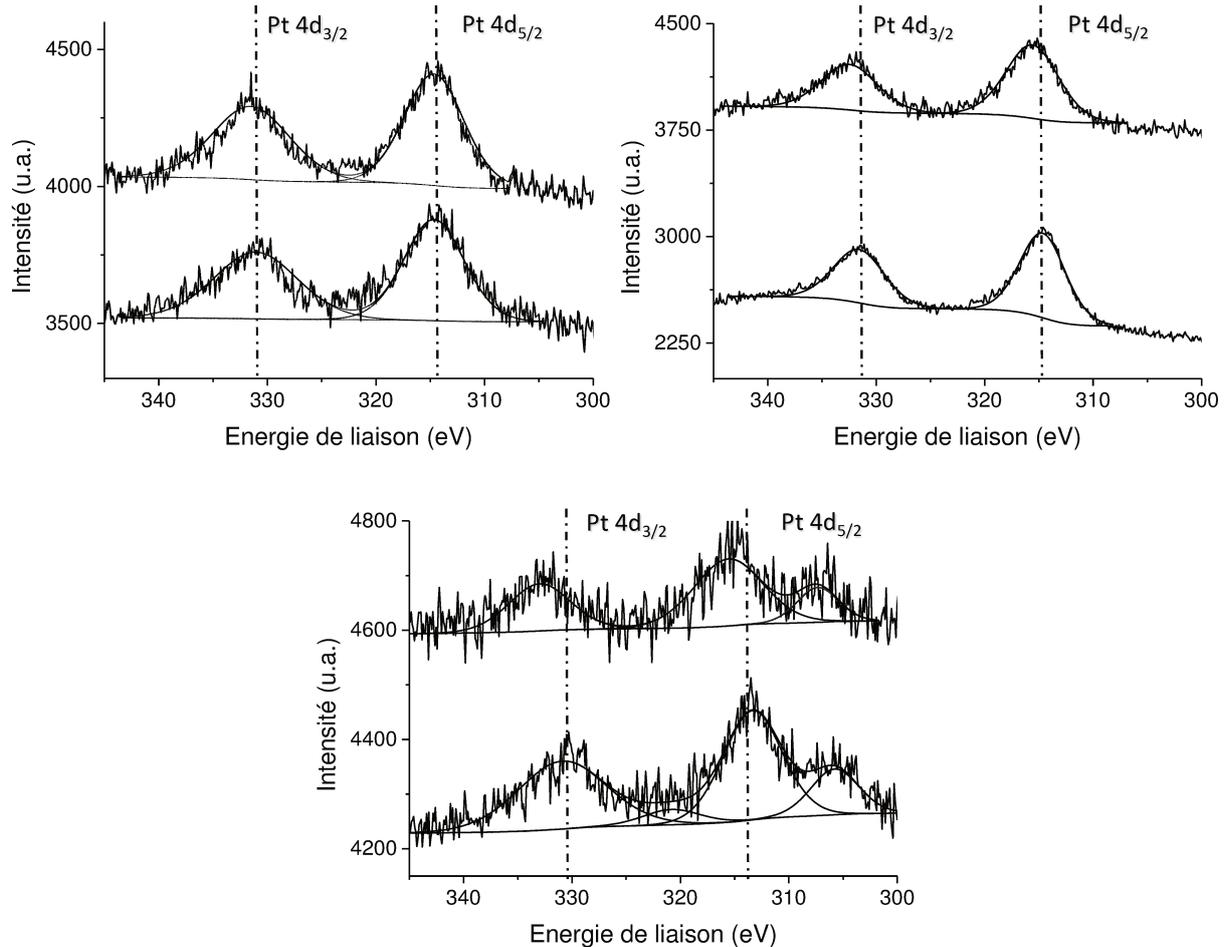


Figure 3-23 : Spectres de la région Pt 4d sans traitement (courbes en haut) et après réduction (courbes en bas) du catalyseur monométallique 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et des catalyseurs bimétalliques 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI (b) et 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (c).

Les spectres de la région Pt 4d permettent d'observer un platine sous forme métallique (313 eV) après traitement réducteur quels que soient les catalyseurs analysés et un léger décalage du pic vers de plus hautes énergies de liaison (315 eV) quand le catalyseur est directement analysé sans effectuer de traitement thermique. Comme pour la conclusion effectuée pour le catalyseur monométallique (après un traitement oxydant), nous pouvons supposer que nos catalyseurs bimétalliques RO et COI contiennent une part de ces deux pics représentant les oxydes PtO<sub>x</sub> (x < 1) accompagnés du pic représentant le platine métallique. Cependant, le ratio signal sur bruit étant très faible, la quantification par décomposition des pics est très compliquée. Le pic présent à l'énergie de liaison de 305-306 eV dans la région du Pt 4d pour le catalyseur 1Pt5Co RO n'est pas répertorié dans les tables pour le platine ou le cobalt.

D'après les tables, cette valeur pourrait correspondre à une impureté, et notamment à du rhodium<sup>[41]</sup>. Toutefois, l'analyse ICP-OES effectuée, ne montre pas de présence de rhodium dans le catalyseur. Ce pic pourrait résulter d'une interaction électronique entre le platine et le cobalt due à un abaissement de la position en énergie du centre de gravité de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi.

L'analyse effectuée sur le catalyseur 1Pt5Co-PVA n'a pas permis d'observer le platine ce qui s'explique par la taille des particules (30 nm) permettant seulement de voir la surface des particules où seul le cobalt est détecté. Ainsi, pour ce catalyseur, le platine est essentiellement situé au cœur des particules bimétalliques sous forme d'alliage  $\text{CoPt}_3$  ou  $\text{CoPt}$  (DRX) entourées d'une coquille de Co. Cette morphologie peut s'expliquer par la cinétique de réduction du platine plus rapide que le cobalt lors de l'ajout du  $\text{NaBH}_4$  pendant la préparation des nanoparticules. La synthèse de particules Pt-Co par voie colloïdale dans la littérature a déjà montré que le platine se trouvait essentiellement au cœur des particules bimétalliques avant une étape de réduction<sup>[42]</sup>.

*c) Détermination de l'enrichissement en métaux à la surface des nanoparticules des catalyseurs bimétalliques RO et PVA pendant le traitement réducteur*

Afin d'étudier la présence de platine ou de cobalt en surface des particules, nous allons présenter les valeurs des rapports atomiques entre le platine et le cobalt sans traitement et après réduction dans les catalyseurs bimétalliques COI et RO (Figure 3-22 et Figure 3-23) dans le 0. Le catalyseur bimétallique PVA ne présentant pas de platine analysé par XPS, nous ne pouvons pas en déduire un rapport Co/Pt mais tout de même considérer que le platine se trouve au centre des particules.

**Tableau 3.18 : Rapport atomique Co/Pt déterminé en XPS avant et après réduction**

Catalyseur	Co/Pt Sans traitement	Co/Pt Après réduction	Co/Pt Attendu
1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI	15	12	18
1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO	55	37	16

A partir de ces rapports atomiques Co/Pt, nous observons que le catalyseur bimétallique COI a un ratio Co/Pt proche de celui attendu avant et après réduction. La surface de ce catalyseur s'enrichit très légèrement en platine après une réduction. A

l'inverse le catalyseur bimétallique RO présente un ratio Co/Pt très supérieur à celui attendu indiquant qu'une quantité très faible de platine est en surface. Cette observation va à l'encontre de l'hypothèse que le platine recouvrant le cobalt protège ce dernier de la réduction (RTP). Toutefois le ratio Co/Pt diminue après réduction du catalyseur démontrant une migration d'une partie du platine en surface de catalyseur mais cette quantité de platine reste tout de même très inférieure à la quantité attendue.

## 6) Déshydrogénation du cyclohexane

Les catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur alumine ont été caractérisés par la réaction modèle de déshydrogénation du cyclohexane. Les résultats obtenus sur les catalyseurs monométalliques ont montré que le cobalt est presque inactif dans cette réaction contrairement au platine présentant une bonne activité. Cette différence de comportement peut être exploitée pour obtenir des informations sur la surface des nanoparticules de nos catalyseurs bimétalliques et sur la nature des atomes s'y trouvant. Pour faciliter l'interprétation de l'information, les activités seront aussi présentées par gramme de platine. Le 0 rassemble les activités des catalyseurs monométalliques et bimétalliques (1Pt5Co) supportés sur alumine pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane.

**Tableau 3.19 : Activités spécifiques et TOF des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine pour la réaction de déshydrogénation du cyclohexane.**

	Activités spécifiques		
	$a_s$	$a_i$	$a_{ii}$
	$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$
<b>1Pt</b>	0,062	6,1	1188
<b>1Pt5Co COI</b>	0,050	6,7	70
<b>1Pt5Co RO</b>	0,012	1,2	14
<b>1Pt5Co PVA</b>	0,029	2,3	26
<b>5Co</b>	0,004	-	4

Conditions opératoires : débit liquide cyclohexane = 0,03 mL.min<sup>-1</sup>, ratio molaire H<sub>2</sub>/Cyclohexane = 15, 7,5 mg de catalyseur, T = 250 °C et P = 1 atm.

Le 0 permet d'observer que les catalyseurs bimétalliques RO et PVA sont moins actifs qu'un catalyseur monométallique au platine. En effet, les catalyseurs PVA et RO

présentent des activités en  $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ , 3 à 5 fois (respectivement) plus faibles, que le catalyseur monométallique à base de platine. Pour le PVA, le platine est présent dans des particules bimétalliques de taille élevée (30 nm), sous forme d'alliage avec le cobalt (66Pt-34Co) et nous n'avons pas observé de présence de platine en surface en XPS malgré la réduction in-situ, laissant peu de possibilités au platine d'être accessible et actif. De la même façon, le catalyseur RO présente des particules bimétalliques Pt-Co avec du platine très entouré de cobalt après prétraitement réducteur (XPS, MET/EDX) perturbant apparemment l'adsorption du cyclohexane sur le platine.

Le catalyseur bimétallique préparé par coimprégnation (COI) contrairement aux deux autres catalyseurs bimétalliques présente une activité (en  $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) supérieure à celle du catalyseur monométallique au platine. Dans ce catalyseur la présence de particules de platine de petites tailles (1-2 nm), identifiée en MET/EDX peut expliquer l'activité de ce catalyseur. De plus, les analyses RTP de ce catalyseur ont montré une quantité de cobalt réduit plus élevée et à plus basse température de réduction, pouvant justifier l'amélioration de l'activité.

Pour conclure, le catalyseur bimétallique supporté sur alumine le plus intéressant dans la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, est le catalyseur 1Pt5Co COI. Cette réaction modèle permet de confirmer la présence d'interaction Pt-Co et d'avoir des informations sur la localisation du platine et du cobalt dans les catalyseurs bimétalliques. Le 0 indique si les catalyseurs bimétalliques présentent du platine en surface déterminée par l'analyse de leurs activités.

**Tableau 3.20 : Détermination de la participation du platine des catalyseurs bimétalliques à partir de l'activité obtenue en DHCH**

Catalyseur	Platine participant à la réaction
1Pt5Co COI	Oui
1Pt5Co RO	Oui
1Pt5Co PVA	Oui

Les résultats semblent concorder avec les autres techniques de caractérisation (RTP, MET/EDX et XPS) car l'accessibilité des molécules à la surface du platine semble être dépendant des interactions entre le platine et le cobalt dans les catalyseurs bimétalliques.

## V) Conclusion du chapitre

Lors de diverses caractérisations sur des catalyseurs mono et bimétalliques et sur des mélanges mécaniques de catalyseurs monométalliques, des interactions entre le platine et le cobalt sur différents supports ont été observées. Les caractérisations des supports et de la phase métallique en ICP, BET, RTP, MET, chimisorption d'hydrogène et par XPS ont permis d'identifier ces interactions en fonction des synthèses.

L'étude des catalyseurs monométalliques, afin de comparer l'influence du métal utilisé, a permis d'observer que le platine est très actif en déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) alors que le cobalt présente une activité presque nulle. En hydrogénolyse du méthylcyclopentane (MCP) (Annexe I), nous avons observé que le platine et le cobalt étaient très actifs mais orientaient la réaction vers différents produits. En effet, le platine permet de produire les produits d'ouverture de cycle tandis que le cobalt favorise la production de produits de craquage.

L'influence du support a été étudiée sur les catalyseurs monométalliques. Il a été montré une forte influence de la basicité dans les réactions modèles lors de l'ajout d'oxyde de magnésium à l'alumine ou lorsque le support est MgO. En effet, les catalyseurs supportés sur MgO ne sont pas du tout actifs en déshydrogénation du cyclohexane. L'utilisation de MgO pour les catalyseurs 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et 5Co/MgO a permis d'orienter la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) vers plus de produits d'ouverture de cycle comparé aux catalyseurs à base de cobalt supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SBA-15. Les catalyseurs monométalliques supportés sur SBA-15 ont montré des activités intéressantes en déshydrogénation du cyclohexane et en hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) pouvant être expliquées par le caractère neutre du support.

La caractérisation (XPS et RTP) de mélanges mécaniques a permis de mettre en avant l'amélioration de la réductibilité du cobalt par l'ajout de platine (effet spillover). L'utilisation de mélanges mécaniques dans la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) a permis d'observer une amélioration de l'activité par rapport à celles attendues, déterminée à partir des catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt.

Les catalyseurs préparés par coimprégnation (COI) supportés sur alumine ont montré une bonne réductibilité du cobalt sur le support alumine (RTP et XPS). La présence de platine en surface du catalyseur a été observée en TEM et XPS. De plus les

résultats obtenus dans les réactions modèles de déshydrogénation du cyclohexane (DHCH) et l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (MCP : Annexe I) permettent de confirmer l'accessibilité du platine aux réactions.

La voie de préparation colloïdale a permis d'obtenir une forte présence de particule de type alliage Pt<sub>3</sub>Co ou PtCo (DRX) ou Pt<sub>2</sub>Co (MET/EDX). Ce type de préparation permet d'obtenir une réductibilité similaire au catalyseur monométallique au cobalt provenant d'une forte présence de cobalt à la surface des particules ce qui est confirmée par XPS car il a été impossible de détecter le platine pendant les analyses pour ce catalyseur. De plus, l'analyse en RTP n'a pas montré de pic de réduction de platine. Les performances obtenues en DHCH et MCP (Annexe I) du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVA permettent d'observer que ce catalyseur présente une activité pouvant provenir de la forte interaction entre le platine et cobalt dans les particules bimétalliques sous forme d'alliage ayant une teneur élevée en platine.

Les catalyseurs préparés par voie redox supportés sur l'alumine permettant de déposer du platine en surface du cobalt ont montré un autre type d'interaction entre le platine et le cobalt. La DHCH a démontré que le catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO n'est presque pas actif, alors qu'en MCP (Annexe I), ce catalyseur a montré une activité supérieure et une sélectivité presque similaire à ce qui a été obtenu avec le catalyseur monométallique au cobalt. Ces résultats dans les réactions modèles sous-entendent que le platine qui se trouve en surface des nanoparticules est en forte interaction avec le cobalt diminuant son activité en DHCH mais influe sur les performances en MCP (Annexe I). La caractérisation en DRX n'a pas montré de pic d'alliages. L'analyse en XPS permet de quantifier très peu de platine en surface du catalyseur comparé à la valeur attendue. Puis au cours des prétraitements réducteurs in-situ de différentes caractérisations (XPS), une migration du platine enfoui dans les particules bimétalliques vers la surface a été supposée. Le platine serait alors dans un état très dispersé sur le cobalt.

Maintenant que la majorité des catalyseurs est caractérisée en profondeur, il va être possible d'étudier leurs performances catalytiques dans des réactions d'hydrogénation. Deux réactions à intérêt industriel seront étudiées, la première consiste à effectuer l'hydrogénation de l'acétonitrile en phase gazeuse dans un réacteur continu et la deuxième réaction est l'hydrogénation du furfural en phase liquide dans un réacteur batch.

## **Références bibliographiques**

- [1] P. S. Santos, H. S. Santos, S. P. Toledo, *Mater. Res.* **2000**, 3, 104–114.
- [2] S. Sareen, V. Mutreja, S. Singh, B. Pal, *Jour. Col. int. Sci.* **2015**, 461, 203–210.
- [3] C. Poupin, Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique, Thèse, Université de Poitiers, **2011**.
- [4] C. Ciotonea, B. Dragoi, A. Ungureanu, A. Chirieac, S. Petit, S. Royer, E. Dumitriu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7665.
- [5] P. Samoila, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, *Appl. Catal. Gen.* **2013**, 462–463, 207–219.
- [6] F. M. Dautzenberg, H. B. M. Wolters, *J. Catal.* **1978**, 51, 26–39.
- [7] A. R. Martins, L. S. Carvalho, P. Reyes, J. M. Grau, M. do C. Rangel, *Mol. Catal.* **2017**, 429, 1–9.
- [8] J. C. Park, J. I. Kwon, S. W. Kang, D. H. Chun, H.-T. Lee, H. Jung, J.-I. Yang, *RSC Adv.* **2017**, 7, 8852–8857.
- [9] M. M. Guzzoa, P. J. Blanchfielda, *Can J Fish Aquat Sci.* **2017**, 74, 871–884.
- [10] A. Jean-Marie, A. Griboval-Constant, A. Y. Khodakov, F. Diehl, *Comptes Rendus Chim.* **2009**, 12, 660–667.
- [11] C. Mager-Maury, G. Bonnard, C. Chizallet, P. Sautet, P. Raybaud, *ChemCatChem* **2011**, 3, 200–207.
- [12] R. C. Reuel, C. H. Bartholomew, *J. Catal.* **1984**, 85, 63–77.
- [13] C.-P. Hwang, C.-T. Yeh, *J. Mol. Catal. Chem.* **1996**, 112, 295–302.
- [14] T. Huizinga, H. F. J. van 'T Blik, J. C. Vis, R. Prins, *Surf. Sci.* **1983**, 135, 580–596.
- [15] J. C. Chaston, *Platin. Met. Rev.* **1975**, 19, 135–140.
- [16] J. G. Dillard, D. L. Crowther, J. W. Murray, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, 46, 755–759.
- [17] J. Van de Loosdrecht, S. Barradas, E. A. Caricato, N. G. Ngwenya, P. S. Nkwanyana, M. A. S. Rawat, B. H. Sigwebela, P. J. Van Berge, J. L. Visagie, *Top. Catal.* **2003**, 26, 121–127.
- [18] D. Nabaho, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* **2016**, 261, 17–27.
- [19] C. L. Bianchi, *Catal. Lett.* **2001**, 76, 155–159.
- [20] I. Álvarez-Serrano, G. J. Cuello, M. L. López, A. Jiménez-López, C. Pico, E. Rodríguez-Castellón, E. Rodríguez, M. L. Veiga, *J. Phys. Appl. Phys.* **2008**, 41, 195001.
- [21] S. K. Beaumont, S. Alayoglu, C. Specht, W. D. Michalak, V. V. Pushkarev, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9898–9901.
- [22] J. Z. Shyu, K. Otto, *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 32, 246–252.
- [23] G. Corro, J. L. G. Fierro, V. C. Odilon, *Catal. Commun.* **2003**, 4, 371–376.
- [24] Y. Wang, H.-H. Liu, S.-Y. Wang, M.-F. Luo, J.-Q. Lu, *J. Catal.* **2014**, 311, 314–324.
- [25] R. Bouwman, P. Biloen, *J. Catal.* **1977**, 48, 209–216.
- [26] M. García-Diéguez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, I. Malpartida, L. J. Alemany, *Catal. Today* **2010**, 149, 380–387.
- [27] J. C. Vadrine, M. Dufaux, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1978**, 74, 440–449.
- [28] J. Zhang, C. Rao, H. Peng, C. Peng, L. Zhang, X. Xu, W. Liu, Z. Wang, N. Zhang, X. Wang, *Chem. Eng. J.* **2018**, 334, 10–18.
- [29] F. Dumond, E. Marceau, M. Che, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 4780–4789.

- [30] D. W. Bassett, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 769–773.
- [31] A. A. Susu, F. E. Enoh, A. F. Ogunye, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1980**, 30, 735–747.
- [32] R. W. Maatman, P. Mahaffy, P. Hoekstra, C. Addink, *J. Catal.* **1971**, 23, 105–118.
- [33] D. W. Blakely, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1976**, 42, 181–196.
- [34] L. Guzzi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 107, 333–338.
- [35] N. E. Kolli, L. Delannoy, C. Louis, *J. Catal.* **2013**, 297, 79–92.
- [36] Y. Zhao, J. A. Baeza, N. Koteswara Rao, L. Calvo, M. A. Gilarranz, Y. D. Li, L. Lefferts, *J. Catal.* **2014**, 318, 162–169.
- [37] N. Hérault, L. Olivet, L. Pirault-Roy, C. Especel, M. A. Vicerich, C. L. Pieck, F. Epron, *Appl. Catal. Gen.* **2016**, 517, 81–90.
- [38] F. Drault, C. Comminges, F. Can, L. Pirault-Roy, F. Epron, A. Le Valant, *Materials* **2018**, 11, 819.
- [39] Y. Su, J. Tang, H. Yang, Z. Cheng, *Nanoscale* **2013**, 5, 9709.
- [40] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, *J. Catal.* **1995**, 156, 85–95.
- [41] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra* **2001**, 8, 117–125.
- [42] S. Alayoglu, S. K. Beaumont, F. Zheng, V. V. Pushkarev, H. Zheng, V. Iablokov, Z. Liu, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* **2011**, 54, 778–785.



## **Chapitre 4. Hydrogénation de l'acétonitrile**



La production de l'éthylamine (produit désiré) se fait à partir de l'hydrogénation de l'acétonitrile. Les catalyseurs les plus utilisés dans la littérature, pour leurs bonnes performances en hydrogénation des nitriles, sont généralement à base de nickel de Raney<sup>[1-5]</sup>, de métaux nobles (platine, rhodium, palladium, ruthénium)<sup>[4-9]</sup> voire de métaux non nobles (nickel, cobalt, cuivre)<sup>[4,10-14]</sup> supportés. La littérature s'est aussi intéressée à l'utilisation de catalyseurs bimétalliques (Pt-Ni, Pt-Cu, Ru-Cu, Pd-Cu...) pour l'hydrogénation des nitriles<sup>[13,15]</sup>. Le platine est l'un des meilleurs candidats parmi les métaux nobles pour produire sélectivement de l'éthylamine et pour éviter la formation des produits de condensation. En effet, la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile peut conduire à de nombreux produits (Figure 4-1).

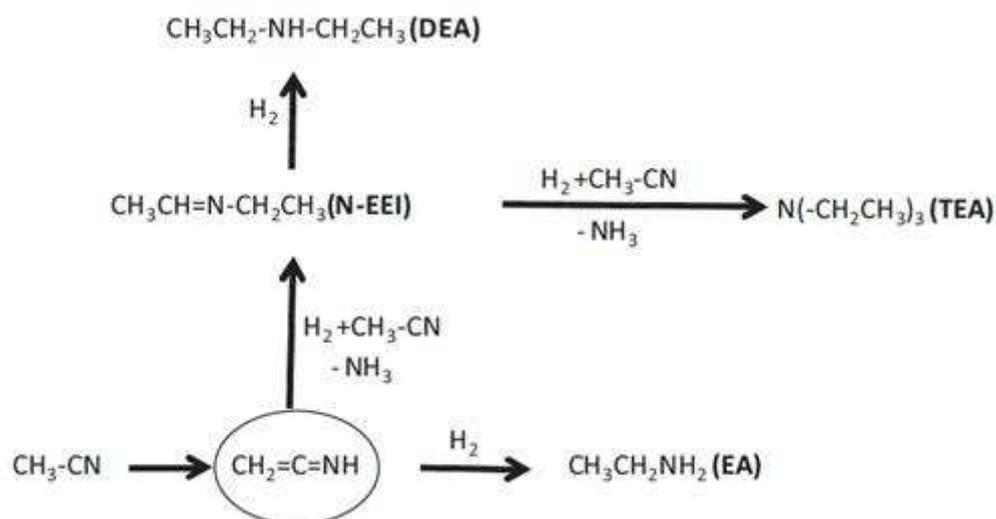


Figure 4-1 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation de l'acétonitrile adaptée de la littérature<sup>[6,16]</sup>

Les produits obtenus sont l'éthylamine (EA), la diéthylamine (DEA) et la triéthylamine (TEA). La sélectivité de cette réaction étant très sensible à la présence du platine, les tests réalisés sur les catalyseurs platine-cobalt nous permettront d'obtenir des informations sur l'interaction entre le platine et le cobalt dans nos systèmes.

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier les catalyseurs bimétalliques Pt-Co supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile et de comparer leurs performances aux catalyseurs monométalliques à base de cobalt et de platine. Dans un premier temps, les résultats obtenus pendant les thèses de Camille La Fontaine et de Christophe Poupin portant sur cette même réaction seront rappelés. Puis, nos catalyseurs à base de platine et/ou de cobalt seront étudiés pour déterminer l'influence de nos supports et la nature du métal sur les performances catalytiques.

Par ailleurs, une étude portant sur des mélanges mécaniques avec différents ratios entre les catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt supportés sur alumine sera effectuée. Les interactions entre le cobalt et le platine dans des catalyseurs bimétalliques seront étudiées afin d'évaluer la possibilité de remplacer partiellement voire totalement, le métal noble (platine) par un métal non noble (cobalt). En outre, l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques, ainsi que l'influence de la teneur en métaux seront étudiées. Pour finir, la stabilité de catalyseurs monométalliques, de mélanges mécaniques (entre catalyseurs monométalliques) et de catalyseurs bimétalliques supportés sur l'alumine sera testée sur plusieurs cycles de réaction avant d'aborder la conclusion du chapitre.

### **I) Résumé sur les résultats des thèses de Camille La Fontaine<sup>[17]</sup> et de Christophe Poupin<sup>[18]</sup>**

Des études sur les performances de catalyseurs monométalliques supportés ont été effectuées dans notre laboratoire sur la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile. Elles ont conduit à plusieurs conclusions sur le type de métal et de support à utiliser afin d'orienter la réaction vers la production de l'éthylamine. Ces tests ont été effectués en phase gazeuse à 70 °C, avec un flux contenant 3 % d'acétonitrile (ACN) dans un mélange hydrogène/azote (ratio molaire  $H_2/ACN = 7,5$ ,  $VVH = 7400 h^{-1}$ ).

