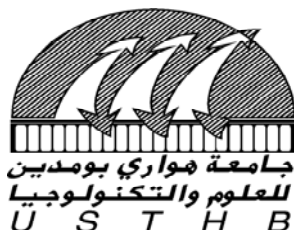


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Chimie

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : Melle SAYAD NASSIMA

Sujet

**CARACTERISATION ET REACTIVITE DE $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$
ET $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ DANS L'HYDROGENATION
DU BENZALDEHYDE**

Soutenu publiquement le : 28 Juin 2009, devant le jury composé de :

Mme A.BENZIADA	Professeur	(USTHB)	Président
Mme C.RABIA	Professeur	(USTHB)	Directrice de thèse
Mme B.BOUTEMEUR	Professeur	(USTHB)	Examinatrice
Mr A.SAADI	Maître de conférences	(USTHB)	Examineur
Mme F.SADI	Maître de conférences	(USTHB)	Examinatrice

✿ A mes parents

Pour votre amour, votre sacrifice et pour tout le savoir que vous m'avez transmis
Que dieu vous protège

✿ A mes frères et mes soeurs

En témoignage de mon affection et mon respect

✿ A mon ami et mon futur mari

En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration.

✿ A tous mes amis (es) : rosa, siham, ratiba, katia, kahina, djamel.

Merci pour votre soutien

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie de Gaz Naturel, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, dirigé par Mme Le professeur C. Rabia.

Je tiens à remercier Mme C.RABIA, la directrice de thèse ainsi que Mr A.SAADI Maître de Conférences pour l'intérêt et leurs précieux conseils qui m'ont été d'un grand profit ainsi que l'aide et l'encouragement prodigués tout au long de ce travail.

Je suis très honorée que Mme A. BENZIADA, professeur à l'USTHB, ait accepté de juger ce travail et de présider ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante à Mme B. BOUTEMEUR, Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Mes vifs remerciements vont également à Mme F. SADI Maître de Conférences à l'USTHB qui a bien voulu accepter d'être membre de ce jury.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire en particulier S. Benadji, K.Lanasri, A. Boudjemàa pour leur amitié et leur disponibilité ainsi que tous mes amis et collègues de la faculté de chimie.

INTRODUCTION	2
---------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PÉROVSKITES.....	5
I.1-1 Structure.....	5
I.1-2 Propriétés catalytiques.....	7
I.2 DÉCOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL.....	9
I.3 HYDROGENATION DU BENZALDÉHYDE.....	12
Références Bibliographiques	17

CHAPITRE II : PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES PEROVSKITES

II.1 Préparations des pérovskites MTiO_3 (M : Ca, Ba, Sr) et des pérovskites substituées $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$).....	21
II.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	23
II.2.1 Méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	23
II.2.2 Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier.....	24
II.2.3 Diffraction des rayons X.....	24
II.3 RESULTATS	25
II.3.1 Surface BET	25
II.3.2 Spectroscopie Infra-rouge.....	25
II.3.2.1 Etude de CaTiO_3 et de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	25
II.3.2.2 Etude de BaTiO_3 et de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	30
II.3.3 Diffraction des rayons X.....	31
Conclusion.....	35

Références Bibliographiques	35
--	----

CHAPITRE III : Réactivité des systèmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol

III.1 Test catalytique de décomposition de l'isopropanol.....	40
III.1.1 Calculs de la conversion et des sélectivités des produits de réaction.....	41
III.2 Réactivité du système $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	42
III.2.1 Stabilité des catalyseurs.....	42
III.2.2 Influence de la température de réaction.....	42
III.2.3 Influence de la composition des pérovskites.....	44
III.3 réactivité du système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	48
III.3.1 Stabilité des catalyseurs.....	48
III.3.2 Influence de la composition des pérovskites.....	48
Conclusion	51

Références Bibliographiques	52
--	----

CHAPITRE IV : Réactivité des systèmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ dans la réaction de conversion du benzaldéhyde

IV.1 Test catalytique de conversion du benzaldéhyde.....	55
IV.1.1 Calculs de la conversion et des sélectivités des produits de réaction.....	57
IV.2 Etude de CaTiO_3	57
IV.2.1 Prétraitement et réaction sous hydrogène (R- H_2).....	57
IV.2-1-1 Influence de la température de réaction sur la réactivité de CaTiO_3	57
IV.2-1-2 Influence de la température de prétraitement sur la réactivité de CaTiO_3	61
IV.2-2 Prétraitement sous azote et réaction sous hydrogène (N- H_2).....	63
IV.2-3 Prétraitement sous azote et réaction sous azote (N- N_2).....	65

Discussion.....	66
IV.3 Réactivité du système $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	67
IV.3-1 Étude de $\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{Ti}_{0.95}\text{Li}_{0.05})\text{O}_{2.85}\text{F}_{0.15}$	68
IV.3-2 Étude de $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.1}(\text{Ti}_{0.90}\text{Li}_{0.1})\text{O}_{2.7}\text{F}_{0.3}$	68
IV.3-3 Étude de $\text{Ca}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}(\text{Ti}_{0.85}\text{Li}_{0.15})\text{O}_{2.55}\text{F}_{0.45}$	69
Discussion.....	71
IV.4 Etude du système $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$	72
Discussion.....	74
IV.5 Etude de SrTiO_3	74
Conclusion.....	75
Références Bibliographiques	76
CONCLUSION GENERALE	78
ANNEXES	



INTRODUCTION

INTRODUCTION

La catalyse hétérogène (solide-liquide et solide-gaz) généralement appliquée dans le domaine de la pétrochimie, commence à s'intégrer dans le domaine de la chimie fine (médicaments, cosmétiques) en remplacement de la catalyse homogène (milieu liquide) qui est un système corrosif et polluant. En chimie fine, les réactions mises en jeu correspondent à l'hydrogénation catalytique sélective des composés organiques contenant des groupements fonctionnels. Parmi eux, on peut citer les cétones et en particulier les aldéhydes tels que cinnémaldéhyde, crotonaldéhyde et le benzaldéhyde.

Les catalyseurs utilisés dans ces réactions sont des matériaux à base de métaux nobles (Pt, Pd, Ru, Rh) ou des métaux de transition (Cu, Cr, Ni...). Ces différents métaux sont généralement supportés sur des oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et CeO_2). La présence du support contribue à l'activation de la liaison C=O par création de nouveaux sites actifs à l'interface métal-support. L'ajout de promoteurs (Fe, Sn...) à ces systèmes a été également examiné. Ce dernier paramètre a pour effet d'augmenter la densité électronique du métal de base, ce qui peut inhiber l'hydrogénation de la liaison C=C et favoriser ainsi la polarisation du groupement carbonyle. Les oxydes alcalino-terreux ont été également testés dans ces réactions. L'activité catalytique de ces oxydes est très sensible à leurs propriétés acido-basique et redox.

En plus de leurs propriétés ferroélectrique, magnétique, optique, électronique et super conducteur..., les pérovskites de formule ABO_3 où B est un métal de transition et A un métal appartenant à la famille des alcalino-terreux ou /et terre-rare, ont fait l'objet de plusieurs travaux en tant que catalyseurs d'oxydation. Leur intérêt est lié à leur aptitude à présenter une grande variation de composition chimique et à supporter une variation en atomes d'oxygène et en sites vacants en oxygène. La particularité de ces matériaux réside également dans leur capacité d'adsorption/désorption réversible de l'oxygène et /ou des ions O^{2-} du réseau cristallin, due à des changements des états d'oxydation des éléments de transition, sans qu'il y ait modification de la structure cristalline. Ces propriétés

traduisent le pouvoir redox et le caractère basique de ce type de matériaux. Avec ces propriétés, les pérovskites se présentent comme des candidats potentiels pour catalyser des réactions d'hydrogénation.

Dans le cadre de ce travail, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés catalytiques des pérovskites de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,15$. Ces matériaux ont été synthétisés par l'équipe du Professeur A. Benziada de la Faculté de Chimie, USTHB. Comme réactions tests, le choix a été porté sur la décomposition de l'isopropanol, qui permet de caractériser les propriétés catalytique, acido-basique et/ou redox des solides et sur l'hydrogénation du benzaldéhyde qui permet de caractériser les propriétés basique et hydrogénante (ou redox). Ce travail de mémoire de Magister est composé de 4 chapitres.

Le chapitre I sera consacré à une étude bibliographique portant sur les notions générales et les propriétés des matériaux de type pérovskite, sur la réaction modèle de décomposition de l'isopropanol et sur la réaction de transformation du benzaldéhyde.

Le chapitre II traitera de la préparation des matériaux et de leur caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la mesure de leur surface spécifique par la méthode BET.

L'étude des propriétés catalytique et acido-basique des pérovskites en utilisant la décomposition de l'isopropanol fera l'objet du chapitre III.

Le chapitre IV sera consacré à l'étude de la réactivité des deux séries de pérovskites, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,15$ dans la réaction de la transformation du benzaldéhyde.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 GENERALITES SUR LES PEROVSKITES

Les pérovskites de type ABO_3 constituent une classe importante d'oxydes mixtes dont le domaine d'application est vaste. Ils sont utilisés comme matériaux céramiques ferroélectrique, magnétique, optique, électronique, super conducteur, catalyseur... etc. Leur intérêt vient de la diversité de leurs propriétés dues à des combinaisons variées en cations A et B, à des substitutions partielles de ces éléments, à la présence de lacunes anioniques et cationiques et à leur structure cristalline.

I.1-1 Structure

La formule générale d'une pérovskite est ABX_3 . Les ions B sont des cations de petit rayon, généralement des métaux de transition. Les ions A sont des cations avec des rayons supérieurs à ceux des ions B et appartiennent à la famille des alcalino-terreux ou/et terre-rare. Les ions X sont généralement O^{2-} et dans certaines pérovskites, X peut être F^- , Cl^- ou S^{2-} .

La structure idéale de la pérovskite de type ABO_3 est de symétrie cubique et de groupe spatial $Pm\bar{3}m$. La maille élémentaire (Fig. I.1) est un cube dont les sommets sont occupés par les cations B, les ions oxygène occupent les milieux des arêtes et le cation A, le centre du cube. Les éléments A et B sont en coordination dodécaédriques et en coordination octaédrique par rapport à l'oxygène respectivement. La différence relative en taille entre les deux types de cations A et B implique un réseau tridimensionnel d'octaèdres mettant en commun leurs sommets (Fig. I.2).

Idéalement, les ions A, B et O sont en contact les uns avec les autres et les longueurs de liaison sont directement reliées au paramètre a de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = a / 2^{1/2} \quad \text{et} \quad d_{B-O} = a / 2$$

$$r_A + r_O = [2(r_B + r_O)]^{1/2}$$

où r_A , r_B sont les rayons ioniques des cations des sites A et B respectivement et r_O celui de l'oxygène.

Cependant, ces relations ne sont pas toujours respectées et pour mesurer l'écart à l'idéalité, Goldschmidt a défini un facteur de tolérance t , tel que :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{2^{1/2}(r_B + r_O)}$$

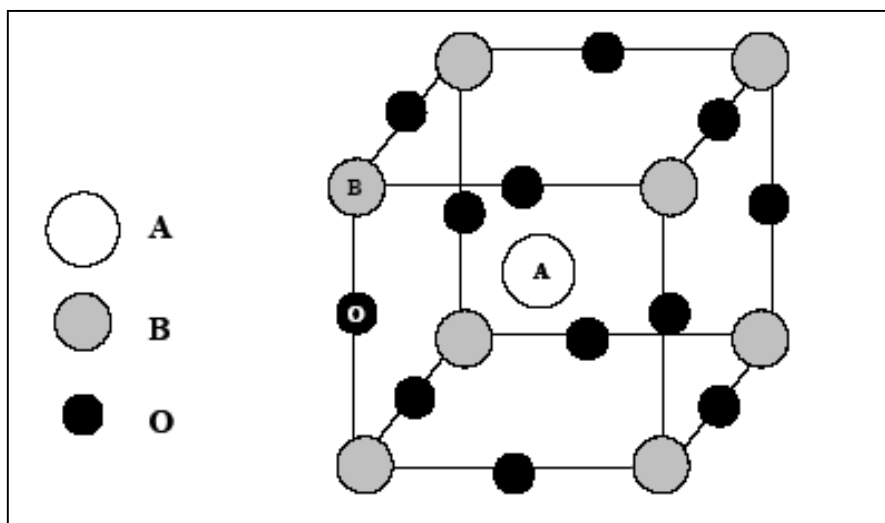


Figure I.1 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

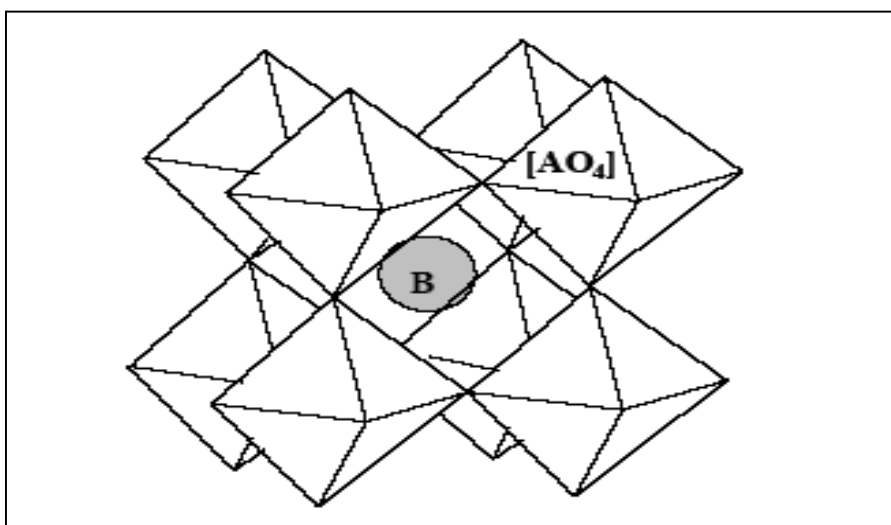


Figure I.2: Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la pérovskite

La conservation de la structure idéale se traduit essentiellement par la stabilité des éléments dans la structure pérovskite à condition que leurs rayons cationiques s'accordent bien avec les dimensions des sites A (en coordination 12) et B (en coordination 6) soit :

$$0,8 < t < 1, \quad r_A > 0.90 \text{ \AA}, \quad r_B > 0.51 \text{ \AA}$$

Un second paramètre, considéré comme critère de stabilité, est le caractère ionique des liaisons A-O et B-O; le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la somme des électronégativités :

$$\Delta E = (\chi_{A-O} + \chi_{B-O})/2$$

Où, χ_{A-O} , χ_{B-O} sont respectivement les différences d'électronégativité entre (O et A) et (O et B). La structure est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Les ions A, B et O peuvent être partiellement substitués à condition qu'il y ait un équilibre de charge et un accordement des rayons ioniques pour assurer la conservation de la structure pérovskite idéale. Une variation des rayons ioniques et un déplacement des atomes peuvent générer une déformation de la structure. La réduction de la symétrie a des effets sur les propriétés physiques de ce type de matériaux.

I.1-2 Propriétés catalytiques

L'intérêt des pérovskites est lié à leur aptitude à présenter une grande variation de composition chimique et à supporter une variation en atomes d'oxygène et en sites vacants en oxygène [1]. L'étude sur la variation de la concentration en sites oxygène effectués sur $SrTiO_3$, a montré une variation en densité électronique laquelle conduit à divers comportements du système (isolant, semi-conducteur....etc) [2]. La particularité

de ces matériaux réside également dans leur capacité d'adsorption/désorption réversible de l'oxygène et /ou des ions O^{2-} du réseau cristallin due aux changements des états d'oxydation des éléments de transition, sans qu'il y ait modification de la structure cristalline. Cette propriété traduit le pouvoir redox et la propriété basique de ce type de matériaux. La figure I.3 illustre l'équation mise en jeu [3-5].

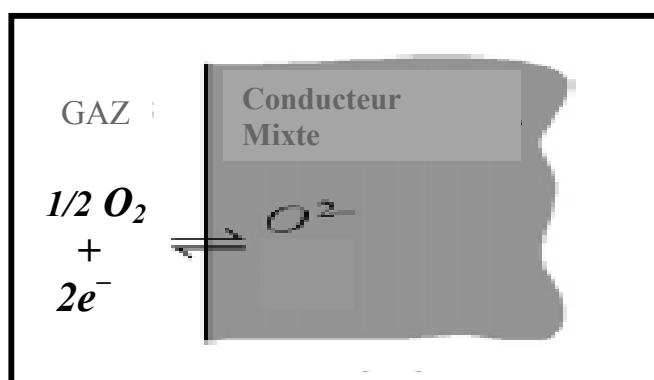


Figure I.3 : Echange réversible $1/2 O_{2(gas)} + 2e^{-}_{(solid)} \leftrightarrow O^{2-}_{(solid)}$

L'occupation des sites A par des cations de degré d'oxydation différent peut conduire à un changement de l'état d'oxydation des cations occupant les sites B et à des défauts structuraux (lacunes cationiques et anioniques) à la surface du solide, lesquels ont une influence sur l'activité catalytique de ces matériaux [4-6]. Il a été montré par XPS que la substitution partielle des sites A et/ou B affecte la quantité et la nature des espèces oxygène adsorbées respectivement [5].

Toutes ces propriétés, mettant en jeu des échanges électroniques, ont conduit plusieurs auteurs à les tester en tant que catalyseurs dans des réactions d'oxydation. A titre d'exemples, nous citons quelques réactions :

- le reformage du méthane en gaz de synthèse (H_2/CO) [7-10].
- l'oxydation des alcools sur $LaCeO_3$, $BaPbO_3$, $BaCeO_3$ [11].
- l'oxydation partielle des alcanes légers sur $CaTiO_3$ substitué [12,13].
- l'oxydation du propane sur $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ [14].

- l'oxydation du 1,2 di chlorobenzène sur LaMO_3 (M : Cr, Mn, Fe ou Co) [15].
- la synthèse des alcools supérieurs à partir du gaz de synthèse (CO/H₂) sur des pérovskites de formule $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ [16].

Dans le cadre de ce travail, il nous a semblé intéressant d'étudier les propriétés catalytiques des pérovskites de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,15$. Ces matériaux ont été synthétisés par l'équipe du Professeur A. Benziada de la Faculté de Chimie, USTHB [17,18]. Comme réactions, le choix a été porté sur la décomposition de l'isopropanol, qui permet de caractériser les propriétés catalytique, acido-basique et/ou redox des solides et sur l'hydrogénation du benzaldéhyde qui permet de caractériser les propriétés hydrogénantes (ou redox). A notre connaissance cette dernière réaction n'a pas fait l'objet de travaux publiés.

I.2 DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL

En catalyse hétérogène, les réactions acides, incluant les réactions d'isomérisation, d'alkylation, de craquage, d'hydratation des oléfines, de déshydratation des alcools font intervenir les propriétés acides de Brønsted et/ou de Lewis et les réactions d'oxydation sélective incluant l'oxydation des alcanes en alcène, aldéhyde, alcool et acide, font intervenir simultanément les propriétés acido-basique et redox du catalyseur. La majorité des catalyseurs correspondent à des oxydes mixtes de métaux de transition plus ou moins complexes composés de cations avec des états d'oxydation variables [19-30]. Ces cations possèdent des propriétés redox et acido-basique. Plusieurs tentatives ont été faites pour essayer de trouver des corrélations entre les propriétés redox, acido-basique et catalytique. Les propriétés acide et basique ne sont pas indépendantes puisque les cations sont des acides de Lewis alors que les anions « oxygène » sont des bases et les groupements hydroxyles peuvent être acides ou basiques. Le caractère acide des cations dépend de leur charge et

de leur rayon alors que la basicité de l'anion oxygène dépend du caractère basique de la liaison métal - oxygène.

Le caractère acido-basique et/ou redox des solides peut être évalué à partir de la décomposition des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, 1-butanol, 4-méthyle-2-pentanol). Ainsi il est possible de corrélérer les propriétés acide et basique et/ou redox avec les vitesses de déshydratation et de déshydrogénation des alcools respectivement. Cependant, il a été rapporté que la déshydrogénation des alcools peut nécessiter une paire de sites acide-base ou des sites redox [31].

La décomposition du 2-propanol est fréquemment utilisée comme réaction test par plusieurs auteurs [31-38]. Elle se produit par deux réactions parallèles : la déshydratation de l'alcool en propène et en éther diisopropylique qui s'effectue sur des sites acides et sa déshydrogénation en acétone qui s'effectue soit sur une paire de sites acide-base ou des sites redox [25-27]. A températures élevées (300-600°C), une rupture de liaison C-C peut se produire, conduisant ainsi à la formation des alcanes et à celle des oxydes de carbon [32]. Il est établi que la déshydratation et la déshydrogénation de l'alcool ne dépendent pas uniquement de la surface d'acidité ou des propriétés basique et/ou redox respectivement, mais également des conditions opératoires telles que la température de réaction et la pression de l'isopropanol.

La figure I.4 présente un mécanisme de décomposition de l'isopropanol [39]. La déshydrogénation de l'alcool en acétone (a) met en jeu des sites basiques, dans ce cas le catalyseur solide doit avoir la capacité de donner une paire électronique à la molécule adsorbée (isopropanol). Le mécanisme de déshydratation de l'isopropanol en propène (b) montre que les sites acides forts et les sites basiques faibles sont impliqués. La formation de l'éther diisopropylique dépend du nombre des sites acides préférentiellement à leurs forces.

