

## DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **12 novembre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame SMITKRITI**

Titre de la thèse : Synthèse et comparaison de catalyseurs hétérogènes pour la réaction d'hydrogénation par transfert entre le perhydro-dibenzyltoluène et l'acétone

### Résumé



L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre la réaction d'hydrogénation par transfert entre le perhydro-dibenzyltoluène (H18-DBT/BBT), un transporteur d'hydrogène organique liquide (LOHC), et l'acétone, comme alternative prometteuse au stockage/relargage d'H<sub>2</sub> direct via les LOHC par des cycles d'hydrogénation/déshydrogénation. Le dibenzyltoluène (H0-DBT/BBT) est disponible dans le commerce à bas coût et sa forme hydrogénée, le H18-DBT/BBT, est un LOHC prometteur en raison de sa grande capacité de stockage de l'hydrogène, de sa stabilité, de sa large plage de températures sous forme liquide et de sa faible toxicité. La réaction d'hydrogénation par transfert entre le H18-DBT/BBT et l'acétone, qui est thermo-neutre pourrait avoir lieu à des températures beaucoup plus basses que la déshydrogénation, fortement endothermique. Enfin, le principal produit de cette réaction est l'isopropanol, un composé susceptible d'être utilisé directement dans les piles à combustible à l'isopropanol, contribuant ainsi à son intégration énergétique. Cette thèse est structurée en 4 chapitres. Le premier chapitre, bibliographique, concerne l'hydrogène et ses modes de stockage notamment grâce à des LOHCs avec une description détaillée concernant la réaction d'hydrogénation par transfert. Le deuxième chapitre consiste en une étude expérimentale de la réaction d'hydrogénation par transfert et utilisant un catalyseur commercial contenant des nanoparticules de Pt supportées sur silice dans un réacteur à cuve agitée. L'étude explore l'influence des paramètres opérationnels clés, comme la vitesse d'agitation et le rapport catalyseur/acétone, dans le but d'optimiser les conditions de réaction et de minimiser les limitations liées à la diffusion des réactifs. Les sous-produits gazeux et liquides ont été identifiés afin de mieux comprendre la complexité de la réaction et d'établir un bilan massique complet. Il a notamment été démontré qu'un ajout d'eau améliorerait à la fois la sélectivité et l'activité. Le troisième chapitre se concentre sur la synthèse de catalyseurs à base de nanoparticules de platine supportées, en utilisant une synthèse colloïdale et une imprégnation directe d'un complexe de platine sur des supports de silice afin

d'étudier les effets de la porosité du support, de la taille des nanoparticules de platine et de la charge en métal. L'ensemble des catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques (Microscopie électronique, chimisorption d' $H_2$ , spectroscopie infra-rouge, adsorption/désorption d'azote, diffraction des rayons X, analyse élémentaire). Les performances des catalyseurs ont été comparées entre elles et à celles de catalyseurs commerciaux contenant des nanoparticules de platine sur support carboné afin d'évaluer le rôle du matériau support. Les catalyseurs ont été récupérés en fin de test catalytique et caractérisés pour évaluer leur désactivation. Le quatrième chapitre s'intéresse à la synthèse de catalyseurs alternatifs à base de particules de métaux non-nobles ou des nanoparticules bimétalliques. Nous nous sommes concentrés sur les systèmes catalytiques contenant des nanoparticules d'alliage  $Pt_xSn_y$  supportées sur de la silice. Deux catalyseurs avec des phases  $Pt_xSn_y$  distinctes ont été préparés, caractérisés et évalués dans la réaction d'hydrogénation par transfert afin d'évaluer l'influence de l'incorporation de l'étain. Enfin, des catalyseurs à base de nickel,  $Ni/SiO_2$  et  $NiZn/SiO_2$ , ont également été préparés, caractérisés et évalués. Malheureusement, tous les catalyseurs préparés se sont révélés inactifs dans la réaction cible.

**Mots-clés :** LOHCs, Réaction d'hydrogénation par transfert, Catalyseurs Hétérogènes, Stockage d'hydrogène, Platine