#### **1) Nature du métal<sup>[17]</sup>**

La nature du métal a d'abord été étudiée afin d'identifier le plus intéressant pour la production de l'éthylamine. Les résultats obtenus sur les performances de catalyseurs monométalliques supportés sur alumine sont résumés dans le Tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Activité et sélectivité à isoconversion (40 %) en fonction de la nature du métal des catalyseurs monométalliques**

Catalyseur	Dispersion (%)	TOF (min <sup>-1</sup> )	Sélectivité (%)			
			EA	EEl	DEA	TEA
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	28	37	0	4	59
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	52	4	0	27	69
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	7	0	0	0	100
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup>	13 <sup>a</sup>	10	39	21	5	25
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	0	-	-	-	-

EA : éthylamine ; EEl : éthyléthylimine ; DEA : diéthylamine ; TEA : triéthylamine

<sup>a</sup> : Teneur massique pour ce catalyseur de 5 % au lieu de 1 % pour les autres

Grâce à ces données, on peut conclure que le métal le plus performant en termes d'activité en hydrogénation de l'acétonitrile et de sélectivité en éthylamine (EA) est le platine. Le rhodium présente une activité presque deux fois supérieure à celle du platine mais il n'est pas sélectif en EA car un mélange de diéthylamine (DEA) et de triéthylamine (TEA) est produit. Le nickel permet d'obtenir une très bonne sélectivité en EA mais son activité initiale est très faible comparée aux métaux nobles. Le nickel est le seul métal orientant la réaction vers la production de l'intermédiaire réactionnel l'éthyléthylimine (EEl). Le palladium permet d'orienter sélectivement (100 %) la réaction vers la production de la TEA alors que le platine et le rhodium forment aussi de la TEA mais dans une moindre mesure. Quant au catalyseur monométallique au ruthénium, son activité est nulle dans les conditions opératoires utilisées en raison d'une température de réaction probablement trop faible. Cette étude est en accord avec les résultats de la littérature précisant que la sélectivité est dépendante de l'aptitude des catalyseurs à pouvoir former une ou plusieurs liaisons avec le réactif nitrile, ce qui a une influence sur l'adsorption des molécules au niveau du catalyseur<sup>[4,5]</sup>.

## 2) Influence de la taille de particules<sup>[17]</sup>

L'influence de la taille des particules a également été étudiée pour les catalyseurs monométalliques les plus actifs, donc le platine et le rhodium. Le Tableau 4.2 rassemble l'activité et la sélectivité de catalyseurs monométalliques au platine ou au rhodium supportés sur alumine présentant différentes tailles de particules.

**Tableau 4.2: Activité et sélectivité à isoconversion (40 %) en fonction de la nature du métal des catalyseurs monométalliques**

Catalyseur	Dispersion (%)	TOF (min <sup>-1</sup> )	Sélectivité (%)			
			EA	EEl	DEA	TEA
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	28	37	0	4	59
	35	23	30	0	12	58
	45	20	27	0	3	70
	65	13	38	0	4	58
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	52	4	0	27	69
	40	52	4	0	43	53
	65	50	10	0	60	30

EA : éthylamine ; EEl : éthyléthylimine ; DEA : diéthylamine ; TEA : triéthylamine

Dans ces conditions opératoires, la taille des particules du rhodium n'a pas d'influence sur l'activité du catalyseur dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile. Pour les catalyseurs monométalliques à base de platine, l'activité diminue lorsque la taille de particules diminue. La réaction est donc sensible à la structure pour ce métal. Ceci concorde avec les données de la littérature sur des catalyseurs à base de platine<sup>[7,10,15,19]</sup> et s'explique par l'aptitude des différents métaux à former des liaisons d'adsorptions multiples avec la fonction nitrile<sup>[4,5]</sup>. Au niveau de la sélectivité, une influence de la taille des particules métalliques a été observée pour le rhodium où une faible taille de particules favorise la production de la diéthylamine (DEA). Sur le platine, aucune influence de la taille des particules sur la sélectivité n'a été mise en évidence.

### 3) Stabilité des catalyseurs<sup>[17]</sup>

En matière de stabilité de catalyseurs, la cause de la forte désactivation des catalyseurs pendant la réaction a été étudiée. Un léger frittage a été observé au niveau des nanoparticules des catalyseurs au cours du temps de réaction. Ce frittage n'est pas la cause principale de cette baisse d'activité du catalyseur. Il a été montré que la forte adsorption d'espèces carbonées et azotées provoque l'empoisonnement des sites actifs du catalyseur et explique cette désactivation. Après une réactivation par un simple traitement thermique à 400 °C sous gaz neutre (N<sub>2</sub>), le catalyseur présente des

performances équivalentes à celles obtenues lors du premier test. Il s'agit donc bien d'une adsorption d'espèces carbonées (et azotées) et non d'une formation de coke.

#### 4) Effet du support

##### a) Oxydes simples<sup>[17]</sup>

De précédentes études sur des catalyseurs au nickel supportés ont démontré que l'activité est directement influencée par la nature du support<sup>[10,20]</sup>. De plus, l'effet acido-basique du support a été étudié sur des catalyseurs à base de platine ou de rhodium supporté sur de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), de la cérine (CeO<sub>2</sub>) et de l'oxyde de magnésium (MgO). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.3.

**Tableau 4.3: Activité et sélectivité à isoconversion (20 %) en fonction de la nature du support pour des catalyseurs monométalliques à base de platine (Pt) ou de rhodium (Rh)**

Métal	Support	Dispersion (%)	TOF (min <sup>-1</sup> )	Sélectivité (%)			
				EA	EEl	DEA	TEA
Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	35	23	39	0	9	52
	TiO <sub>2</sub>	35	2	37	0	13	50
	CeO <sub>2</sub>	40	3	75	5	15	5
	MgO	43	4	78	2	14	6
Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	51	33	0	0	67
	TiO <sub>2</sub>	23	36	3	3	59	35
	CeO <sub>2</sub>	45	21	75	0	18	7
	MgO	20	3	81	0	10	9

EA : éthylamine ; EEl : éthyléthylimine ; DEA : diéthylamine ; TEA : triéthylamine

\*\* Il s'agit d'une alumine commerciale : AluminumoxidC Degussa

Le support basique (MgO) a permis d'obtenir une sélectivité intéressante en éthylamine mais une activité de 6 à 15 fois plus faible que celle obtenue pour des catalyseurs déposés sur un support légèrement acide comme l'alumine. Pour ce qui est du support neutre (TiO<sub>2</sub>), aucune amélioration significative n'est observée en matière de performances comparativement à celles obtenues avec le support alumine. La cérine CeO<sub>2</sub> est un support aux propriétés à la fois basiques et oxydo-réductrices., La sélectivité obtenue pour les métaux déposés sur ce support est aussi intéressante

que celle obtenue avec le support basique MgO. L'amélioration de la sélectivité peut s'expliquer par l'inhibition des réactions de condensations provoquée par l'absence de sites acides à la surface des supports basiques MgO et CeO<sub>2</sub>, ce qui est en accord avec la littérature<sup>[11,21]</sup>.

*b) Oxydes binaires MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[18]</sup>*

Les résultats résumés précédemment ont permis de montrer l'intérêt d'utiliser un support présentant des propriétés basiques, pour améliorer la sélectivité en éthylamine mais aussi l'intérêt que présente le support alumine pour accroître l'activité. C'est pourquoi, l'influence d'oxydes mixtes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a été étudiée, en essayant différents ratios Al/Mg, préparés par voie sol-gel. Du platine et du rhodium ont été déposés sur ces différents supports, afin de tester les performances de ces catalyseurs en hydrogénation de l'acétonitrile. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs sont rassemblées dans le Tableau 4.4.

**Tableau 4.4: Activité et sélectivité à isoconversion (20 %) en fonction de la nature du support des catalyseurs monométalliques au platine (Pt) et rhodium (Rh)**

Métal	Support	Dispersion (%)	TOF (s <sup>-1</sup> )	Sélectivité (%)			
				EA	EEl	DEA	TEA
1Pt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al)**	50	79	0	0	100	0
	0,75 Al	50	55	22	0	78	0
	0,5 Al	40	97	33	0	67	0
	0,25 Al	30	129	51	0	49	0
	MgO	20	97	50	14	36	0
Rh	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al)	82	63	0	0	100	0
	0,75 Al	65	23	0	0	100	0
	0,5 Al	61	57	28	0	72	0
	0,25 Al	45	129	42	0	58	0
	MgO	19	56	64	10	26	0

EA : éthylamine ; EEl : éthyléthylimine ; DEA : diéthylamine ; TEA : triéthylamine

\*\* l'alumine testée ici a été préparée par voie sol-gel et n'a pas les mêmes propriétés que l'alumine commerciale.

Les catalyseurs monométalliques (Pt et Rh) sur l'alumine synthétisée permettent de produire sélectivement de la diéthylamine (100 %), car les réactions de condensations sont rapides en présence de sites acides provenant du support. Les résultats permettent d'observer une augmentation de la sélectivité en éthylamine lorsque la teneur en oxyde de magnésium croît que cela soit pour le rhodium ou le platine. L'activité suit à peu près la même évolution en passant par un maximum avec l'oxyde mixte contenant 25 % d'alumine. Sur le support (MgO) basique, l'apparition de l'éthyléthylimine est observée pour les deux métaux car les réactions de condensations sont plus lentes en l'absence de sites acides provenant de l'alumine.

### **5) Conclusion et perspectives du travail**

L'ensemble des résultats étudiés, dans les précédentes thèses sur la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile, nous permet de mettre en évidence plusieurs remarques.

- 1) le platine est le métal le plus performant pour la production de l'éthylamine à partir de l'hydrogénation de l'acétonitrile.
- 2) le rhodium possède une activité très intéressante mais avec une sélectivité en éthylamine plus faible que celle obtenue avec le platine.
- 3) la taille des particules métalliques a une influence sur l'activité en hydrogénation de l'acétonitrile pour les catalyseurs monométalliques à base de platine mais pas sur la sélectivité de cette réaction. Pour le rhodium, l'activité reste stable quelle que soit la taille de particules. Au contraire, la sélectivité évolue lorsque la taille des particules de rhodium diminue. Cette modification consiste en une diminution de la TEA produite au profit de la DEA.
- 4) une étude sur la stabilité des catalyseurs au cours du temps de réaction a permis de conclure que la désactivation des catalyseurs ne provient pas du frittage des particules mais plutôt de l'adsorption d'espèces carbonées et azotées empoisonnant les sites actifs du catalyseur. Une simple montée en température jusqu'à 400 °C même sous flux inerte permet de récupérer les performances du catalyseur. On peut donc conclure que l'adsorption de ces molécules n'est pas irréversible.

En ce qui concerne l'étude réalisée dans ce travail, la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile sera utilisée pour obtenir des informations sur le comportement du platine lorsqu'il est partiellement remplacé par le cobalt. Cette étude permettra de déterminer les interactions métal-métal et métal-support entre le cobalt et le platine supportés et

d'obtenir des informations sur la localisation des métaux dans les catalyseurs bimétalliques en fonction de la synthèse utilisée.

Les supports sélectionnés sont l'alumine gamma de chez Degussa pour sa bonne activité, l'oxyde de magnésium pour sa bonne sélectivité en éthylamine et l'oxyde binaire 0,25 Al avec une bonne activité et une bonne sélectivité en éthylamine.

### **II) Influence du support et la nature du métal dans les catalyseurs monométalliques (Co et Pt)**

Dans cette partie, les performances des catalyseurs monométalliques à base de platine et de cobalt sur différents supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SBA-15,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  et  $\text{MgO}$ ) seront étudiées. Les résultats sont comparés pour une conversion avoisinant 20 % après environ 20 minutes de réaction.

#### *a) Activité des catalyseurs monométalliques*

Les performances de nos catalyseurs monométalliques sont comparées avec leurs activités spécifiques calculées par gramme de platine (ou cobalt pour les catalyseurs au cobalt), par mol de métal présent dans le catalyseur et par leur TOF (Turnover Frequency). Dans le Tableau 4.5, les données de nos catalyseurs monométalliques avec différents supports sont rassemblées, ainsi que la conversion à environ 20 minutes de réaction.

**Tableau 4.5 : Activités spécifiques ( $a_s$  et  $a_{ii}$ ) et TOF des catalyseurs monométalliques supportés dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile**

Catalyseur	ICP (%)	D <sub>MET</sub> (%)	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$ (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> ou Co)	$a_{ii}$ (mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup> )	TOF (h <sup>-1</sup> )	$m_{\text{catalyseur}}$ (mg)
<b>0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,66	90	21 (44)	1,1	215,5	239	144,4
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,02	75	21 (71)	2,1	407,0	543	80,1
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup></b>	1	65	20 (-)	-	-	780	-
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	0,36	42	11 (15)	1,2	243,3	580	80,0
<b>1Pt/MgO</b>	0,79	48	12 (16)	0,6	114,4	238	80,9
<b>1Pt/SBA-15</b>	0,81	30	18 (33)	1,2	237,9	792	80,0
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,04	8	20 (28)	0,13	7,8	96	100,5
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	3,00	12	Inactif	-	-	-	99,9
<b>5Co/MgO</b>	4,51	2	5 (9)	0,05	2,7	137	99,3
<b>5Co/SBA-15</b>	4,88	3	Inactif	-	-	-	99,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC

<sup>a</sup> Catalyseur issu de la thèse de C.La Fontaine

Les catalyseurs à base de platine permettent d'obtenir des activités spécifiques largement supérieures à celles obtenues pour les catalyseurs à base de cobalt dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile. Il en va de même pour le TOF. De plus, nous observons une différence d'activité significative entre nos catalyseurs monométalliques à base de platine (0,5 et 1 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En effet, la différence d'activité entre nos catalyseurs peut être expliquée par leurs tailles de particules<sup>[7,10,15,19]</sup>. Selon la littérature, la taille de particules influence la capacité du métal à adsorber l'acétonitrile. Pour une petite taille de particules, l'adsorption de l'acétonitrile est plus favorable, due aux doublets non liants de la molécule. En effet, la force de la liaison C≡N est augmentée rendant plus difficile l'hydrogénation de l'acétonitrile adsorbé sur les petites particules<sup>[27,28]</sup>. Le simple fait de diminuer la teneur en platine dans le catalyseur monométallique n'est pas la bonne solution pour économiser ce métal noble car cela peut entraîner une diminution de la taille des particules et donc de l'activité. De plus, la nature du métal induit aussi une différence d'activité en fonction de sa

capacité à former des liaisons d'adsorptions multiples avec le groupement nitrile [4,5]. Le réactif est adsorbé plus fortement sur le cobalt que sur le platine<sup>[20]</sup>. Par ailleurs, la présence de quantité non négligeable d'oxyde de cobalt, observée en XPS et en RTP, dans le catalyseur monométallique à base de cobalt, après le traitement sous hydrogène in-situ à 450 °C, peut nuire à la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile. La réductibilité du cobalt sera donc un paramètre important afin d'améliorer les performances de catalyseurs contenant du cobalt.

De plus, les résultats obtenus permettent d'observer une influence du support. En effet, le catalyseur 1Pt/MgO, présentant une dispersion du platine (48 %) comparable au catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, montre une activité plus faible. Nous pouvons alors considérer que le support a aussi une influence sur l'activité pouvant être reliée à la basicité des supports ou l'interaction métal-support. En effet, le support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO présente des propriétés basiques plus élevées que le support MgO. L'étude de Saad et coll<sup>[16]</sup> a démontré que les sites basiques améliorent la vitesse de réaction par comparaison avec les sites acides.

### *b) Sélectivité des catalyseurs monométalliques*

La sélectivité de ces catalyseurs monométalliques a été comparée, à une isoconversion de 20 % autour de 20 minutes de réaction, sauf pour le catalyseur 1Pt/MgO et le catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO (conversion = 12,4 % et 10,7 %, respectivement) séparés par le trait en pointillé Figure 4-2.

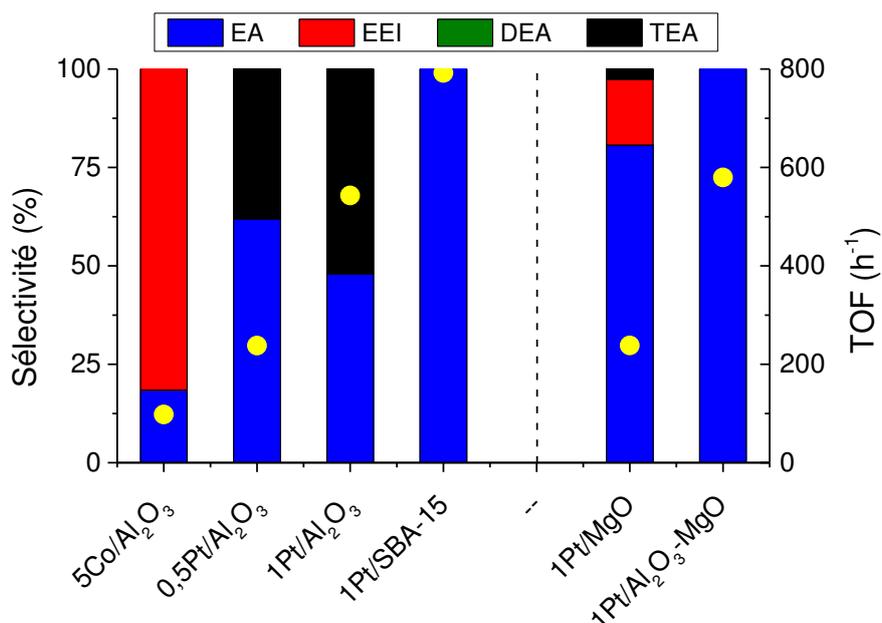


Figure 4-2 : Sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) et TOF (cercle jaune) des catalyseurs monométalliques à base de cobalt et de platine sur différents supports

En matière de sélectivité, de très bonnes performances sont observées sur la Figure 4-2, pour les catalyseurs monométalliques à base de platine comparés au catalyseur monométallique à base de cobalt sur alumine. En effet, le catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'obtenir une sélectivité en éthylamine (EA) à 18 % et 82 % d'éthyléthylimine (EEI) alors que le platine sur alumine (1Pt) oriente la sélectivité des produits de la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile vers la production de l'éthylamine à hauteur de 48 % et de triéthylamine à hauteur de 52 %. La molécule d'éthyléthylimine est l'intermédiaire réactionnel lors de la réaction entre deux molécules d'acétonitrile<sup>[11]</sup> permettant d'obtenir les amines secondaire et tertiaire<sup>[6,12,22]</sup>.

La différence de sélectivité entre les deux métaux peut être expliquée par l'aptitude des métaux à former des liaisons multiples ou non avec l'espèce adsorbée<sup>[4,5]</sup>. Le platine forme généralement une seule liaison (M-CN) d'adsorption entraînant la production de la TEA, alors que le cobalt (similaire au nickel) crée des liaisons multiples (M=CN) et simples permettant d'obtenir une sélectivité plus faible en produits de condensation<sup>[4,5]</sup>. La formation de liaisons multiples diminue la mobilité de l'intermédiaire réactionnel pendant l'hydrogénation de l'acétonitrile diminuant la formation de DEA ou de TEA<sup>[5]</sup>.

Le catalyseur avec une quantité de platine plus faible et une dispersion plus élevée oriente la réaction vers une sélectivité en éthylamine plus élevée (62 %). Nous pouvons donc considérer que la sélectivité est légèrement influencée par la taille de particules, en accord avec la littérature<sup>[7]</sup>, notamment pour des catalyseurs avec des métaux hautement dispersés.

Les catalyseurs avec des supports contenant de l'oxyde de magnésium orientent la réaction vers une sélectivité plus élevée en d'éthylamine, en accord avec la littérature<sup>[6,12]</sup>. Le catalyseur monométallique au platine sur SBA-15 présente une sélectivité de 100 % en EA avec la plus forte activité. Etant donné que la sélectivité n'est pas influencée par la taille des particules de platine<sup>[19]</sup> comme peut l'être les activités spécifiques des catalyseurs et si nous portons uniquement un intérêt sur la sélectivité en EA, le classement de performances suivant est obtenu pour les catalyseurs au platine sur différents supports : SBA-15 = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO > MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, ce classement met en évidence un lien direct avec l'acido-basicité des supports montrant qu'un support considéré comme basique comme notre MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO peut amener à l'obtention d'une sélectivité élevée en éthylamine. Dans la littérature, il est indiqué que la présence d'acidité au sein du support favorise les réactions de condensation<sup>[6,11,16]</sup>. Nous pouvons donc en déduire qu'un catalyseur, ne présentant pas de sites acides, oriente la réaction vers l'amine primaire. De plus, la SBA-15 avec une taille de canaux d'un diamètre de 6 nm pourrait influencer la sélectivité en limitant le nombre de molécules de CH<sub>3</sub>CN ayant accès au métal ou en empêchant la formation des produits de condensation dans cet espace restreint. Ces deux effets conduisent à une augmentation de la sélectivité en EA.

Pour le catalyseur à base de platine supporté par un support un peu acide, comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une production de triéthylamine (TEA) est observée provenant de la réaction de condensation entre une amine et une imine qui est un intermédiaire réactionnel<sup>[2,6,11,16,22-25]</sup>. A l'inverse, pour un catalyseur au platine supporté sur MgO avec de fortes propriétés basiques, la formation de l'EA est majoritaire<sup>[6,11,12,26]</sup>. L'absence de sites acides peut alors améliorer la sélectivité en amine primaire ce qui est le cas pour nos supports MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO<sup>[16]</sup>.

### **III) Mélange mécanique de catalyseurs monométalliques sur alumine**

Les techniques de caractérisations (RTP, XPS) ont montré une influence positive du platine sur la réductibilité du cobalt dans des mélanges mécaniques. Afin d'avoir plus d'informations sur l'interaction platine-cobalt dans nos catalyseurs bimétalliques, l'activité de ces mélanges ainsi que la sélectivité pour la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile a été étudiée.

#### *a) Activité des mélanges mécaniques Pt-Co*

Cette partie consistera à identifier une éventuelle coopération entre les cristallites de cobalt et de platine pour la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile en l'absence d'interaction métallique. Pour cela, plusieurs ratios massiques ont été étudiés allant du 100 % en masse de catalyseur platine ( $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) au 100 % en masse de catalyseur cobalt ( $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Les valeurs indiquées entre parenthèses dans le Tableau 4.6 dans le nom d'un mélange mécanique, sont représentatives du ratio massique (%Pt-%Co) testé. Il est à noter que, quel que soit le ratio utilisé dans ce test catalytique, le cobalt reste en large excès par rapport au platine si l'on considère le ratio atomique. Dans le Tableau 4.6, les activités pour ces différents mélanges mécaniques sont rassemblées. Ces activités expérimentales sont comparées aux activités attendues estimées par combinaison linéaire des activités du catalyseur monométallique platine seul et du cobalt seul, affectées des coefficients représentant le ratio du mélange.

**Tableau 4.6 : Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs monométalliques et leurs mélanges mécaniques (Pt-Co) pour la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile**

	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	Activité attendue <sup>a</sup>	$m_{\text{catalyseur}}$ (mg)	
		$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$	(Pt)	(Co)
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21 (71)	2,1	407,0	407,0 (réf)	80,1	-
<b>1Pt-5Co (75-25)</b>	20 (65)	3,3	107,1	74,2	46,2	14,3
<b>1Pt-5Co (50-50)</b>	19 (51)	3,9	43,4	31	31,0	31,0
<b>1Pt-5Co (25-75)</b>	20 (53)	5,9	22,7	15,7	21,1	64,2
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20 (28)	-	7,8	7,8 (réf)	-	100,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC  
<sup>a</sup> : Activité attendue =  $(X_{0\text{Ptmono}} \times n_{\text{PtMM}} / n_{\text{Ptmono}} + X_{0\text{Co mono}} \times n_{\text{CoMM}} / n_{\text{Co mono}}) \times D_{\text{ACN}} / (100 \times n_{\text{bimét}})$  ;  
 avec  $X_{0\text{Ptmono}} = 71 \%$ ,  $X_{0\text{Co mono}} = 28 \%$ , et  $D_{\text{ACN}}$  = débit molaire de l'acétonitrile

Une amélioration de l'activité spécifique en  $\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$  est observée en comparant les valeurs expérimentales à celles attendues. En effet, les résultats expérimentaux pour chacun des mélanges mécaniques donnent en moyenne une amélioration de 40 % vis-à-vis de l'activité attendue. Cette constance dans l'amélioration de l'activité peut être directement reliée aux caractérisations effectuées sur des mélanges mécaniques pendant la thèse. En effet, la RTP et l'XPS ont permis d'observer une amélioration de la réductibilité du cobalt grâce au platine présent dans les mélanges mécaniques. Cette amélioration de l'activité peut être expliquée par un effet de spillover de l'hydrogène qui permet la migration de l'hydrogène du platine vers l'alumine où il peut atteindre le cobalt. La part de cobalt réduit est alors plus importante dans le catalyseur et permet une amélioration de l'activité des catalyseurs bimétalliques. Plusieurs articles ont montré qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un contact entre le platine et le cobalt pour observer cet effet de spillover<sup>[29,30]</sup>.

b) Sélectivité des mélanges mécaniques

La sélectivité en produits obtenus en fonction des mélanges mécaniques entre les catalyseurs monométalliques au cobalt et au platine supportés sur alumine est comparée sur la Figure 4-3. De plus, l'activité spécifique par gramme de platine est reportée sur l'histogramme pour chacun des mélanges mécaniques.

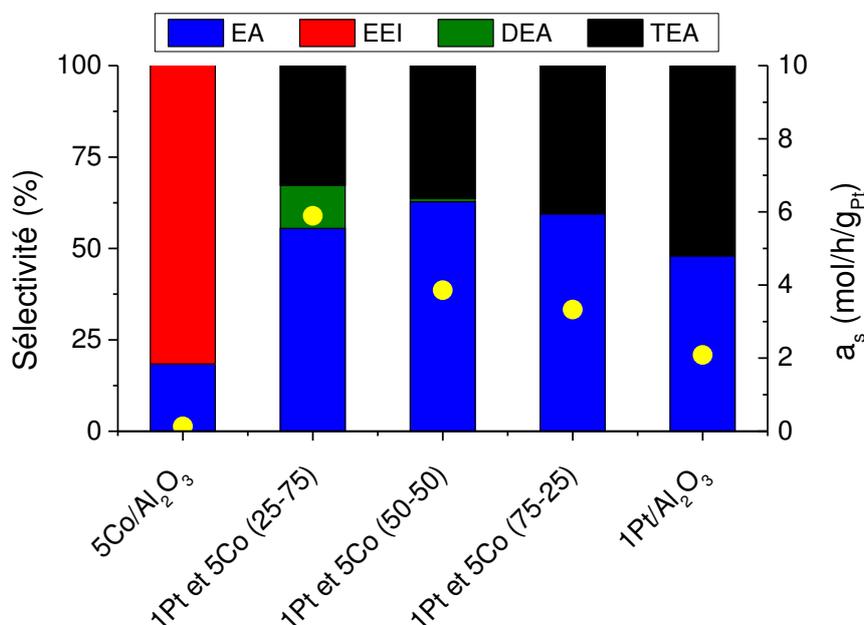


Figure 4-3 : Sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) des mélanges mécaniques entre 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leurs activités spécifiques en mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> (cercle jaune)

La sélectivité obtenue est en faveur de la formation de l'éthylamine (EA) pour tous les mélanges mécaniques. En supposant que l'amélioration de la production de l'EA provient d'un cobalt plus réduit dans le mélange mécanique, comme observé en RTP et XPS, nous pouvons en déduire que le cobalt métallique permet de produire plus d'amine primaire. Pour le mélange 25-75, l'apparition de la diéthylamine (DEA) à hauteur de 10 % peut s'expliquer par la transformation de l'EEI afin de former de la DEA. De plus, le cobalt peut être activé par le platine et donc transformer l'éthylamine directement et rapidement en DEA sans que le produit intermédiaire (EEI) ne soit visible.