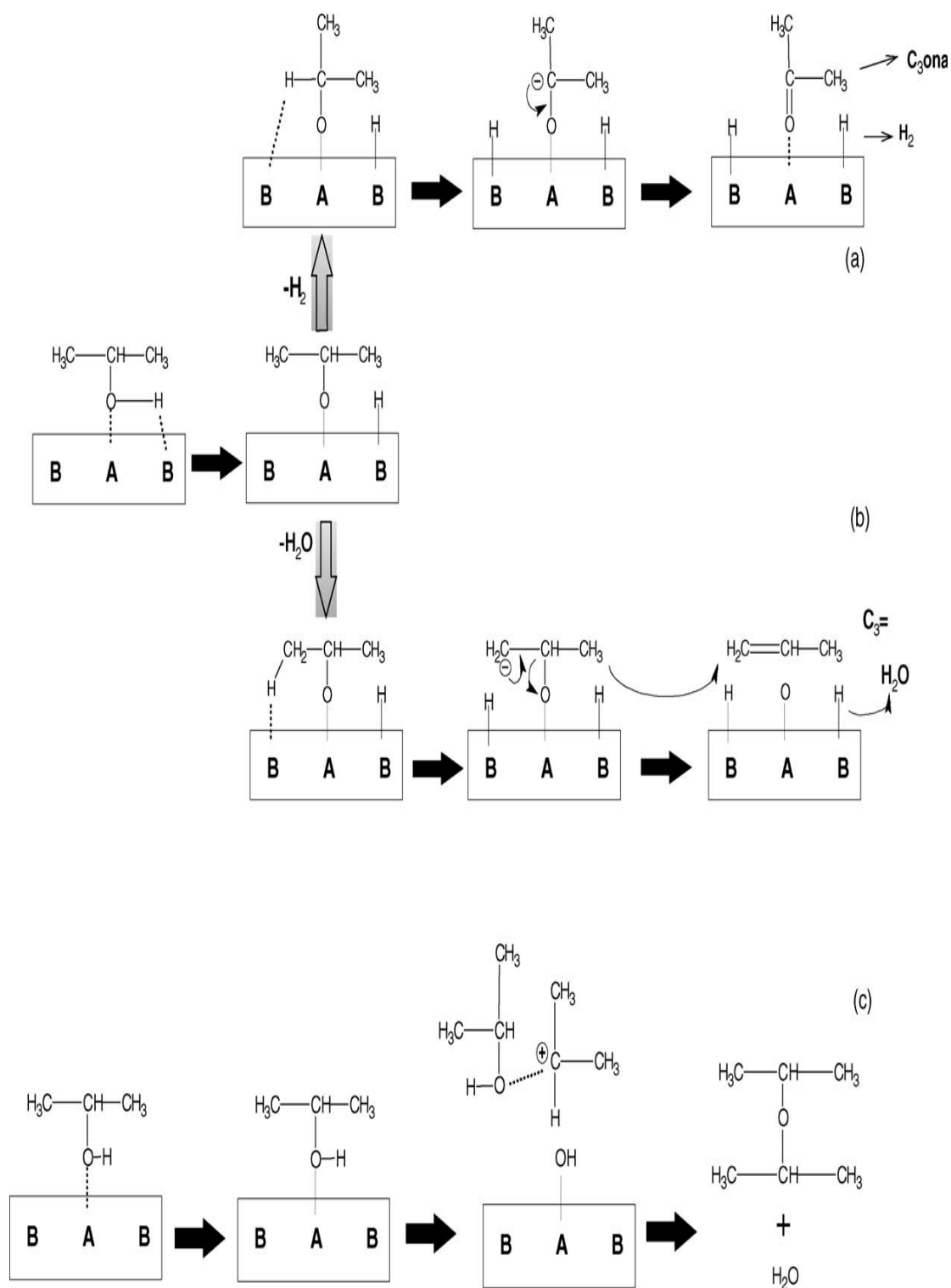


Figure I.4 : Mécanisme de décomposition de l'isopropanol. [39]

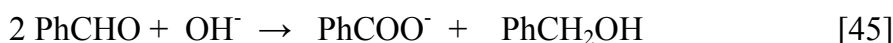
I.3 HYDROGENATION DU BENZALDEHYDE

La catalyse hétérogène (solide-liquide et solide-gaz) généralement appliquée dans le domaine de la chimie et de la pétrochimie, commence à s'intégrer dans le domaine de la chimie fine (médicaments, cosmétiques) en remplacement de la catalyse homogène (milieu liquide) qui est un système corrosif et polluant. En chimie fine, les réactions mises en jeu correspondent à l'hydrogénation catalytique sélective des composés organiques contenant un nombre de groupements fonctionnels. Parmi eux, on peut citer les cétones et en particulier les aldéhydes tels que la cinnémaldéhyde [40-42], la crotonaldéhyde, [43-44] et le benzaldéhyde [46-49].

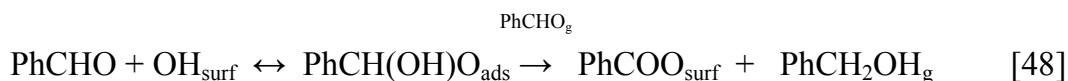
Dans l'hydrogénation sélective des aldéhydes insaturés, les facteurs cinétique et thermodynamique favorisent l'hydrogénation de la liaison C=C par rapport à celle de C=O d'une part, et d'autre part, le recouvrement des différentes orbitales π entraîne une grande délocalisation des électrons et l'effet de conjugaison résultant rend plus difficile l'attaque préférentielle de l'hydrogène sur la fonction carbonyle d'où la difficulté d'obtenir des alcools insaturés. Pour contourner ces difficultés, plusieurs travaux ont montré que la composition des catalyseurs telle que la nature du métal actif, l'effet du support, l'ajout de promoteurs (Sn, Fe, Ge..) peut gouverner l'hydrogénation sélective des aldéhydes insaturés. Les matériaux à base de métaux nobles (Pt, Rd, Ru) ont tendance à hydrogéner préférentiellement la liaison C=C et ceux à base de nickel ou de cuivre le groupement carbonyle. Pour certains auteurs, l'effet du support (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et CeO_2) semble être lié à l'activation de la liaison C=O suite à l'interaction des atomes d'oxygène avec les lacunes en oxygène, créées à l'interface métal-support après le traitement réducteur subit par le catalyseur [44, 48]. En revanche pour d'autres auteurs, il a été suggéré que les performances catalytiques peuvent être liées à la création de nouveaux sites actifs suite à l'interaction métal-support [40, 49].

Dans certains travaux, il a été montré que l'ajout de promoteurs (Fe, Sn...) a pour effet d'augmenter la densité électronique du métal de base tel que Ni, Cu ou Pt, ce qui peut inhiber l'hydrogénation de la liaison C=C et favoriser ainsi la polarisation du groupement carbonyle [40, 44, 47]. Il a été également souligné que la présence de sites acides de Lewis à la surface du catalyseur participe à l'activation de la liaison C=O [47].

Le benzaldéhyde peut se réduire en alcool benzylique et/ou en toluène en présence et en absence d'hydrogène et peut également conduire à la formation du benzène et à celle des oxydes de carbone par craquage. Il a été décrit dans différents travaux [45-49], qu'en absence d'hydrogène, l'alcool benzylique pourrait être produit par la réaction de dismutation de Cannizzaro suivante :



En plus de la formation de l'alcool, il y a celle des ions benzoates. Les sites actifs dans ce processus sont les groupements hydroxyles mobiles à la surface du catalyseur. Cette réaction consomme d'une manière stœchiométrique les ions OH⁻ jusqu'à épuisement, ce qui conduit à une diminution de l'activité du catalyseur en fonction du temps. Le mécanisme réactionnel de la figure I.5 peut être décrit comme suit : l'étape (I) correspond à l'addition nucléophile du groupement hydroxyle (OH⁻)_{surface} sur la première molécule du benzaldéhyde et l'étape (II) à l'addition nucléophile de l'espèce hydrure provenant de la forme intermédiaire, sur la seconde molécule du benzaldéhyde.



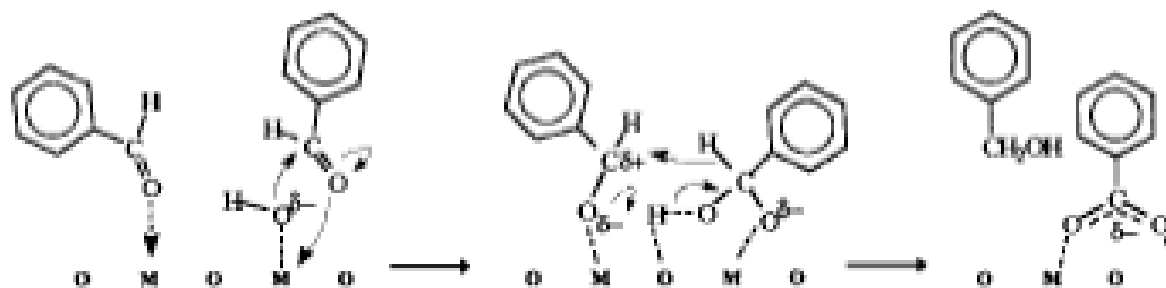
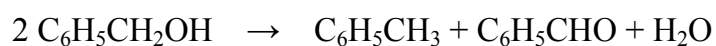


Figure I.5 : Mécanisme réactionnel de formation de l'alcool benzylique [45]

R. Sreekumar et coll. [50] ont suggéré que l'alcool benzylique pouvait subir une dismutation selon l'équation suivante :



Alors que M. A. Vannice et coll. [49] ont montré qu'en présence d'hydrogène moléculaire (H_2), les 3 produits peuvent se former selon le schéma réactionnel présenté dans la figure I.6. Ce mécanisme fait appel à des réactions successive et parallèle. Le toluène peut être obtenu à partir de réactions successives correspondant à la réduction du benzaldéhyde en alcool benzylique, suivie de l'hydrogénation de l'alcool benzylique formé, en toluène. Le benzène proviendrait directement de la décomposition de molécule de benzaldéhyde.

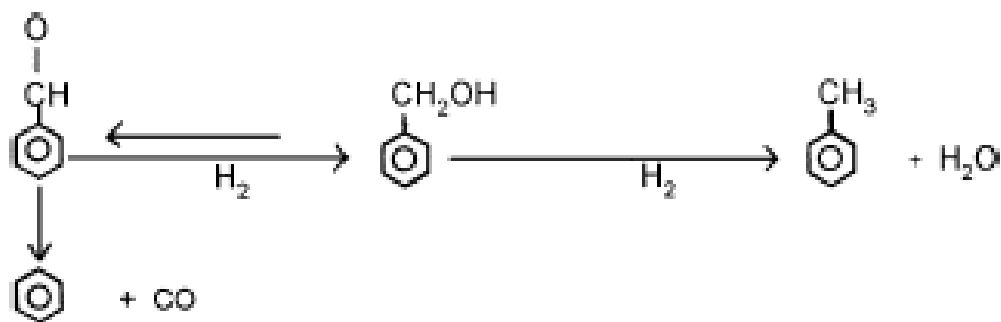
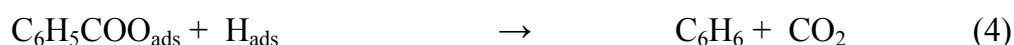
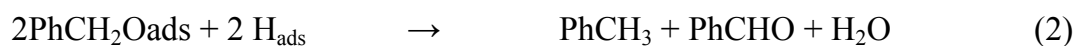


Figure I.6 : Mécanisme réactionnel de formation de l'alcool benzylique, toluène et benzène.

En se basant sur les mécanismes précédents, d'autres hypothèses ont été émises par D. Haffad et coll. [45]. Ainsi, les réactions suivantes ont été proposées pour la formation du toluène et du benzène :



Les groupements hydroxyles mobiles à la surface du catalyseur, $(\text{OH})_{\text{surface}}$, réagissent avec deux molécules de benzaldéhyde pour donner des espèces adsorbées: alkoxy (PhCH_2O), benzoates (PhCOO^-) et de l'hydrogène (équation 1). Deux espèces alkoxy adsorbées peuvent réagir à leur tour avec 2H_{ads} pour former le toluène et le benzaldéhyde (équation 2). Le toluène peut également provenir de la réaction entre une molécule de benzaldéhyde et une espèce alkoxy adsorbée (équation 3), mais cette réaction produit également des espèces benzoates qui à leur tour se décomposent en benzène et en dioxyde de carbone (équation 4).

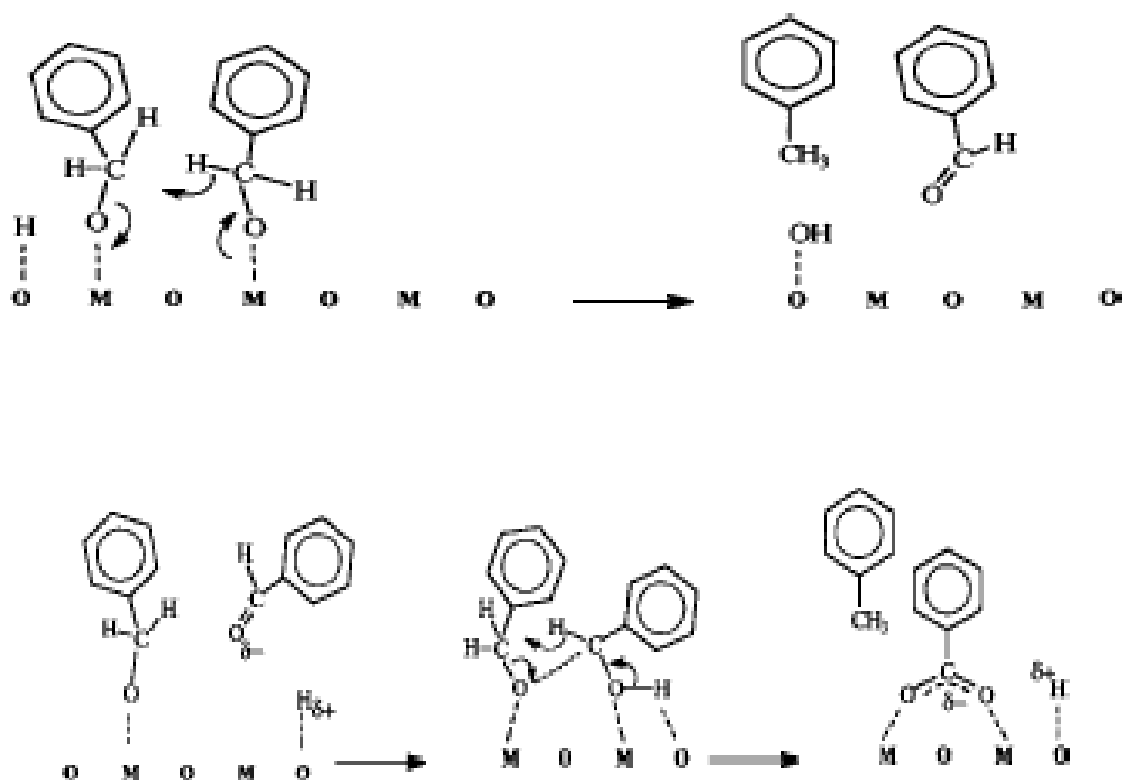


Figure I.7 : Mécanismes réactionnels de formation du toluène. [45]

Références Bibliographiques :

- [1] P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolk, J. Kujawa, K. Głaszczka, M. Bettahar, S. Monteverdi and M. Mercy, *J. Catal.*, 219 (2003) 146.
- [2] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal.*, A 137 (1999) 239.
- [3] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, A 145 (1999) 291.
- [4] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catal. Today*, 81 (2003) 87.
- [5] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal.*, A 220 (2004) 229.
- [6] K. Poplawski, J.Lichtenberger, F. J. Keil, K.Schnitzlein, M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 62 (2000) 329–336.
- [7] A.G. Andersene, T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, M. Shimizu and K.Takehira, *Cat, lett.*, 18 (1993) 37-48.
- [8] .Y. Yu, W.Z. Li, G.A. Martin, C. Mirodatos, *App. Catal.*, A : Gen., 158 (1997) 201-214.
- [9] J. E. Miller, A. G. Sault, D. E. Trudell, T. M. Nenoff, S. T. Thoma, N. B. Jackson, *Appl. Catal.*, A, Gen., 201 (2000) 45-54.
- [10] N. Tien-Thao, H. Alamdari, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Appl. Catal.*, A 311 (2006) 204-212.
- [11] R. Sumathi, K. Johnson, B. Viswanathan, T.K. Varadarajan, *Appl. Catal.*, A, Gen., 172 (1998) 15-22.
- [12] T. Hayakawa, H. Harihara, A. G. Andersen, K. Suzuki, H. Yasude, T. Tsunoda, S. Hamakawa, A.P.E. York, Y. S. Yoon, M. Shimizu, K. Takehira, *Appl. Catal. A, Gen.*, 149 (1997) 391.
- [13] H. Provendier, C. Petit, C. Estournès, S. Libs, A. Kiennemann, *Appl. Catal. A, Gen.*, 180 (1999) 163.
- [14] N. A. Merino, B.P. Barbero, P. Eloy, L. E. Cadus, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1489–1493.

- [15] K Poplawski, J Lichtenberger, F. J. Keil , K Schnitzlein, M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 62 (2000) 329–336.
- [16] N. Tien-Thao, H. Alamdari, M. H. Zahedi-Niaki, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A, Gen.*, 311 (2006) 204-212
- [17] S. Meyar, Thèse de Magister, USTHB, Alger, 2005.
- [18] S. Nemouchi, Thèse de Magister, USTHB, Alger, 2005.
- [19] I. E. Wachs, Y. Chen, J.-M. Jehng, L.E. Briand, T. Tanaka, *Catal. Today*, 78(2003) 13.
- [20] T. Ushikubo, *Catal. Today*, 57 (2000) 331.
- [21] S.A. Holmesa, J. Al-Saeedi, V.V. Gulians, P. Boolchand, D. Georgiev, U. Hackler, E. Sobkow, *Catal. Today*, 67 (2001) 403.
- [22] L. Luo, J.A. Labinger and M.E. Davis, *J. Catal.*, 200 (2001) 222.
- [23] J.N. Al-Saeedi, V.V. Gulians, *Appl. Catal., A* 237 (2002) 111.
- [24] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catal. Today*, 81 (2003) 87.
- [25] D. Vitry, Y. Morikawa, J.L. Dubois, W. Ueda, *Appl. Catal. A*, 251 (2003) 411.
- [26] J.M. Oliver, J.M. López Nieto, P. Botella, *Catal. Today*, 96 (2004) 241.
- [27] L. Chen, E. G. Derouane, J. C. Védrine, *Appl. Catal., A* 270 (2004) 157.
- [28] P. Concepción, P. Botella, J.M. López Nieto, *Appl. Catal., A* 278 (2004) 45.
- [29] H. Jiang, W. Lu, H. Wan, *J. Mol. Catal., A* 208 (2004) 213.
- [30] H. Yang, Y. Fan, J. Wu, Y. Chen, *J. Mol. Catal., A* 227 (2005) 279.
- [31] D. Kulkarni, I.E. Wachs, *Appl. Catal., A* 237 (2002) 121.
- [32] L.R. Pizzio, M.N. Blanco, *Appl. Catal., A* 255 (2003) 265.
- [33] K.B. Shyamal, A.B. Christopher, T.T. Levi, *Appl. Catal., A* 250 (2003) 197.
- [34] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, and F.J. Urbano, *J. Catal.*, 161 (1996) 829.
- [35] P. Decyk, M. Trejda, M. Ziolek, J. Kujawa, K. Głazczka, M. Bettahar, S. Monteverdi, M. Mercy, *J. Catal.*, 219 (2003) 146.
- [36] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal., A* 137 (1999) 239.

- [37] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, *J. Mol. Catal.*, A 145 (1999) 291.
- [38] T. Mazari, C. Marchal.Roch, A. Saadi, C. Rabia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 174, 2, (2008), 993-996.
- [39] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *J. Mol. Catal.*, A 220 (2004) 229.
- [40] S. Valangea, A. Derouault, J. Barrault, Z. Gabelica, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 228 (2005) 255–266.
- [41] A. Sepulveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, 178 (1998) 649–657.
- [42] J.C. Serrano-Ruiz, J. Luetlich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.*, 241 (2006) 45–55.
- [43] M. Abid, V. Paul-Boncour, R. Touroude, , *App. Catal. A: Gen.*, 297 (2006) 48–59.
- [44] F.Ammari , C. Milone, R. Touroude, *J. Catal.*, 235 (2005) 1–9
- [45] D. Haffad, U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan, J. C. Lavalley, *J. Catal.*, 172 (1997) 85–92.
- [46] A. Saadi, Z. Rassoul , M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A*, 164 (2000) 205–216.
- [47] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A*, 258 (2006) 59-67.
- [48] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A*, 253 (2006) 79-85.
- [49] M. A. Vannice D. Poondi, *J. Catal.*, 169(1997) 166–175.
- [50] R. Sreekumar, C. N. Pillali, *Catal. Lett.*, 19 (1993) 281.
- [51] S. K Bej, C. A. Bennett, L.T. Thompson, *Appl. Catal. A*, 250 (2003) 197-208.
- [52] P.N. Trikalitis, P. J. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.*, 131, (1995) 309-322.
- [53] A. Saadi, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger, 2004.
- [54]. B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 227–237.

CHAPITRE II

Préparation et caractérisation des pérovskites

II.1 Préparations des pérovskites MTiO_3 (M : Ca, Ba, Sr) et des pérovskites substituées $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$. ($0,05 \leq x \leq 0,15$)

La préparation des pérovskites répond au procédé d'élaboration des céramiques. La figure II.1 présente les différentes étapes de cette préparation.

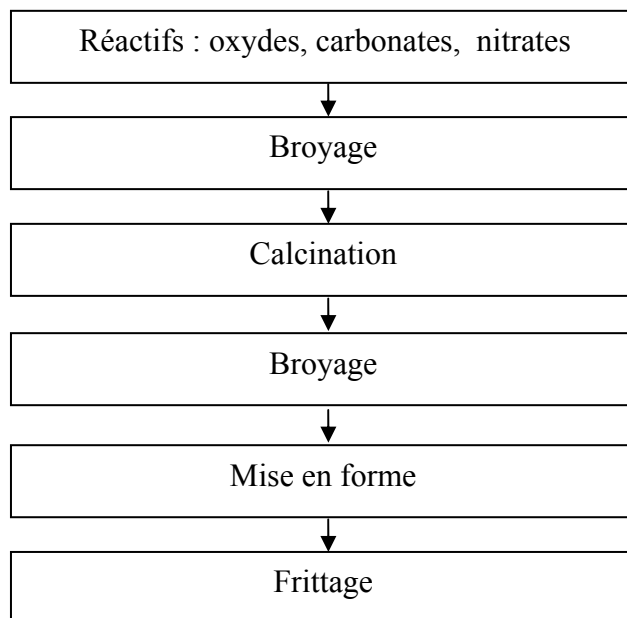
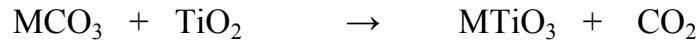


Figure II.1 : Différentes étapes de préparation d'une céramique

Les réactifs se présentent sous forme d'oxydes, de carbonates ou de nitrates des métaux alcalino-terreux et des métaux de transition. Le mélange des différents réactifs, dans des rapports stœchiométriques, est broyé finement jusqu'à obtention d'un mélange homogène. La calcination consiste à faire subir au mélange homogène, un traitement thermique sous air à haute température (900-1200°C) pour éliminer les ions nitrates et carbonates. La calcination est considérée comme étant terminée lorsque la masse des oxydes devient constante. Le second broyage est suivi d'une mise en forme qui consiste à comprimer au moyen d'un moule et d'une presse le produit final (oxyde), sous forme d'un disque d'environ un centimètre de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur. Le frittage correspond à une

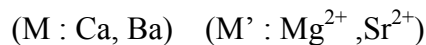
calcination de la pastille, sous air une seconde fois, à des températures similaires à celles de la première calcination pendant 2 heures. Le produit final obtenu devrait correspondre à un oxyde mixte de type pérovskite de formule ABO_3 .

Les pérovskites $MTiO_3$ (M : Ca, Ba, Sr) ont été préparées selon la réaction suivante :



Le mélange stœchiométrique des réactifs est homogénéisé puis longuement et finement broyé dans un mortier en agate. La poudre obtenue est calcinée à 850°C dans le cas des pérovskites à base de calcium et 1100°C dans le cas des pérovskites à base de baryum pendant 8h dans une capsule en platine.

Les phases oxyfluorées $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ et $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$) ont été synthétisées selon la réaction suivante [1,2]:



Le mélange stœchiométrique des réactifs est homogénéisé puis longuement et finement broyé dans un mortier en agate durant 30minutes. Le mélange est ensuite comprimé sous forme de disque de 13mm de diamètre et d'environ 1 à 2mm d'épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique, la pression appliquée est de l'ordre 10^8 Pa. La pastille ainsi obtenue est ensuite frittée en atmosphère libre à 900°C dans le cas des pérovskites à base de calcium et à 950°C dans le cas des pérovskites à base de baryum pendant 2h sur un support en zircone. La vitesse de chauffe est de 200°C/h . Le protocole de préparation est représenté sur la figure II.2.

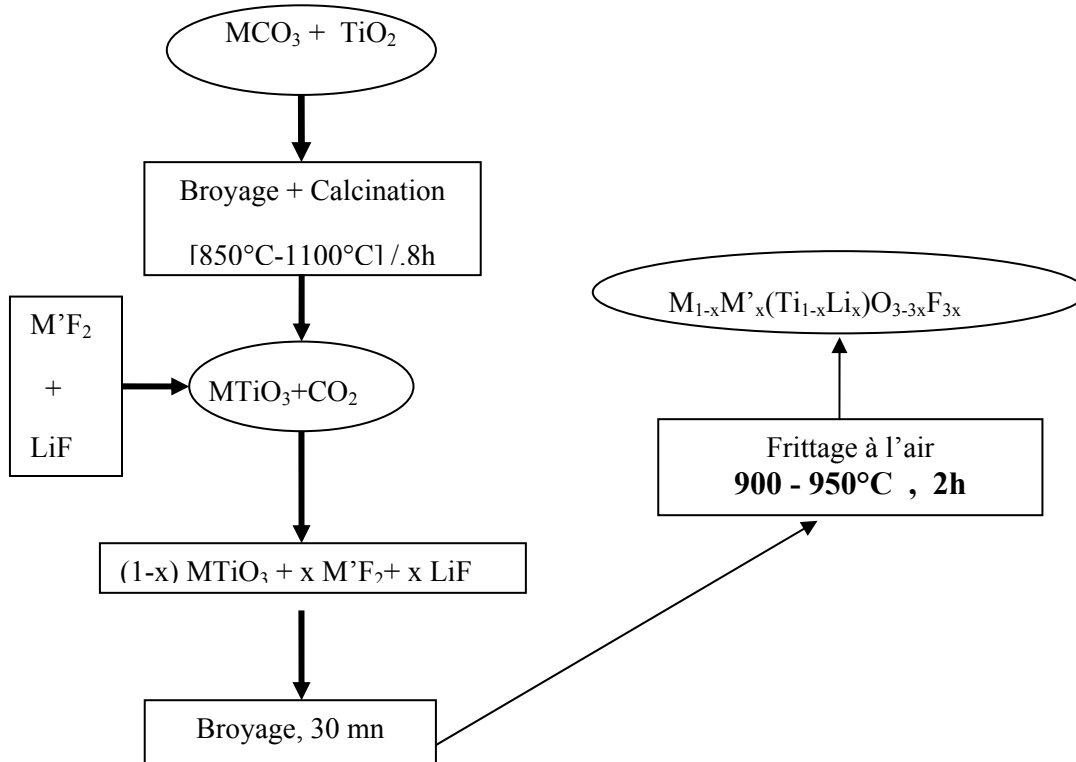


Figure II.2: Protocole de préparation de $MTiO_3$ et de $M_{1-x}M'_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$
(M : Ca, Ba et M' : Mg, Sr)

II.2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, la mesure de leur surface spécifique par la méthode BET.

II.2.1 Méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET)

Le procédé utilisé pour la détermination des aires spécifiques des solides repose sur le phénomène de l'adsorption physique des gaz sur les solides, et plus précisément sur la détermination du volume du gaz nécessaire pour recevoir une couche unimoléculaire. La méthode utilisée est celle décrite par Brunauer-Emmet-Teller. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules d'eau physisorbée, un

flux gazeux constitué d'azote (utilisé comme adsorbant) est envoyé à pression atmosphérique sur l'échantillon. Les molécules d'azote adsorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, l'équation mathématique de la méthode B.E.T conduit après développement à l'expression suivante :

$$\frac{(P / P_0)}{V_a (1 - P / P_0)} = \frac{I}{V_m \times C} + \frac{(C - I)}{V_m \times C \times (P / P_0)}$$

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression P.

V_m : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche monomoléculaire complète.

La droite obtenue en portant $P/P_0 / V_a(1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 permet de déterminer V_m.

L'aire spécifique est donnée par l'expression suivante :

$$A_s(\text{m}^2/\text{g}) = V_m N \sigma / 22414 \quad \sigma = 16,2 \text{Å}^2 \quad N : \text{nombre d'Avogadro}$$

II.2.2 Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier :

Le spectromètre à Transformée de Fourier utilisé est de type Phillips 9800-FTIR. Les échantillons ont été pastillés avec du KBr (anhydre) à raison de 0,001 g de l'échantillon pour 0,15 g de KBr.

II.2.3 Diffraction des rayons X

L'analyse de l'échantillon par la diffraction des rayons X a été effectuée en utilisant la méthode des poudres sur un appareil type Philips PW 1710.

Les échantillons ont été placés au centre d'un goniomètre à détecteur RX relié à un compteur à gaz. L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) ont été donnés directement sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir les distances inter-réticulaires (d_{hkl}) en utilisant la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

d_{hkl} : distance inter-réticulaire

hkl : indices de Miller

θ : angle de Bragg

λ : longueur d'onde de la radiation utilisée Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.54051\text{\AA}$)

n : ordre de réflexion

La liste des valeurs de d_{hkl} avec leur intensité permet à l'aide du fichier A.S.T.M d'identifier les phases cristallines du matériau.

II.3 RESULTATS

II.3.1 Surface BET

Les surfaces spécifiques déterminées par la méthode BET, des deux séries de pérovskites, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, sont très faibles ($\sim 1\text{m}^2/\text{g}$). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec des pérovskites de formule $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}^{3+}_{1-x}\text{V}^{4+}_x\text{O}_3$ [3]. Les céramiques (oxydes) ont généralement des surfaces spécifiques très faibles dues aux températures très élevées de calcination et frittage.

II.3.2 Spectroscopie Infra-rouge

II.3.2.1 Etude de CaTiO_3 et $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$

La figure II.3 représente les spectres IR de CaTiO_3 et $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avant et après réaction de décomposition de

l'isopropanol à 200°C. La large bande de vibration observée dans le domaine 3600-3200cm⁻¹ et celle observée vers 1700 cm⁻¹ sont attribuées aux ions hydroxyles liés à l'eau physisorbée sur la pastille de KBr (Fig. II.3a). Généralement, les pérovskites sont des composés très anhydres. Les bandes de vibration situées à 2917 et 2923cm⁻¹ indiquent la présence des ions carbonates résiduels (CO₃⁻²) qui n'ont pas été éliminés, lors de la calcination et du frittage. Elles sont plus intenses dans le cas de CaTiO₃. La large bande IR située dans le domaine 450 - 700 cm⁻¹ pourrait être attribuée aux liaisons métal-oxygène. Deux bandes vers 1460 et 1120cm⁻¹ de faible intensité sont observées uniquement en présence de CaTiO₃.

L'examen du spectre IR de CaTiO₃ après réaction de décomposition de l'isopropanol à 200°C (Fig. II.3b), montre que l'intensité de la bande de vibration située vers 1460cm⁻¹ est devenue plus importante et une fine bande vers 900cm⁻¹ apparaît. La bande IR métal-oxygène (450 - 700 cm⁻¹), n'est plus symétrique et un épaulement apparaît. Les spectres IR des pérovskites substituées (Fig.II.3b), enregistrés après la réaction de décomposition de l'isopropanol, montrent également un épaulement sur la bande de vibration métal-oxygène. Ces observations sont probablement liées à une perturbation des espèces oxygène ou à une modification des propriétés électroniques de la pérovskite. Les pérovskites sont connues pour être des semi-conducteurs. Il est à noter que la série Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} est active et sélective en acétone dans la décomposition de l'isopropanol et que la formation de l'acétone nécessite des sites basiques du catalyseur qui pourraient être les espèces O²⁻ du réseau cristallin.

Les spectres IR de CaTiO₃ représentés sur la figure II.4 ont été enregistrés après i)prétraitement in-situ sous atmosphère réductrice du catalyseur pendant 2h à 350°C et hydrogénation du benzaldéhyde à 250°C (Fig.II.4a: mode R-H₂), ii)après prétraitement in-situ sous atmosphère neutre du catalyseur pendant 2h à 350°C et réaction en présence de N₂ (Fig.II.4b: mode N-N₂) et iii) après prétraitement in-situ sous atmosphère neutre du catalyseur pendant 2h à 350°C et hydrogénation du

benzaldéhyde à 310°C (Fig.II.4c: mode N-H₂). Ces conditions opératoires correspondent à l'activité catalytique de CaTiO₃ la plus élevée. Les 3 spectres IR sont analogues. De cette étude, il ressort les points suivants:

- l'intensité de la bande de vibration métal-oxygène (450 - 700 cm⁻¹) a diminué. Cette diminution est plus importante dans le mode (R-H₂), due probablement à la dégradation de la pérovskite suite à la réduction des espèces Ti(IV). Il est à noter que dans ces conditions opératoires, une forte désactivation de CaTiO₃ est constatée (voir Chap.IV).
- une fine bande de vibration très intense apparaît à 1400cm⁻¹. Elle est attribuée aux espèces benzoates restées adsorbées à la surface du catalyseur [4,5]. L'intensité de cette bande est plus importante dans le cas du mode (N-H₂). Ceci pourrait être expliqué par le fait que dans ces conditions, CaTiO₃ est très actif et très sélectif en benzène.

Il a été rapporté par plusieurs auteurs que les espèces benzoates adsorbées à la surface du catalyseur seraient les intermédiaires dans la formation du benzène [4,5].

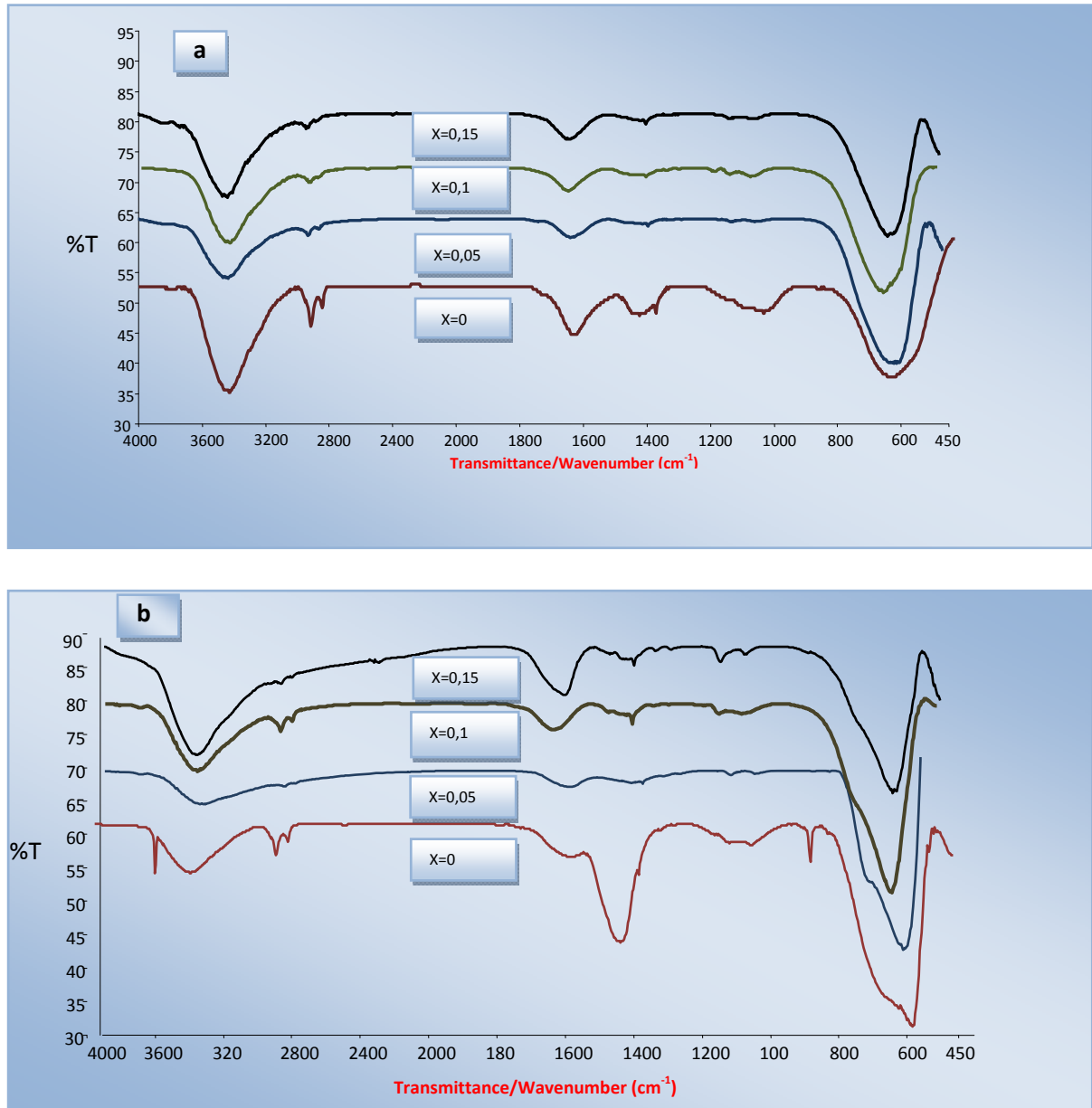


Figure II.3 : Spectres IR de CaTiO_3 et $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$).
(a) avant réaction, (b) après décomposition de l'isopropanol à 200°C

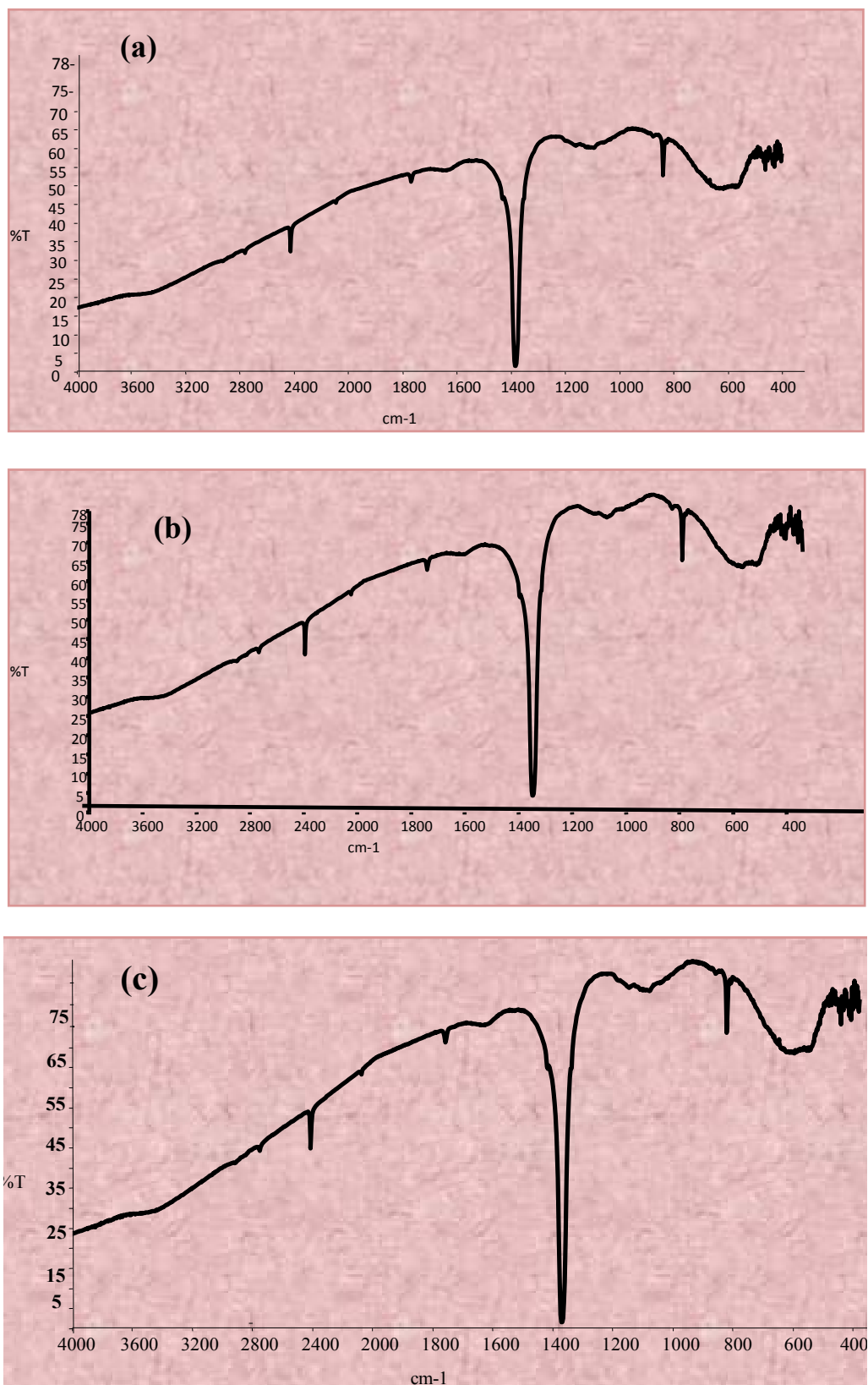


Figure II.4 : Spectres IR du catalyseur CaTiO_3 à différents modes de prétraitement pour la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde

(a) Mode (R-H₂) à 250°C, (b) Mode (N-N₂) à 350°C, (c) Mode (N-H₂) à 310°C.

II.3.2.2 Etude de BaTiO_3 , $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$

Avant réaction, la série $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) présente en spectroscopie IR (Fig.II.5a) des spectres similaires à ceux de la série $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, (Fig.II.5). La présence des ions carbonates résiduels est plus importante dans le cas des pérovskites correspondant à x égal à 0,1 et 0,15.

Après réaction de décomposition de l'isopropanol à 200°C (Fig.II.5b). La bande de vibration observée dans le domaine 3200-3600 cm^{-1} et celle observée vers 1700 cm^{-1} attribuées aux ions hydroxyles liés à l'eau apparaissent en présence des pérovskites substituées en particulier pour celle correspondant à $x=0,10$. Ceci peut être dû à la présence d'eau produite lors de la déshydratation de l'isopropanol. Contrairement à la série $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ conduit principalement à la formation du propène accompagnée de celle de l'eau. Sur les bandes de vibrations correspondant aux liaisons métal-oxygène, une diminution d'intensité est constatée, mais contrairement à la série $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, aucun épaulement n'est observé sur cette bande, confirmant ainsi que l'épaulement pourrait bien être lié à la variation des espèces oxygène mise en jeu dans la déshydrogénation de l'isopropanol.