L'activité des mélanges mécaniques et leur sélectivité en EA montrent qu'il est possible d'obtenir la plus forte activité en hydrogénation et une forte sélectivité en EA en ajoutant une quantité faible de Pt au Co (25-75 % massique). Il semble donc possible de pouvoir remplacer une partie du platine par du cobalt tout en maintenant voire en

augmentant les performances en hydrogénation de l'acétonitrile. De plus ces résultats nous indiquent que l'amélioration des performances ne nécessite pas forcément un contact intime entre les métaux.

### **IV) Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine sur la réaction d'hydrogénation**

L'influence de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques sur les performances en hydrogénation de l'acétonitrile sera étudiée dans cette partie. Les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine auront les mêmes teneurs massiques en Pt-Co pour faciliter les comparaisons. Les synthèses par coimprégnation, voie colloïdale et voie redox seront comparées entre elles. Dans un premier temps, l'influence de la méthode de synthèse sur l'activité de ces catalyseurs sera comparée puis la sélectivité sera également étudiée. Les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine à base de platine ou de cobalt serviront de points de comparaison.

#### *a) Activité des catalyseurs bimétalliques sur alumine*

Les activités spécifiques et les TOF de catalyseurs bimétalliques supportés sur l'alumine préparés par différentes méthodes de synthèse sont étudiées. Les TOF attendus seront calculés en prenant les TOF des catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt supportés sur alumine comme référence. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.7.

**Tableau 4.7: Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine**

	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	TOF ( $h^{-1}$ )	TOF attendu <sup>a</sup> ( $h^{-1}$ )	$m_{\text{catalyseur}}$ (mg)
		$mol \cdot h^{-1} \cdot g_{Pt}^{-1}$	$mol \cdot h^{-1} \cdot mol_{\text{Mét}}^{-1}$			
1Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21 (71)	2,1	407,0	543	543	80,1
1Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COI	19 (33)	4,4	45,3	197	121	24,9
1Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PVA	8 (9)	0,1	1,0	33	124	195,6
1Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RO	20 (54)	2,3	27,4	343	124	55,2
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 (28)	-	7,8	98	98	100,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC  
<sup>a</sup> : TOF attendu = (TOF<sub>Ptmono</sub> X  $n_{Pt}$ bimét + TOF<sub>Comono</sub> X  $n_{Co}$ bimét) /  $n_{bimét}(Pt+Co)$

Pour cette réaction d'hydrogénation, la méthode de préparation des catalyseurs semble influencer sur les activités obtenues. En effet, pour les catalyseurs bimétalliques Pt-Co synthétisés par coimprégnation (COI) et par voie redox (RO), une amélioration de l'activité spécifique (en mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) est observée. Le catalyseur bimétallique synthétisé par coimprégnation permet d'obtenir une activité initiale par gramme de platine deux fois supérieure à l'activité du catalyseur monométallique à base de platine. En outre, ce catalyseur bimétallique (COI) présente un TOF supérieur à celui attendu. Cette amélioration a été précédemment observée avec les mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques et peut s'expliquer par l'influence du platine sur la réductibilité du cobalt. En effet, le catalyseur bimétallique COI peut être assimilé à un mélange mécanique au niveau de la répartition des particules (existence de particules de platine seul et de cobalt seul) mais les métaux sont situés sur le même support ce qui favorise l'activation du cobalt par spillover. La sélectivité sera intéressante à étudier afin d'observer si le COI conduit à la sélectivité obtenue pour les mélanges mécaniques (presque similaire au 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Le catalyseur préparé par voie redox présente une activité (par gramme de platine) légèrement supérieure à celle obtenue avec le catalyseur monométallique au platine. Comme pour le catalyseur COI, le catalyseur RO présente un TOF supérieur à celui

attendu pouvant s'expliquer par une interaction platine-cobalt plus élevée. En effet, cette méthode de préparation permet d'obtenir exclusivement du platine en interaction avec le cobalt. Après un prétraitement réducteur in-situ, les techniques de caractérisations (XPS) ont permis d'observer une migration d'une partie du platine vers la surface du cobalt tout en permettant d'obtenir une légère quantité de cobalt réduit en surface. Ainsi, un catalyseur avec, à sa surface, du platine qui est très actif dans cette réaction, a une activité plus élevée qu'un catalyseur monométallique au platine. Les tests effectués avec le catalyseur bimétallique préparé par voie colloïdale (PVA) supporté sur alumine montrent que la conversion n'excède pas 8 %, à environ 20 minutes de réaction. Cette très faible activité initiale pour ce catalyseur (PVA) peut être expliquée par la forte présence de carbone à la surface du catalyseur issue de la préparation utilisant un polymère difficile à éliminer. En effet, une étude effectuée pendant la thèse de N.Hérault<sup>[31]</sup> a montré que, la polyvinylpyrrolidone (PVP), utilisée durant la synthèse, n'était pas totalement éliminée lors des lavages et restait fortement adsorbée sur les particules métalliques de catalyseurs préparés par voie colloïdale même après un traitement réducteur sous hydrogène à 300 °C. Les espèces carbonées provenant du polymère utilisé pour la synthèse (l'alcool polyvinylique ou PVA), peuvent rester adsorbées à la surface du catalyseur même après un traitement réducteur sous hydrogène, à l'image de la PVP, empoisonnant les sites actifs du catalyseur<sup>[32]</sup>. Par ailleurs, l'analyse par XPS indique un taux de carbone de 4 % pour ce catalyseur alors qu'il est en moyenne de 2 % pour les catalyseurs COI et RO. Ce résultat prouve la présence de résidus polymères pour le catalyseur PVA inhibant son activité. Un classement des catalyseurs bimétalliques, basé sur les TOF peut être établi : RO > COI > PVA.

### *b) Sélectivité des catalyseurs bimétalliques sur alumine*

La sélectivité de ces catalyseurs bimétalliques a été comparée, à une isoconversion de 20 % autour de 20 minutes de réaction, sauf pour le catalyseur bimétallique PVA (conversion = 8 %) séparé par le trait en pointillé (Figure 4-4).

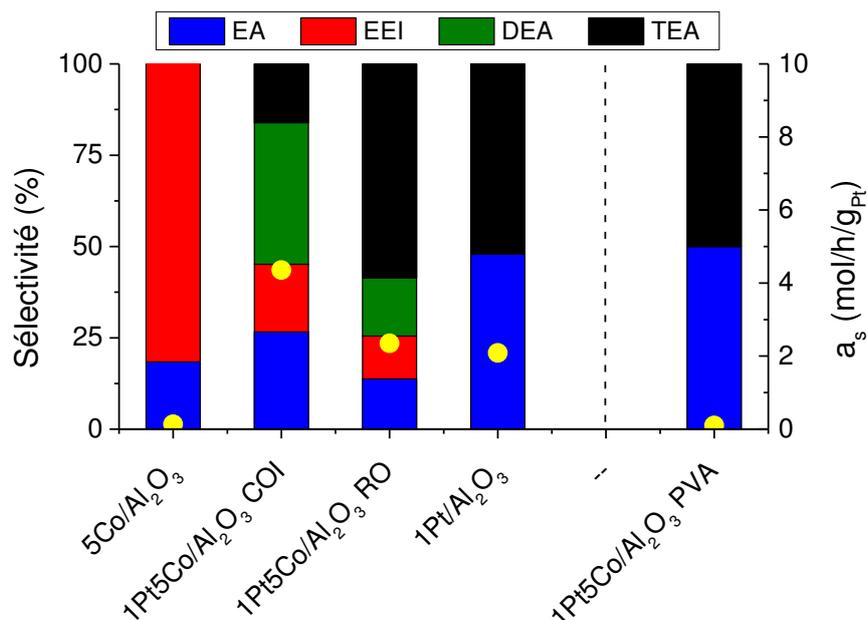


Figure 4-4 : Sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) des catalyseurs bimétalliques à base de cobalt et de platine sur alumine et leurs activités spécifiques (cercle jaune)

La sélectivité des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine synthétisés par différentes méthodes diffère de la sélectivité obtenue des catalyseurs monométalliques au platine ou au cobalt. En effet, pour le catalyseur préparé par coimprégnation (COI), de la diéthylamine apparaît en grande quantité (39 %). Si le catalyseur bimétallique COI présente exclusivement des particules monométalliques de platine et de cobalt à la surface du support, nous pourrions nous attendre à une addition des sélectivités obtenues par les catalyseurs monométalliques au cobalt et au platine, ce qui n'est pas le cas. De plus, nous avons observé précédemment que les mélanges mécaniques entre les catalyseurs monométalliques au cobalt et au platine orientent la sélectivité exclusivement vers celle du catalyseur monométallique au platine. Le catalyseur bimétallique COI devrait donner un mélange des sélectivités des catalyseurs monométalliques respectifs voire la sélectivité du platine seul ce qui n'est pas le cas. Il semble donc qu'il existe un effet de coopération entre le cobalt et le platine, conduisant à la production de l'amine secondaire (DEA). En effet, nous savons que le catalyseur monométallique au platine oriente la réaction vers la production de l'EA et de la TEA alors que celui au cobalt forme de l'EA et de l'EEI. Ainsi, la présence de platine à proximité du cobalt dans ces catalyseurs COI permettrait l'hydrogénation de l'EEI en DEA. De plus, la RTP et l'XPS avaient permis d'observer pour ce catalyseur

COI, une réduction plus élevée du cobalt que dans le catalyseur monométallique révélant cette forte interaction entre les deux métaux. Nous pouvons supposer que la présence de  $\text{Co}^0$  peut être aussi la cause de la production de l'amine secondaire.

Quant au catalyseur bimétallique synthétisé par voie redox (RO), une production conséquente de triéthylamine est observée. Sachant que le platine monométallique est très sélectif en triéthylamine contrairement au cobalt, ce résultat permet de penser que le platine est présent au niveau de la surface des nanoparticules Pt-Co ce qui est en accord avec la méthode de préparation par voie redox qui oriente le dépôt de platine sur les particules de cobalt. Le catalyseur, qui a été remis à l'air ambiant, a pu se réoxyder légèrement permettant au cobalt de migrer en surface des particules bimétalliques entraînant un enfouissement du platine au cœur des particules. Nous avons observé que le traitement réducteur effectué in-situ permet d'enrichir la surface des particules en platine (XPS). Cet enrichissement peut permettre de supposer que le platine présent en surface des particules est très dispersé. Par ailleurs, la formation de l'imine observée peut être expliquée par la présence de cobalt non recouvert par du platine. La surface des particules ainsi constituée de Pt et de Co permet une coopération entre eux ce qui peut comme dans le cas des catalyseurs coimprégnés permettre d'expliquer que l'éthyléthyllimine formé sur le cobalt soit hydrogénée par le platine en diéthylamine. De plus, on ne peut pas exclure qu'une partie du cobalt soit oxydé en surface et que les clusters  $\text{CoO}_x$  agissent comme des sites acides proches du platine et favorisent les réactions de condensation formant la DEA et la TEA. La sélectivité obtenue pour ce catalyseur peut aussi provenir d'un effet synergique d'une interaction électronique entre le platine (proche de la surface) et le cobalt (en surface). En effet, la formation d'un alliage entre le platine et le cobalt et/ou le transfert électronique de Co vers Pt peut conduire à un abaissement du centre de la bande d du platine par rapport au niveau de Fermi, ce qui diminue la force d'adsorption de molécules à la surface du platine<sup>[33,34]</sup>. La diminution de l'énergie d'adsorption d'intermédiaire réactionnel peut alors favoriser la production de la DEA et TEA.

L'activité pour le catalyseur bimétallique préparé par voie colloïdale (PVA) est très faible et il est difficile de comparer sa sélectivité à celles des autres catalyseurs bimétalliques. Toutefois, la sélectivité pour le catalyseur bimétallique préparé par voie colloïdale (PVA) semble correspondre à celle du catalyseur monométallique à base de platine ce qui indiquerait que le platine est en surface.

La suite de l'étude sur l'hydrogénation de l'acétonitrile portera sur le ratio Pt/Co dans les catalyseurs bimétalliques COI et RO afin d'optimiser leurs performances pour obtenir l'éthylamine le plus sélectivement possible et d'acquérir plus d'informations sur la position du platine et du cobalt l'un vis-à-vis de l'autre.

### **V) Influence des teneurs en platine et cobalt sur les catalyseurs bimétalliques RO et COI sur alumine**

Dans les parties précédentes, des performances intéressantes ont été obtenues pour les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par voie redox (RO) et par coimprégnation (COI). En effet, ces catalyseurs bimétalliques ont montré des activités (en  $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) plus élevées que celle obtenue avec le catalyseur monométallique au platine supporté sur alumine. La sélectivité pour ces catalyseurs bimétalliques reste à optimiser afin d'obtenir l'éthylamine plus sélectivement. Les ratios Pt/Co seront donc modifiés afin d'améliorer les performances et de permettre si possible le remplacement partiel du platine par le cobalt. Dans un premier temps, l'influence des ratios Pt/Co sera étudiée sur les catalyseurs bimétalliques COI puis sur les catalyseurs bimétalliques RO supportés sur alumine.

#### **1) Performances des catalyseurs bimétalliques COI**

##### *a) Activité des catalyseurs bimétalliques COI*

Dans cette partie, la teneur massique en platine dans les catalyseurs bimétalliques COI variera entre 0,5 % et 1 %, alors que la teneur massique en cobalt variera entre 0,3 % et 5 %. Les activités spécifiques et les TOF de ces catalyseurs bimétalliques seront présentés. Les TOF attendus seront calculés en prenant les TOF des catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt supportés sur alumine comme référence. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.8.

**Tableau 4.8 : Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) et  $H_2/M$  obtenue en RTP jusqu'à 450 °C des catalyseurs bimétalliques COI supportés sur alumine**

	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	TOF ( $h^{-1}$ )	TOF attendu <sup>a</sup> ( $h^{-1}$ )	$H_2/M$ 450 °C (RTP)	$m_{\text{catalyseur}}$ (mg)
		$mol \cdot h^{-1} \cdot g_{Pt}^{-1}$	$mol \cdot h^{-1} \cdot mol_{\text{Mét}}^{-1}$				
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21 (71)	2,1	407,0	543	543	0,99	80,1
<b>1Pt0,3Co COI</b>	19 (37)	2,4	235,5	336	326	0,23	40,1
<b>0,5Pt2,5Co COI</b>	19 (39)	7,6	74,0	204	120	0,82	35,3
<b>0,5Pt5Co COI</b>	18 (26)	1,6	9,0	30	110	0,61	94,6
<b>1Pt5Co COI</b>	19 (33)	4,4	45,3	198	121	0,81	24,9
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20 (28)	-	7,8	98	98	0,62	100,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC  
<sup>a</sup> : TOF attendu = (TOF<sub>Ptmono</sub> × n<sub>Ptbimét</sub> + TOF<sub>Comono</sub> × n<sub>Cobimét</sub>) / n<sub>bimét(Pt+Co)</sub>

Les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par coimprégnation sont en général plus actifs (en mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>) que le catalyseur monométallique au platine. Seul, le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI présente une activité en mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup> en deçà de la valeur du 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de l'activité attendue. Pour cette préparation, les caractérisations ont montré que le platine n'était presque pas accessible à l'hydrogène (Accessibilité métallique mesurée par chimisorption d'hydrogène = 4 %) et considérant que le platine est largement plus actif que le cobalt, l'absence d'activité peut s'interpréter comme un défaut de platine en surface (MET/EDX).

Les catalyseurs bimétalliques COI avec un ratio massique de 1 pour 5 (Pt/Co) présentent les meilleures activités. Ce ratio semble être le ratio optimal entre le platine et le cobalt pour cette préparation de catalyseurs dans nos conditions expérimentales. De plus, la diminution par deux de la quantité en platine et en cobalt dans le catalyseur bimétallique 0,5Pt2,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI permet d'obtenir une activité initiale (par gramme de Pt) 2 fois supérieure à celle du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et 3 fois et demi supérieure à celle du catalyseur monométallique au platine. Pour ces deux

catalyseurs, les caractérisations montrent que le platine existe soit isolé, soit en contact avec le cobalt dans des particules bimétalliques (MET/EDS). Etant donné que leurs activités dépassent largement celle du catalyseur monométallique au platine, nous pouvons considérer que la présence du platine au contact du cobalt permet d'augmenter l'activité initiale du catalyseur. En effet, la RTP et l'XPS ont permis de montrer une plus grande réduction du cobalt en présence de platine pour le catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI que dans le catalyseur monométallique au cobalt avec un prétraitement réducteur effectué à 450 °C pendant une heure. Ces observations ont été recensées dans d'autres études dans l'état de l'art<sup>[29,30,35,36]</sup>.

De plus, l'amélioration de l'activité peut être directement liée à l'interaction électronique entre le cobalt et le platine pouvant avoir un effet bénéfique pour cette réaction. En effet, la formation d'un alliage entre le platine et le cobalt et/ou le transfert électronique de Co vers Pt peut conduire à un abaissement du centre de la bande d du platine par rapport au niveau de Fermi, ce qui diminue la force d'adsorption de molécules à la surface du platine<sup>[33,34]</sup>. Cependant dans les catalyseurs bimétalliques préparés par coimprégnation, la possibilité d'une proximité du cobalt et du platine entraînant ce type d'interaction est très faible comparée à des catalyseurs bimétalliques avec un dépôt contrôlé des métaux.

Le catalyseur avec 0,3 % massique de cobalt et 1 % massique de platine a permis d'améliorer légèrement l'activité initiale du platine ( $2,4 > 2,1 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}_{\text{Pt}}^{-1}$ ) présent dans le catalyseur bimétallique. Etant donné que, pour ce catalyseur, une majorité du platine est sans interaction avec le cobalt, il est donc logique d'obtenir environ l'activité initiale d'un catalyseur monométallique au platine.

### *b) Sélectivité des catalyseurs bimétalliques COI*

La sélectivité des catalyseurs bimétalliques COI est comparée à 20 % de conversion à environ 20 minutes de réaction (Figure 4-5).

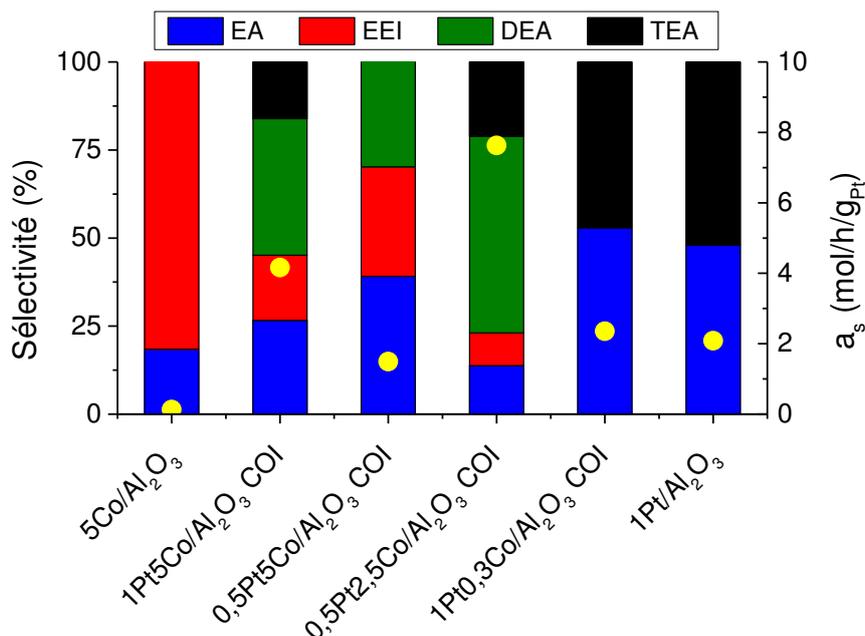


Figure 4-5 : Sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) des catalyseurs bimétalliques COI sur alumine et leurs activités spécifiques (cercle jaune)

L'histogramme de la Figure 4-5 montre une certaine logique au niveau des sélectivités des produits pour ces différents catalyseurs. En effet, le catalyseur bimétallique (1Pt0,3Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI) contient essentiellement du platine et comme attendu, sa sélectivité est presque identique à celle obtenue avec le catalyseur monométallique au platine (1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A l'inverse, quand le ratio est en faveur du cobalt, la présence de l'intermédiaire éthyléthylimine est observée ce qui indique la présence de cobalt en surface soit seul soit avec du platine. Les 30 % en DEA qui sont obtenus, peuvent être expliqués par la coopération du cobalt et du platine. Ainsi, l'EEI très réactive formée à la surface du cobalt peut s'adsorber sur le platine qui va l'hydrogéner afin de former la DEA.

Ainsi, la présence de la TEA et EEI pour les catalyseurs 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et 0,5Pt,2,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI indiquent la présence en surface de platine et de cobalt dans une configuration similaire pour ces deux catalyseurs mais néanmoins différente de celle observée pour le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI. En effet, pour le catalyseur bimétallique 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI, la TEA (produit uniquement en présence de platine seul ou couplé à un site acide CoO<sub>x</sub>) n'est plus obtenue et la somme de la sélectivité en EA et en EEI (produits obtenus avec le catalyseur monométallique au cobalt) est de 70 %.

Les analyses RTP des catalyseurs bimétalliques COI ont permis de quantifier la consommation d'hydrogène (Tableau 4.8) tout en déterminant les températures de réduction des différentes espèces (Figure 4-6).

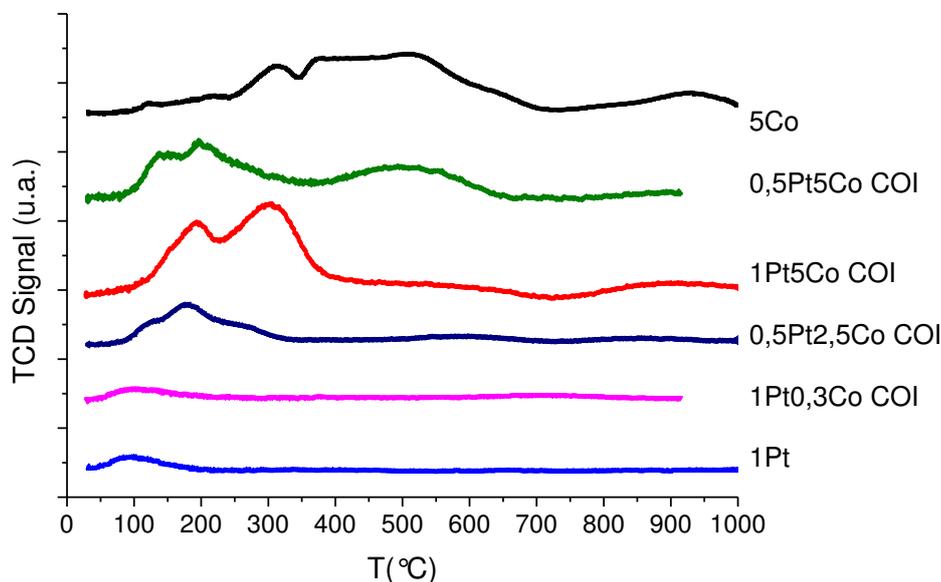


Figure 4-6 : Signal TCD de la RTP des catalyseurs bimétalliques PtCo préparés par coimpregnation et des catalyseurs monométalliques supportés par  $\text{Al}_2\text{O}_3$

La RTP permet de montrer que le cobalt se réduit à plus basse température (majorité des pics présents en dessous de 450 °C) en présence de platine. Le catalyseur 1Pt0,3Co très riche en platine présente le même comportement que le catalyseur monométallique à base de platine. Le catalyseur 0,5Pt2,5Co-COI présente un pic important centré vers 500 °C, présent aussi sur le catalyseur à base de cobalt, ce qui indique la présence de nanoparticules de cobalt pour ce catalyseur à l'instar du catalyseur monométallique.

Les catalyseurs 1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI et 0,5Pt.2,5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI ne montrent pas (ou peu) ce pic, ce qui pourrait indiquer que presque tout le cobalt est en interaction avec le platine, probablement dans un alliage de platine et de cobalt.

Si l'on compare les activités, un ratio massique de 1 Pt pour 5 Co semble optimal pour les catalyseurs coimpregnés. Ce résultat peut être directement corrélé aux valeurs de  $\text{H}_2/\text{M}$  égales à 0,82 et à 0,81 respectivement pour le catalyseur 0,5Pt2,5Co-COI et le catalyseur 1Pt5Co-COI, valeurs de  $\text{H}_2/\text{M}$  les plus élevées pour la série des catalyseurs bimétalliques COI en RTP. En effet, le catalyseur 0,5Pt2,5Co-COI et le catalyseur

1Pt5Co-COI montrent une plus grande consommation de H<sub>2</sub> et permettent une meilleure réductibilité du cobalt comparée aux autres catalyseurs. L'amélioration de la réductibilité confirme de fortes interactions entre les deux métaux pouvant être à l'origine de la différence de sélectivité entre les catalyseurs bimétalliques et les catalyseurs monométalliques notamment avec la production de DEA.

## 2) Performances des catalyseurs bimétalliques RO

### a) Activité des catalyseurs bimétalliques RO

Dans cette partie, la variation du ratio massique entre le platine et le cobalt sera étudiée pour les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par voie redox (RO). La teneur massique en cobalt restera fixe à 5 %, alors que la teneur massique en platine variera entre 0,2 % et 1 %. Les TOF attendus seront calculés en prenant les TOF des catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt supportés sur alumine comme référence. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.9.