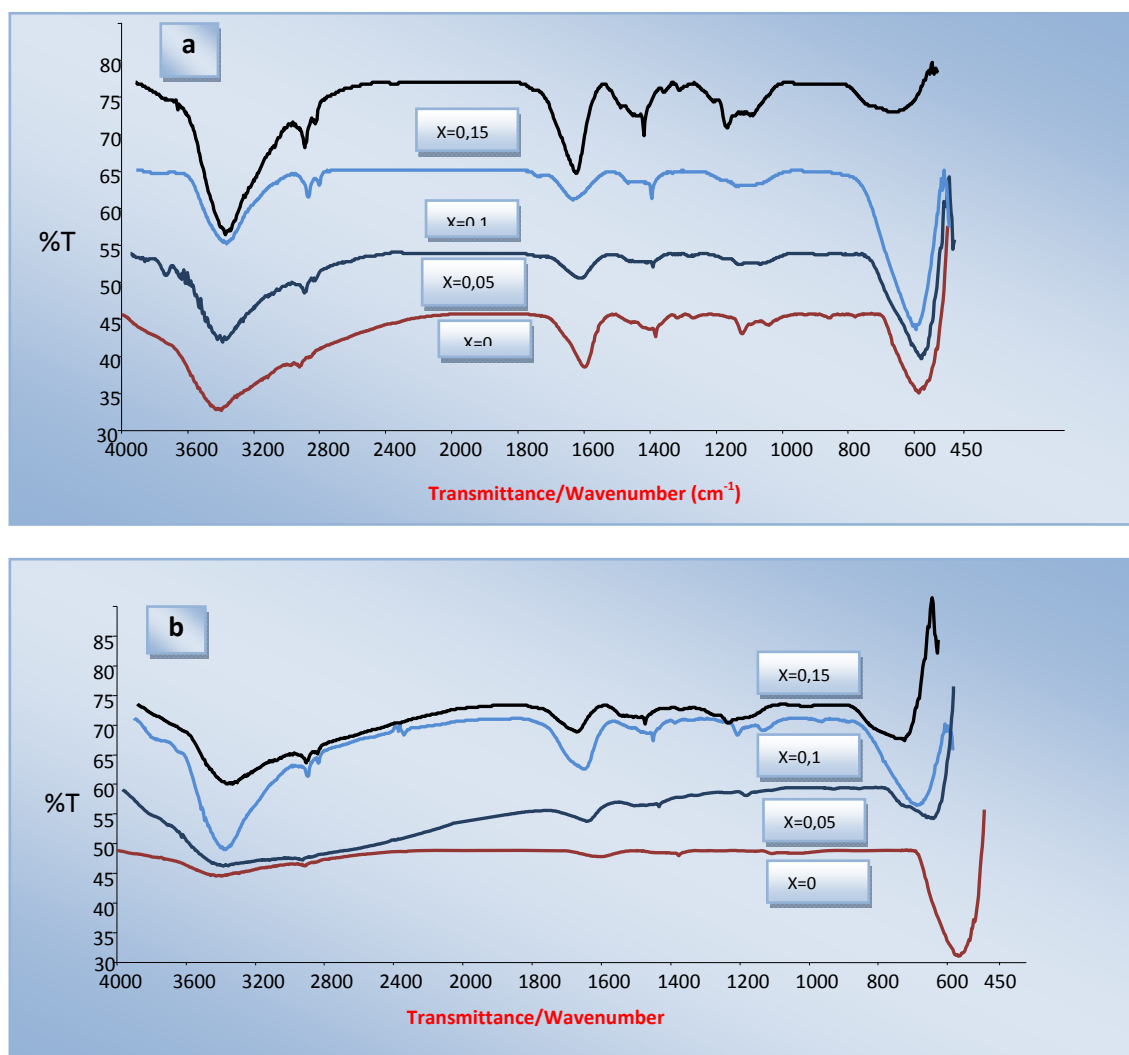


Figure II.5 : Spectres IR de $BaTiO_3$ et $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$).
 (a) avant réaction, (b) après décomposition de l'isopropanol à $200^\circ C$.

II.3.3 Diffraction des rayons X

L'étude cristallographique des 2 séries de pérovskites a été réalisée par l'équipe du professeur A. Benziada [1,2]. $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ et $CaTiO_3$ cristallisent dans un système orthorhombique. les oxyfluorures $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ont une structure cubique et $BaTiO_3$ structure quadratique

La figure II.6 montre que le spectre RX de CaTiO_3 n'a pas été modifié après la réaction de décomposition de l'isopropanol à 200°C . Ce résultat montre que la structure cristalline de la pérovskite est conservée. La perturbation des liaisons métal-oxygène comme constatée en spectroscopie IR ne semble pas affecter la structure. Ce résultat est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [6,7]. A savoir que la particularité de pérovskites réside dans leur capacité d'adsorption/désorption réversible de l'oxygène et /ou des ions O^{2-} du réseau cristallin sans modification de la structure. Il en est de même pour les deux séries $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$. Les figures représentant les diffractogrammes RX avant et après réaction de décomposition de l'isopropanol sur $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ sont représentés au niveau de l'annexe1 (figures 1, 2, 3).

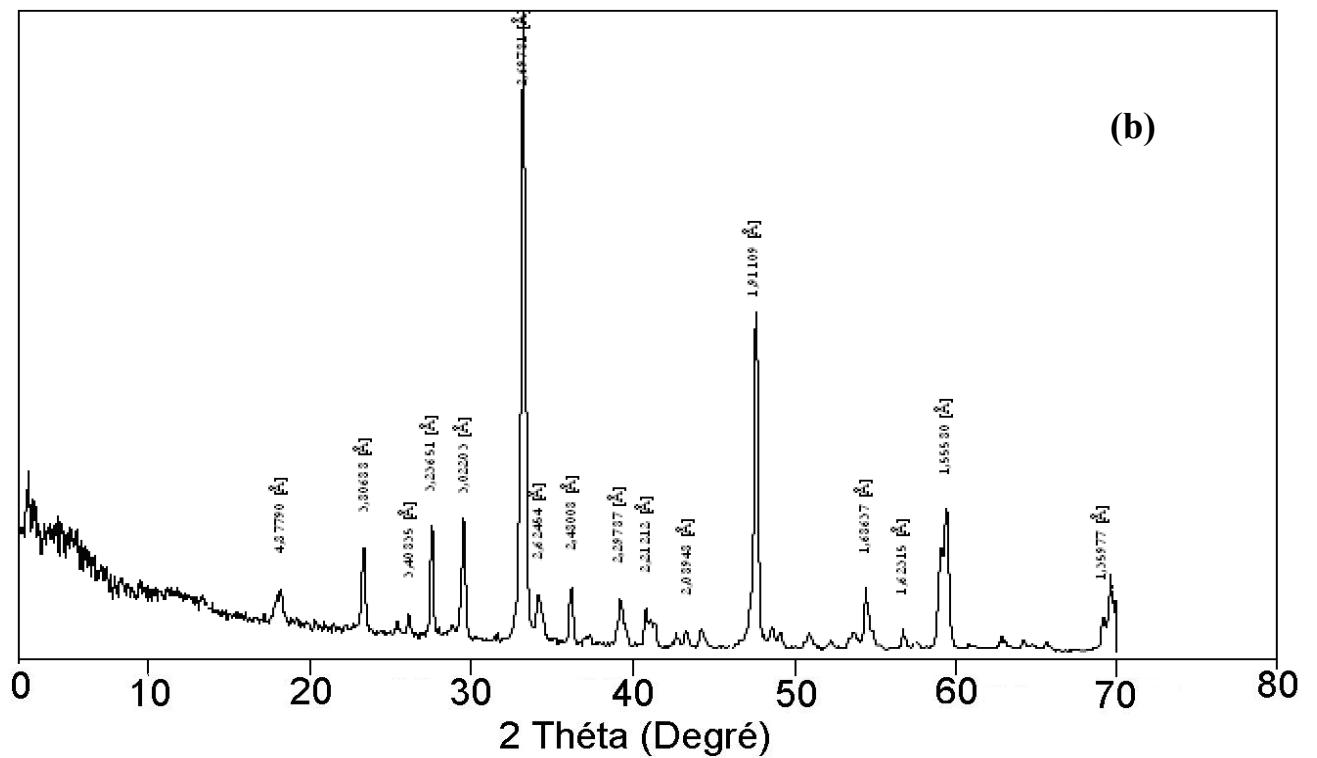
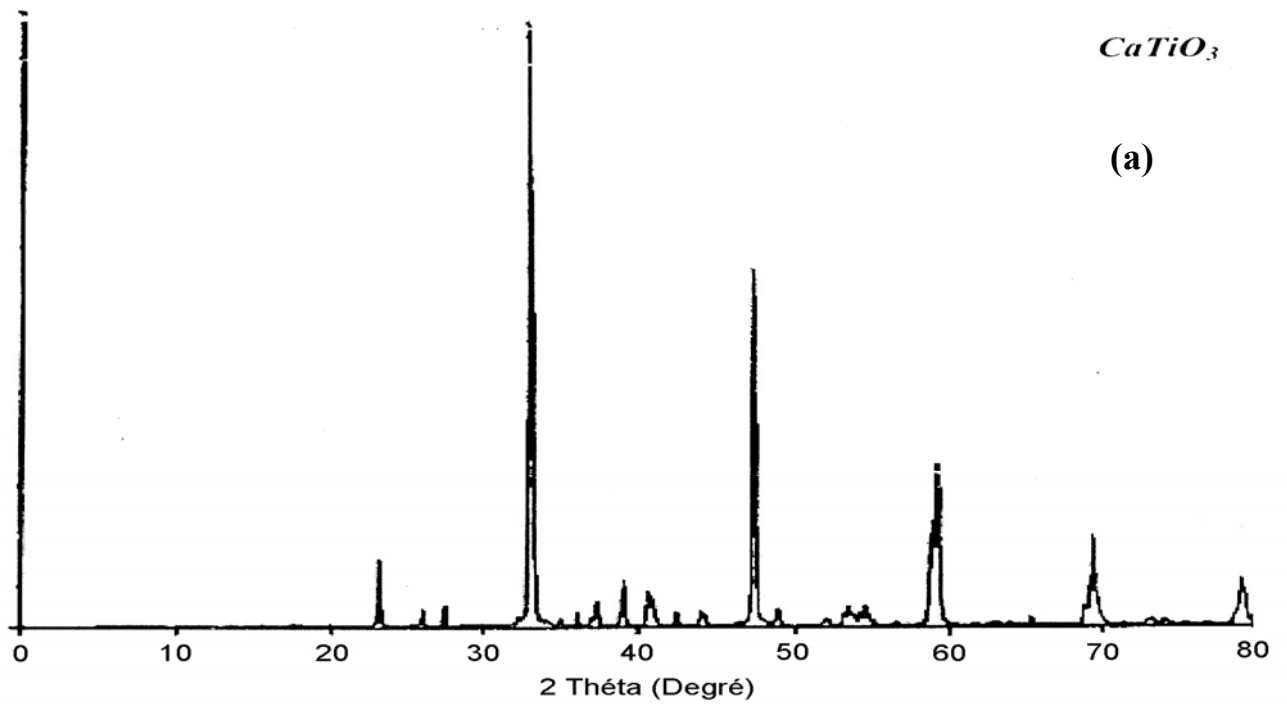
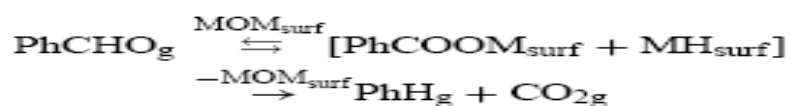


Figure II.6 : Diffractogrammes RX de CaTiO₃ :
 (a) avant réaction, (b) après décomposition de l'isopropanol à 200°C.

La figure II.7 représente les diffractogrammes RX de CaTiO_3 avant et après réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Le diffractogramme RX de CaTiO_3 (Fig. II.7a) est caractéristique d'une structure orthorhombique, avec comme raies principales, celles situées à $2\theta = 33,17 ; 47,58$ et $59,36^\circ$. Après réaction, selon les différentes conditions opératoires (Fig.II.7b: mode N-N₂, T_{react.}:350°C et Fig.II.7c: mode R-H₂, T_{react.}:250°C), les spectres RX obtenus sont similaires. Les raies correspondant à la structure de la pérovskite ont disparu et de nouvelles raies apparaissent. La raie la plus intense située à $2\theta = 28^\circ$ est attribuée à TiO_2 et celles à $2\theta = 39^\circ$ et $2\theta = 55,55^\circ$ sont attribuées à CaO et au titane métallique respectivement. Ces résultats mettent en évidence la décomposition partielle de la pérovskite.

La présence du titane métallique proviendrait de la réduction des ions Ti(IV) par l'hydrogène moléculaire et/ou par le benzaldéhyde dans le cas du mode (R-H₂) et de la réduction des ions Ti(IV) par le benzaldéhyde dans le cas du mode (N-N₂). Le benzaldéhyde s'oxyderait par adsorption dissociative en espèces benzoates (PhCOO) qui se décomposent en benzène et CO_2 sous l'effet de la température. Ces espèces ont été observées en spectroscopie IR. Ces résultats semblent indiquer que le titane métallique serait le site actif dans la transformation du benzaldéhyde en toluène et en benzène.

Le mécanisme de transformation du benzaldehyde met en évidence un processus d'oxydo-réduction où le métal de l'oxyde (noté MOM) est réduit à la surface par le benzaldehyde gazeux en espèces benzoates du métal (noté PhCOOM) et en espèce hydride de métal à la surface (noté MH) [8]. Cette étape correspond à la rupture de la liaison C-H, selon le mécanisme suivant :



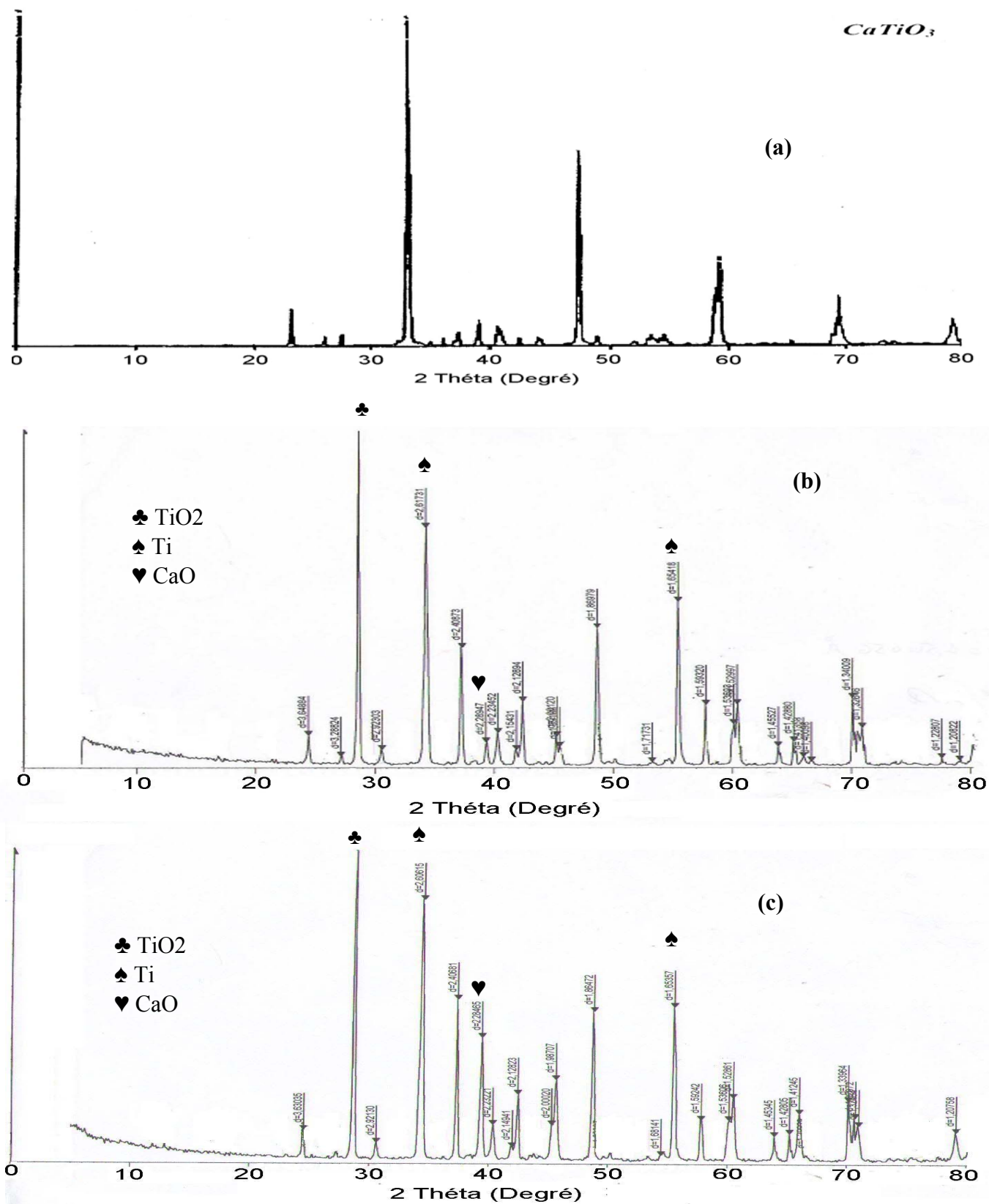


Figure II.7 : Diffractogrammes RX de CaTiO₃.

(a) avant réaction, (b) Mode (N-N₂) à 350°C, (c) Mode (R-H₂) à 250°C.

Conclusion

Les pérovskites présentent des surfaces spécifiques très faibles ($\sim 1\text{m}^2/\text{g}$).

L'analyse par spectroscopie IR de la série $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, après décomposition de l'isopropanol à 200°C , a montré une perturbation dans les liaisons métal-oxygène suggérant ainsi que les ions O^{2-} du réseau seraient probablement les sites basiques actifs dans la déshydrogénation de l'alcool en acétone.

La présence de la bande de vibration IR associée à des espèces benzoates observées après la réaction de conversion du benzaldéhyde sur CaTiO_3 montre ce sont probablement les espèces intermédiaires dans la formation du benzène.

La diffraction des rayons X a mis en évidence, la décomposition de CaTiO_3 après la réaction de conversion du benzaldéhyde sur CaTiO_3 selon les modes (N-N₂) à 350°C et (R-H₂) à 250°C . Le titane métallique observé est probablement l'espèce active dans l'hydrogénation benzaldéhyde en toluène et en benzène.

Références Bibliographiques :

- [1] S. Meyar, Mémoire de Magister, USTHB, Alger, 2005.
- [2] S. Nemouchi, Mémoire de Magister, USTHB, Alger, 2005
- [3] P.N. Trikalitis, P. J. Pomonis, Appl. Catal. A: Gen., 131, (1995) 309-322.
- [4] D. Haffad, U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan, J. C. Lavalley, J. Catal., 172 (1997) 85–92.
- [5] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, J. Mol. Catal. A, 253 (2006) 79–85.
- [6] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, J. Mol. Catal., A 145 (1999) 291.
- [7] M.E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, J. Mol. Catal., A 220 (2004) 229.
- [8] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, J. Mol. Catal, A: Chem, 164 (2000) 205–216

CHAPITRE III

Réactivité des systèmes



et $\mathbf{Ba}_{1-x}\mathbf{Sr}_x(\mathbf{Ti}_{1-x}\mathbf{Li}_x)\mathbf{O}_{3-3x}\mathbf{F}_{3x}$ dans la

réaction de décomposition de

l'isopropanol

La réaction de décomposition de l'isopropanol, utilisée comme réaction modèle pour déterminer les propriétés catalytiques, acido-basique et/ou redox des pérovskites, a été réalisée à 200°C sur $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ (noté Ca_{1-x}) et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ (noté Ba_{1-x}) avec $0 \leq x \leq 0,15$. Avant réaction, les catalyseurs subissent un prétraitement in-situ sous courant d'azote à 350°C pendant 2h. Le propène et l'acétone sont les seuls produits de réaction observés. L'éther diisopropylique n'a pas été obtenu dans nos conditions expérimentales car sa formation dépend du nombre des sites acides préférentiellement à leurs forces. le comportement acido-basique dans le cas des pérovskites Ca_{1-x} et Ba_{1-x} dépend de la nature des éléments alcalino-terreux et à la valeur de x .

Le montage catalytique représenté sur la figure III.1 fonctionne en régime dynamique. Il a été conçu pour étudier la transformation du benzaldéhyde (partie A) et la décomposition de l'isopropanol (partie B).

La partie réaction est composée d'un réacteur tubulaire en verre pyrex disposé verticalement dans un four de forme cylindrique.

Un régulateur programmeur de température MINICOR à sonde de platine relié au four affiche les températures de travail.

Les produits de la réaction sont analysés sur un chromatographe à ionisation de flamme (DELSI type GC121 DFL).

Un système de vanne à trois voies sélectionne le passage du réactif, soit directement vers le chromatographe soit vers le réacteur puis vers le chromatographe. Les canalisations sont suffisamment chauffées à l'aide des cordons chauffants pour éviter la condensation du réactif des produits formés.

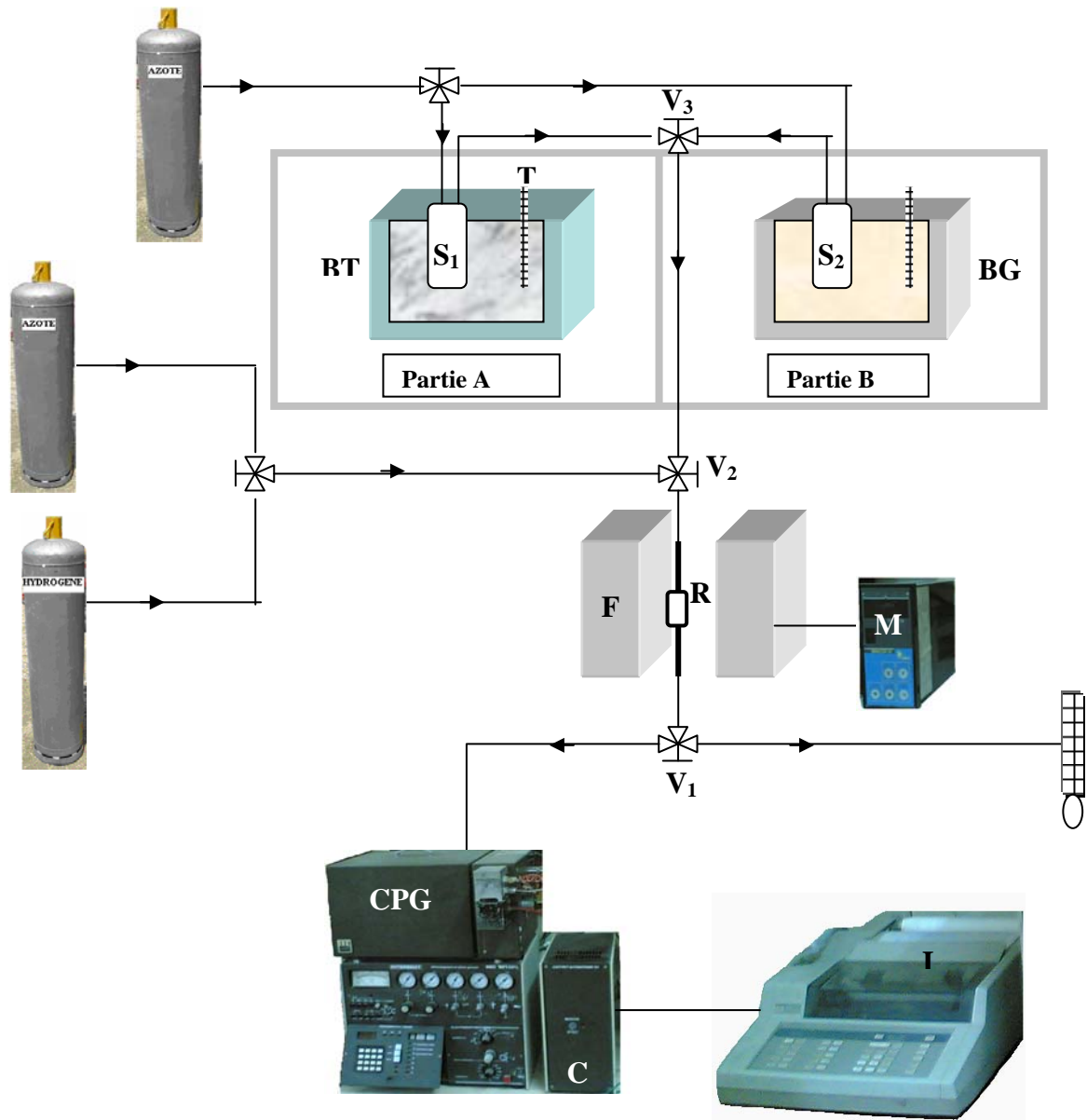


Figure III.1 : Montage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique.

T : thermomètre, M : minicor, F: four, S1, S2 : saturateur, D : débitmètre à bulle de savon, R : réacteur en pyrex, CPG : Chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur FID, Vi : vannes à 3 voies (1entrée et 2 sorties), i =1,2,3, C : coffret d'injection automatique, I : intégrateur, BT : bain thermostaté, BG :bain de glace.

III.1. Test catalytique de décomposition de l'isopropanol

Dans la partie B, le réactif 'isopropanol' est placé dans un saturateur S2, plongé dans un bain de glace maintenue à 0°C (P0 (Isopropanol) = 8,1 torrs). Le débit du gaz vecteur (N2) est fixé à 2 l.h-1, la masse du catalyseur à 0,1 g.

Les facteurs de réponse (Ki) des produit et réactif calculés en injectant des mélanges étalons à différentes concentrations, sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Facteurs de réponse des composés.

Composés	Facteur de réponse (Ki)
isopropanol	1
propène	1
Ether diisopropylique	1
acétone	1,4

Les produits (acétone, propène) et le réactif isopropanol sont séparés en isotherme à 50°C sur une colonne classique en acier inoxydable (2 mètres) constituée d'une phase de 8% Carbowax1540/Chromosorb molécules. Les surfaces correspondantes à chacun des produits analysés sont estimées par intégration des signaux chromatographiques (Intégrateur HP-3394). Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Température du four : 50°C
- Température de l'injecteur : 210°C
- Température du détecteur : 210°C
- Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0,5 l.h-1.

Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits de réaction est donné dans la figure III.2 :

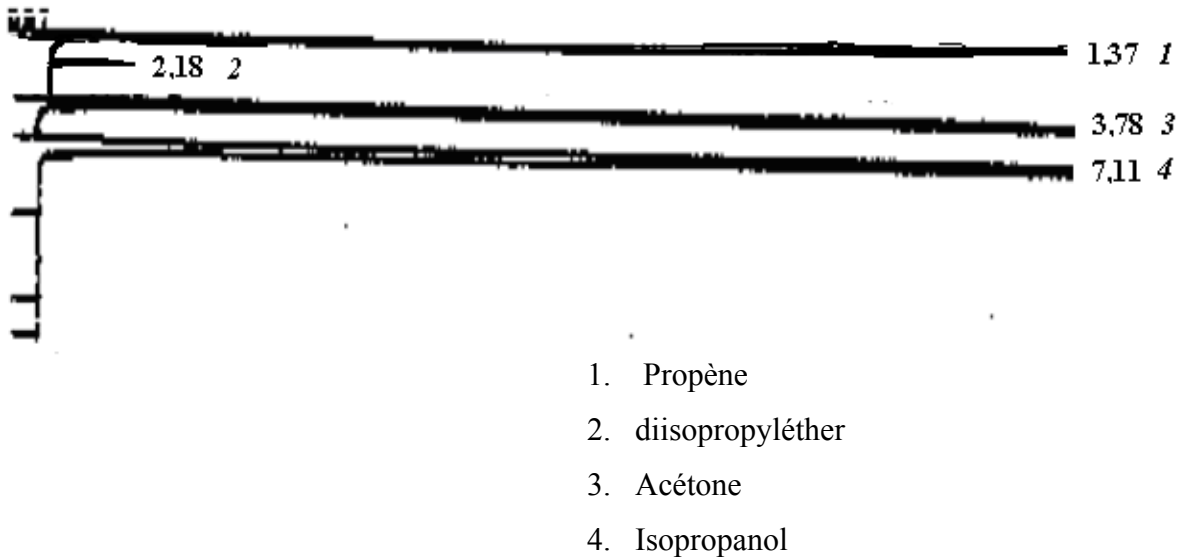


Figure III.2 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la décomposition de l'isopropanol sous flux d'azote.

III.1.1 Calculs de conversion et de sélectivité des produits de réaction

La conversion (ou taux de transformation globale : TTG) du réactif est donnée par la relation suivante :

$$TTG(\%) = \frac{\sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i}{S_R \cdot K_R + \sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

Avec :

R : réactif n'ayant pas réagi,

i : produit de réaction

n_i : nombre de molécules aromatiques dans i,

K_i : Coefficient de sensibilité,

S_i : Surface du pic chromatographique

La sélectivité Sel_i en produit i et le taux de transformation TT_i , appelé aussi la productivité ou le rendement des différents produits obtenus, sont donnés par les relations suivantes:

$$TT_i(\%) = \frac{S_i \cdot K_i \cdot n_i}{S_R \cdot K_R + \sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

$$Sel_i(\%) = \frac{S_i \cdot K_i \cdot n_i}{\sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

III. 2 REACTIVITE DU SYSTEME $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$

III.2.1 Stabilité des catalyseurs

La figure III.3 représente l'évolution de la conversion de l'isopropanol (a), des sélectivité en acétone (b) et en propène (c) sur $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ en fonction du temps de réaction. La figure III.3a montre que l'activité catalytique de CaTiO_3 augmente légèrement pendant les 3 premières heures et se stabilise par la suite, alors que celle des pérovskites substituées subit une variation inverse à l'exception de $\text{Ca}_{0,85}$ où la conversion en alcool est relativement constante pendant toute la durée du test catalytique (6h). Contrairement à l'activité catalytique, les sélectivités en propène, produit de déshydratation de l'alcool (Fig III.3b) et en acétone, produit de déshydrogénation (Fig III.3c), observées avec les différents catalyseurs, sont relativement constantes avec le temps à l'exception de $\text{Ca}_{0,85}$, dont les 2 produits présentent des fluctuations plus importantes avec le temps.

III.2.2 Influence de la température de réaction

L'étude de la décomposition de l'isopropanol, en fonction du temps de réaction, dans un intervalle de températures de réaction de 175-300°C, a été réalisée sur $\text{Ca}_{0,90}\text{Mg}_{0,1}(\text{Ti}_{0,90}\text{Li}_{0,1})\text{O}_{2,7}\text{F}_{0,3}$ prétraité à 350°C pendant 2h (Fig III.4).

Les résultats obtenus montrent que pour l'ensemble des températures de réaction, le régime stationnaire est atteint rapidement (Fig.III 4a). Il en est de même pour les sélectivités en produits de décomposition de l'alcool (Fig.III 4b, 4c) à l'exception de la température de réaction de 200°C où de petites variations sont observées.

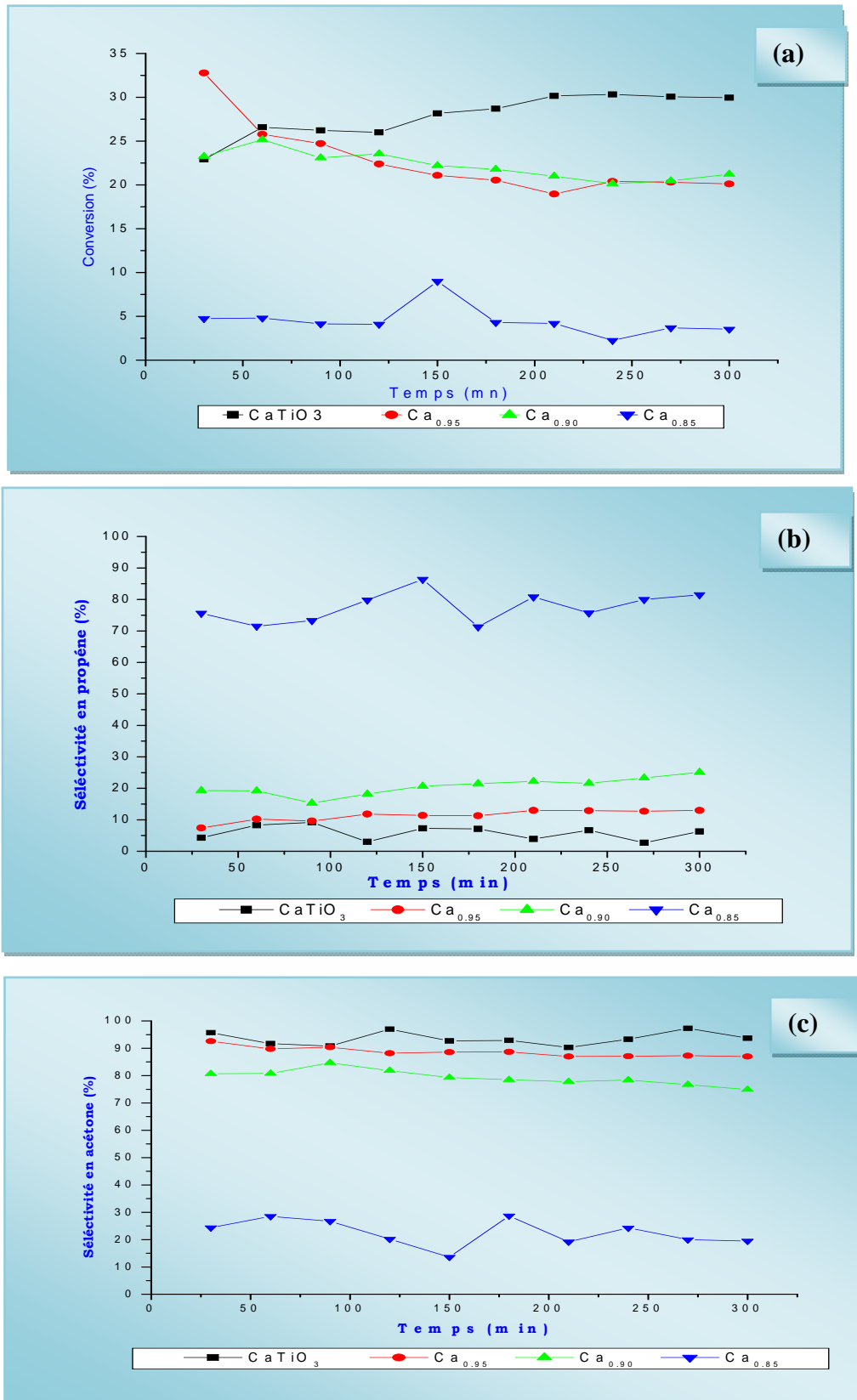


Figure III.3 : Evolution de la conversion de l'isopropanol (a), des sélectivités en propène (b) et en acétone (c) en fonction du temps sur $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Prétraitement/N₂/2h/350°C, Tréaction : 200°C.

III.2.3 Influence de la composition des pérovskites

Le tableau III.2 et la figure III.4 représente l'influence de la composition des solides sur l'évolution de leurs propriétés catalytique, acide et basique. L'effet de la température de réaction sur ces différentes propriétés a été étudié uniquement sur le solide $\text{Ca}_{0.90}$. Il ressort de ce tableau les points suivants :

- CaTiO_3 exhibe l'activité catalytique la plus élevée comparée aux pérovskites substituées avec 30% de conversion contre 4-21%.
- $\text{Ca}_{0.95}$ et $\text{Ca}_{0.90}$ ($x=0,05$ et $0,1$) ont une activité catalytique similaire (20-21% de conversion). $\text{Ca}_{0.85}$ ($x=0,15$) est le moins actif (4% de conversion).
- CaTiO_3 exhibe également l'activité déshydrogénante la plus élevée avec 93% de sélectivité en acétone. Cette dernière diminue avec l'augmentation du paramètre x , au détriment de celle du propène. Ainsi, elle passe de 93 à 25% lorsque x passe de 0 à 0,15.
- L'étude de la réactivité de $\text{Ca}_{0.90}$ en fonction de la température de réaction (Tableau III.2) montre que la conversion de l'alcool augmente graduellement avec l'augmentation de la température de réaction. Elle passe de 1 à 95% lorsque la température de réaction passe de 150 à 275°C et diminue à 83% à 300°C, alors que la sélectivité en propène passe de 100 à 6% dans cet intervalle de températures (150-275°C). L'acétone n'apparaît qu'à partir de 200°C, avec des sélectivités variant entre 77 et 94%.

Ces résultats montrent un parallèle entre la conversion de l'isopropanol et la formation en acétone. Ainsi plus la conversion augmente avec la température de réaction, plus la sélectivité en acétone est importante. L'augmentation de la sélectivité en acétone avec la température n'a pas été observée dans les cas des oxydes de magnésium et calcium testés dans les mêmes conditions que les nôtres [1]. Ce résultat suggère que l'augmentation du caractère basique avec la température de réaction est probablement liée aux propriétés d'adsorption/désorption réversible des ions O^{2-} du réseau cristallin des pérovskites [2].

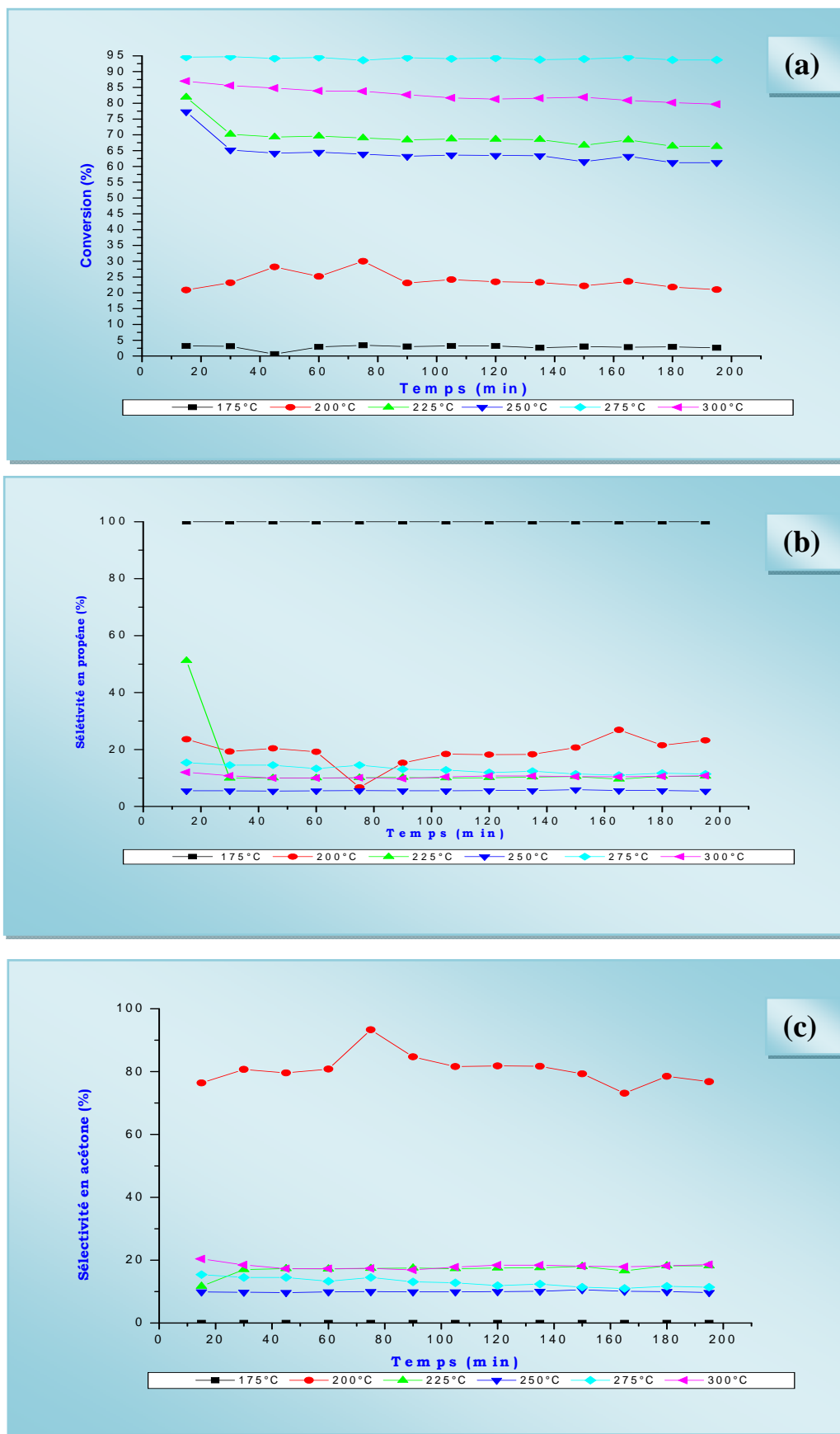


Figure III. 4 : Evolution de la conversion de l'isopropanol (a), des sélectivités en propène (b) et en acétone (c) en fonction de la température de réaction. Catalyseur : $Ca_{0,90}$ Prétraitement/ $N_2/2h/350^\circ C$.

Tableau III.2: Résultats catalytiques des pérovskites $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Prétraitement/ $N_2/2h/350^\circ C$.

Catalyseurs	T réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)	
			Propène	Acétone
$CaTiO_3$	200	30	7	93
$Ca_{0.95}Mg_{0.05}(Ti_{0.95}Li_{0.05})O_{2.85}F_{0.15}$	200	20	13	87
$Ca_{0.90}Mg_{0.1}(Ti_{0.90}Li_{0.1})O_{2.7}F_{0.3}$	150	1	100	0
	175	3	100	0
	200	21	23	77
	225	65	11	89
	250	85	6	94
	275	95	6	94
	300	83	11	89
$Ca_{0.85}Mg_{0.15}(Ti_{0.85}Li_{0.15})O_{2.55}F_{0.45}$	200	4	75	25

La figure III.5 représente l'évolution de la conversion et des sélectivités en acétone et en propène en fonction du degré de substitution (x). La conversion en alcool et la sélectivité en acétone diminuent avec l'augmentation de x, alors que la sélectivité en propène suit la variation inverse. Le caractère basique chute lorsque x atteint la valeur de 0,15 (cas de $Ca_{0.85}$ avec 75% de sélectivité en propène). La substitution graduelle des ions Ca^{2+} , Ti^{4+} et O^{2-} dans $CaTiO_3$ par les ions Mg^{2+} , Li^+ et F^- respectivement, augmente le nombre de sites acides au détriment de celui des sites basiques. Ceci pourrait être expliqué par le caractère acide de Lewis plus élevé de Mg^{2+} et Li^+ comparé à celui de Ca^{2+} et par le caractère basique de Lewis moins élevé de F^- comparé à celui de O^{2-} . Ainsi, il a été rapporté que la déshydrogénation de l'isopropanol est non seulement fonction de la densité des sites basiques mais également de la force de ces sites [3].