**Tableau 4.9 : Activités des catalyseurs (a<sub>i</sub> et a<sub>ii</sub>) bimétalliques RO supportés sur alumine**

	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	a <sub>i</sub>	a <sub>ii</sub>	TOF (h <sup>-1</sup> )	TOF attendu <sup>a</sup> (h <sup>-1</sup> )	m <sub>catalyseur</sub> (mg)
		mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup>			
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21 (71)	2,1	407,0	543	543	80,1
<b>1Pt5Co RO</b>	20 (54)	2,3	27,4	342	124	55,2
<b>0,5Pt5Co RO</b>	22 (73)	10,3	40,6	369	107	50,4
<b>0,2Pt5Co RO</b>	17 (33)	2,9	7,4	106	103	149,0
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20 (28)	-	7,8	98	98	100,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC  
<sup>a</sup> : TOF attendu = (TOF<sub>Ptmono</sub> × n<sub>Ptbimét</sub> + TOF<sub>Comono</sub> × n<sub>Cobimét</sub>) / n<sub>bimét(Pt+Co)</sub>

Les analyses des tests catalytiques sur les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine synthétisés par voie redox permettent d'observer une activité par gramme de

platine plus élevée que pour le catalyseur monométallique au platine. Cependant, le cobalt possédant une légère activité, rend l'activité par moles totales de métal inférieure à l'activité attendue pour le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO et le catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO. Au contraire, le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO présente une activité expérimentale largement supérieure à celle attendue. Etant donné que le catalyseur monométallique au cobalt est très peu actif, l'effet promoteur observé peut provenir de la forte interaction entre le cobalt et le platine permettant au cobalt de se réduire plus facilement de participer à la réaction. En effet, de nombreuses publications ont mis en évidence l'effet promoteur du platine sur le cobalt en matière de réductibilité de ce dernier<sup>[29,30,35,36]</sup>. Cependant, les analyses RTP de nos catalyseurs bimétalliques préparés par RO n'ont pas montré de forte réduction du cobalt. Toutefois, l'analyse du catalyseur 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO par XPS a permis d'observer une légère fraction du cobalt sous forme métallique (5 %) après le prétraitement réducteur. Cette faible valeur comparée à celle obtenue avec le catalyseur préparé par COI (1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI) ou le catalyseur monométallique au cobalt ne peut pas expliquer les activités obtenues avec les RO.

Ainsi, l'amélioration de l'activité (pour le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO) peut être directement liée à l'interaction électronique entre le cobalt et le platine apportant un effet bénéfique à cette réaction. En effet, la formation d'un alliage entre le platine et le cobalt et/ou le transfert électronique de Co vers Pt peut conduire à un abaissement du centre de la bande d du platine par rapport au niveau de Fermi, ce qui diminue la force d'adsorption de molécules à la surface du platine<sup>[33,34]</sup>.

De plus, nous pouvons remarquer que le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO a un TOF supérieur au TOF attendu. Ainsi, nous avons un optimum d'activité pour ce catalyseur n'ayant pas le même comportement que les deux autres catalyseurs bimétalliques RO. En effet, en hydrogénolyse du méthylcyclopentane (Annexe I) et en hydrogénation du furfural (Chapitre 5, page 208) ce catalyseur obtient des activités allant à l'opposé des deux autres catalyseurs RO. Il est possible que ce catalyseur, même avec un passage à l'air ambiant, présente presque tout le platine en surface des particules bimétalliques, ce qui lui confère une forte activité.

### *b) Sélectivité des catalyseurs bimétalliques RO*

Précédemment, un maximum d'activité pour le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO a été observé. Il est donc intéressant de connaître quels produits seront obtenus avec ce

Le catalyseur lors de la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile. Dans cette partie, la sélectivité de chacun des catalyseurs bimétalliques préparés par voie redox supportés sur alumine sera comparée à celles des catalyseurs monométalliques référents. La sélectivité est comparée, à 20 % de conversion environ, si possible autour de 20 minutes de réaction (Figure 4-7).

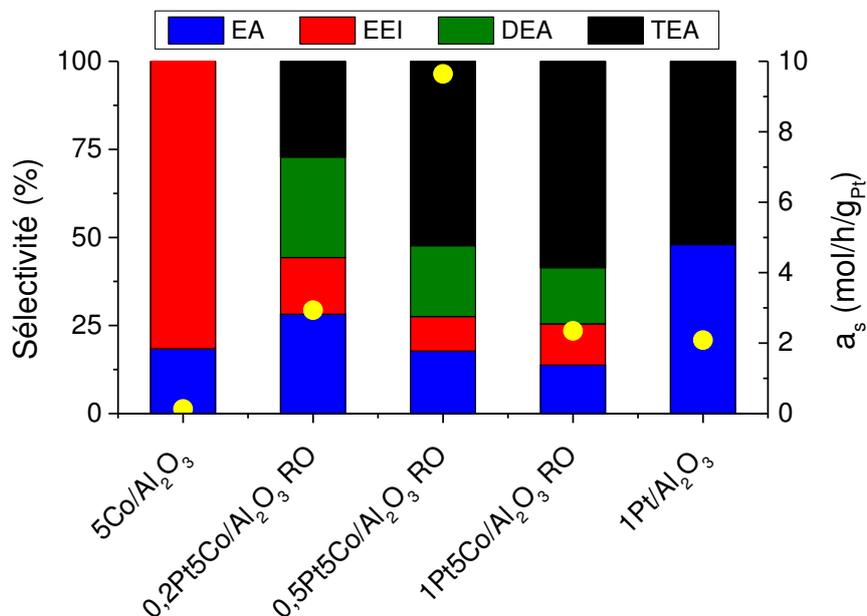


Figure 4-7 : Sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) des catalyseurs bimétalliques RO sur alumine et leurs activités spécifiques (cercle jaune)

L'analyse de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques RO permet dans un premier temps de constater une évolution de la sélectivité en produits dépendant de la quantité de platine introduit. En effet, pour tous les catalyseurs bimétalliques RO, la production de triéthylamine (TEA) s'accroît lorsque la teneur en platine du catalyseur augmente. Le platine formant majoritairement de l'EA et de la TEA, semble être très accessible en surface des particules de cobalt. Cependant, la caractérisation en XPS n'a pas prouvé une présence de platine en surface du cobalt plus grande pour ce 1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO. La formation de la TEA est peut-être due à la présence d'interaction électronique entre les deux métaux provenant de leur proximité plus élevée dans ce catalyseur RO (dépôt du platine au contact du cobalt) que dans un catalyseur coimprégné. Ainsi, la diminution de la quantité en platine pour le catalyseur bimétallique RO, peut influencer directement les interactions électroniques entre le

platine et le cobalt qui se verrait diminuées. Ainsi, moins il y aura d'interaction électronique entre le platine et le cobalt, plus la sélectivité en TEA sera défavorisée.

### **VI) Etude de la stabilité des catalyseurs**

Dans cette partie, la stabilité lors de cycles d'utilisation, des catalyseurs (catalyseurs monométalliques, mélange mécanique (75(Pt)-25(Co)) et catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine) sera étudiée. Dans une précédente thèse<sup>[6]</sup>, les catalyseurs se désactivaient essentiellement à cause d'espèces carbonées et azotées fortement adsorbées à la surface du catalyseur empoisonnant les sites actifs. Un simple traitement en température même sous atmosphère inerte permet de récupérer l'activité initiale<sup>[17]</sup>.

Quatre cycles ont été effectués lors de la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile séparés entre chaque cycle par une réactivation du catalyseur par un traitement réducteur sous hydrogène à 450 °C in-situ. Le but de ce test est donc d'observer si le catalyseur présente des changements de performances au cours de sa réutilisation dans plusieurs cycles et donc de voir si l'interaction Pt-Co est stable.

#### **1) Catalyseurs monométalliques supportés sur alumine**

Tout d'abord une étude de stabilité a été effectuée sur les catalyseurs monométalliques à base de cobalt et à base de platine.

##### *a) Activité sur 4 cycles des catalyseurs monométalliques*

Dans un premier temps, l'évolution de l'activité en fonction des cycles de réutilisations sera étudiée. Les données obtenues lors de ces tests sont rassemblées dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10 : Activités des catalyseurs ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) monométalliques supportés sur alumine pendant plusieurs cycles d'hydrogénation de l'acétonitrile.**

Cycle	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	$m_{\text{catalyseur}}$
		$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt/Co}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$	(mg)
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21 (71)	2,1	407,0	80,1
<b>2</b>	20 (51)	1,5	294,7	80,1
<b>3</b>	23 (52)	1,5	299,4	80,1
<b>4</b>	21 (52)	1,5	299,4	80,1
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	20 (28)	0,13	7,8	100,5
<b>2</b>	19 (21)	0,10	5,9	100,5
<b>3</b>	19 (21)	0,10	5,8	100,5
<b>4</b>	20 (19)	0,09	5,3	100,5

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC

Le catalyseur monométallique au platine supporté sur alumine présente une légère désactivation entre le premier et le deuxième cycle (-25 %) puis l'activité reste constante à 1,5 mol.h<sup>-1</sup>.g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>. Le catalyseur monométallique au cobalt présente le même comportement. On peut donc en conclure que les catalyseurs monométalliques sont stables au-delà du deuxième cycle. De plus, la désactivation observée entre le premier et le deuxième cycle peut provenir d'une adsorption d'espèces carbonées irréversible. Les études de Baiker et coll.<sup>[37,38]</sup> ont démontré que pour certains métaux dont le cobalt, la forte adsorption d'espèces carbonées peut être la cause d'une récupération impossible de l'activité initiale du catalyseur même à la suite d'un traitement réducteur.

*b) Evolution de la sélectivité des catalyseurs monométalliques au cours des cycles*

La sélectivité des catalyseurs monométalliques au cours de différents cycles est représentée sur l'histogramme de la Figure 4-8. Les activités spécifiques de chacun des tests sont aussi ajoutées à cette figure.

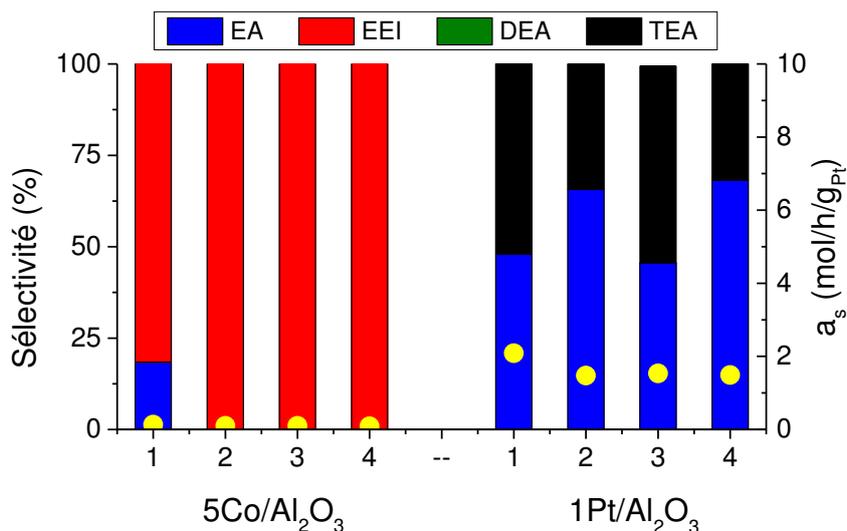


Figure 4-8 : Sélectivité en produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) obtenus avec des catalyseurs monométalliques au platine et au cobalt sur alumine et de leurs activités spécifiques (cercle jaune) pendant 4 cycles

Le catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une sélectivité en l'éthylamine (EA) et en éthyléthylimine (EEI) pour le premier cycle. Puis, à partir du deuxième cycle, la sélectivité est orientée vers la production unique d'EEI. Donc, nous pouvons supposer que les sites actifs qui permettaient de produire l'éthylamine ont été empoisonnés irréversiblement entre le premier et le deuxième cycle.

Pour le catalyseur monométallique au platine (1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la sélectivité varie un peu au cours des cycles mais ce catalyseur produit toujours uniquement de l'éthylamine (EA) et de la triéthylamine (TEA). Dans l'ensemble, ces catalyseurs monométalliques sont stables au cours des différents cycles de réutilisations.

## 2) Stabilité des mélanges mécaniques

Afin de savoir si les mélanges mécaniques sont stables après plusieurs utilisations, nous avons effectué plusieurs tests avec le même mélange mécanique (75-25 : %Pt-%Co) comme dans les précédentes parties. Ce ratio massique a été choisi car aucune production de DEA n'a été observée pour ce mélange mécanique, afin de le comparer plus facilement avec le catalyseur monométallique au platine supporté sur alumine présentant la même sélectivité. Entre chacun des quatre cycles, une réactivation sous hydrogène du mélange mécanique a été effectuée afin d'éliminer le plus possible les espèces carbonées adsorbées à la surface du catalyseur. L'activité de ces différents

tests sera d'abord étudiée puis l'évolution de la sélectivité pour ce mélange mécanique sera comparée avec celle des catalyseurs monométalliques utilisés.

*a) Activité sur 4 cycles pour le mélange mécanique 75-25 (Pt-Co)*

Dans le Tableau 4.11, la conversion à environ 20 minutes de réaction et les activités de chaque cycle pour le mélange mécanique Pt-Co (75-25) sont rassemblées.

**Tableau 4.11 : Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) du mélange mécanique 75-25 (Pt-Co) des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine pendant plusieurs cycles d'hydrogénation de l'acétonitrile.**

Cycle	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	$m_{\text{catalyseur}}$ (mg)	
		$\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$	$\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$	(Pt)	(Co)
1	20 (65)	3,3	107,1	46,2	14,3
2	19 (47)	2,4	77,9	46,2	14,3
3	21 (48)	2,4	78,5	46,2	14,3
4	17 (48)	2,5	79,3	46,2	14,3

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC

Une diminution de l'activité a été observée entre le premier et le deuxième cycle catalytique, puis l'activité reste stable au cours des cycles catalytiques suivants. Ce résultat est très similaire à celui obtenu pour les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine en matière de stabilité. Nous pouvons supposer que l'adsorption irréversible d'espèces carbonées s'effectue aussi pour ce mélange mécanique dans le même ordre de grandeur qu'avec les catalyseurs monométalliques car nous observons aussi une chute de l'activité d'environ 25 %.

*b) Evolution de la sélectivité du mélange mécanique 75-25 (Pt-Co) au cours de 4 cycles*

La sélectivité obtenue pour le mélange mécanique 75-25 (Pt-Co) pour les 4 cycles catalytiques est représentée dans l'histogramme suivant. De plus, l'évolution de l'activité en gramme par platine est reportée afin de pouvoir corrélérer la sélectivité et l'activité initiale du catalyseur monométallique à base de platine (Figure 4-9).

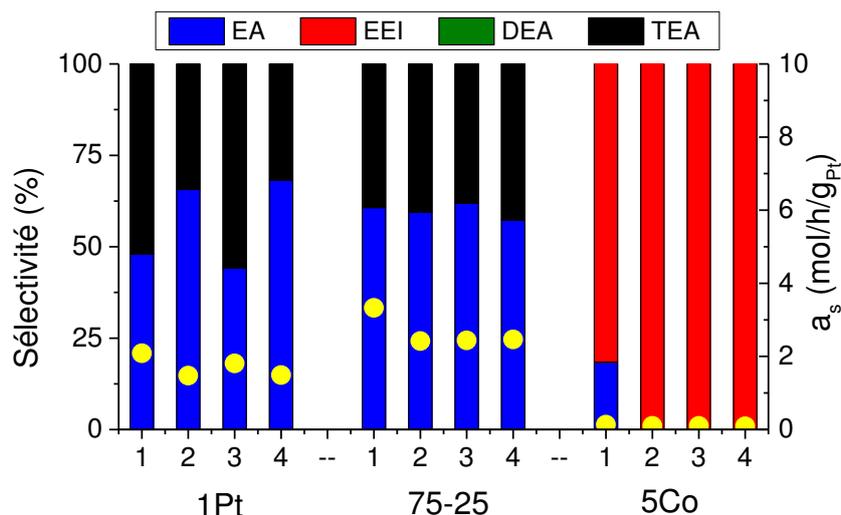


Figure 4-9 : Evolution de la sélectivité (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) et de l'activité au cours de différents cycles pour les catalyseurs monométalliques à base de platine (1Pt) et à base de cobalt (5Co) et un mélange mécanique constitué en masse de 75 % de catalyseur 1 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 25 % de 5 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Figure 4-9 permet d'observer que la sélectivité du mélange mécanique est très stable au cours des différentes expériences consécutives. Malgré, la baisse d'activité entre le premier test catalytique et les suivants, la sélectivité en éthylamine et triéthylamine est constante, ce qui n'était pas le cas avec le catalyseur monométallique au platine qui présentait une fluctuation au niveau de l'activité initiale et de la sélectivité. La présence de cobalt dans le mélange mécanique semble stabiliser les performances du platine au cours des cycles.

L'étude sur les mélanges mécaniques permet d'envisager le remplacement partiel du platine par le cobalt tout en gardant les performances catalytiques du platine voire de les améliorer pour cette réaction d'hydrogénation.

### 3) Catalyseurs bimétalliques (COI et RO) supportés sur alumine

Dans cette partie, la stabilité des catalyseurs bimétalliques (1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et RO), a été étudiée et comparée à celles des catalyseurs monométalliques référents (1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

a) *Activité sur 4 cycles des catalyseurs bimétalliques*

Dans un premier temps, les données obtenues pour l'évolution de l'activité en fonction des cycles pour les catalyseurs bimétalliques COI et RO sont rassemblées dans le Tableau 4.12.

**Tableau 4.12 : Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs bimétalliques (RO et COI) supportés sur alumine pendant plusieurs cycles d'hydrogénation de l'acétonitrile.**

Cycle	Conversion (%) à 20 min (et 0 min)	$a_i$	$a_{ii}$	$m_{\text{catalyseur}}$
		mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup>	(mg)
<b>1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO</b>	20 (54)	2,3	27,4	55,2
<b>2</b>	19 (48)	2,1	24,4	55,2
<b>3</b>	18 (43)	1,9	21,7	55,2
<b>1Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI</b>	19 (33)	4,4	45,3	24,9
<b>2</b>	16 (30)	3,9	40,9	24,9
<b>3</b>	17 (32)	4,1	43,0	24,9
<b>4</b>	12 (28)	3,6	37,9	24,9

Conditions opératoires : 3 %<sub>vol</sub> d'acétonitrile, 7 mL.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, 23 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, diluant : SiC

Le catalyseur bimétallique COI présente une activité relativement stable au cours des différents cycles avec une légère diminution (- 15 %) de celle-ci entre le premier et le dernier cycle. Cette diminution avait aussi été remarquée pour les catalyseurs monométalliques et le mélange mécanique 75-25 (Pt-Co). Nous pouvons donc proposer la même explication à savoir un empoisonnement de quelques sites actifs du catalyseur bimétallique de manière irréversible<sup>[37,38]</sup>.

Les résultats en matière de stabilité au cours de cycles de réutilisation pour le catalyseur bimétallique RO, nous permettent d'observer une légère diminution (- 10 %) d'activité entre chaque cycle. La première hypothèse est que le catalyseur bimétallique s'empoisonne irréversiblement au cours des cycles. La seconde hypothèse suppose que les traitements thermiques peuvent entraîner un frittage du catalyseur et/ou de l'agglomération du platine en surface du catalyseur diminuant

l'interaction électronique entre le platine et le cobalt et son accessibilité pour la réaction.

L'activité de ces deux catalyseurs bimétalliques diminue d'une vingtaine de pourcent réparties sur plusieurs cycles alors que pour le mélange mécanique et les catalyseurs monométalliques, la chute de l'activité (- 25 %) est brutale et a lieu après le premier test catalytique. Nous pouvons conclure que les catalyseurs bimétalliques COI et RO sont plus stables au cours du temps comparés au mélange mécanique et aux catalyseurs monométalliques.

*b) Evolution de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques au cours des cycles*

Dans cette partie, l'évolution de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques COI et RO supportés sur alumine sera étudiée afin de connaître l'influence de la désactivation sur la distribution en produits de ces catalyseurs (Figure 4-10).

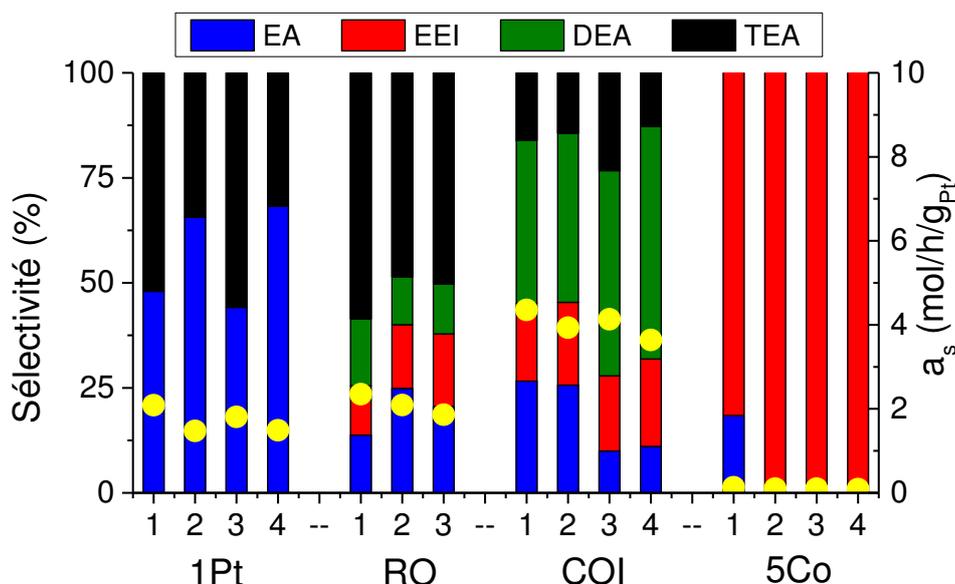


Figure 4-10 : Stabilité de la sélectivité des produits (EA : éthylamine, EEI : éthyléthylimine, DEA : diéthylamine et TEA : triéthylamine) des catalyseurs bimétalliques (RO et COI) et des catalyseurs monométalliques sur alumine et de leurs activités spécifiques (cercle jaune) pendant 4 cycles

L'évolution de la sélectivité pour les catalyseurs bimétalliques permet d'observer une variation dans la sélectivité en produits au cours de différents cycles de réutilisations. En effet, le catalyseur bimétallique COI diminue en sélectivité en éthylamine (EA) passant de 27 % à 11 %. En parallèle, la sélectivité en diéthylamine augmente de 39 % à 55 %, la sélectivité en EEI et TEA restant relativement stable. Ces résultats

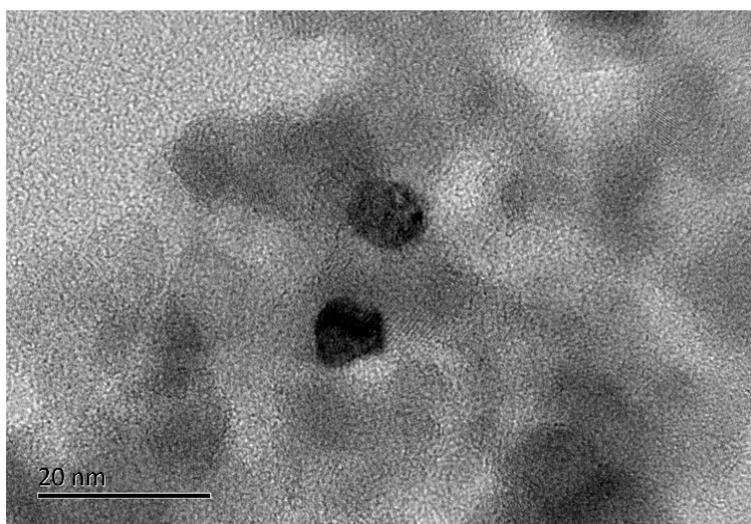
peuvent nous permettre de conclure que les sites actifs pour la production d'éthylamine seraient empoisonnés irréversiblement, pouvant aussi expliquer la baisse d'activité<sup>[37,38]</sup>. De plus, nous ne pouvons pas négliger la possibilité d'une restructuration du catalyseur pouvant changer les interactions Pt-Co.

Le catalyseur préparé par voie redox (RO), montre une légère amélioration de la sélectivité en éthylamine (de 14 % à 21 %) et très légère en EEI, alors que la sélectivité en DEA et en TEA diminue (de 59 % à 50 % pour TEA et de 16 % à 12 % pour DEA). Nous pouvons envisager que l'évolution de la sélectivité peut être liée, comme pour le COI, à une restructuration du catalyseur pouvant changer les interactions Pt-Co.

Afin de comprendre les raisons de la légère désactivation des catalyseurs bimétalliques RO et de l'amélioration de la sélectivité en EA, une caractérisation par microscopie électronique en transmission a été effectuée dans le but d'étudier la taille de particules après plusieurs utilisations.

### *c) Vérification de la taille de particules pour le catalyseur bimétallique RO après plusieurs tests catalytiques*

Afin de vérifier si la baisse d'activité initiale du catalyseur bimétallique RO provient d'un frittage de particules, une analyse de la taille des particules, par microscopie électronique en transmission (MET), a été effectuée sur le catalyseur après les trois tests catalytiques. Le cliché MET de la Figure 4-11 est représentatif de la taille de particules, accompagné de la distribution de particules pour le catalyseur bimétallique supporté sur alumine préparé par voie redox avant et après test catalytique.



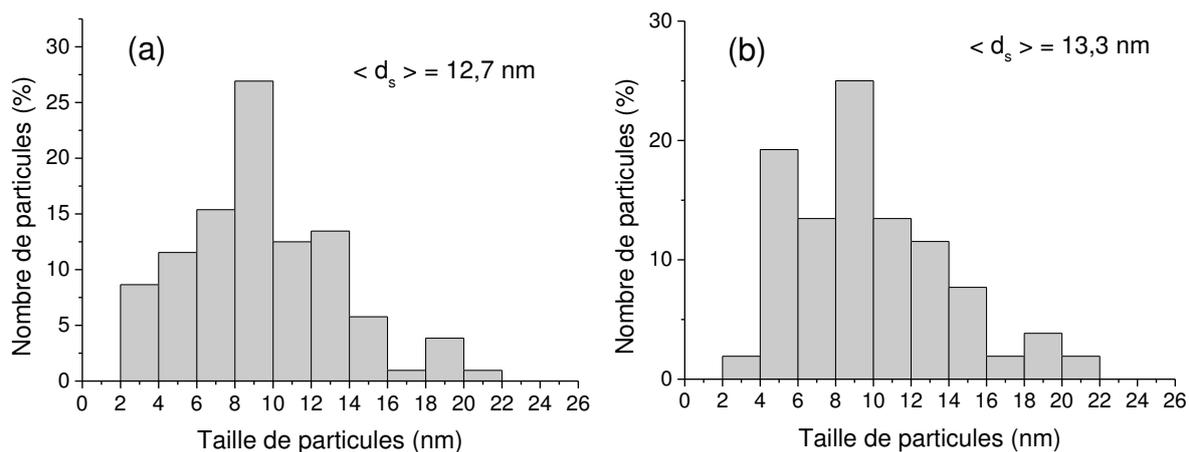


Figure 4-11 : Distributions de particules du catalyseur RO avant (a) et après (b) 3 cycles d'utilisation en hydrogénation de l'acétonitrile avec en amont son cliché MET

Nous pouvons observer que le diamètre moyen surfacique des particules n'évolue presque pas (avant :  $\langle d \rangle = 12,7$  nm et après  $\langle d \rangle = 13,3$  nm). La différence remarquée dans les distributions de particules se situe surtout au niveau des particules de faible taille (de 2 à 6 nm). En effet, les particules les plus petites ont tendance à s'agglomérer afin de former des particules de taille supérieure mais cela n'explique pas la chute de conversion après les 3 tests catalytiques. La majeure partie de la désactivation observée entre les cycles de réutilisations proviendrait donc d'espèces carbonées adsorbées irréversiblement à la surface du catalyseur sur des sites actifs. Cela est en accord avec les évolutions des activités des catalyseurs monométalliques, le mélange mécanique et les catalyseurs bimétalliques COI et RO.