Avec $0 \leq x \leq 0,1$; la série $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ démontre un caractère fortement basique (77-93% de sélectivité). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans le cas de CaO [4,1]. Il a été mentionné que dans une structure cristalline de type pérovskite, lorsque des ions de valence (n) sont substitués par

des ions de valence $n+1$ (dans notre cas O^{2-} par F^-) des niveaux donneurs d'électrons se créent. Il a été également rapporté que la substitution des éléments de base de la pérovskite par des éléments de degré d'oxydation différents (dans notre cas Ti^{4+} par Li^+), peut créer des défauts de structure (lacunes cationique et anionique) à la surface du solide, lesquels ont une influence sur les propriétés catalytiques de ces matériaux [5,6].

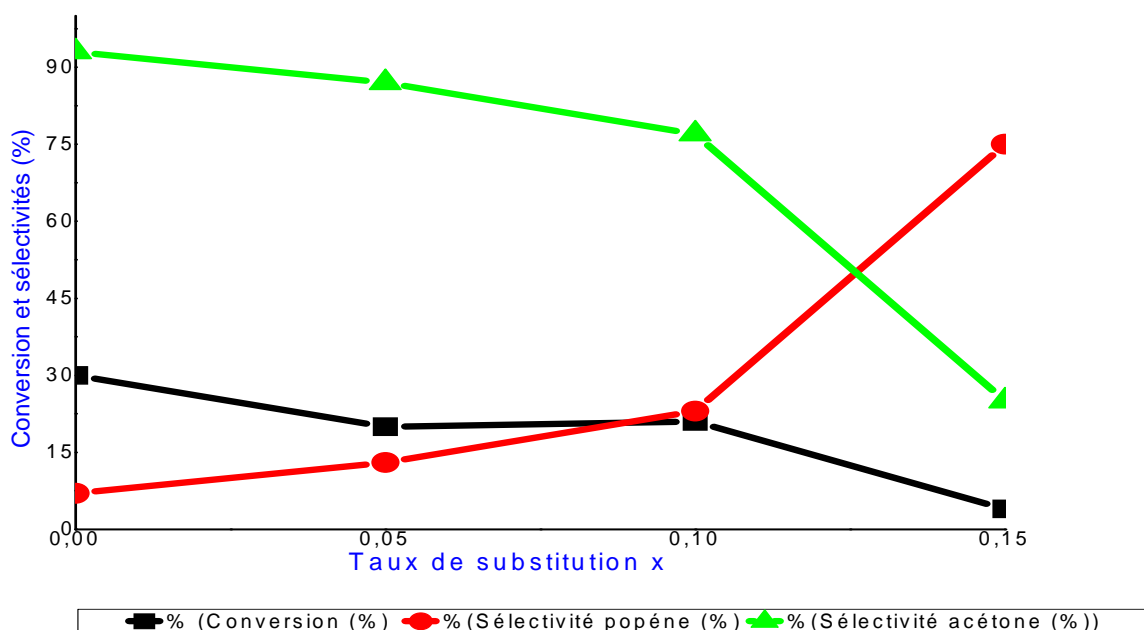


Figure III.5 : Évolution de la conversion et des sélectivités en propène et en acétone en fonction de x , sur $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,15$, $T_{react.} : 200^\circ C$.

III.3 REACTIVITE DU SYSTEME $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

III.3.1 Stabilité des catalyseurs

L'étude de la réactivité de la série $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ en fonction de temps de réaction est représentée sur la figure III.6. L'activité catalytique de $BaTiO_3$ et celle de pérovskites substituées se stabilisent en moins d'une heure de réaction (Fig.III.6a). Les activités déshydrogénante et déshydratante (Fig. III. 6b, 6c) de $Ba_{0,90}$ et $Ba_{0,85}$ sont très stables pendant toute la durée du test catalytique. En revanche, pour $BaTiO_3$ et $Ba_{0,95}$ de petites variations sont observées.

III.3.2 Influence de la composition des pérovskites

Le tableau III.3 et les figures III.6 et III.7 représente les propriétés catalytiques de $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$. Les valeurs des conversions et des sélectivités en produits de décomposition de l'isopropanol ont été relevées après 3h de réaction.

Comparés aux $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$, l'activité catalytique de $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ apparaît beaucoup plus faible avec 4 -9% contre 20-30% de conversion, à l'exception de $Ba_{0,85}$ qui présente une activité catalytique similaire à celles de $Ca_{0,95}$ et $Ca_{0,90}$ (21% de conversion). Il est à noter que la conversion de l'alcool augmente avec x, elle passe de 4 à 21% lorsque x passe de 0 à 0,15

Les propriétés acido-basiques des pérovskites, $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$, sont totalement différentes de celles des pérovskites, $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$. Ainsi, Ba_{1-x} présente une activité déshydratante plus élevée que celle de Ca_{1-x} avec des sélectivités en propène variant entre 69 et 97% suggérant un caractère plutôt acide de ce type de matériaux. Ce caractère acide est d'autant plus important que x augmente.

$BaTiO_3$ présente une activité catalytique similaire à celle de BaO , mais avec un caractère basique beaucoup moins plus élevé [1] alors que $CaTiO_3$ a un comportement catalytique analogue à celui de CaO .

Ces résultats montrent également un parallèle entre la conversion de l'isopropanol, la formation du propène et le paramètre x (Fig.III.7). Ainsi la conversion et la sélectivité en propène augmentent avec x au détriment de celle de l'acétone.

Les comportements catalytique et acido-basique des pérovskites semblent être très sensibles à la nature des éléments alcalino-terreux et à la valeur de x . Autant la série Ca_{1-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ présente un caractère fortement basique autant celle de Ba_{1-x} un caractère fortement acide. Cette différence ne peut être expliquée sur la base des valeurs des électronégativités des éléments alcalino-terreux ($\text{en}_{\text{Mg}} = 1,2$; $\text{en}_{\text{Ca}} = 1$; $\text{en}_{\text{Sr}} = 1$ et $\text{en}_{\text{Ba}} = 0,9$ selon l'échelle de Pauling). Il faut admettre qu'il y a probablement réduction de sites O^{2-} agissant comme donneurs d'électrons dans les pérovskites de type Ba_{1-x} et que l'acidité serait liée à la présence des sites acide de Lewis de Ti(IV).

Tableau III.3 : Résultats catalytiques des pérovskites $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Prétraitement/ N_2 /2h/350°C.

Catalyseurs	T réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivités (%)	
			Propène	Acétone
BaTiO_3	200	4	69	31
$\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.95}\text{Li}_{0.05})\text{O}_{2.85}\text{F}_{0.15}$	200	5	78	22
$\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}(\text{Ti}_{0.90}\text{Li}_{0.10})\text{O}_{2.70}\text{F}_{0.30}$	200	9	83	17
$\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}(\text{Ti}_{0.85}\text{Li}_{0.15})\text{O}_{2.55}\text{F}_{0.45}$	200	21	97	3

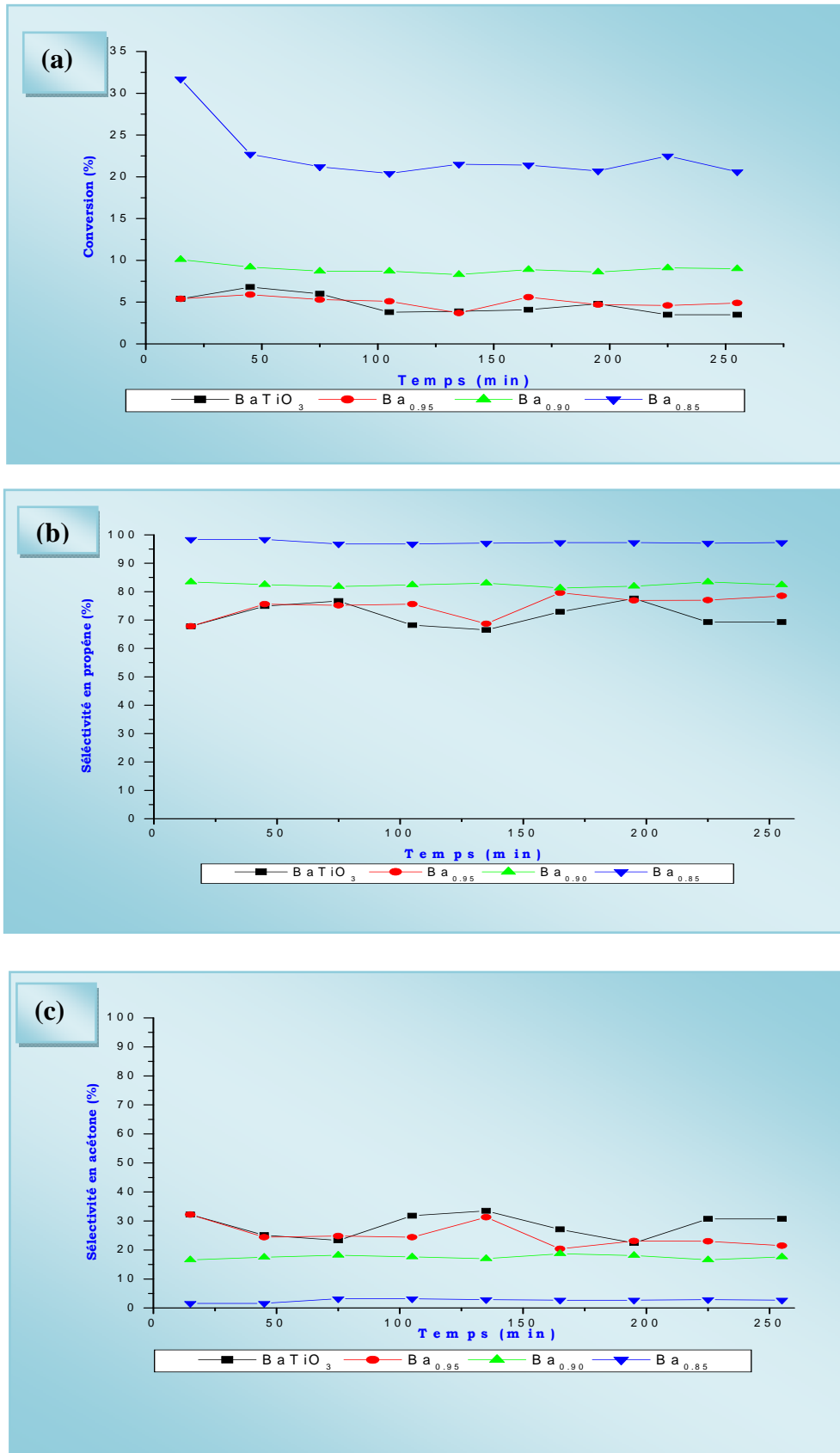


Figure III.6 : Evolution de la conversion de l'isopropanol (a), des sélectivités en acétone (b) et en propène (c) en fonction du temps sur $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$). Prétraitement/ $N_2/2h/350^\circ C$, Tréaction : $200^\circ C$.

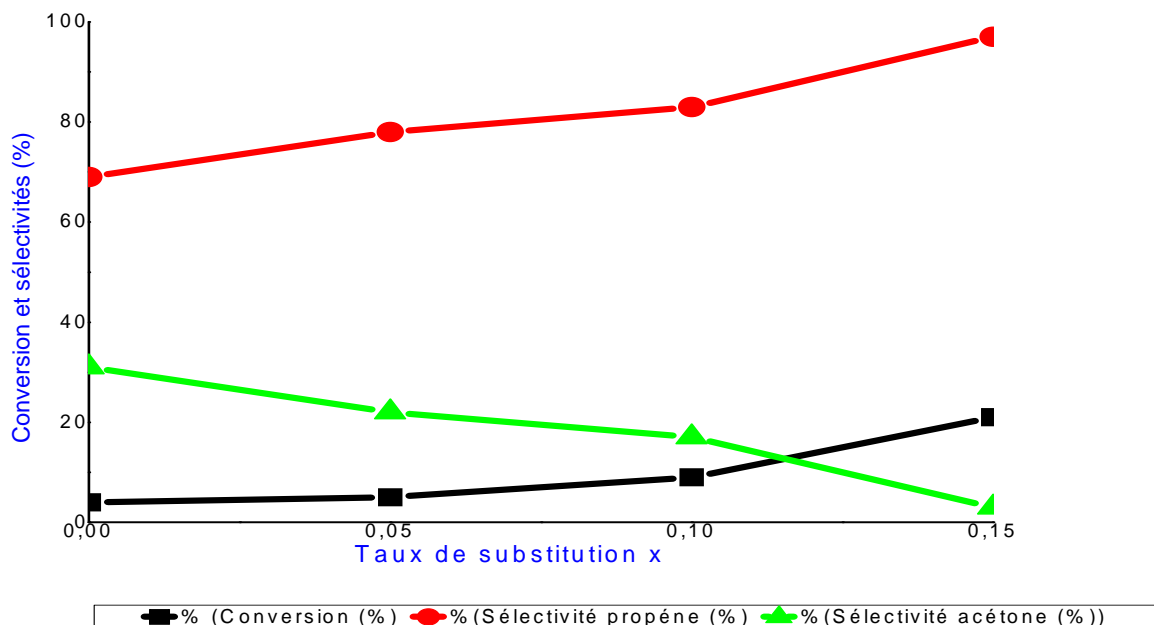


Figure III.7: Évolution de la conversion et des sélectivités en propène et en acétone en fonction du taux de substitution x sur le catalyseur $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ (noté Ba_{1-x}) avec $0 \leq x \leq 0,15$.

Conclusion

L'étude des réactivités des pérovskites de formule $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ et $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,1$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol a montré que ce sont des solides qui présentent une activité catalytique stable au cours du temps.

Les comportements catalytiques et acido-basique de ces deux systèmes sont totalement différents. Ainsi, la série $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ est plus active et beaucoup plus basique que la série $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$.

Les comportements catalytique et acido-basique des pérovskites semblent être très sensibles à la nature des éléments alcalino-terreux et à la valeur de x . ainsi l'évolution de l'activité catalytique des pérovskites suit celle de l'activité

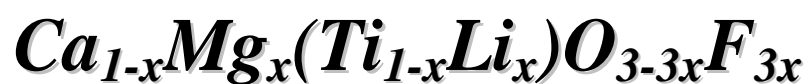
déshydrogénante dans le cas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et cette dernière est d'autant plus importante que x tend vers 0. Alors que dans le cas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, la variation de l'activité catalytique suit celle de l'activité déshydratante et cette dernière est d'autant plus importante que x tend vers 0,15.

Références Bibliographiques:

- [1] A. Saadi, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger, 2004.
- [2] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos, E. López-Salinas, *J. Mol. Catal., A* 137 (1999) 239.
- [3] S. K Bej, C. A. Bennett, L.T. Thompson, *Appl. Catal. A*, 250 (2003) 197-208.
- [4] D. Kulkarni, I.E. Wachs, *Appl. Catal., A* 237 (2002) 121.
- [5] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catal. Today*, 81 (2003) 87.
- [6] K. Poplawski, J.Lichtenberger, F. J. Keil, K.Schnitzlein, M. D. Amiridis, *Catal. Today*, 62 (2000) 329–336.

CHAPITRE VI

Réactivité des systèmes



***et Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} dans la
conversion du benzaldehyde***

La transformation du benzaldéhyde a été réalisée sur le montage catalytique représenté sur la figure IV.1 :

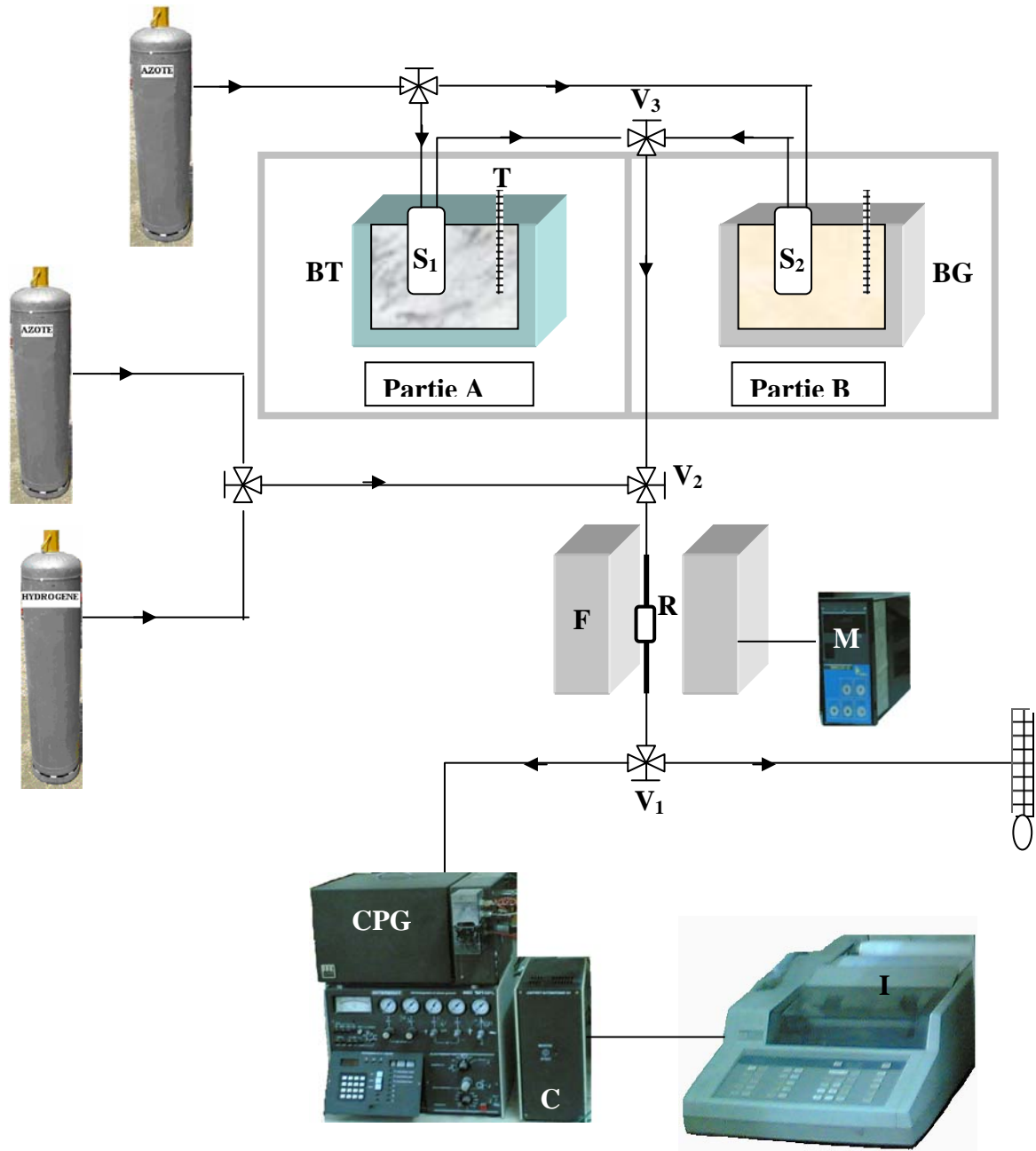


Figure IV.1 : Montage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique.

T : thermomètre, M : minicor, F : four, S1, S2 : saturateur, D : débitmètre à bulle de savon, R : réacteur en pyrex, CPG : Chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur FID, Vi : vannes à 3 voies (l'entrée et 2 sorties), $i=1,2,3$, C : coffret d'injection automatique, I : intégrateur, BT : bain thermostaté, BG : bain de glace.

IV.1 Test catalytique de conversion du benzaldéhyde

La partie A, est composée d'un saturateur rempli du réactif (benzaldéhyde) et placé dans un bain d'huile thermostaté maintenue à 50°C (température du saturateur S1) avec une pression de vapeur saturante P_0 (Benzaldéhyde) = 4,8 torrs.

La programmation de température utilisée est la même quelque soit le gaz de prétraitement. Elle comporte une montée en température de $\beta=4^\circ\text{C}/\text{min}$ de la température ambiante jusqu'à la température du prétraitement suivie d'un palier de 2 heures. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant et à 1 l.h⁻¹

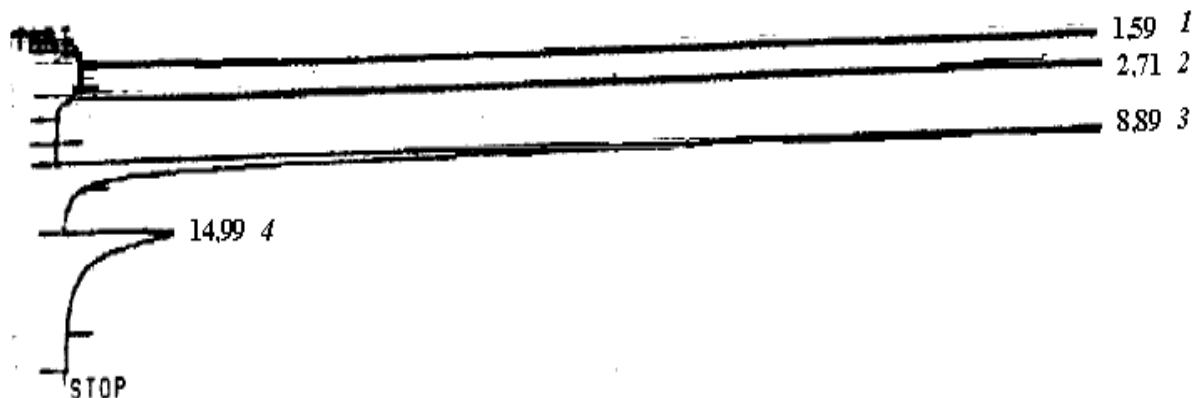
Une fois le catalyseur prétraité, le réactif est entraîné par le gaz vecteur N₂ sous une pression fixe P_0 obtenue en traversant un saturateur maintenu à une température constante.