## VII) Conclusion du chapitre

Le platine est un métal noble intéressant pour cette réaction en raison de ses bonnes performances. Il permet d'obtenir une bonne activité initiale et une sélectivité en éthylamine élevée généralement accompagnée de la triéthylamine. Pour le catalyseur monométallique au platine, son activité dans cette réaction est influencée par la taille de particules. La sélectivité n'est affectée que dans un domaine de particules très petites ( $< 1,2$  nm). Le catalyseur monométallique à base de cobalt supporté sur alumine présente une activité initiale quasi nulle et forme un peu d'éthylamine accompagnée d'une forte production d'éthyléthylimine.

Les catalyseurs monométalliques déposés sur support binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO et sur SBA-15 ont permis d'obtenir une sélectivité de 100 % en éthylamine avec une activité similaire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO) ou supérieure (SBA-15) à celle du catalyseur  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette sélectivité s'explique par une présence plus faible de sites acides au niveau du support inhibant les réactions de condensation. Un classement de la sélectivité en EA des catalyseurs monométalliques au platine a pu être établi :  $\text{SBA-15} = \text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ensuite, une étude a été effectuée avec différents ratios de mélanges mécaniques entre les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine à base de platine et de cobalt. Pour chacun des mélanges mécaniques, les activités obtenues sont supérieures à celle du catalyseur monométallique à base de platine ( $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La sélectivité est semblable à celle du catalyseur  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (formation de EA et TEA) accompagnée d'un peu de DEA quand la quantité du catalyseur monométallique au cobalt augmente ( $> 50$  %). Ces performances obtenues permettent de conclure qu'il est possible de diminuer la quantité de platine utilisé dans la réaction en le remplaçant partiellement par le cobalt.

L'influence du type de synthèses des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine ( $1\text{Pt-5Co}$ ) a été étudiée afin d'obtenir plus d'informations sur l'interaction Pt-Co. Les catalyseurs bimétalliques RO et COI présentent une activité plus élevée que celle obtenue pour le catalyseur monométallique au platine. Un classement basé sur les TOF de ces catalyseurs peut être établi et donne  $\text{RO} > \text{COI} > \text{PVA}$ . La réaction est connue pour être sensible à la structure or la taille des particules bimétalliques est

variable selon le mode de synthèse : environ 4 nm pour les catalyseurs COI, 13 nm pour les catalyseurs RO et 30 nm pour les catalyseurs PVA. De plus, le catalyseur COI présente un cobalt beaucoup plus réduit (RTP et XPS) que les deux autres catalyseurs bimétalliques pouvant aussi expliquer l'amélioration de l'activité. La faible activité obtenue avec le catalyseur préparé par voie colloïdale provient probablement de la présence importante d'espèces carbonées au niveau de la surface du catalyseur provenant du PVA utilisé lors de sa méthode de préparation et non éliminé en totalité lors des lavages.

Les sélectivités des catalyseurs bimétalliques permettent d'observer des produits de condensation (diéthylamine et triéthylamine formées par la présence de sites acides sur le support  $Al_2O_3$ ) mais aussi le produit intermédiaire de réaction, l'EEI. Les études de sélectivité sur ces catalyseurs, mettent en évidence la présence d'EEI et de DEA en plus petite quantité avec le catalyseur bimétallique RO par rapport au catalyseur COI. Ces produits sont significatifs de la présence de cobalt accessible à la réaction et nous permettent de supposer une accessibilité à ce métal plus élevée dans le catalyseur COI.

Ce catalyseur bimétallique COI conduit à la formation d'éthylamine et de triéthylamine (provenant du platine sur alumine) mais aussi d'éthyléthylimine (produite par le cobalt) et enfin de diéthylamine. La diéthylamine peut provenir d'une coopération entre le platine et le cobalt. En effet, l'éthyléthylimine très réactive formée à la surface du cobalt peut s'adsorber sur le platine qui va l'hydrogéner afin de former la diéthylamine.

Quant au catalyseur bimétallique synthétisé par voie redox (RO), une production conséquente de triéthylamine indique que le platine est présent au niveau de la surface des nanoparticules Pt-Co ce qui est en accord avec la méthode de préparation par voie redox qui oriente le dépôt de platine sur les particules de cobalt. Par ailleurs, la formation de l'imine observée peut être expliquée par la présence de cobalt non recouvert par du platine. La surface des particules ainsi constituée de Pt et de Co permet une coopération entre eux ce qui peut comme dans le cas des catalyseurs coimprégnés permettre d'expliquer que l'éthyléthylimine formée sur le cobalt soit hydrogénée par le platine en diéthylamine. De plus, on ne peut pas exclure qu'une partie du cobalt soit oxydée en surface et que les clusters  $CoO_x$  agissent comme des sites acides proches du platine favorisant les réactions de condensation formant la DEA et la TEA.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de l'évolution de la teneur des métaux dans les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par coimprégnation (COI) et par voie redox (RO). Les catalyseurs avec les activités spécifiques les plus élevées sont le 0,5Pt2,5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et le 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO. De plus, les TOF des catalyseurs bimétalliques RO sont plus élevés que ceux attendus. Grâce à ces résultats, nous pouvons envisager de diminuer l'utilisation de platine en le remplaçant par du cobalt tout en améliorant l'activité catalytique. Les sélectivités des catalyseurs bimétalliques COI, ont varié en fonction de leurs teneurs en métaux. En effet, pour un catalyseur COI à faible teneur en cobalt, la sélectivité est très similaire au catalyseur monométallique à base de platine. A l'inverse, quand la teneur est faible en platine, comme pour le catalyseur bimétallique 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI, la sélectivité de ce catalyseur tend vers la sélectivité obtenue avec le catalyseur monométallique au cobalt tout en produisant aussi de la diéthylamine. Les catalyseurs bimétalliques RO montrent une diminution de la sélectivité en TEA en abaissant la teneur en platine. Etant donné que ces catalyseurs ne présentent presque pas de cobalt métallique, un effet coopératif et/ou une interaction électronique entre le platine et le cobalt est suggérée pour justifier la présence des produits de condensation DEA et TEA (éthyléthylimine formée sur le cobalt puis hydrogénée par le platine en diéthylamine et/ou clusters CoO<sub>x</sub> agissant comme des sites acides proches du platine favorisant les réactions de condensation).

La stabilité des catalyseurs monométalliques Pt et Co supportés sur alumine a été étudiée. Une baisse de l'activité pour les deux catalyseurs est présente entre le premier et le second cycle qui peut provenir d'espèces carbonées adsorbées irréversiblement. Ensuite, l'activité reste stable au cours des différents cycles. En matière de sélectivité, le cobalt permet d'obtenir un mélange d'éthylamine (EA) et d'éthyléthylimine (EEI) pour le premier cycle, puis la sélectivité devient exclusive en EEI permettant de conclure que la désactivation des sites actifs concerne ceux permettant l'obtention de l'EA.

Enfin, des tests de stabilité avec plusieurs cycles de réutilisations ont été effectués sur des catalyseurs bimétalliques (1Pt5Co-COI et RO) supportés sur alumine. Le catalyseur COI et le catalyseur RO ont montré une chute d'activité d'environ 15 % et de 10 %, respectivement, entre le premier et le deuxième cycle, démontrant une meilleure stabilité comparée aux catalyseurs monométalliques dont la chute d'activité

est plus importante (20 %). La sélectivité du catalyseur bimétallique COI varie très légèrement au cours des cycles avec une plus grande production des produits de condensation (DEA et TEA) observée pour le cycle 3 et 4. Cette modification de sélectivité peut être due à un cobalt de plus en plus réduit grâce à la présence du platine et/ou une interaction électronique Pt-Co grandissante. Le catalyseur bimétallique RO présente une activité diminuant au fur et à mesure des cycles d'une vingtaine de pourcent entre chacun des cycles. Ce catalyseur est sujet à une baisse d'activité due à la structure des nanoparticules induite par la méthode de préparation. En effet, la méthode de préparation par voie redox conduit à l'obtention de particules bimétalliques avec un cœur de cobalt et des petits clusters de platine en surface. Lors de la remise à l'air, le cobalt s'oxyde et migre à la surface enfouissant le platine. Lors du traitement réducteur suivant, une partie seulement du platine migre à nouveau à la surface du cobalt formant des atomes isolés tandis que l'autre partie du platine demeure en sous-couche et formant peut-être un alliage Pt-Co. La présence de ces atomes isolés de platine en surface du cobalt ne permet pas de chimisorber plusieurs molécules et de produire ainsi les produits de condensation.

## Références bibliographiques

- [1] F. Hochard, *J Mol Catal A* **1995**, 95, 165–172.
- [2] H. Li, Y. Wu, Y. Wan, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 493–503.
- [3] H. Li, Y. Wu, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, *Appl. Catal. Gen.* **2004**, 275, 199–206.
- [4] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6558–6565.
- [5] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Catal.* **1999**, 184, 247–261.
- [6] C. Poupin, R. Maache, L. Pirault-Roy, R. Brahmi, C. T. Williams, *Appl. Catal. Gen.* **2014**, 475, 363–370.
- [7] M. Arai, Y. Takada, Y. Nishiyama, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1968–1973.
- [8] N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5414–5420.
- [9] Y. Huang, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **2000**, 190, 69–74.
- [10] C. V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama, *Appl. Catal. Gen.* **1997**, 148, 405–413.
- [11] M. Verhaak, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, *Catal. Lett.* **1994**, 26, 37–53.
- [12] A. C. Gluhoi, P. Mărginean, U. Stănescu, *Appl. Catal. Gen.* **2005**, 294, 208–214.
- [13] Y. Huang, W. M. Sachtler, *J. Catal.* **1999**, 188, 215–225.
- [14] P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Mol. Catal. Chem.* **2001**, 168, 279–287.
- [15] M. Arai, T. Ebina, M. Shirai, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 148, 155–163.
- [16] F. Saad, J. D. Comparot, R. Brahmi, M. Bensitel, L. Pirault-Roy, *Appl. Catal. Gen.* **2017**, 544, 1–9.
- [17] C. La Fontaine, Hydrogénation catalytique des nitriles : Recherche et développement de catalyseurs sélectifs à base de métaux nobles, Thèse, Université de Poitiers, **2007**.
- [18] C. Poupin, Hydrogénation sélective ou compétitive de nitriles par voie catalytique, Thèse, Université de Poitiers, **2011**.
- [19] M. Arai, *Appl. Catal. Gen.* **1999**, 183, 365–376.
- [20] J. Volf, in *Hydrog. NITRILES*, **1986**, p. 105.
- [21] S. T. McMillan, P. K. Agrawal, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 243–248.
- [22] B. Coq, D. Tichit, S. Ribet, *J. Catal.* **2000**, 189, 117–128.
- [23] J. Barrault, Y. Pouilloux, *Catal. Today* **1997**, 37, 137–153.
- [24] F. M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari, N. T. Dung, *J. Catal.* **1997**, 167, 142–152.
- [25] F. Medina, R. Dutartre, D. Tichit, B. Coq, N. T. Dung, P. Salagre, J. E. Sueiras, *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, 119, 201–212.
- [26] Y. Hao, X. Wang, N. Perret, F. Cárdenas-Lizana, M. A. Keane, *Catal. Struct. React.* **2015**, 1, 4–10.
- [27] I. Ortiz-Hernandez, C. T. Williams, *Langmuir* **2007**, 23, 3172–3178.
- [28] M. R. Strunk, C. T. Williams, *Langmuir* **2003**, 19, 9210–9215.
- [29] S. K. Beaumont, S. Alayoglu, C. Specht, W. D. Michalak, V. V. Pushkarev, J. Guo, N. Kruse, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9898–9901.
- [30] D. Nabaho, J. W. (Hans) Niemantsverdriet, M. Claeys, E. van Steen, *Catal. Today* **2016**, 261, 17–27.
- [31] N. Hérault, Préparation contrôlée de catalyseurs bimétalliques Pt-Rh supportés, Thèse, Université de Poitiers, **2014**.
- [32] K. B. Tarmyshov, F. Müller-Plathe, *Soft Mater.* **2007**, 5, 135–154.
- [33] H. Liu, C. Li, D. Chen, P. Cui, F. Ye, J. Yang, *Sci. Rep.* **2017**, 7.

- [34] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 8813–8819.
- [35] D. Schanke, S. Vada, E. A. Blekkan, A. M. Hilmen, A. Hoff, A. Holmen, J. Catal. **1995**, 156, 85–95.
- [36] C. L. Bianchi, Catal. Lett. **2001**, 76, 155–159.
- [37] A. Baiker, D. Monti, Y. S. Fan, J. Catal. **1984**, 88, 81–88.
- [38] M. Guisnet, Heterog. Catal. Fine Chem. **1988**, 41, 283.



## **Chapitre 5. Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique**



Afin de produire l'alcool furfurylique à partir du furfural, la liaison C=O du furfural doit être hydrogénée sélectivement. Les catalyseurs monométalliques au cobalt, ont permis d'obtenir de bonnes activités et sélectivités mais ils présentent des problèmes de lixiviation en phase liquide<sup>[1]</sup>, d'où la nécessité de le stabiliser par ajout d'un autre métal. L'utilisation de ces catalyseurs au cobalt dopés par un autre métal est de plus en plus étudiée dans la littérature afin d'effectuer au mieux l'hydrogénation sélective au cours de la réaction<sup>[2-6]</sup>. Dans le cadre de cette thèse, nous allons étudier les performances de différents catalyseurs bimétalliques à base de platine et de cobalt pour d'une part, avoir des informations sur les interactions métalliques et la localisation des métaux au sein des particules mais aussi améliorer si possible la stabilité du cobalt par ces ajouts de platine.

Le mécanisme d'hydrogénation du furfural permet d'obtenir de nombreux produits de réaction (Figure 5-1) parmi lesquels l'alcool furfurylique (AF) est le plus recherché.

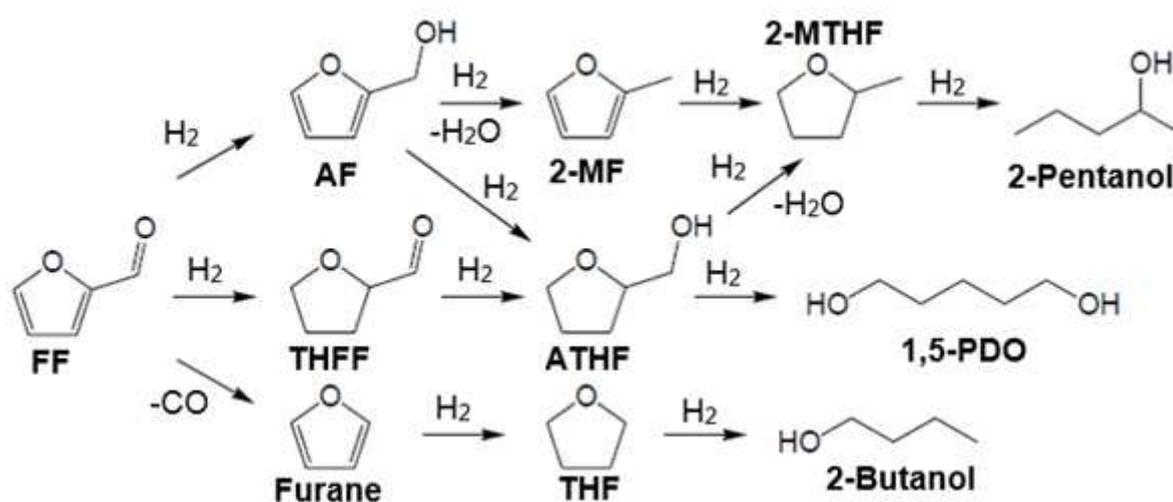


Figure 5-1 : Schéma réactionnel de l'hydrogénation du furfural.

La formation de produits secondaires comme le 2-méthylfurane (2-MF) ou l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) a été observée ainsi que dans certains cas, la décarbonylation du furfural en furane.

La réaction d'hydrogénation du furfural peut être effectuée soit en phase liquide<sup>[7-9]</sup>, soit en phase gazeuse<sup>[10-12]</sup>. Dans notre étude, nous avons choisi d'opérer en phase liquide car il a été démontré dans plusieurs études qu'en phase gazeuse, l'utilisation d'une température élevée pour vaporiser le furfural a un effet négatif sur la sélectivité en alcool furfurylique.

L'objectif de ce chapitre, est d'étudier des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de cobalt et de platine supportés sur SBA-15 et sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans un premier temps, les résultats obtenus précédemment dans le laboratoire au cours de la thèse de Maïté Audemar<sup>[13]</sup> seront résumés afin de sélectionner des conditions opératoires optimales pour notre étude. Lors de cette précédente thèse, un catalyseur au cobalt supporté sur SBA-15 avait montré les meilleures performances. Les catalyseurs Pt-Co étudiés seront donc tout d'abord supportés sur SBA-15 pour se repositionner par rapport aux résultats de cette thèse précédente puis le support utilisé sera l'alumine afin d'étudier les performances des catalyseurs Pt-Co les plus étudiés en caractérisation. L'influence de la méthode de synthèse des catalyseurs bimétalliques sera examinée puis la dernière partie présentera les résultats obtenus sur l'étude de la stabilité de catalyseurs bimétalliques Pt-Co supportés sur l'alumine afin d'évaluer l'effet de l'ajout de platine.

### **I) Résumé des résultats de thèse de Maïté Audemar<sup>[13]</sup>**

Les résultats obtenus pendant la thèse de Maïté Audemar<sup>[13]</sup> sont résumés dans ce chapitre afin de rappeler les conditions opératoires optimales pour la réaction d'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique (AF). La majorité des tests a été effectuée avec un gramme de furfural (>99 %, distillé), dans un solvant et avec 50 mg de catalyseur (Co/SBA-15, 10 % massique en cobalt), sous pression d'hydrogène, à une température comprise entre 140 et 150 °C pendant une heure et demie.

#### **1) Influence de la température de réduction du catalyseur sur son activité**

Le catalyseur 10 % Co/SBA-15 a été réduit à différentes températures ex-situ sous hydrogène (150, 300 et 500 °C). L'étude des performances catalytiques, effectuée par Maïté Audemar<sup>[13]</sup> a montré que le catalyseur nécessite un traitement thermique à température élevée afin d'obtenir une forte conversion ( $X = 92$  %) du furfural et un rendement de 88 % en alcool furfurylique (AF). Une température de réduction de 450 °C a donc été choisie pour le prétraitement de nos catalyseurs. Ces bonnes performances sont liées au pourcentage de cobalt sous forme métallique dans les catalyseurs qui favorise la production sélective en alcool furfurylique.

### 2) Effets de différents paramètres réactionnels

Les résultats obtenus par Maïté Audemar<sup>[13]</sup> montrent que le rendement en alcool furfurylique (AF) est très dépendant de la pression et de la température de réaction. Une température de 140 °C et une pression de 50 bars ont donné les meilleurs rendements en AF au bout de deux heures de réaction. Ces deux valeurs ont été retenues pour notre propre étude. La variation massique des quantités de furfural et de catalyseur (à 20 bar de H<sub>2</sub> ; 150 °C et 2 h de réaction) a permis d'observer que le mélange réactionnel constitué de 5 % de catalyseur et 10 % de furfural dans 10 grammes d'éthanol conduit au meilleur rendement en AF. Ce mélange réactionnel sera donc choisi afin d'effectuer nos tests catalytiques qui seront effectués à 140 °C, 50 bar de H<sub>2</sub> pendant deux heures de réaction.

### 3) Stabilité du catalyseur

La stabilité du catalyseur Co/SBA-15 a ensuite été étudiée par Maïté Audemar<sup>[13]</sup> en effectuant un prélèvement du catalyseur après réaction et en le réutilisant sans prétraitement. Lors de ces tests, une perte en masse de catalyseur est observée. Malgré cette perte, le mélange réactionnel sera toujours constitué de 10 % massique de furfural dans l'éthanol pour chacun des cycles effectués soit jusqu'au onzième cycle. Une légère chute de la conversion au cours des cycles a été observée bien que la sélectivité en alcool furfurylique (S) reste supérieure à 88 %. La baisse d'activité peut être expliquée par un effet de lixiviation au fur et à mesure des cycles. Jusqu'à 30 ppm de cobalt ont été retrouvés en solution au 11ème cycle. Les tests menés par Maïté Audemar en enlevant le catalyseur après un cycle du mélange réactionnel et en poursuivant la réaction montre qu'aucune augmentation de conversion du furfural n'est observée. Ce résultat montre que le mécanisme de cette hydrogénation relève de la catalyse hétérogène. Par ailleurs, un traitement thermique de réactivation sous hydrogène appliqué au catalyseur récupéré après le cinquième cycle permet de recouvrer les performances initiales (X = 91 % et S = 86 %). Pour conclure, la récupération des performances par un traitement thermique montre que le catalyseur se désactive essentiellement à cause de l'adsorption d'espèces carbonées à la surface du catalyseur entraînant un blocage des sites actifs pour ce catalyseur et non en raison de la lixiviation du cobalt.

### 4) Influence de la nature du solvant

Différents solvants ont été testés par Maïté Audemar<sup>[13]</sup> : le méthanol, l'éthanol, le propan-2-ol, l'acétone, le 2-méthyltétrahydrofurane et la méthylisobutylcétone. Les résultats ont montré une diminution des performances du catalyseur dans un milieu non alcoolique et non polaire, en accord avec la littérature<sup>[8,14]</sup>. Pour des conditions opératoires identiques (1 g de furfural, 20 bar de H<sub>2</sub>, 150 °C et 1,5 h), le solvant le plus adapté afin d'obtenir le meilleur rendement en alcool furfurylique est l'éthanol. Le méthanol est aussi un solvant très intéressant pour obtenir un bon rendement en AF mais pour des questions de sécurité, l'utilisation de l'éthanol est préférable pour effectuer les tests catalytiques.

### 5) Influence de la pureté du furfural utilisé

L'influence de la pureté du furfural utilisé a été étudiée pour la réaction d'hydrogénation du furfural. Les résultats obtenus par Maïté Audemar<sup>[13]</sup> ont permis de montrer que le furfural doit être utilisé juste après ouverture du flacon ou après distillation. Un stockage conduit à la dégradation du furfural qui génère des espèces carbonées qui s'adsorbent sur le catalyseur et le désactivent.

### 6) Conclusion

L'étude sur l'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique (AF) effectuée pendant la thèse de Maïté Audemar<sup>[13]</sup>, nous permet d'extraire des données primordiales pour notre propre étude. Premièrement, le catalyseur nécessite une activation réductrice vers 500 °C avant un test catalytique pour obtenir une quantité de cobalt réduit la plus importante possible. De plus, l'utilisation du furfural frais voire distillé est nécessaire afin d'éviter une forte désactivation des catalyseurs. Pour finir, les paramètres réactionnels tels que la température, la pression en H<sub>2</sub> et le temps de réaction peuvent et doivent être optimisés afin d'éviter les produits secondaires de réaction.

Pour notre étude, nous avons choisi de (i) réduire le catalyseur sous hydrogène à 450 °C pendant 1 h avant réaction, (ii) de réaliser le test catalytique à 50 bars, à une température de 140 °C pendant 2 heures avec une composition massique de 5 % pour le catalyseur et 10 % de furfural dans 10 grammes d'éthanol. Afin de faciliter les comparaisons de nos résultats, seule la durée de la réaction et le type de catalyseur varieront dans notre étude sur l'hydrogénation du furfural.

## II) Influence du support et de la nature du métal

Dans cette partie, deux supports, l'alumine et la SBA-15, ont été utilisés pour les catalyseurs monométalliques à base de platine ou de cobalt.

### a) Conversion et rendement en alcool furfurylique des catalyseurs monométalliques

Dans un premier temps, l'influence du support et de la nature du métal pour nos catalyseurs monométalliques dans la réaction d'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique (AF) a été étudiée. Les résultats de la conversion et du rendement en AF sont rassemblés dans le Tableau 5.1 pour chacun des catalyseurs monométalliques étudiés.

**Tableau 5.1: Conversion du furfural et rendement en alcool furfurylique en présence de catalyseurs monométalliques supportés**

Catalyseur <sup>a</sup>	Conversion (%)	Rendement en AF (%)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29	5
<b>0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	41	10
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	50	13
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	83	36
<b>SBA-15</b>	21	< 1
<b>1Pt/SBA-15</b>	25	3
<b>5Co/SBA-15</b>	27	5

<sup>a</sup> Conditions opératoires : 1 g de furfural, 9 g d'éthanol, 50 mg de catalyseur, 140 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 bar et 2 h.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les catalyseurs supportés sur alumine permettent d'obtenir une conversion plus élevée qu'avec les catalyseurs supportés sur SBA-15. Selon la littérature, la différence de performances entre deux supports ne provient pas nécessairement de propriétés acido-basiques différentes des supports mais plutôt de l'influence de l'interaction métal/support sur la distribution des métaux à la surface des oxydes et donc sur la taille des particules métalliques obtenues<sup>[15,16]</sup>. Le support SBA-15, avec une structure poreuse, et un diamètre de pores moyen d'environ 6 nm peut permettre de contrôler la taille de particules

métalliques<sup>[17,18]</sup>. Ainsi, le platine déposé sur SBA-15 présente une taille moyenne mesurée (MET) dans la largeur de la particule de 6 nm (9,8 nm en longueur) correspondant au diamètre moyen des pores du support (6 nm). Pour le cobalt sur SBA-15, les particules de cobalt (53 nm, mesurées en MET) sont en majorité déposées en surface du support et non dans les pores de la silice. Or, une nette amélioration de performances avec le catalyseur Co supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été observée ce qui peut s'expliquer par une taille de particules largement plus faible que celle obtenue sur la SBA-15 (14,4 nm et 53 nm, respectivement).

Les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine avec différents teneurs en platine (ICP : 0,66 % et 1,02 % massique) ont des tailles de particules différentes et montrent des activités et rendements différents. En effet, le catalyseur  $1\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ayant une taille de particules plus élevée (1,2 nm) que le catalyseur  $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,8 nm), permet d'obtenir une conversion et un rendement en AF supérieur à celui du catalyseur  $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces résultats sur l'influence de la taille de particules sur le rendement en alcool furfurylique sont en accord avec la littérature<sup>[15,16]</sup>. Ainsi, pour des catalyseurs supportés sur MCF-17 à base de platine, le platine ayant une taille de particules inférieure à 1,9 nm oriente majoritairement vers une production de furane au détriment de l'alcool furfurylique<sup>[15]</sup>. En outre, l'accessibilité du réactif dans les catalyseurs supportés sur SBA-15 peut être limitée par l'obstruction des pores de cette silice structurée par la présence de particules métalliques pouvant expliquer une activité plus faible avec l'utilisation de ce support.

Enfin, en comparant le cobalt au platine sur un même support, nous pouvons observer que le cobalt sur alumine présente un rendement en AF de 36 %, tandis que les autres catalyseurs au platine ne dépassent pas un rendement en AF de 13 %. Ainsi, le cobalt reste le métal le plus intéressant pour obtenir une activité et un rendement en AF élevés.

Afin d'améliorer le rendement en AF, il faudrait donc augmenter largement la taille de particules du platine. En effet, l'étude de Pushkarev et coll.<sup>[16]</sup> a montré que la production d'alcool furfurylique est favorisée à partir d'une taille de particules de 1,5 à 7 nm pour le platine dans leurs conditions opératoires. Cette évolution de la sélectivité en fonction de la taille de particules a été justifiée par l'apparition de nouveaux sites actifs favorisant la production de l'AF quand la taille de particules augmente. Cependant, le coût d'un catalyseur monométallique au platine présentant ces grandes tailles de particules serait beaucoup trop élevé. Une alternative peut être proposée

consistant à déposer du platine à la surface de particules de cobalt de taille élevée permettant de simuler une grande taille de particule pour le platine. Cette dernière proposition sera discutée dans la partie III de ce chapitre.

*b) Distribution des produits de réaction obtenus avec les catalyseurs monométalliques*

La distribution des produits de réaction et la conversion des catalyseurs monométalliques (Pt et Co) supportés sur SBA-15 et alumine sont représentées sur la Figure 5-2.

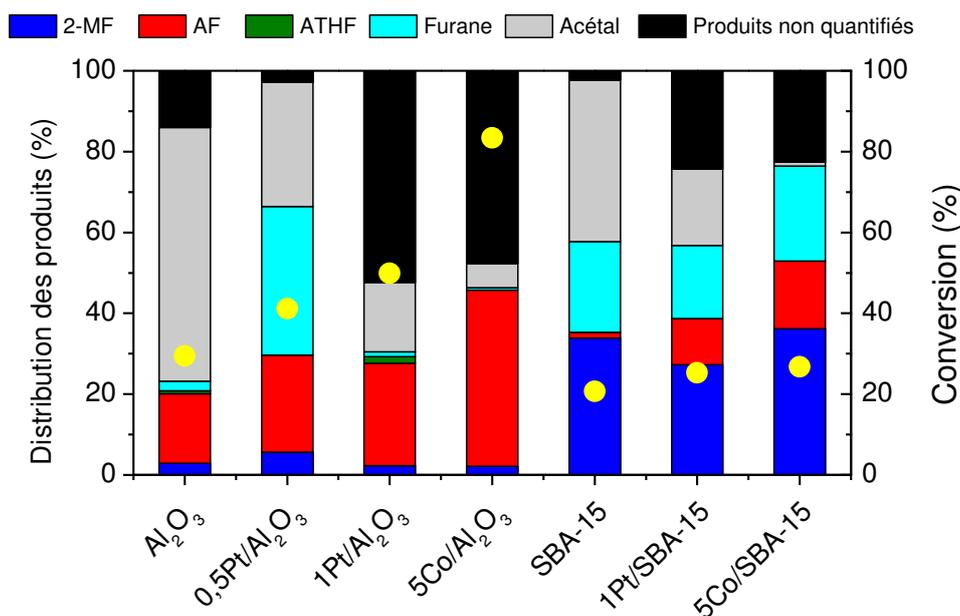


Figure 5-2 : Distribution des produits et conversion (cercle jaune) obtenues à l'aide des catalyseurs monométalliques supportés sur alumine ou SBA-15 (2-MF : 2-méthylfurane, AF : alcool furfurylique, ATHF : alcool tétrahydrofurfurylique, du furane, de l'acétal : 2-(diéthoxyméthyl)furane et des produits non quantifiés)

Les catalyseurs supportés sur SBA-15 présentent une production importante de 2-méthylfurane (2-MF), qui est un produit secondaire issu de la déshydratation-hydrogénation du furfural<sup>[19,20]</sup>. Le rendement en 2-MF est amélioré par la présence de cobalt ou de platine. De plus, une forte présence de furane issu de la décarbonylation du furfural est obtenue pour le support SBA-15.

Lorsque les catalyseurs sont supportés sur de l'alumine, une forte production de 2-(diéthoxyméthyl)furane (nommé acétal) est obtenue. Cet acétal provient de l'acétalisation entre le furfural et l'éthanol catalysée par la présence de sites acides dans le support<sup>[7]</sup>. Ce résultat était attendu puisque notre alumine présente une acidité supérieure à celle du support SBA-15 (85 et 5  $\mu\text{mol.g}^{-1}$ , respectivement). Le 2-

méthylfurane est aussi présent dans ce mélange mais en très faible quantité (< 6 %). De plus, nous pouvons remarquer que pour le catalyseur 0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une production de furane est observée alors que pour le catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elle est très faible. Ce résultat est en accord avec la littérature<sup>[15,16]</sup> montrant que le rendement est sensible à la structure. Par conséquent, le catalyseur 0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présentant une dispersion plus élevée (90 %) et donc une taille de particules plus petite que celle du catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (75 %), oriente la réaction vers la formation de furane. En effet, l'étude de Pushkarev et coll<sup>[16]</sup> a montré que l'énergie d'activation de l'AF augmente très fortement et devient supérieure à l'énergie d'activation du furane en présence d'un catalyseur au platine avec de petites tailles de particules ce qui améliore la production du furane. Ainsi, la différence en distribution de produits entre des catalyseurs au platine avec des tailles de particules différentes a été attribuée à la présence de deux sites actifs (site favorable à la production du furane et site favorable à la production de l'AF) sur le platine dont le ratio (Furane/AF) augmente si la taille de particules diminue<sup>[16]</sup>.

### **III) Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs bimétalliques sur alumine**

Deux méthodes de synthèse de catalyseurs bimétalliques, l'une par voie redox (RO) et l'autre par coimprégnation (COI), ont été utilisées et les performances des catalyseurs obtenus ont été étudiées en hydrogénation du furfural. L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations sur la localisation du Pt et l'interaction Pt-Co via cette réaction. Trois teneurs métalliques en Pt ont été testées : 1%Pt-5%Co noté 1Pt5Co, 0,5%Pt-5%Co noté 0,5Pt5Co et 0,2%Pt-5%Co noté 0,2Pt5Co afin de mettre en évidence un effet de la teneur en Pt sur la nature de l'interaction.

#### *a) Conversion et rendement en AF obtenus sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Les valeurs de conversion et de rendement en alcool furfurylique obtenues à l'aide de catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur alumine sont rassemblées dans le Tableau 5.2 ci-dessous.

**Tableau 5.2 : Conversion du furfural et rendement en alcool furfurylique en présence des catalyseurs mono et bimétalliques (RO et COI) supportés sur alumine**

Catalyseur	Conversion (%)	Rendement en AF (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	29	5
5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	83	36
0,5Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI	95	52
1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI	99	47
0,2Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO	99	46
0,5Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO	17	11
1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO	87	33
1Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	50	13

Conditions opératoires : 1 g de furfural, 9 g d'éthanol, 50 mg de catalyseur, 140 °C,  $P_{\text{H}_2}$  = 50 bar et 2 h.

Les conversions et les rendements en alcool furfurylique (AF) des catalyseurs bimétalliques restent plus élevés que ceux obtenus avec le catalyseur monométallique à base de cobalt. De plus, les performances des catalyseurs bimétalliques préparés par coimprégnation (COI) et redox (RO) sont très similaires (sauf pour le 0,5Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO). Pour les catalyseurs COI, l'ajout à hauteur de 0,5 % en Pt permet d'obtenir à peu près la même conversion que le catalyseur bimétallique COI ayant une teneur massique de 1 % en platine. De plus, l'ajout de 0,5 % de platine conduit à l'obtention d'un rendement en AF supérieur à celui obtenu avec le catalyseur 1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -COI mais aussi supérieur à celui observé pour le catalyseur monométallique à base de cobalt.

Pour les catalyseurs bimétalliques préparés par voie redox supportés sur l'alumine, une conversion avoisinant les 100 % est obtenue pour le catalyseur 0,2Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO donnant un rendement en AF plus élevé que celui obtenu avec le cobalt seul (46 % > 36 %). Le catalyseur 1Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO présente une légère amélioration de la conversion par comparaison avec le catalyseur monométallique au cobalt mais le rendement en alcool furfurylique diminue (de 36 à 33 %). Le catalyseur 0,5Pt5Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO montre une activité très faible pour cette réaction, bien différente

de celles observées pour les autres catalyseurs bimétalliques RO. Ce catalyseur semble présenter une structure totalement différente (non prouvée par des caractérisations) pouvant justifier sa faible activité, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres réactions (MCP et ACN) pour lesquels nous avons observé aussi une activité allant à l'opposé des deux autres catalyseurs préparés par voie redox.

Quelle que soit la méthode de préparation (COI ou RO), un effet promoteur lié à l'ajout de Pt au Co est observé sur la conversion (sauf pour le catalyseur  $0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ). L'effet coopératif entre le Pt et le Co est indépendant de la distance Pt-Co, courte dans le cas des catalyseurs bimétalliques RO et élevée dans le cas des catalyseurs coimprégnés. Il semble donc qu'une interaction forte Pt-Co ou une proximité immédiate Pt-Co n'est pas nécessaire pour améliorer la conversion. Toutefois, cet effet promoteur s'obtient dès l'introduction de faibles teneurs en platine ( $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$  ou  $0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-COI}$ ) et décroît si la teneur en platine augmente. La synthèse de catalyseurs par voie redox consiste à réduire des ions platine en oxydant des atomes de cobalt métallique au niveau de la surface des particules et devrait permettre au platine d'être en forte interaction avec le cobalt en surface du catalyseur. Le platine peut alors modifier la conversion et le rendement d'un catalyseur au cobalt par des interactions électroniques ou par un recouvrement plus important du platine sur le cobalt. Pour les deux catalyseurs COI, les analyses effectuées en RTP et XPS ont montré une plus grande quantité de cobalt réduit grâce à la présence du platine pouvant être la cause de l'augmentation de la conversion pour les catalyseurs COI<sup>[7]</sup>. Comme pour les catalyseurs monométalliques, nous allons discuter, par la suite de ce manuscrit, de la distribution en produits pour l'hydrogénation du furfural des catalyseurs bimétalliques, sauf pour le catalyseur  $0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$  à cause de son activité très différente des autres catalyseurs.

### *b) Distribution des produits obtenus sur des catalyseurs bimétalliques sur alumine*

Les distributions des produits des catalyseurs bimétalliques (Pt-Co) préparés par COI et RO pour la réaction d'hydrogénation du furfural sont rassemblées dans la Figure 5-3.

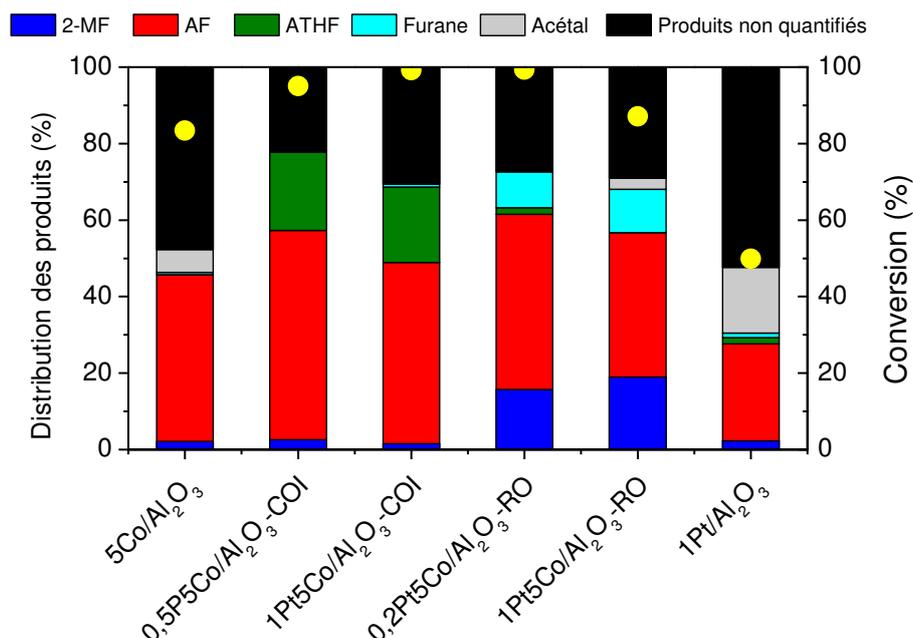


Figure 5-3 : Conversion (cercle jaune) et distribution des produits *obtenues* à l'aide des catalyseurs monométalliques et bimétalliques (COI et RO) supportés sur l'alumine (2-MF : 2-méthylfurane, AF : alcool furfurylique, ATHF : alcool tétrahydrofurfurylique, du furane, de l'acétal : 2-(diéthoxyméthyl)furane et des produits non quantifiés)

Le rendement en alcool furfurylique (AF) se situe entre 33 % et 52 % pour les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine (excepté pour le catalyseur 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO, non présenté dans la Figure 5-3). Toutefois, la distribution en produits est assez différente en fonction de la méthode de préparation des catalyseurs bimétalliques. En effet, les catalyseurs coimprégnés permettent d'obtenir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) en produit secondaire alors que les catalyseurs bimétalliques RO produisent en composés secondaires du 2-méthylfurane (2-MF) et du furane.

Selon le schéma réactionnel proposé (Figure 5-1), l'alcool tétrahydrofurfurylique est produit par l'hydrogénation de l'alcool furfurylique<sup>[21]</sup>. Les résultats montrent que les catalyseurs monométalliques au platine ou au cobalt produisent très peu d'ATHF contrairement aux catalyseurs coimprégnés. Des études menées dans la littérature sur la variation de la sélectivité en hydrogénation du furfural lors de l'ajout de palladium au nickel montraient aussi la présence de l'alcool tétrahydrofurfurylique avec un optimum de rendement pour un ratio molaire Ni : Pd égal à 5 : 1. Selon ces travaux, la présence de palladium permet la formation in situ de nickel au degré d'oxydation zéro grâce à de l'hydrogène adsorbé et activé sur les petites particules de palladium qui

migrerait sur des espèces adjacentes de nickel. Ces sites de nickel réduits seraient particulièrement actifs et ne se contenteraient plus de produire une hydrogénation partielle du furfural en alcool furfurylique mais permettraient d'obtenir une hydrogénation totale pour former l'alcool tétrahydrofurfurylique. Pour nos catalyseurs coimprégnés, les caractérisations en RTP et XPS ont montré que le cobalt présentait un état plus réduit en présence du platine, ce qui est en accord avec une production plus importante en l'alcool tétrahydrofurfurylique. Il semble donc que la formation de ce cobalt plus réduit induise aussi des sites plus actifs en hydrogénation à l'instar du nickel<sup>[7]</sup>.

Le furane provient de la décarbonylation du furfural qui a lieu sur des particules de platine de petite taille (1,5 nm)<sup>[16]</sup>. Au contraire, les particules de platine plus grosses (4 nm) tendent à former l'alcool furfurylique. L'existence de furane dans les produits est donc un marqueur de la présence de très petites particules de platine. Cette observation est en accord avec le mode de préparation des catalyseurs RO. Le dépôt par voie redox conduit souvent à la présence de particules de métal isolées et en décoration sur les particules du premier métal déposé. Dans notre cas, nous pouvons supposer que le Pt existe sous forme de très petits clusters voire d'atomes isolés à la surface du cobalt, permettant ainsi la présence de sites qui formeront du furane.

Enfin, le 2-méthylfurane (2-MF) est obtenu par déshydratation-hydrogénation de l'alcool furfurylique formé à partir du furfural<sup>[19,20]</sup>. La coupure de cette liaison C-OH de l'alcool pour former du 2-MF peut avoir lieu soit par une voie directe impliquant des sites acides soit par activation du cycle aromatique<sup>[22,23]</sup>. Les catalyseurs monométalliques à base de cobalt et de platine présentent un rendement très élevé en AF et faible en 2-MF ce qui indique que l'activation du cycle est difficile. Par ailleurs, le support utilisé est peu acide. Une très faible production de 2-MF est donc attendue ce qui correspond à ce qui est observé pour les catalyseurs coimprégnés. Cependant, on remarque que les catalyseurs RO produisent une quantité de 2-MF importante. Il semble donc qu'il existe une coopération ou une interaction entre le cobalt et le platine dans ces catalyseurs permettant soit d'activer le cycle soit de créer des sites acides. Srivastava et coll.<sup>[24]</sup> ont étudié des catalyseurs Co-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ont montré que le cuivre permet de dissocier la molécule d'hydrogène qui va hydrogéner la liaison C-O et former l'alcool furfurylique puis la présence de CoO<sub>x</sub> à proximité permet d'avoir des sites acides faibles permettant de réaliser l'hydrogénolyse de la liaison C-O et de former ainsi le 2-MF.

Pour nos catalyseurs RO, l'activation de la liaison C-O peut avoir lieu sur le Pt ou le Co, les deux catalyseurs monométalliques (Pt ou Co) formant de l'alcool furfurylique. Si on considère le mode de préparation, nous pouvons avoir des petits clusters de platine à la surface d'une particule de cobalt présentant à la fois du cobalt réduit mais aussi des espèces  $\text{CoO}_x$  puisque les études en TPR et XPS montrent que tout le cobalt n'est pas réduit. La proximité entre des sites actifs pour hydrogéner la liaison C-O (probablement ceux formés par le platine puisque le catalyseur monométallique à base de cobalt qui présente du cobalt réduit et des espèces  $\text{CoO}_x$  ne forme presque pas de 2-MF) et de sites constitués de l'espèce  $\text{CoO}_x$  permet de réaliser facilement l'hydrogénolyse de la liaison C-O de l'alcool qui conduit à l'obtention du 2-MF.

### **IV) Stabilité des catalyseurs 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO, 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Afin de voir si les catalyseurs possèdent une bonne stabilité, cette réaction en phase liquide pouvant entraîner une forte lixiviation des métaux<sup>[1]</sup>, une étude de la stabilité a été entreprise sur les catalyseurs 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO et 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI. Nous avons choisi ces deux catalyseurs car leurs rendements en AF sont plus élevés (46 et 52 %, respectivement) que celui obtenu avec le catalyseur monométallique au cobalt (36 %). Leurs performances ont été comparées au catalyseur monométallique 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Plusieurs cycles de réaction ont été réalisés avec le même catalyseur. Le catalyseur est récupéré par un aimant après chaque test puis réintroduit dans le réacteur batch sans traitement thermique ou de lavage au préalable. Pour chacun de ces tests, les paramètres opératoires ne varient pas, et un nouveau mélange réactionnel composé du furfural et d'éthanol est introduit.

#### *a) Conversion et rendement en AF au cours de différents cycles de réaction*

Dans le Tableau 5.3 sont rassemblés les conversions et le rendement en alcool furfurylique (AF) des catalyseurs bimétalliques 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO et 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI au cours de différents cycles de réaction. Pour le catalyseur monométallique à base de cobalt sur alumine, seul le résultat du premier cycle sera présenté car après un seul cycle catalytique, le solide présent en solution n'a pas pu être récupéré avec l'aimant. Cet aimant se sert des propriétés magnétiques du cobalt pour récupérer le catalyseur. Ainsi, cette difficulté à récupérer le catalyseur peut être expliquée par une lixiviation totale du cobalt. Les résultats seront présentés, dans un premier temps, avec

les rendements en alcool furfurylique (AF) obtenus pour chacun des cycles puis dans un second temps, la distribution des produits sera étudiée.

**Tableau 5.3 : Conversion du furfural et rendement en alcool furfurylique en présence des catalyseurs 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO, 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours de 4 cycles de réaction**

Catalyseur	Cycle <sup>a</sup>	Conversion (%)	Rendement en AF (%)
5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	83	36
	2	0	0
0,2Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -RO	1	99	46
	2	87	35
	3	86	36
	4	79	40
0,5Pt5Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -COI	1	99	52
	2	12	4
	3	10	3
	4	0	0

<sup>a</sup> Conditions opératoires : 1 g de furfural, 9 g d'éthanol, 50 mg de catalyseur, 140 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 bar et 2 h.

Les catalyseurs 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI ne sont pas du tout stables dans la réaction d'hydrogénation du furfural. En effet, entre le premier et le deuxième cycle, la conversion de ces catalyseurs a brutalement chuté pour le COI (de 99 % à 12 %) et devient nulle pour le catalyseur monométallique au cobalt (de 83 % à 0 %) probablement en raison de la lixiviation du cobalt.

Au contraire, le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO présente une première diminution modérée de la conversion (de 99 % à 87 %) après le premier cycle. En effet, lors de l'extraction du catalyseur de la phase liquide, des nanoparticules ont été observées en suspension dans le mélange réactionnel, nanoparticules qu'il n'a pas été possible de récupérer avec l'aimant avant d'effectuer le cycle suivant. De plus, cette désactivation peut aussi provenir d'une adsorption trop élevée d'espèces carbonées<sup>[25]</sup> ou de la sortie à l'air induisant une réoxydation en surface du catalyseur entre chaque cycle.

Après le deuxième cycle, aucune particule en suspension provenant du catalyseur n'a été observée et la conversion est restée stable pour les cycles suivants. Le rendement en AF ne varie pas beaucoup au cours des cycles en passant par un minimum au deuxième cycle de réaction. L'ajout contrôlé du platine au contact du cobalt (catalyseur RO) permet donc de protéger le cobalt de la lixiviation et de maintenir une bonne conversion du furfural ainsi qu'un fort rendement en alcool furfurylique. Cette protection peut provenir soit du recouvrement par le platine de la surface du cobalt ainsi protégé du mélange réactionnel agressif soit d'une interaction électronique Pt-Co induisant une meilleure résistance à la corrosion du cobalt ou des deux phénomènes conjugués.

*b) Distribution des produits obtenus avec les catalyseurs bimétalliques COI et RO*

L'évolution de la distribution des produits au cours des différents cycles de réaction des catalyseurs bimétalliques 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO et 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI, en comparaison avec celle observée sur le catalyseur monométallique au cobalt est représentée dans la Figure 5-4.

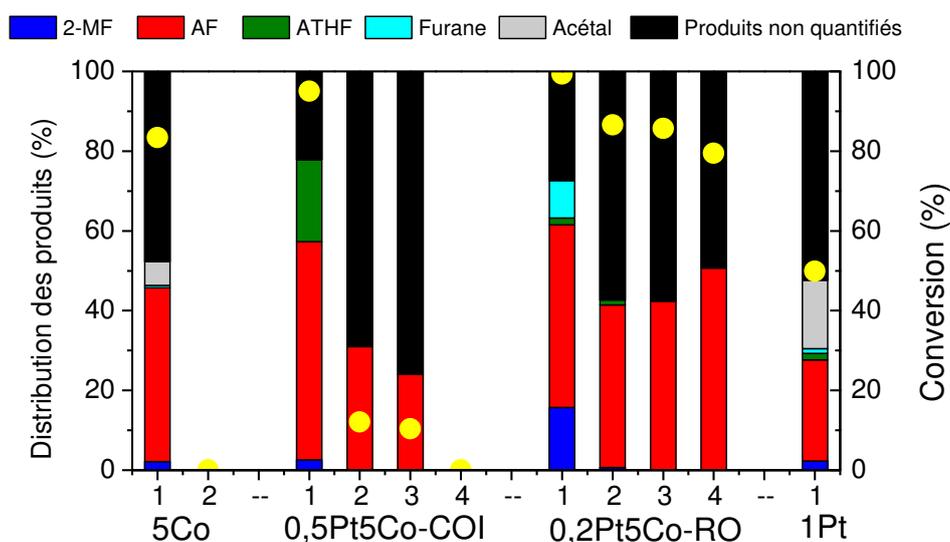


Figure 5-4 : Conversion (cercle jaune) et distribution des produits des catalyseurs 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> RO (RO) et 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI (COI) en fonction des cycles de réaction (2-MF : 2-méthylfurane, AF : alcool furfurylique, ATHF : alcool tétrahydrofurfurylique, du furane, de l'acétal : 2-(diéthoxyméthyl)furane et des produits non quantifiés)

Pour le catalyseur bimétallique 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO, la distribution en produits est modifiée entre le premier et le deuxième cycle ce qui peut être lié à une restructuration de surface pouvant influencer l'interaction Pt-Co. Cette modification de surface peut

provenir d'une réoxydation légère du catalyseur à sa remise à l'air entre deux cycles attirant le cobalt vers la surface des particules bimétalliques et empêchant ainsi le platine de pouvoir agir dans la réaction. En effet, nous avons expliqué précédemment que le 2-MF peut être produit par un effet synergique entre le platine et les oxydes de cobalt ( $\text{CoO}_x$ )<sup>[26]</sup>. De plus, la disparition du furane, qui est produit par de petites particules de platine présentes en surface des particules bimétalliques<sup>[16]</sup>, indique qu'au dernier cycle, elles ne seraient plus présentes en surface. Enfin, la disparition de l'ATHF qui serait produit par la présence de cobalt réduit serait en accord avec le fait que le catalyseur se réoxyde au contact de l'air ambiant entre deux cycles de réaction.

Le catalyseur bimétallique  $0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-COI}$  a un rendement en AF qui diminue fortement entre le premier cycle et les suivants. Cette observation peut être reliée à l'activité très faible (12 % de conversion) du catalyseur à partir du deuxième cycle. De plus, le catalyseur est remis à l'air entre chaque cycle pouvant entraîner une réoxydation du cobalt créant beaucoup plus de sites acides  $\text{CoO}_x$  pouvant aider la production de l'acétal et diminuant le nombre de sites actifs de cobalt réduit pouvant hydrogéner totalement AF en ATHF<sup>[24,27]</sup>.

*c) Evolution de la masse de catalyseurs au cours des cycles*

Lors des cycles de réaction, les masses de catalyseurs ont été mesurées entre chaque test afin de connaître la quantité de catalyseur restant dans le milieu réactionnel. Les masses mesurées extraites du milieu réactionnel sont rassemblées dans le Tableau 5.4.

**Tableau 5.4 : Conversion et masse mesurée au cours des différents cycles avec les catalyseurs  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$**

Cycle	$5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$		$0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-COI}$		$0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$	
	X (%)	Masse (mg)	X (%)	Masse (mg)	X (%)	Masse (mg)
1 <sup>a</sup>	83	50	95	50	99	51
2	-	0	12	12	70	36
3	-	0	10	8	72	35
4	-	0	-	0	62	33

<sup>a</sup> Conditions opératoires : 1 g de furfural, 9 g d'éthanol, 50 mg de catalyseur, 140 °C,  $P_{\text{H}_2}$  = 50 bar et 2 h.