La transformation du benzaldéhyde est réalisée avec un débit du gaz vecteur de 2 l.h⁻¹, la masse du catalyseur est de 0.1g et la température de réaction varie entre 210 et 350°C.

La séparation des produits aromatiques (benzaldéhyde, alcool benzylique, toluène et benzène) est effectuée sur une colonne classique en acier inoxydable de 3 mètres, contenant une phase 10% CP-SIL8CB/Chromosorb WAW (granulométrie 80-100 mesh) utilisée en isotherme à 80°C. les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Température du four : 100°C
- Température de l'injecteur : 90°C
- Température du détecteur : 250°C
- Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 1 l.h⁻¹.

Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits de réaction est donné dans la figure IV.2.



1. Benzène
2. Toluène
3. Benzaldéhyde
4. Alcool benzylique

Figure IV.2 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde sous flux dihydrogène.

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne et l'injection directe des produits purs. Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse K_i est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (les réactifs et les produits) avec différentes fractions.

Tableau IV.1 : Facteurs de réponse des composés.

Composés	Facteur de réponse (K_i)
Benzaldéhyde	1
Alcool benzylique	1
Toluène	0,9
Benzène	1,7

IV.1.1 Calculs de la conversion et des sélectivités des produits de réaction

La conversion (ou taux de transformation globale : TTG) du réactif est donnée par la relation suivante :

$$TTG(\%) = \frac{\sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i}{S_R \cdot K_R + \sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

Avec :

R : réactif n'ayant pas réagi,

i : produit de réaction

n_i : nombre de molécules aromatiques dans i,

K_i : Coefficient de sensibilité,

S_i : Surface du pic chromatographique

La sélectivité Sel_i en produit i et le taux de transformation TTi , appelé aussi la productivité ou le rendement des différents produits obtenus, sont donnés par les relations suivantes:

$$TTi (\%) = \frac{S_i \cdot K_i \cdot n_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

$$Sel_i (\%) = \frac{S_i \cdot K_i \cdot n_i}{\sum_i S_i \cdot K_i \cdot n_i} \cdot 100$$

IV.2 Étude de $CaTiO_3$

La transformation du benzaldéhyde sur $CaTiO_3$ a été examinée comme une fonction de la température de réaction, de celle du prétraitement du catalyseur et de la nature des gaz de réaction et de prétraitement (N_2 ou H_2). Le benzène et le toluène sont les seuls produits observés lors de la transformation du benzaldéhyde.

IV.2-1 Prétraitement et réaction sous hydrogène (R- H_2)

IV.2-1-1 Influence de la température de réaction sur la réactivité de $CaTiO_3$

La réaction du benzaldéhyde en présence d'hydrogène sur $CaTiO_3$ a été réalisée dans l'intervalle de températures (210- 350°C). Avant réaction, le catalyseur subit un prétraitement in-situ sous atmosphère réductrice pendant 2h à 350°C. On note mode (R- H_2), lorsque le prétraitement et la réaction ont lieu sous atmosphère réductrice (H_2). La figure IV.3 représente les évolutions de la

conversion du benzaldéhyde (a) et des sélectivités en toluène (b) et en benzène (c) en fonction du temps et aux différentes températures de réaction.

Les résultats obtenus montrent que la stabilité du catalyseur est très sensible à la température de réaction. Testé à 210 et 310°C, CaTiO₃ a un comportement relativement stable pendant la durée du test catalytique. Pour les deux autres températures 250 et 350°C, des conversions très élevées, de l'ordre de 80 et 100%, sont observées en début de réaction (après 30 et 60min respectivement). Par la suite, l'activité catalytique de CaTiO₃ diminue pour se stabiliser après 3 heures de réaction dans le cas de 250°C avec une conversion du benzaldéhyde similaire à celle correspondant à 310°C (23-26%). Alors que pour la température de réaction de 350°C, l'activité du catalyseur fluctue avec le temps et aucun régime stationnaire n'est observé et après 6h30 de réaction, la conversion du benzaldéhyde chute à 6%.

Les sélectivités en toluène et en benzène (Fig. IV.3b, 3c) sont sensibles aussi bien à la température de réaction qu'au temps de réaction. Pour des températures de réaction de 210 et 310°C, la sélectivité en toluène diminue drastiquement avec le temps de réaction, elle passe ainsi de l'ordre de 70 à 20% au détriment de celle du benzène. Pour une température intermédiaire (250°C), la diminution avec le temps de réaction, est moins marquée, la sélectivité en toluène passe ainsi de 60% en début de réaction à 40%. Pour une température de réaction élevée (350°C) des sélectivités en toluène très élevées sont obtenues après 1h de test catalytique. Elles varient entre 60 et 80% mais chutent après environs 5h de travail à 20%. Le benzène, contrairement au toluène, semble relativement stable après environs 1h de test pour toutes les températures de réaction. Sa sélectivité est plus importante pour les températures de réaction de 210 et 310°C, elle varie entre 60 et 80%.

Le tableau IV.2 montre l'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques de CaTiO₃ testé selon le mode opératoire (R- H₂). La conversion et les sélectivités des différents produits de la réaction correspondent à l'état stationnaire (valeurs relevées après 5h de réaction). L'activité catalytique de CaTiO₃ est similaire à 210 et 350°C avec des conversions de 6-8%. La faible

conversion relevée à 210°C peut être attribuée au fait que cette température n'est pas suffisante pour activer la molécule du benzaldéhyde alors que 350°C correspond à une désactivation du catalyseur comme observé dans l'étude en fonction du temps (Fig.IV.3a). La distribution des produits est également similaire pour ces deux températures de réaction avec des sélectivités, en produit d'hydrogénation de 18-23% et en produit de craquage de 77-82%. Pour les deux températures intermédiaires (250-310°C), CaTiO₃ conduit également à une conversion du benzaldéhyde du même ordre de grandeur (23-26%), mais la distribution des produits de la réaction est différente, la sélectivité en toluène est pratiquement le double dans le cas de la température de 250°C (40 contre 19%).

Tableau IV.2 : Effet de la température de réaction sur les performances catalytiques de CaTiO₃. Mode (R- H₂). Prétraitement : 350°C/2h/H₂

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	Conv. (%)	Sélectivités (%)	
			Benzène	Toluène
CaTiO ₃	210	8	82	18
	250	23	60	40
	310	26	81	19
	350	6	77	23

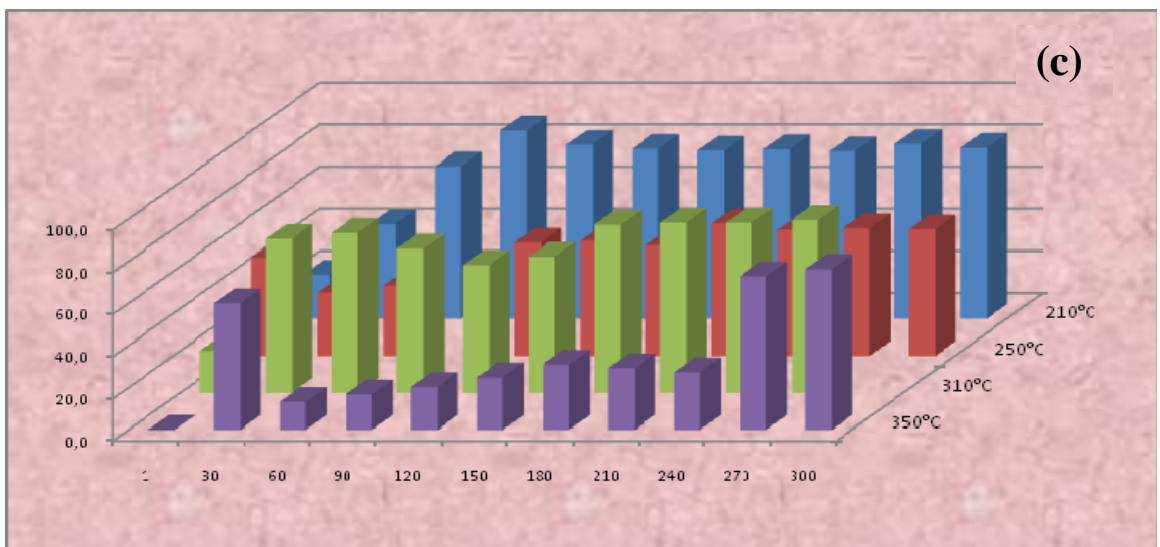
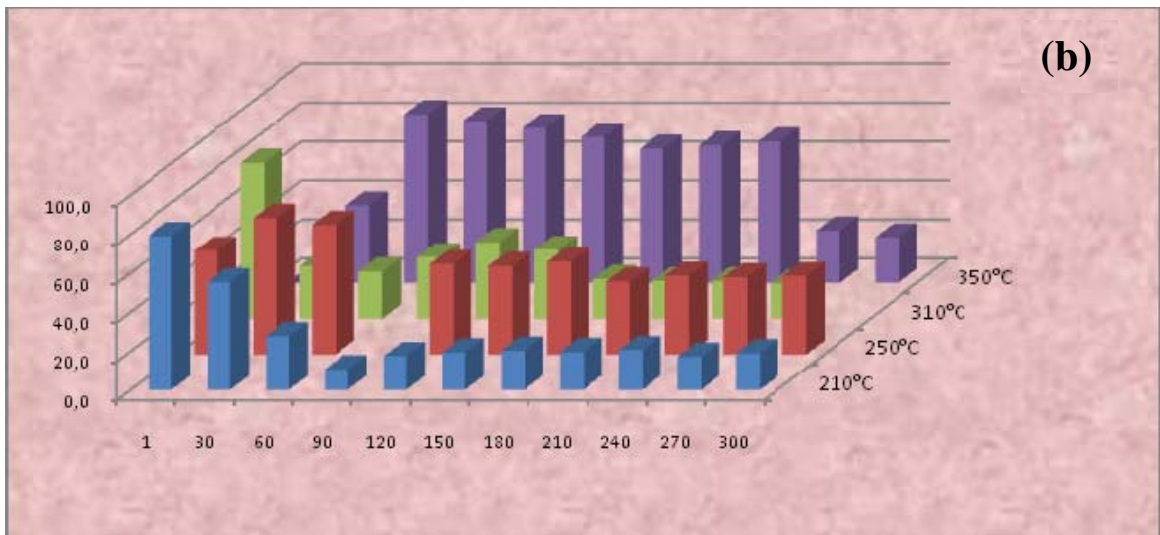
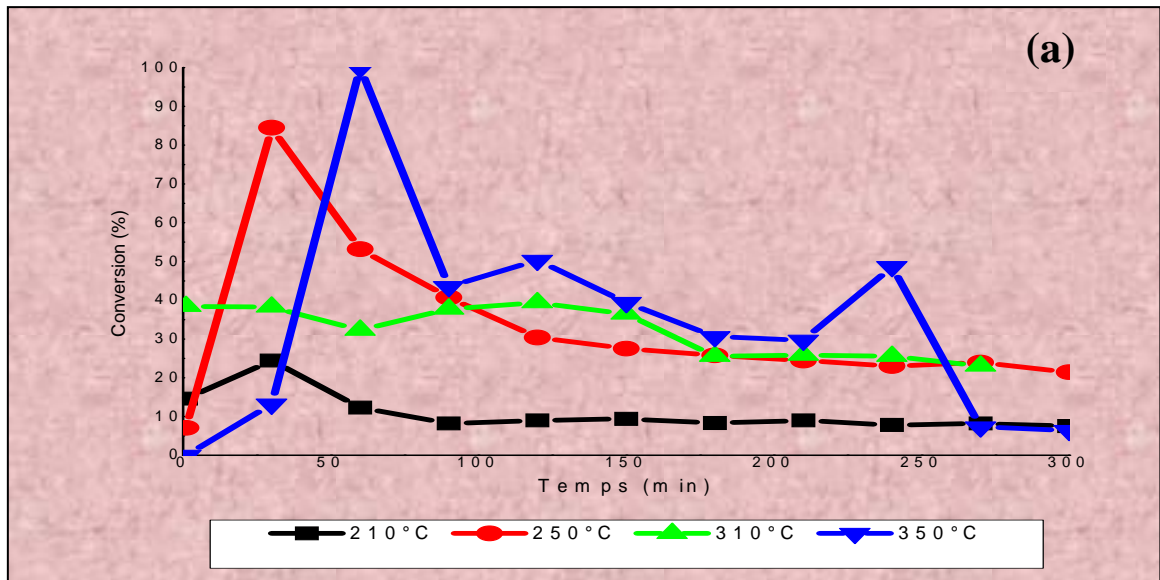


Figure IV.3 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde (a) et des sélectivités en toluène (b) et en benzène (c) sur CaTiO₃ en fonction du temps et aux différentes températures de réaction. Mode (R- H₂). Prétraitement : 350°C/2h/H₂.

IV.2-1-2 Influence de la température de prétraitement sur la réactivité de CaTiO_3

La figure IV.4 et le tableau IV.3 montrent respectivement l'effet de la température de prétraitement sur l'activité de CaTiO_3 en hydrogénation du benzaldéhyde avec le temps de réaction et les performances catalytiques de CaTiO_3 . Le prétraitement du solide est effectué sous atmosphère réductrice à différentes températures (250, 300 et 350°C) pendant 2h. La température de réaction est fixée à 250°C

Le traitement réducteur à 250 et 300°C (Fig. IV.4) affecte peu la stabilité du catalyseur, CaTiO_3 , au cour du temps. La conversion qui est du même ordre de grandeur (environs 70%) pour les deux températures de prétraitement, est pratiquement constante pendant toute la durée du test catalytique (6h). En revanche, lorsque le catalyseur est prétraité à 350°C, l'activité du solide diminue avec le temps. La désactivation est importante après 4h de réaction, ainsi la conversion chute de 85% après 30min de réaction à 6% après 6h de test. Ces résultats semblent indiquer, que les températures de prétraitement réducteur de 250 et 300°C ne sont pas suffisantes pour créer des sites réduits, ce qui stabilise le catalyseur et son activité catalytique est importante. Mais en revanche, la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde n'a pas lieu, ce qui explique les résultats du tableau IV.3 où des conversions et des sélectivités en benzène élevées sont observées pour des températures de réduction de 250 et 300°C. Alors que pour ces deux températures de prétraitement, de très faibles sélectivités en toluène sont obtenues (1%). Un traitement réducteur à une température plus élevée (350°C) conduit à une importante augmentation de la sélectivité en toluène (40%). Ces résultats montrent que la formation du toluène nécessite des sites réduits qui ne se manifestent qu'à haute température de prétraitement. Ces sites réduits ne peuvent être associés qu'aux espèces réduites de Ti (IV).

Tableau IV.3 : Effet de la température de prétraitement sur les performances catalytiques de CaTiO_3 . Mode (R- H_2). $T_{\text{réact.}}$: 250°C. Prétraitement : 2h/ H_2 .

Catalyseur	$T_{\text{prétraitement}}$ (°C)	Conv. (%)	Sélectivités (%)	
			Benzène	Toluène
CaTiO_3	250	64	99	1
	300	60	99	1
	350	23	60	40

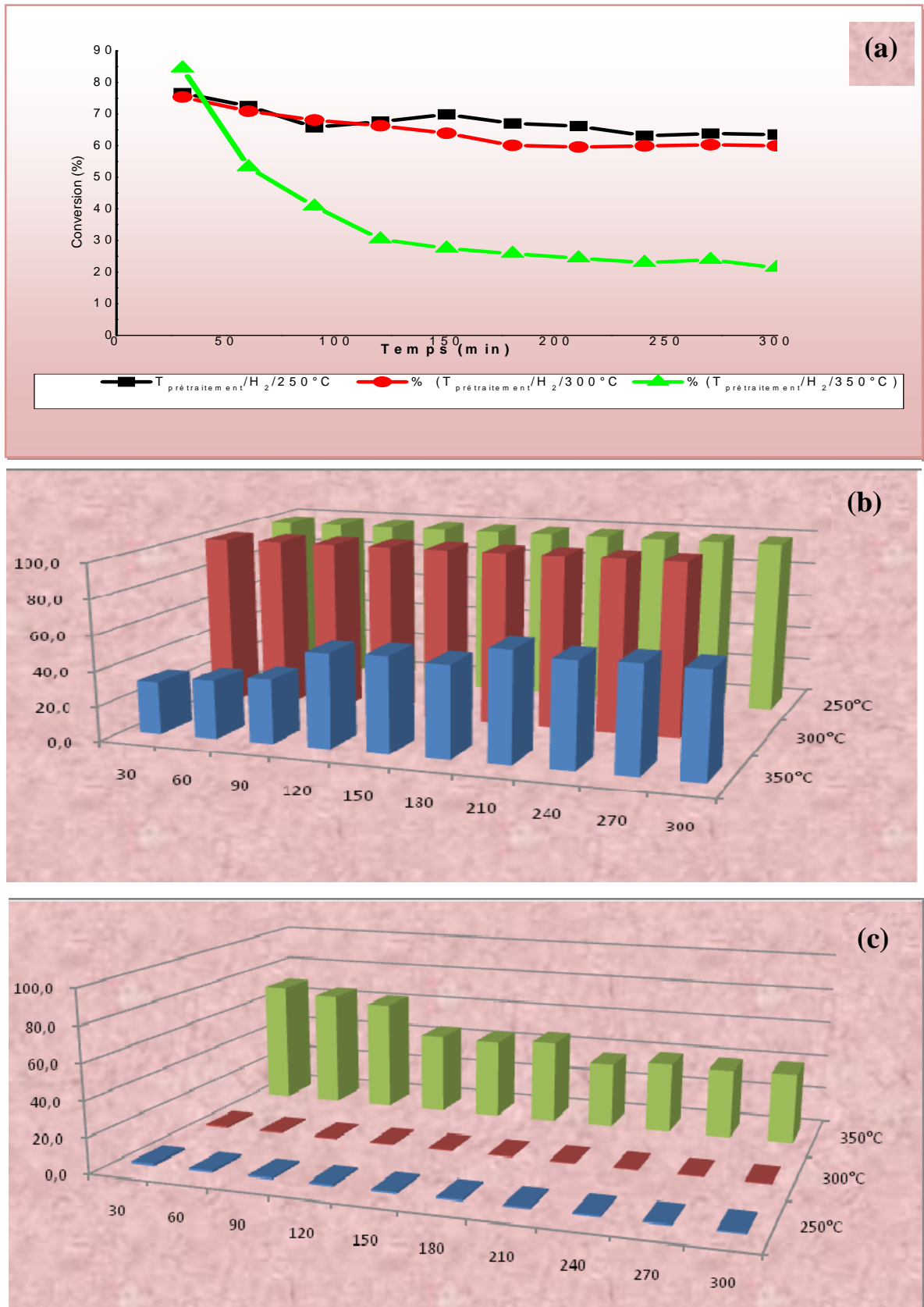


Figure IV.4 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde (a) et des sélectivités en toluène (b) et en benzène (c) sur CaTiO_3 en fonction du temps et à différentes températures de prétraitement. Mode (R- H_2). Tréact. : 250°C . Prétraitement : 2h/ H_2 .

IV.2-2 Prétraitement sous azote et réaction sous hydrogène (N- H₂)

La réaction du benzaldéhyde en présence d'hydrogène sur CaTiO₃ a été réalisée dans le domaine de températures (150-350°C). Avant réaction, le catalyseur subit un prétraitement in-situ sous azote pendant 2h à 350°C. On note mode (N- H₂), lorsque le prétraitement a lieu sous atmosphère neutre (N₂) et la réaction en présence d'hydrogène. La figure IV.5 représente les évolutions de la conversion du benzaldéhyde et des sélectivités en benzène et en toluène en fonction du temps et à différentes températures de réaction. Les résultats obtenus montrent qu'un prétraitement neutre du solide conduit à des variations de conversion similaires quelle soit la température de réaction (Fig. IV.5a). L'activité du catalyseur augmente pendant les premières minutes et un régime relativement stationnaire du catalyseur est obtenu après environs 1h de test catalytique. Le benzène est pratiquement le seul produit de la réaction quelle que soit la température de réaction.

Le tableau IV.4 représente les résultats catalytiques relevés après environs 5h de travail. Des conversions très élevées sont obtenues au-delà de 150°C (91, 79 et 88% pour des températures de réaction de 250, 310 et 350°C respectivement). Un traitement neutre du catalyseur est très favorable aussi bien à l'activité qu'à la formation du benzène. La sélectivité de ce dernier varie entre 95 et 100%. Le toluène n'apparaît qu'au-delà de 250°C, sa sélectivité atteint 5% à 350°C.

Ces résultats suggèrent que le toluène est un produit de haute température lorsque le prétraitement du catalyseur est neutre. Par conséquent, un traitement réducteur est nécessaire pour favoriser sa formation.