La mesure de la masse de catalyseurs entre chaque cycle nous permet d'identifier la cause de la diminution de la conversion au fur et à mesure des cycles. En effet, le catalyseur monométallique au cobalt et le catalyseur bimétallique 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI montrent une perte de masse conséquente (totale dans le cas du monométallique) après le premier cycle car ces catalyseurs se lixivient. Au contraire, le catalyseur bimétallique 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO présente une stabilité plus importante et la perte de masse n'est plus significative après le premier cycle. Cette stabilité peut être expliquée par la présence de platine en interaction avec le cobalt. La Figure 5-5 est une photo de la solution récupérée entre le premier et le deuxième cycle pour chacun des catalyseurs.

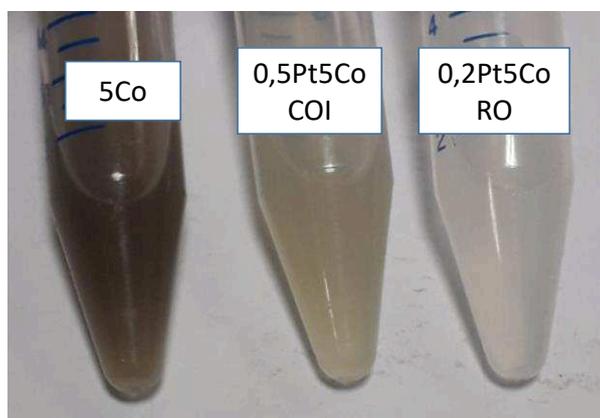


Figure 5-5 : Solutions récupérées après un test catalytique en hydrogénation du furfural pour les catalyseurs 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-COI et 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO

Nous pouvons observer visuellement qu'après un seul test catalytique, beaucoup de particules du catalyseur monométallique restent en suspension dans le mélange réactionnel sans possibilité de les récupérer avec l'aimant ou par centrifugation. Pour le catalyseur coimprégné, moins de particules restent en suspension et presque pas pour le catalyseur préparé par voie redox. Cette observation visuelle est en accord avec la perte de masse observée.

La méthode de préparation par voie redox permet donc d'obtenir une grande stabilité des catalyseurs tout en offrant une conversion élevée (79 %, après 4 cycles) et en orientant la réaction vers la production exclusive d'alcool furfurylique. Pour obtenir ces performances intéressantes, une très faible quantité de platine suffit (0,2 % massique).

## V) Influence du temps de réaction sur le catalyseur bimétallique 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO

L'influence du temps de réaction sur l'hydrogénation du furfural a été étudiée. En effet, l'alcool furfurylique, produit primaire de réaction, peut être transformé pour donner des produits secondaires (2-MF, ATHF et furane) en grande quantité<sup>[1,26,28-30]</sup>. Avec le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO (50 mg), une série de quatre tests a donc été effectuée avec différents temps de réaction (0,5 h à 2 h) mais les mêmes conditions opératoires pour le reste des paramètres. Pour chaque test, une nouvelle masse de catalyseur est utilisée.

### a) Conversion et rendement en AF pour le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO

Dans un premier temps, les résultats obtenus à différents temps réactionnels, sont comparés en termes de conversion et de rendement en alcool furfurylique (AF). Ces données sont répertoriées dans le Tableau 5.5.

**Tableau 5.5 : Conversion du furfural et rendement en alcool furfurylique en présence du catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO avec différents temps de réaction**

Temps de réaction <sup>a</sup>	Conversion (%)	Rendement en AF (%)
0,5 h	62	24
1 h	75	25
1,5 h	97	25
2 h	99	46

<sup>a</sup> Conditions opératoires : 1 g de furfural, 9 g d'éthanol, 50 mg de catalyseur, 140 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 50 bar.

L'analyse des produits permet d'observer une augmentation de la conversion en fonction du temps de réaction pour ce catalyseur. Le rendement en alcool furfurylique (AF) varie peu dans un premier temps (1,5 h) suivi d'une augmentation à 2 h de réaction. Cette augmentation de rendement en AF à 2 h de réaction provient d'une meilleure sélectivité en AF comparée aux autres produits.

### b) Distribution des produits pour le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO

L'évolution de la distribution des produits pour le catalyseur 0,2Pt5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO, au cours du temps de réaction, est présentée dans la Figure 5-6.

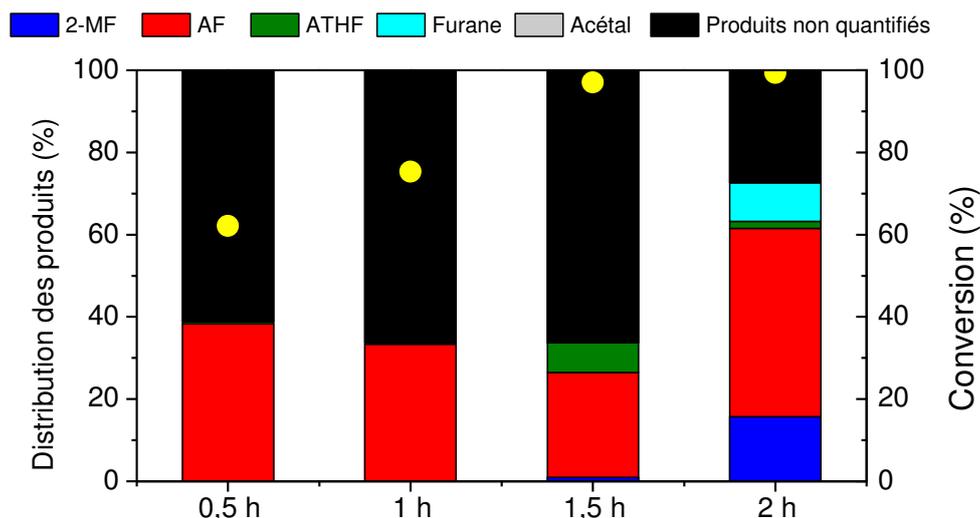


Figure 5-6 : Conversion (cercle jaune) et distribution des produits du  $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  RO toutes les 30 minutes jusqu'à 2 heures de réaction (2-MF : 2-méthylfurane, AF : alcool furfurylique, ATHF : alcool tétrahydrofurfurylique, du furane, de l'acétal : 2-(diéthoxyméthyl)furane et des produits non quantifiés)

Durant la première heure de réaction, l'hydrogénation du furfural produit de l'alcool furfurylique (> 33 %). Au bout d'une heure et demie, de l'alcool tétrahydrofurfurylique apparaît ainsi qu'un peu de 2-méthylfurane accompagnant l'alcool furfurylique. Puis, après deux heures de réaction, la part de 2-méthylfurane atteint 16 %, celle en alcool furfurylique est de 46 % et l'alcool tétrahydrofurfurylique représente 2 % et le furane, 9 %. L'évolution de la distribution des produits en fonction du temps de réaction, permet de proposer un schéma réactionnel expliquant la formation des produits lors de l'hydrogénation du furfural, en s'appuyant sur la littérature<sup>[10-12]</sup>.

Pendant la première heure de réaction, le furfural est hydrogéné en l'alcool furfurylique avec la formation de très peu d'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF). Cet alcool est issu de l'hydrogénation de l'alcool furfurylique produit (Figure 5-1).

L'apparition du 2-méthylfurane (2-MF) au-delà d'une heure et demie provient d'une réaction de déshydratation-hydrogénation de l'alcool furfurylique selon le schéma réactionnel présenté sur la Figure 5-1. L'apparition tardive du 2-méthylfurane a été expliquée dans une étude de Dohade et coll.<sup>[26]</sup> portant sur l'emploi de catalyseurs bimétalliques Pt-Co/C dans la réaction d'hydrogénation du furfural. En effectuant dans les mêmes conditions opératoires, l'hydrogénation du furfural et l'hydrogénation de l'alcool furfurylique, une différence de vitesse de réaction a été observée. En effet, pour la première réaction employant du furfural, une conversion totale du furfural a été

observée donnant un rendement en alcool furfurylique de 87 % et un rendement en 2-méthylfurane de 12 %. L'hydrogénation de l'alcool furfurylique a donné une conversion de 26 % avec un rendement en 2-MF de 13 % accompagné de produits supplémentaires comme l'ATHF. Ces résultats montrent clairement que la vitesse de formation de l'AF est plus élevée que celle du 2-MF. L'étude de Srivastava et coll.<sup>[23]</sup> a montré que l'énergie d'activation pour l'hydrogénation du furfural en AF est plus faible que celle de l'hydrogénation de l'AF en 2-MF. De plus, en comparant l'enthalpie libre d'adsorption du furfural et celle de l'AF, ils ont montré que celle du furfural est la plus faible permettant d'orienter la réaction vers la production de l'AF et empêchant ainsi l'adsorption du AF et sa transformation en 2-MF. Ainsi, après 1 h 30, la majorité du furfural a été transformé en AF et la compétition entre l'adsorption du furfural et celle de l'alcool est moins forte, permettant enfin à l'alcool de s'adsorber et de réagir pour donner le 2-MF.

L'apparition de furane observée en fin de réaction, peut provenir de l'adsorption du furfural par sa liaison CO suivie de l'étape de décarbonylation permettant de produire du CO et du furane<sup>[33]</sup>. Ce produit peut être obtenu en présence de platine très bien dispersé comme indiqué dans la littérature<sup>[16,33]</sup>. L'activation du cycle aromatique du furfural qui permet de donner le furane, semble difficile en début de réaction probablement parce que les énergies d'activation des autres réactions et/ou les enthalpies d'adsorption des autres produits sont plus faibles. En fin de réaction, il semble que cette activation soit plus facile car les produits en compétition ne sont plus les mêmes.

## VI) Conclusion du chapitre

L'influence du support sur les performances des catalyseurs monométalliques (Pt et Co) a été étudiée. Une nette amélioration de la conversion et du rendement en alcool furfurylique est obtenue en utilisant des catalyseurs supportés sur alumine par rapport au support SBA-15. Les métaux supportés sur SBA-15 permettent d'obtenir le 2-méthylfurane comme produit majoritaire alors que les métaux déposés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , légèrement plus acide, permettent d'obtenir le produit d'acétalisation ainsi que l'alcool furfurylique. Cette différence de performances est expliquée par la différence de tailles de particules sur ces supports. En effet, les métaux supportés sur SBA-15 ont une taille de particules plus élevée que celle obtenue avec les catalyseurs monométalliques supportés sur alumine. La dispersion largement plus faible pour les catalyseurs sur SBA-15 implique donc une plus faible surface active pour la réaction. En comparant la taille des particules de catalyseurs monométalliques au platine, une influence sur le rendement en alcool furfurylique (AF) a été remarquée. Les tests catalytiques sur des catalyseurs monométalliques à base de platine supportés sur alumine ont permis d'observer une activité non négligeable du platine pour cette réaction, mais un rendement non favorable à la production de l'AF comparé au catalyseur monométallique au cobalt avec la production de produits secondaires comme le furane favorisée par la présence de petites particules de platine. Ensuite, l'effet de l'ajout de platine au cobalt a été étudié avec des catalyseurs bimétalliques synthétisés par voie redox (RO) sur alumine ou par coimprégnation (COI). Ces catalyseurs bimétalliques montrent une conversion supérieure à celle du catalyseur monométallique à base de cobalt et un bon rendement en AF quelle que soit la méthode de synthèse utilisée. Toutefois, la distribution des produits observée pour les catalyseurs COI et les RO montre une différence au niveau des produits formés. Les catalyseurs bimétalliques COI permettent d'obtenir de l'alcool tétrahydrofurfurylique (ATHF) à hauteur de 20 % pouvant provenir de la présence plus élevée de cobalt réduit (RTP/XPS). Les catalyseurs bimétalliques RO produisent du 2-MF (coopération entre le platine dissociant l'hydrogène et la proximité de sites acides  $\text{CoO}_x$ ) et du furane (pouvant provenir d'un platine très dispersé en surface des particules bimétalliques). En outre, en comparant avec le catalyseur monométallique au cobalt sur alumine, une amélioration du rendement en alcool furfurylique (AF) a été observée pour le catalyseur bimétallique  $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -RO. Ainsi, l'apport de platine

sur un catalyseur monométallique au cobalt par voie redox peut permettre d'augmenter les performances catalytiques.

Dans la partie IV sur la stabilité des catalyseurs  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,5\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-COI}$  et  $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ , les résultats montrent que seul le catalyseur bimétallique RO présente une bonne stabilité dans la réaction d'hydrogénation dans ces conditions opératoires contrairement aux deux autres catalyseurs étudiés. La présence de platine en forte interaction avec le cobalt permet donc de stabiliser le catalyseur dans cette réaction.

A l'aide des tests catalytiques à différents temps de réaction, l'évolution de la distribution des produits a été étudiée au cours du temps, avec le catalyseur  $0,2\text{Pt}5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ . L'obtention d'un bon rendement et d'une bonne activité en alcool furfurylique a été observée au bout de 2 h de réaction. En effet, la vitesse de transformation du furfural en AF est rapide (production de l'AF dès le début de la réaction) et l'énergie d'activation de l'alcool furfurylique est beaucoup plus faible que celle des autres produits de réaction. De plus, l'enthalpie libre d'adsorption du furfural est plus faible que celle de l'AF augmentant la production d'AF.

- [1] M. Audemar, C. Ciotonea, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, A. Ungureanu, B. Dragoi, E. Dumitriu, F. Jérôme, *ChemSusChem* **2015**, 8, 1885–1891.
- [2] X. Chen, H. Li, H. Luo, M. Qiao, *Appl. Catal. Gen.* **2002**, 233, 13–20.
- [3] H. Li, Y. Wu, Y. Wan, J. Zhang, W. Dai, M. Qiao, *Catal. Today* **2004**, 93–95, 493–503.
- [4] H. Guo, H. Zhang, L. Zhang, C. Wang, F. Peng, Q. Huang, L. Xiong, C. Huang, X. Ouyang, X. Chen, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 498–511.
- [5] S. Srivastava, P. Mohanty, J. K. Parikh, A. K. Dalai, S. S. Amritphale, A. K. Khare, *Chin. J. Catal.* **2015**, 36, 933–942.
- [6] B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, A. Khan, I. Ganesh, *J. Mol. Catal. Chem.* **2007**, 265, 276–282.
- [7] B. Chen, F. Li, Z. Huang, G. Yuan, *Appl. Catal. Gen.* **2015**, 500, 23–29.
- [8] A. B. Merlo, V. Vetere, J. F. Ruggera, M. L. Casella, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1665–1669.
- [9] Q. Yuan, D. Zhang, L. van Haandel, F. Ye, T. Xue, E. J. M. Hensen, Y. Guan, *J. Mol. Catal. Chem.* **2015**, 406, 58–64.
- [10] C. P. Jiménez-Gómez, J. A. Cecilia, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Top. Catal.* **2017**, 60, 1040–1053.
- [11] D. Vargas-Hernández, J. M. Rubio-Caballero, J. Santamaría-González, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, M. A. Pérez-Cruz, A. Jiménez-López, R. Hernández-Huesca, P. Maireles-Torres, *J. Mol. Catal. Chem.* **2014**, 383–384, 106–113.
- [12] J. Wu, Y. Shen, C. Liu, H. Wang, C. Geng, Z. Zhang, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 633–637.
- [13] M. Audemar, Hydrogénation catalytique de molécules biosourcées, Thèse, Université de Poitiers, **2016**.
- [14] K. Fulajtárova, T. Soták, M. Hronec, I. Vávra, E. Dobročka, M. Omastová, *Appl. Catal. Gen.* **2015**, 502, 78–85.
- [15] K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. V. Pushkarev, L. Robert Baker, G. A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 392, 122–128.
- [16] V. V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **2012**, 12, 5196–5201.
- [17] B. Dragoi, A. Ungureanu, A. Chirieac, V. Hulea, S. Royer, E. Dumitriu, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2319.
- [18] A. Ungureanu, B. Dragoi, A. Chirieac, C. Ciotonea, S. Royer, D. Duprez, A. S. Mamede, E. Dumitriu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 3010–3025.
- [19] N. S. Date, A. M. Hengne, K.-W. Huang, R. C. Chikate, C. V. Rode, *Green Chem.* **2018**, 20, 2027–2037.
- [20] S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, *J. Catal.* **2011**, 284, 90–101.
- [21] Y. Song, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Front. Chem. Eng. China* **2007**, 1, 151–154.
- [22] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, *J. Catal.* **2015**, 327, 65–77.
- [23] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, 132, 313–324.
- [24] S. Srivastava, G. C. Jadeja, J. Parikh, *RSC Adv.* **2016**, 6, 1649–1658.
- [25] M. A. Jackson, M. G. White, R. T. Haasch, S. C. Peterson, J. A. Blackburn, *Mol. Catal.* **2018**, 445, 124–132.
- [26] M. G. Dohade, P. L. Dhepe, *Clean Technol. Environ. Policy* **2018**, 20, 703–713.
- [27] E. Finocchio, J. Gonzalez-Prior, J. Gutierrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, G. Busca, B. de Rivas, *Materials* **2018**, 11, 912.
- [28] W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang, G. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3924.

- [29] T. V. Kotbagi, H. R. Gurav, A. S. Nagpure, S. V. Chilukuri, M. G. Bakker, *RSC Adv.* **2016**, 6, 67662–67668.
- [30] F. Ding, Y. Zhang, G. Yuan, K. Wang, I. Dragutan, V. Dragutan, Y. Cui, J. Wu, *J. Nanomater.* **2015**, 2015, 1–6.
- [31] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M. López Granados, *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 1144–1189.
- [32] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* **2012**, 5, 150–166.
- [33] T. Ishida, K. Kume, K. Kinjo, T. Honma, K. Nakada, H. Ohashi, T. Yokoyama, A. Hamasaki, H. Murayama, Y. Izawa, et al., *ChemSusChem* **2016**, 9, 3441–3447.





## **Conclusion générale**



Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse était consacré au remplacement du platine par le cobalt dans des réactions d'hydrogénation d'intérêt industriel (hydrogénation de l'acétonitrile et hydrogénation du furfural). L'analyse de l'état de l'art a montré que peu d'études ont été orientées sur cet objectif. Pour cela, différentes méthodes de préparations de catalyseurs bimétalliques ont été entreprises, comme la coimprégnation en excès de solvant, la voie colloïdale avec l'utilisation de l'alcool polyvinylique comme polymère et le dépôt du platine de façon contrôlée au contact du cobalt par voie redox.

Plusieurs techniques de caractérisations physicochimiques (MET, XPS, RTP, ...) ou chimiques (déshydrogénation du cyclohexane, hydrogénolyse du méthylcyclopentane) ont été effectuées sur les catalyseurs mono et bimétalliques supportés Pt-Co afin de décrire le système Pt-Co obtenu en fonction de la synthèse réalisée.

Les catalyseurs ont aussi été évalués dans les réactions d'hydrogénation d'acétonitrile en phase gazeuse et d'hydrogénation du furfural en phase liquide.

Outre leur intérêt industriel, ces réactions ont été choisies car les catalyseurs à base de platine sont connus pour leurs bonnes performances dans la première réaction alors que les catalyseurs au cobalt sont très performants pour la deuxième.

Tout d'abord, l'étude de mélanges mécaniques entre les catalyseurs monométalliques au platine ou au cobalt supportés sur alumine a été effectuée. Ces mélanges mécaniques ont montré une amélioration de la réductibilité du cobalt dès l'ajout d'une petite quantité de platine par effet de spillover de l'hydrogène activé par le platine. Cette amélioration a eu des conséquences positives sur les performances catalytiques de ces mélanges mécaniques comparées aux catalyseurs monométalliques. Dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile, les mélanges mécaniques présentent non seulement une amélioration de l'activité catalytique mais aussi permettent l'obtention d'une sélectivité presque similaire à celle obtenue avec le catalyseur monométallique au platine tout en diminuant la quantité massique de platine utilisée par 4.

Le catalyseur bimétallique Pt-Co supporté sur alumine préparé par voie colloïdale (PVA) a montré par DRX et MET/EDX, la formation de particules de type alliage avec des teneurs riches en platine ( $Pt_2Co$ ) et une taille de particules homogènes (30 nm) mais aussi la présence de cobalt seul sur le support. L'analyse XPS de ce catalyseur n'a pas montré de présence de platine à sa surface permettant de supposer que dans les particules bimétalliques, le platine se trouve principalement au cœur et donc non

accessible pour les réactions. En effet, ce catalyseur présente une très faible activité en déshydrogénation du cyclohexane et une forte production de produits de craquage en hydrogénolyse du méthylcyclopentane. Cependant, la sélectivité obtenue (formation d'éthylamine et de triéthylamine) pour ce catalyseur dans la réaction d'hydrogénation des nitriles, semble indiquer une présence de platine en surface. Ces différences de performances catalytiques peuvent être expliquées par une forte interaction électronique due à la formation d'alliage Pt<sub>2</sub>Co.

Les analyses effectuées en RTP et XPS des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine préparés par coimprégnation (COI) ont permis d'observer une augmentation de la réductibilité du cobalt dans des proportions plus élevées que pour les mélanges mécaniques pouvant s'expliquer par un spillover plus facile quand les deux métaux sont sur le même support. Les tailles de particules dans ces catalyseurs sont en général assez petites (entre 1 et 5 nm), et présentent des particules de platine seul, de cobalt seul mais aussi des particules bimétalliques ayant des teneurs en métaux hétérogènes. Les tests catalytiques effectués dans les différentes réactions permettent de montrer que l'interaction entre le platine et le cobalt a un effet bénéfique sur les performances catalytiques. Cependant, cet effet synergique est très dépendant des teneurs en platine et cobalt introduites dans le catalyseur.

Les caractérisations du catalyseur bimétallique sur alumine préparé par voie redox (1Pt5Co-RO) ont permis d'observer la présence de platine en contact avec le cobalt (MET/EDX) dans des particules bimétalliques ayant des teneurs en métaux proches de celles attendues. De plus, les analyses XPS ont permis d'identifier un enrichissement en platine de la surface du catalyseur après un traitement réducteur avec de l'hydrogène. Toutefois, même avec cet enrichissement la quantité de platine en surface reste très faible comparée à la valeur attendue (rapport atomique Co/Pt = 37 après réduction et rapport atomique attendu Co/Pt = 16). Les résultats obtenus dans les réactions modèles ont montré, que le platine était très peu, voire pas du tout accessible, concordant avec le résultat en XPS. Malgré cette faible accessibilité du platine aux réactions, le catalyseur 0,5Pt5Co-RO a présenté une activité supérieure à celle d'un catalyseur monométallique au platine dans la réaction d'hydrogénation de l'acétonitrile.

Dans la réaction d'hydrogénation du furfural, avec l'ajout de 0,2 % massique de platine par voie redox sur le catalyseur monométallique au cobalt sur alumine, la conversion du furfural et le rendement en alcool furfurylique ont été augmentés en comparaison

avec le catalyseur monométallique au cobalt. De plus, ce catalyseur a montré une forte augmentation de sa stabilité comparée aux résultats obtenus avec le catalyseur  $5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  au cours de cycles de réactions.

L'emploi de supports autres que l'alumine gamma pour les catalyseurs monométalliques au platine ou au cobalt a montré en général que seule la silice structurée de type SBA-15 peut être intéressante grâce à sa capacité de contrôler la taille de particules via ses pores.



## **Annexe I**



## I) Hydrogénolyse du méthylcyclopentane

L'hydrogénolyse du méthylcyclopentane est une réaction menant à plusieurs types de produits à savoir des produits d'ouverture du cycle (n-hexane (n-H), 2-méthylpentane (2-MP) et 3-méthylpentane (3-MP)) ; des produits de craquage (C1-C5) ; et des produits d'élargissement de cycle (E) c'est à dire du cyclohexane et du benzène. Afin, de minimiser la production de produits de craquage et d'élargissement de cycle, la réaction a été réalisée à pression atmosphérique et à 300 °C, dans un réacteur tubulaire en verre muni d'un fritté. Un puits thermométrique est placé sur le côté du réacteur permettant le suivi de la température au niveau du catalyseur. Le montage utilisé pour l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane est représenté dans Figure VII.

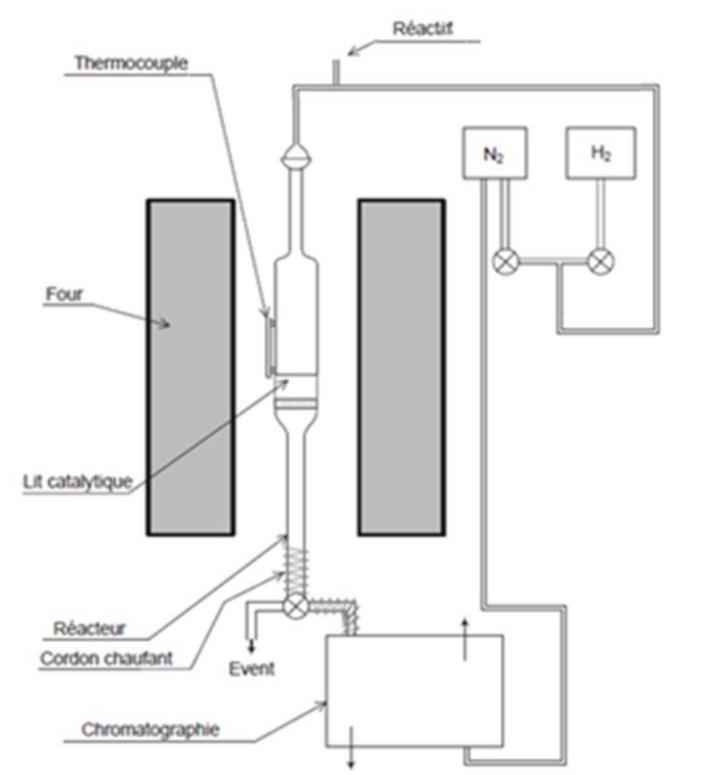


Figure VII : Schéma du montage pour l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane

### c) Mode opératoire

Pour effectuer une expérience, il suffit d'introduire une masse de catalyseur (20 mg) dans le réacteur. Ensuite, ce réacteur est placé dans un four et le catalyseur est réduit à 450 °C sous hydrogène (60 mL.min<sup>-1</sup>) pendant 1h avec une rampe de montée en température de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Ensuite, la température du réacteur est abaissée à la température de réaction souhaitée, puis le méthylcyclopentane sous forme liquide est

injecté à l'aide d'un perfuseur Dosimat 725 à un débit de  $0,02 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en amont du réacteur dans un flux d'hydrogène ( $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Les produits de réaction sont analysés en sortie de réacteur à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent (7820A) équipé d'un détecteur FID. Ces analyses sont effectuées par des injections automatiques toutes les 25 min. Dans le Tableau I, sont répertoriés les paramètres d'utilisation du chromatographe pour l'analyse du flux gazeux résultant de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

**Tableau I : Conditions opératoires de la chromatographie dans la conversion du MCP**

<b>Conditions</b>	<b>Méthylcyclopentane</b>
<b>Chromatographe</b>	Agilent 7820A
<b>Colonne capillaire</b>	HP-PLOT Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'KCl'
<b>Température de l'injecteur (°C)</b>	250
<b>Température du détecteur (°C)</b>	250
<b>Température de la colonne (°C)</b>	140
<b>Pression en tête de colonne (psi)</b>	6
<b>Split ratio</b>	25

Les temps de rétention du méthylcyclopentane et des produits de réaction sont répertoriés dans le tableau II.

**Tableau II : Temps de rétention et facteurs de réponse des produits de réaction de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane**

Molécule	Temps de rétention (min)	Facteur de réponse
Méthane (C1)	3,03	6,24
Ethane (C2)	3,11	3,12
Propane (C3)	3,34	2,06
n-butane (C4)	3,96	1,39
n-pentane (C5)	5,47	1,16
Méthylcyclopentane	9,20	1
2-méthylpentane	9,86	0,96
3-méthylpentane	10,13	0,97
n-hexane	10,88	0,98
Cyclohexane	11,87	1
Benzène	17,98	0,90

*d) Exploitation des résultats*

La conversion du méthylcyclopentane est calculée par le biais de l'équation suivante (éq.I.1).

$$X_{MCP}(\%) = \frac{Aire_{MCP}^0 - Aire_{MCP}}{Aire_{MCP}^0} * 100 \text{ (éq.I.1)}$$

où ,  $Aire_{MCP}$  est l'aire du pic considéré pour le méthylcyclopentane,  $Aire_{MCP}^0$  l'aire du pic de méthylcyclopentane pour un taux de conversion de 0%.

La distribution molaire des produits est calculée en utilisant la formule suivante (éq.I.2).

$$Produit(\%) = \frac{n_i}{\sum_i n_i} * 100 \text{ avec } n_i = k_i * Aire_i \text{ (éq.I.2)}$$

où  $k_i$  ,  $Aire_i$  représentent respectivement le facteur de réponse et l'aire d'un composé i.

## II) Catalyseurs monométalliques

Dans cette partie les catalyseurs monométalliques à base de platine ou de cobalt ont été analysés afin de déterminer l'évolution des activités et des sélectivités en fonction du métal et/ou support.

### a) *Activité des catalyseurs monométalliques*

Dans le tableau III sont représentées les activités des catalyseurs monométalliques.

**Tableau III : Activités spécifiques ( $a_s$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs monométalliques dans la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane**

Catalyseur	ICP (%)	D <sub>H2</sub> (%)	Conversion (%)	$a_s$ (mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> )	$a_{ii}$ (mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup> )	TOF (min <sup>-1</sup> )
<b>0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,66	90	1,8	0,010	285	5,3
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,02	75	2,7	0,015	280	6,2
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	0,36	42	1,6	0,009	476	18,9
<b>1Pt/MgO</b>	0,79	48	1,6	0,008	201	7,0
<b>1Pt/SBA-15</b>	0,81	30	1,5	0,008	198	11,0
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,04	8	36,7	0,198	231	48,2
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	3,00	12	7,6	0,041	80	11,1
<b>5Co/MgO</b>	4,51	2	11,0	0,058	76	63,4
<b>5Co/SBA-15</b>	4,88	3	22,6	0,120	145	80,6

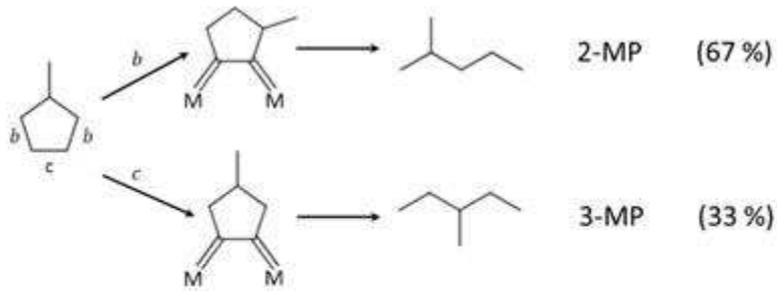
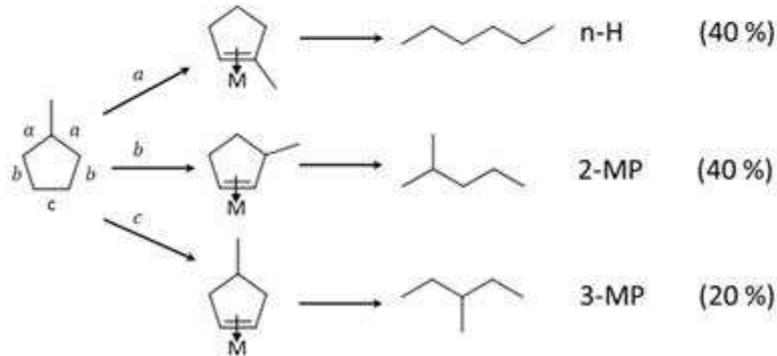
Conditions opératoires : débit liquide méthylcyclopentane = 0,02 mL.min<sup>-1</sup>, débit de H<sub>2</sub> = 100 mL.min<sup>-1</sup>, 20 mg de catalyseur, T = 300 °C et P = 1 atm.

Les activités du cobalt sont supérieures (sauf pour le catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) à celles de platine quand seule la surface métallique accessible est prise en compte (TOF) dans le calcul de l'activité des catalyseurs. De plus, pour la même teneur en platine ou en cobalt pour les supports différents, une évolution de l'activité est observée qui peut être reliée à la taille de particules métalliques et/ou aux propriétés acido-basiques des supports<sup>[1,3,4,4-6]</sup>. En effet, les catalyseurs monométalliques au platine supportés sur alumine présentant une dispersion différente (0,5Pt et 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ont une activité légèrement différente. Il apparaît que l'activité des catalyseurs est d'autant plus élevée que la dispersion est faible, ce qui est en accord avec la littérature<sup>[1]</sup>. La réaction semble être favorisée en présence de supports présentant de

fortes propriétés basiques. En effet, en comparant les activités des catalyseurs 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et 1Pt/MgO, avec des dispersions presque équivalentes, nous pouvons observer une meilleure activité pour le catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO dont le support présente une basicité plus élevée que le support MgO.

### *b) Distribution des produits pour les catalyseurs monométalliques*

Les catalyseurs à base de platine ou de cobalt sont très actifs pour la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont observé, pour des catalyseurs au platine, que les particules de grandes tailles favorisent la production du 2-MP (80 %) et du 3-MP (20 %), suivant un mécanisme sélectif (Figure VIII) avec l'adsorption du méthylcyclopentane sur deux atomes adjacents<sup>[3,7-9]</sup>. Sur des particules de plus petites tailles, un mécanisme dit non-sélectif (Figure VIII) est proposé pour la production du n-H, 2-MP et 3-MP (40, 40 et 20 %, respectivement) nécessitant la participation d'un atome pour l'adsorption de la molécule<sup>[3,4,7]</sup>. Toutefois, une étude de Le Valant et coll<sup>[10]</sup>, sur une gamme de catalyseurs au platine avec différentes tailles de particules (0,9-2,4 nm) a mis en évidence une distribution en produits d'ouverture de cycle différente de celle invoquée pour les mécanismes sélectifs et non sélectifs pour les très petites particules. Il a été montré à l'aide d'un modèle mathématique que sur les petites particules de Pt (d<1,5 nm) les sites responsables de la formation d'hexane sont les coins et certains sites périphériques (arrêtes), alors que le 2-méthylpentane et le 3-méthylpentane se forment sur les faces et les arrêtes.

**Mécanisme sélectif****Mécanisme non sélectif**Figure VIII : Mécanisme de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane<sup>[10]</sup>

Ainsi, la distribution des produits pour chacun de ces catalyseurs monométalliques sera étudiée afin de déterminer si le platine et le cobalt ainsi que leurs supports, orientent la réaction vers les mêmes produits. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.

**Tableau IV : Distributions des produits dont les produits de craquage, les produits d'ouverture de cycle (POC) et les produits d'élargissements (E) obtenues avec les catalyseurs monométalliques.**

Catalyseur	Distribution des produits (%)			Distribution des POC (%)			Ratio		D <sub>H2</sub> (%)	X (%)
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	POC	E	n-H	2-MP	3-MP	2-MP/ 3-MP	n-H/ 3-MP		
<b>0,5Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	100	0	57,3	31,0	11,7	2,6	4,9	90	1,8
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	100	0	47,6	37,6	14,8	2,5	3,2	75	2,7
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	0	100	0	53,6	40,8	5,7	7,2	9,5	42	1,6
<b>1Pt/MgO</b>	0	100	0	55,9	44,1	0	-	-	48	1,5
<b>1Pt/SBA-15</b>	0	100	0	67,6	23,8	8,6	2,8	7,9	30	1,5
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	97,1	2,9	0	53,6	41,4	5,0	8,2	10,7	8	36,7
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO</b>	80,6	19,4	0	53,9	41,4	4,7	8,9	11,6	12	7,6
<b>5Co/MgO</b>	88,0	12,0	0	59,5	40,5	0	-	-	2	11,0
<b>5Co/SBA-15</b>	94,1	5,9	0	50,8	42,8	6,4	6,7	7,9	3	22,6

nH : n-hexane ; 2MP : 2-méthylpentane ; 3MP : 3-méthylpentane ; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> : produits de craquage et E : produits d'élargissement (cyclohexane, benzène))

Les produits d'élargissement de cycle (E : cyclohexane, benzène) n'ont pas été observés avec les catalyseurs monométalliques dans ces conditions opératoires. Les résultats obtenus avec les catalyseurs monométalliques au platine permettent d'observer que les produits de réaction formés sont uniquement des produits d'ouverture de cycle (POC).

En ce qui concerne les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la différence de proportion entre les produits d'ouverture de cycle peut s'expliquer par l'influence de la taille des particules<sup>[1,3-6,10,11]</sup>. En effet, les catalyseurs au platine supportés sur alumine présentant une dispersion élevée favorisent la formation du n-hexane et du 2-MP suivant un mécanisme proposé dans une récente publication de notre laboratoire<sup>[10]</sup>. La production de n-hexane est favorisée sur les coins et une partie des sites situés sur les arrêtes d'une particule dont les proportions sont plus élevées pour des particules de petite taille.

Les catalyseurs monométalliques au platine sur les autres supports (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO et SBA-15) présentent une distribution de produits d'ouverture de cycle très surprenante comparée aux mécanismes de la littérature (sélectif, non sélectif ou celui présenté dans la publication<sup>[10]</sup>). En effet, la formation du n-hexane est favorisée alors que les particules de platine ne présentent pas une dispersion élevée. Ces résultats peuvent provenir de la très faible conversion (~ 1,7 %) obtenue pour chacun d'entre eux (0) pouvant entraîner une incertitude élevée sur les résultats.

Les catalyseurs à base de cobalt mènent à la production de produits de craquage dont une quantité élevée de méthane. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de cobalt métallique dans ces catalyseurs. En effet, une étude de Garin et coll.<sup>[12]</sup> sur la comparaison des supports entre des catalyseurs au cobalt sur l'alumine ou sur zéolithe NaY a montré que l'utilisation d'alumine permettait d'obtenir un cobalt plus réduit que sur NaY conduisant alors à une production plus importante des produits de craquage.

### **III) Mélanges mécaniques**

Les précédentes caractérisations (RTP et XPS) ont montré une interaction entre le platine et le cobalt dans des mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques. La réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane va permettre de caractériser les mélanges mécaniques afin d'étudier l'interaction entre les métaux et son effet sur les performances catalytiques. Les pourcentages massiques choisis pour constituer le mélange mécanique entre les deux catalyseurs monométalliques supportés sur alumine varient de 50 % à 85 % pour le catalyseur 1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### *a) Activité des mélanges mécaniques*

L'activité spécifique obtenue pour les mélanges mécaniques des catalyseurs monométalliques et celle attendue sont répertoriées dans le Tableau V.

**Tableau V : Activités spécifiques ( $a_i$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs monométalliques et leurs mélanges mécaniques pour la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane**

	$a_s$ ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$a_s$ attendue <sup>a</sup> ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ )	$a_{ii}$ ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{mol}_{\text{Mét}}^{-1}$ )	X (%)
<b>1Pt</b>	0,015	0,015	280	2,7
<b>1Pt + 5Co (85-15)<sup>b</sup></b>	0,048	0,042	287	9,3
<b>1Pt + 5Co (76-24)</b>	0,051	0,059	207	9,5
<b>1Pt + 5Co (50-50)</b>	0,092	0,107	203	17,8
<b>5Co</b>	0,198	0,198	231	36,7

Conditions opératoires : débit liquide méthylcyclopentane = 0,02 mL.min<sup>-1</sup>, débit de H<sub>2</sub> = 100 mL.min<sup>-1</sup>, 20 mg de catalyseur, T = 300 °C et P = 1 atm.

<sup>a</sup>  $a_s$  attendue =  $a_{s\text{Ptmono}} \times \% \text{Pt}_{\text{MM}} + a_{s\text{Co mono}} \times \% \text{Co}_{\text{MM}}$  avec  $a_{s\text{Ptmono}} = 0,015 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$  et  $a_{s\text{Co mono}} = 0,198 \text{ mol.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cata}}^{-1}$ ;  $\% \text{Pt}_{\text{MM}}$  et  $\% \text{Co}_{\text{MM}}$  correspondent aux pourcentages massiques de catalyseur 1Pt et de catalyseur 5Co dans le mélange

<sup>b</sup> Chiffres en parenthèse : pourcentages massiques de catalyseur 1Pt et de catalyseur 5Co dans le mélange

Une amélioration de l'activité spécifique ( $a_s$ ) en mol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> comparée à celle attendue, calculée par combinaison linéaire des  $a_s$  des catalyseurs monométalliques pondérés par leur pourcentage massique dans le mélange, est observée pour le mélange mécanique 85-15 (Pt-Co). Dans cette réaction, l'amélioration de l'activité peut être liée à une teneur de cobalt métallique plus élevée dans les mélanges mécaniques que dans le catalyseur monométallique à base de cobalt qui contiennent une plus forte proportion de cobalt oxydé (observée en RTP et XPS).

*b) Distribution des produits pour les mélanges mécaniques*

La distribution des produits de réaction et les ratios du 2-méthylpentane sur le 3-méthylpentane et du n-hexane sur le 3-méthylpentane sont reportés dans le Tableau VI.

**Tableau VI : Distributions des produits dont les produits de craquages, les produits d'ouverture de cycle (POC) et les produits d'élargissements (E) obtenues avec les mélanges mécaniques.**

Catalyseur	Distribution des produits (%)			Distribution des POC (%)			Ratio		X (%)
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	POC	E	n-H	2-MP	3-MP	2-MP /3-MP	n-H /3-MP	
<b>1Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1Pt)</b>	0	100	0	47,6	37,6	14,8	2,5	3,2	2,7
<b>1Pt + 5Co (85-15)</b>	51,5	48,5	0	39,8	41,5	18,8	2,2	2,1	9,3
<b>1Pt + 5Co (76-24)</b>	62,4	37,6	0	37,8	47,2	15,0	3,1	2,5	9,5
<b>1Pt + 5Co (50-50)</b>	80,1	19,9	0	38,6	41,8	19,6	2,1	2,0	17,8
<b>5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5Co)</b>	97,1	2,9	0	53,6	41,4	5,0	8,2	10,7	36,7

nH : n-hexane ; 2MP : 2-méthylpentane ; 3MP : 3-méthylpentane ; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> : produits de craquage et E : produits d'élargissement (cyclohexane, benzène))

Lorsque la quantité de catalyseur 5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le mélange mécanique augmente, la distribution des produits s'oriente vers les produits de craquage (C).

#### **IV) Catalyseurs bimétalliques**

La série des catalyseurs bimétalliques a été caractérisée par cette réaction modèle d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.

##### *a) Performances des catalyseurs bimétalliques sur alumine*

Dans un premier temps, les activités de ces catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine sont comparées (Tableau VII).

**Tableau VII : Activités spécifiques ( $a_s$ ,  $a_i$  et  $a_{ii}$ ) des catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine pour la réaction d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane.**

	Activités				Activité attendue <sup>a</sup>	TOF	X (%)
	mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>cata</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Co</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .g <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup>	mol.h <sup>-1</sup> .mol <sub>Mét</sub> <sup>-1</sup>	min <sup>-1</sup>	
<b>1Pt</b>	0,015	-	1,4	280	280	6,2	2,7
<b>1Pt0,3Co COI</b>	0,012	4,3	1,2	124	256	3,0	2,2
<b>0,5Pt2,5Co COI</b>	0,093	4,6	26,4	257	233	11,9	17,3
<b>0,5Pt5Co COI</b>	0,174	4,1	41,3	235	232	13,1	32,9
<b>1Pt5Co COI</b>	0,182	4,6	24,6	256	234	18,5	34,6
<b>0,2Pt5Co RO</b>	0,118	2,8	65,6	164	232	39,1	22,2
<b>0,5Pt5Co RO</b>	0,183	3,6	52,2	206	232	31,3	34,2
<b>1Pt5Co RO</b>	0,149	3,1	14,9	174	234	36,2	28,2
<b>1Pt5Co PVA</b>	0,216	3,5	16,8	193	234	107,0	39,9
<b>5Co</b>	0,198	3,9	-	231	231	48,2	36,7

Conditions opératoires : débit liquide méthylcyclopentane = 0,02 mL.min<sup>-1</sup>, débit de H<sub>2</sub> = 100 mL.min<sup>-1</sup>, 20 mg de catalyseur, T = 300 °C et P = 1 atm.

<sup>a</sup> : Activité attendue =  $a_{iiPtmono} \times \%_{molPtBi} + a_{iiComono} \times \%_{molCoBi}$  avec  $a_{iiPtmono} = 273 \text{ mol.h}^{-1}.\text{molPt}^{-1}$  et  $a_{iiComono} = 231 \text{ mol.h}^{-1}.\text{molCo}^{-1}$ ;  $\%_{molPtBi}$  et  $\%_{molCoBi}$  correspondent aux pourcentages molaire de 1Pt et de 5Co dans le catalyseur bimétallique.

Les activités attendues ont été calculées à partir des catalyseurs monométalliques afin de pouvoir les comparer aux activités des catalyseurs bimétalliques. Une activité supérieure à celle attendue a été observée pour les catalyseurs COI et notamment pour le 0,5Pt2,5-COI et le 1Pt5Co-COI. Ainsi, le ratio massique 1 Pt pour 5 Co conduit au catalyseur préparé par coimprégnation le plus performant.

Les catalyseurs préparés par voie redox présentent une activité légèrement inférieure à celles attendues et surtout inférieures à celles du catalyseur monométallique le moins actif 5Co. Cependant, il est à noter que les valeurs de TOF déterminées pour

les bimétalliques RO sont environ 5 fois plus élevées que celles mesurées sur les catalyseurs monométalliques au Pt et sont plus proches de celles du cobalt, même si elles restent inférieures.

Le catalyseur préparé par voie colloïdale présente le TOF le plus élevé des catalyseurs bimétalliques pouvant provenir de la grande taille des particules bimétalliques (30 nm). De plus, les caractérisations en MET/EDX ont permis d'identifier la présence de cobalt sans interaction directe avec le platine qui peut agir comme le cobalt présent dans un catalyseur monométallique.

Pour résumer, cette réaction étant sensible à la structure des particules des résultats très différents ont été obtenus en fonction de la teneur massique en métaux des catalyseurs et des méthodes de préparation qui conduisent à des tailles et des compositions de particules métalliques très différentes. Cette sensibilité à la structure complique l'analyse des résultats en termes d'interactions entre les métaux.

### *b) Distribution des produits pour les catalyseurs bimétalliques*

Les distributions de produits sont rassemblées dans le Tableau VIII.

**Tableau VIII : Distribution des produits de la réaction d'hydrogénolyse du MCP obtenue avec les catalyseurs bimétalliques et monométalliques supportés sur alumine.**

Catalyseur	Distribution des produits (%)			Distribution des POC (%)			Ratio		D <sub>H2</sub> (%)	X (%)
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	POC	E	n-H	2-MP	3-MP	2-MP /3-MP	n-H /3-MP		
<b>1Pt</b>	0	100	0	47,6	37,6	14,8	2,5	3,2	75	2,7
<b>1Pt0,3Co COI</b>	4,3	95,7	0	56,8	32,3	10,9	3,0	5,2	130	2,3
<b>0,5Pt2,5Co COI</b>	84,9	15,1	0	34,5	45,4	20,1	2,3	1,7	5	17,3
<b>0,5Pt5Co COI</b>	88,0	12,0	0	21,2	52,5	26,3	2,0	0,8	4	32,9
<b>1Pt5Co COI</b>	89,5	10,5	0	23,5	50,9	25,6	2,0	0,9	16	34,6
<b>0,2Pt5Co RO</b>	94,1	5,9	0	52,5	42,0	5,5	7,6	9,5	6	22,1
<b>0,5Pt5Co RO</b>	96,1	3,9	0	47,0	43,6	9,4	4,6	5,0	1	34,2
<b>1Pt5Co RO</b>	89,2	10,8	0	25,1	56,8	18,1	3,1	1,4	2	28,2
<b>1Pt5Co PVA</b>	93,5	6,5	0	25,1	56,5	18,3	3,1	1,4	1	39,9
<b>5Co</b>	97,1	2,9	0	53,6	41,4	5,0	8,2	10,7	8	36,7

nH : n-hexane ; 2MP : 2-méthylpentane ; 3MP : 3-méthylpentane ; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> : produits de craquage et E : produits d'élargissement (cyclohexane, benzène)

Les catalyseurs bimétalliques contenant une quantité importante de cobalt par (plus de 94%) par rapport au platine, ont un comportement proche du cobalt. Ainsi, ils orientent très largement la réaction vers des produits de craquage (> 84 %). La présence de platine dans ces catalyseurs permet malgré tout d'obtenir une plus grande quantité de produits d'ouverture de cycle que le cobalt seul notamment dans les

catayseurs bimétalliques COI où le platine est en plus faible interaction comparé aux catayseurs bimétalliques RO et PVA.

## **Références bibliographiques**

- [1] R. Kramer, H. Zuegg, J. Catal. **1983**, 80, 446–456.
- [2] L. Pirault-Roy, D. Teschner, Z. Paál, M. Guérin, Appl. Catal. Gen. **2003**, 245, 15–31.
- [3] G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, J. Catal. **1965**, 4, 556–569.
- [4] H. Glassl, K. Hayek, R. Kramer, J. Catal. **1981**, 68, 397–405.
- [5] B. Coq, A. Chaqroune, F. Figueras, B. Nciri, Appl. Catal. Gen. **1992**, 82, 231–245.
- [6] B. Coq, J. Catal. **1990**, 122, 438–447.
- [7] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, Appl. Catal. Gen. **2005**, 294, 1–21.
- [8] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, Appl. Catal. Gen. **1997**, 162, 1–15.
- [9] D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz, *Advances in Catalysis*. Vol. 30 Vol. 30, Academic Press, San Diego; London, **1981**.
- [10] A. Le Valant, F. Drault, C. Maleix, C. Comminges, R. Beauchet, Y. Batonneau, L. Pirault-Roy, C. Especel, F. Epron, J. Catal. **2018**, 367, 234–243.
- [11] R. Kramer, H. Zuegg, J. Catal. **1984**, 85, 530–535.
- [12] F. Garin, P. Girard, G. Maire, G. Lu, L. Guzzi, Appl. Catal. Gen. **1997**, 152, 237–247.
- [13] L. B. Galperin, J. C. Bricker, J. R. Holmgren, Appl. Catal. Gen. **2003**, 239, 297–304.



## Résumé

L'utilisation des métaux nobles en catalyse hétérogène est limitée par la rareté de ces métaux, leur coût et les difficultés d'approvisionnement, le marché mondial étant régi par deux producteurs. Le but de ce travail a consisté à étudier l'association du platine et du cobalt afin de substituer en partie Pt par Co tout en préservant les propriétés catalytiques du métal noble en hydrogénation. Différentes synthèses de catalyseurs bimétalliques 1%Pt-5%Co supportés (coimprégnation, voie redox et voie colloïdale) ont été réalisées et les performances de ces catalyseurs comparées à celles des catalyseurs monométalliques et des mélanges mécaniques (Pt + Co) pour deux réactions d'hydrogénation d'intérêt industriel : l'hydrogénation de l'acétonitrile et celle du furfural. Les caractérisations par des techniques physicochimiques (MET, XPS, ...) ou par réactions modèles (déshydrogénation du cyclohexane, hydrogénolyse du méthylcyclopentane) ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- la présence de Pt augmente la réductibilité du Co pour les catalyseurs coimprégnés ou pour les mélanges mécaniques, ce qui permet d'améliorer les performances catalytiques en hydrogénation du furfural ou de l'acétonitrile ;
- la préparation par voie colloïdale oriente vers la formation de particules PtCo de type alliage de composition homogène, peu actives pour les réactions étudiées ;
- la synthèse par voie redox permet de déposer précisément le platine au contact du cobalt créant un effet synergétique bénéfique. Il est ainsi possible d'obtenir la même activité que le platine seul en hydrogénation de l'acétonitrile mais avec un catalyseur PtCo présentant une quantité de Pt trois fois moins importante.

## Mots clés

Catalyse hétérogène, platine-cobalt, hydrogénation du furfural, hydrogénation de l'acétonitrile, caractérisations par MET et XPS, synthèse par voie redox.

## Abstract

The use of noble metals in heterogeneous catalysis is limited by the scarcity of these metals, their cost and the supply difficulties due to the monopoly of only two countries on the world market. The aim of this work consisted to study the association of platinum and cobalt in order to substitute partly Pt with Co while preserving the catalytic performances of the noble metal in hydrogenation. Various syntheses of 1%Pt- 5%Co supported bimetallic catalysts have been achieved and their performances have been compared with those of monometallic catalysts as well as (Pt + Co) mechanical mixtures for two hydrogenation's reactions of industrial interest: the hydrogenation of acetonitrile and that of furfural. The physicochemical characterizations carried out (TEM, XPS ...) and the model reactions (dehydrogenation of cyclohexane, hydrogenolysis of methylcyclopentane) studied have pointed out several results:

- the presence of Pt increases the reducibility of Co for co-impregnated catalysts and mechanical mixtures leading to an enhancement of the catalytic performances in hydrogenation of acetonitrile or furfural;
- the colloidal preparation favors the formation of PtCo alloy particles with a homogeneous composition, which are not very active for the reactions studied;
- the redox route synthesis can accurately deposit Pt in contact with Co creating an improvement of the catalytic performances by a synergistic effect. Thus, in the hydrogenation of acetonitrile, the same activity was obtained by using a Pt-Co catalyst containing three times less noble metal's content than the 1% Pt catalysts.

## Keywords

Heterogeneous catalysis, platinum-cobalt, hydrogenation of furfural, hydrogenation of acetonitrile, TEM and XPS characterizations, redox synthesis.