Tableau IV.4 : Effet de la température de réaction sur les performances catalytiques de CaTiO₃. Mode (N- H₂). Prétraitement : 350°C/2h/N₂.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	Conv (%)	Sélectivités (%)	
			Benzène	Toluène
CaTiO ₃	150	26	100	0
	250	91	100	0
	310	79	98	2
	350	88	95	5

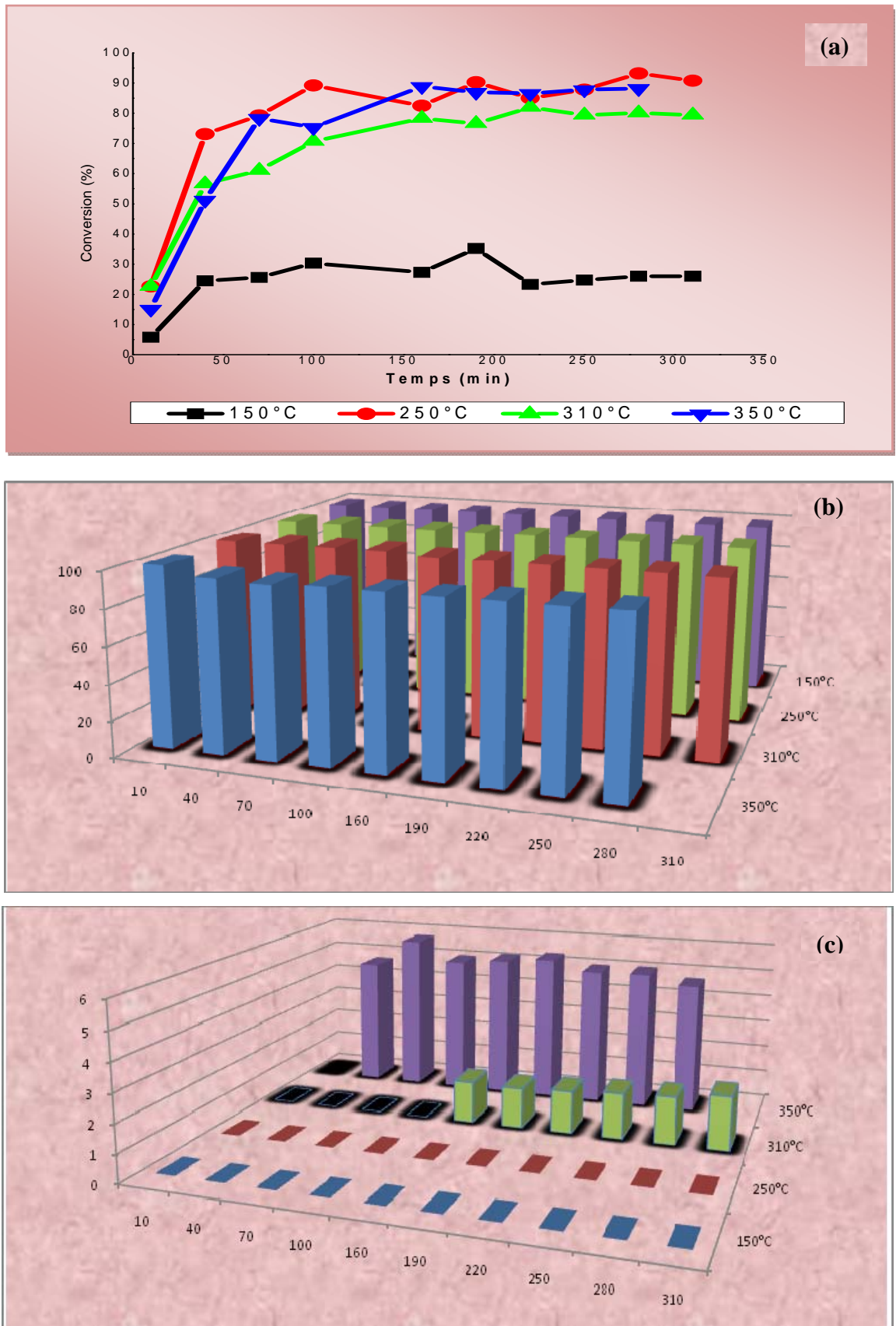


Figure IV.5 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde et des sélectivités en benzène et en toluène sur CaTiO_3 en fonction du temps et à différentes températures de réaction. Mode (N- H_2). Prétraitement : $350^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{N}_2$.

IV.2-3 Prétraitement sous azote et réaction sous azote (N-N₂)

La réaction du benzaldéhyde en absence d'hydrogène sur CaTiO₃ a été réalisée dans le domaine de températures 150- 350°C. Avant réaction, le catalyseur subit un prétraitement in-situ sous atmosphère neutre pendant 2h à 350°C. On note mode (N- N₂), lorsque le prétraitement et la réaction ont lieu en présence d'azote. La figure IV.6 montre que la conversion sur CaTiO₃ ne subit pas une grande variation pendant la durée du test catalytique (3h). Le tableau IV.5 montre l'effet de la température de réaction sur les performances catalytiques de CaTiO₃. En absence d'hydrogène et avec un prétraitement neutre, CaTiO₃ ne devient actif qu'à partir de 310°C avec 2% de conversion. A 350°C, une conversion de 10% est atteinte. Pour les 2 températures de réaction, seul le benzène est observé dans ces conditions.

Tableau IV.5 : Effet de la température de réaction sur les performances catalytiques de CaTiO₃. Mode (N- N₂). Prétraitement : 350°C/2h/N₂.

Catalyseur	T _{réaction} (°C)	Conv (%)	Sélectivités (%)	
			Benzène	Toluène
CaTiO ₃	150	0	0	0
	250	0	0	0
	310	2	100	0
	350	10	100	0

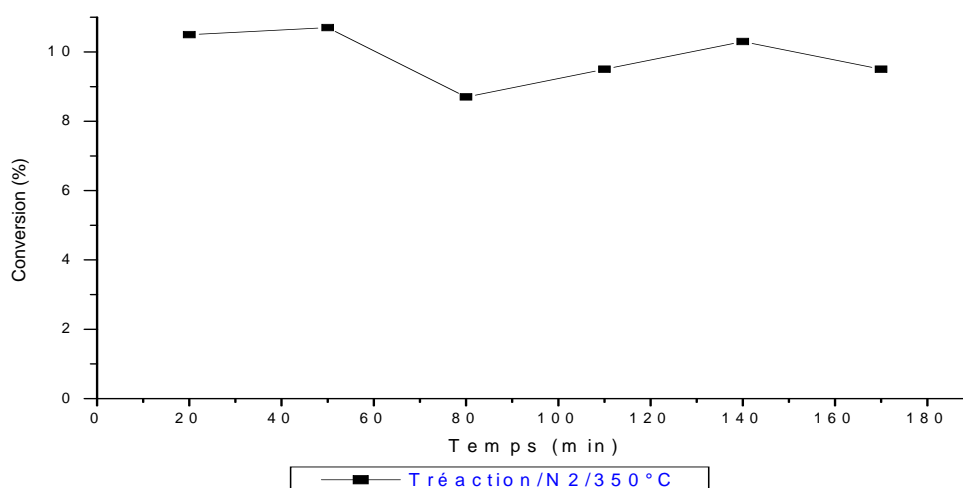


Figure IV.6 : Évolution de la conversion sur CaTiO₃ en fonction du temps à 350°C sous N₂. Prétraitement : 350°C/2h/N₂.

Discussion

L'étude de la réactivité de CaTiO_3 dans la conversion du benzaldéhyde a montré l'influence des températures de réaction et de prétraitement ainsi que la nature des gaz de réaction et de prétraitement du catalyseur sur l'activité catalytique du solide et les sélectivités en toluène et benzène. Il ressort de cette étude les points suivants :

- un traitement réducteur du catalyseur à haute température (350°C), favorise l'hydrogénation du benzaldéhyde en toluène. 40% de sélectivité et 23% de conversion sont obtenus pour une température de réaction de 250°C . Lorsque la température de réaction augmente (350°C), des sélectivités de 100% en toluène sont observées en début de réaction, mais le catalyseur se désactive avec le temps. Cette désactivation de CaTiO_3 peut être attribuée à la consommation d'une manière stœchiométrique des sites réduits des espèces de titane (IV) jusqu'à épuisement. Ceci a entraîné la destruction de la structure pérovskite, mise en évidence par l'analyse de diffraction des rayons X avec apparition du titane métallique et de l'oxyde de calcium (voir Chap.II).
- un traitement neutre du catalyseur et une réaction du benzaldéhyde en présence d'hydrogène favorise fortement la formation du benzène pour l'ensemble des températures examinées ($250\text{-}350^\circ\text{C}$). Des conversions de 80-91% et des sélectivités en benzène de 95-100% sont obtenues.
- un traitement neutre du catalyseur et une réaction du benzaldéhyde en absence d'hydrogène (l'hydrogène est remplacé par l'azote) rend CaTiO_3 actif qu'à partir de 310°C et le benzène est le seul produit observé.

L'analyse de ces résultats suggère que les sites actifs dans le processus d'hydrogénation du benzaldéhyde en toluène sur CaTiO_3 ayant subi un traitement réducteur, sont les espèces réduites de Ti(IV). Il a été rapporté que le processus de réduction d'une pérovskite, par l'hydrogène conduit à des lacunes en oxygène et par conséquent à la réduction des cations en sites B [1]. Par ailleurs, l'analyse par

spectroscopie IR a montré une bande de vibration caractéristique des espèces benzoates après réaction quelque soit le mode expérimental et l'analyse par DRX l'apparition du titane métallique. En se basant sur le mécanisme proposé par Haffad et coll. [2] (réactions 1-4) qui met en jeu les espèces benzoates adsorbées comme l'intermédiaire dans la formation du toluène et celle du benzène, on pourrait admettre que les OH_{surf} proviendraient de la combinaison du proton (H^+) venant de l'oxydation de l'hydrogène moléculaire par les ions Ti(IV) et de l'ion O^{2-} du réseau cristallin après réduction de Ti(IV)



L'absence d'un traitement réducteur, rend la formation du toluène beaucoup plus difficile.

Comparé à CaO testé dans des conditions analogues (R-H_2) [3], CaTiO_3 apparaît plus actif et plus hydrogénant avec 23% de conversion contre 10% et 40% de sélectivité en toluène contre 11%. Ces résultats soulignent l'importance de la présence d'un élément de transition dans un catalyseur.

IV.3 Etude du système $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$

La série $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ (noté Ca_{1-x}) avec $0 < x \leq 0,1$ a été testée dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde à différentes températures de réaction. Le catalyseur subit un prétraitement sous atmosphère réductrice à 350°C pendant 2h (R-H_2). Les résultats catalytiques sont portés sur les figures (IV.7, IV.8, IV.9). Le comportement catalytique des pérovskites substituées dépend aussi bien de la température de réaction que de la composition du solide.

IV.3-1 Etude de $\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{Ti}_{0.95}\text{Li}_{0.05})\text{O}_{2.85}\text{F}_{0.15}$

La figure IV.7 montre que la température de réaction a une influence sur l'activité catalytique de $\text{Ca}_{0.95}$. A 250°C , la conversion diminue pendant la première heure de réaction ensuite, elle devient pratiquement stable jusqu'à la fin du test. Par contre, l'activité de $\text{Ca}_{0.95}$ correspondant à 310°C , est stable pendant les 3 premières heures de réaction, ensuite elle s'améliore et se stabilise au-delà de 4h de réaction. Contrairement à CaTiO_3 où la conversion diminue progressivement avec le temps de 100 à 6%. $\text{Ca}_{0.95}$ devient pratiquement inactif à 350°C .

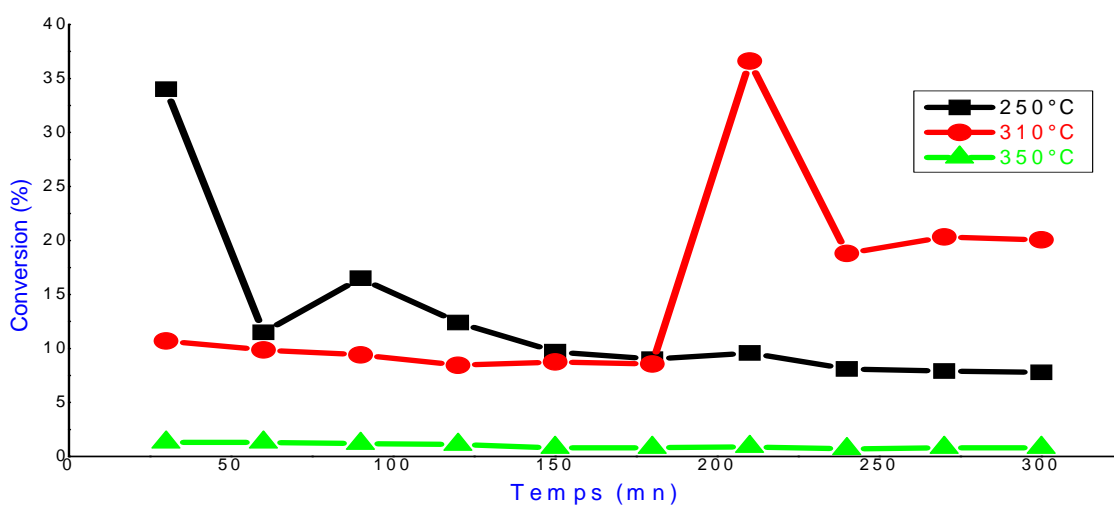


Figure IV.7 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde sur $\text{Ca}_{0.95}$ en fonction du temps à différentes températures de réaction. Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ\text{C}/2\text{h}/\text{H}_2$.

IV.3-2 Etude de $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.1}(\text{Ti}_{0.90}\text{Li}_{0.1})\text{O}_{2.7}\text{F}_{0.3}$

Contrairement à $\text{Ca}_{0.95}$, $\text{Ca}_{0.9}$ semble avoir le même comportement catalytique pour les 2 températures de réaction 250 et 310°C (Fig.IV.8). Une diminution progressive de la conversion est observée pendant les 2 premières heures de réaction. Au-delà de 3h de test, $\text{Ca}_{0.90}$ garde pratiquement la même activité catalytique. Pour une température de réaction élevée (350°C), $\text{Ca}_{0.90}$ devient inactif comme dans le cas de $\text{Ca}_{0.95}$.

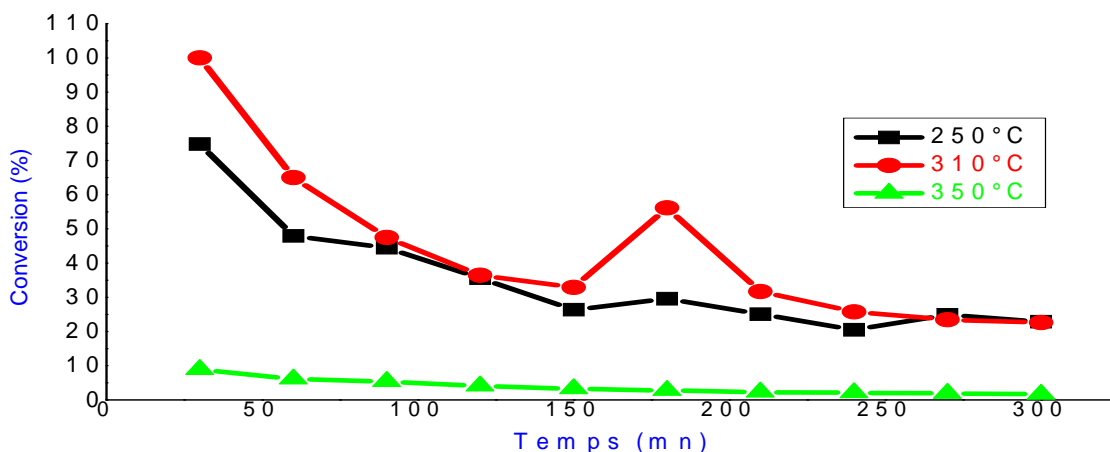


Figure IV.8 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde sur $Ca_{30,90}$ en fonction du temps à différentes températures de réaction. Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ C/2h/H_2$.

IV.3-3 Etude de $Ca_{0,85}Mg_{0,15}(Ti_{0,85}Li_{0,15})O_{2,55}F_{0,45}$

$Ca_{0,85}$ a un comportement catalytique différent de ceux de $Ca_{0,95}$ et $Ca_{0,90}$ (Fig.IV.9). Ainsi, une faible température de réaction ($250^\circ C$) favorise la conversion du benzaldéhyde. L'activité catalytique augmente avec le temps de réaction et ne se stabilise qu'au-delà de 4h de réaction. Testé à $310^\circ C$, $Ca_{0,85}$ présente une activité qui diminue avec le temps pour s'annuler après 4h de réaction. Contrairement à $Ca_{0,95}$ et $Ca_{0,9}$, $Ca_{0,85}$ est actif à $350^\circ C$, et son activité bien qu'elle soit faible (4% de conversion) reste supérieure à celle correspondant à $310^\circ C$.

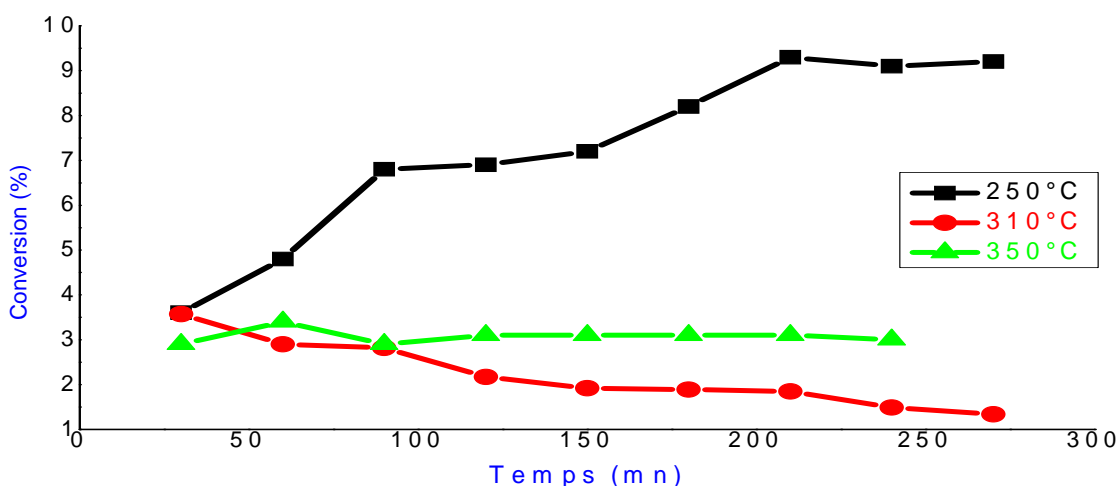


Figure IV.9 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde sur $Ca_{30,85}$ en fonction du temps à différentes températures de réaction. Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ C/2h/H_2$.

Le tableau IV.6 montre l'influence de la température de réaction et de la composition chimique sur les propriétés catalytiques des pérovskites substituées dans la réaction de décomposition du benzaldéhyde. Les catalyseurs ont été activés à 350°C sous hydrogène pendant 2h. Les conversions et sélectivités en benzène et toluène correspondent à l'état stationnaire. Il ressort de ce tableau que les performances catalytiques des pérovskites substituées, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,15$, sont très sensibles à la valeur de x . Les points suivants peuvent être relevés :

- Pour $x=0$, CaTiO_3 a une activité catalytique similaire à celle correspondant à $x = 0,1$ avec 23 -26% de conversion pour les 2 températures de réaction, 250 et 310°C. Cependant CaTiO_3 favorise la formation du benzène avec 60-80% de sélectivité alors que $\text{Ca}_{0,90}$ celle du toluène 71-81%.
- Pour $x = 0,05$, l'activité catalytique la plus élevée, avec 20% de conversion, est obtenue avec une température de réaction de 310°C et le toluène, produit d'hydrogénation, est obtenu avec 61% de sélectivité. Pour les 2 autres températures de réaction, 250 et 350°C, le benzène est le seul produit observé mais avec de faibles conversion 9 et 1% respectivement.
- Pour $x= 0,1$, la même activité catalytique (23% de conversion) est obtenue pour les températures de réaction de 250 et 310°C, ensuite, la conversion chute à 2% à 350°C. Le toluène est le produit majoritaire avec des sélectivités respectivement de 81, 71 et 56% pour des conversions de 23% pour 250°C, 23% pour 310°C et 2% pour 350°C.
- Pour $x= 0,15$, le catalyseur conduit à la plus faible conversion, avec 9% de conversion pour une température de réaction de 250°C et le benzène est le principal produit de la réaction avec 83% de sélectivité. Au-delà de cette température, le catalyseur est pratiquement inactif.

Tableau IV.6 : Performances catalytiques de $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ dans l'hydrogénation du benzaldéhyde en fonction de la température de réaction. Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ C/2h/H_2$.

Catalyseurs	$T_{réaction}$ ($^\circ C$)	Conv. (%)	Sélectivités (%)	
			Benzène	Toluène
CaTiO ₃	210	8	81	19
	250	23	60	40
	310	26	81	19
	350	6	77	23
Ca _{0.95} Mg _{0.05} (Ti _{0.95} Li _{0.05})O _{2.85} F _{0.15}	210	0	0	0
	250	8	100	0
	310	20	39	61
	350	1	100	0
Ca _{0.90} Mg _{0.1} (Ti _{0.90} Li _{0.1})O _{2.7} F _{0.30}	210	1	100	0
	250	23	18	81
	310	23	29	71
	350	2	44	56
Ca _{0.85} Mg _{0.15} (Ti _{0.85} Li _{0.15})O _{2.55} F _{0.45}	210	1	100	0
	250	9	83	17
	310	1	0	100
	350	1	0	100

Discussion

Les différents résultats obtenus dans cette étude montre que la réactivité des pérovskites $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ (noté Ca_{1-x}) avec $0 < x \leq 0,1$ est sensible à la température de réaction et à la valeur de x. La sélectivité en toluène pour une température de réaction de $310^\circ C$ et à isoconversion (20-26%), suit l'ordre suivant : Ca_{0.90} > Ca_{0.95} > CaTiO₃. Ainsi, le pouvoir hydrogénéant qui reflète le pouvoir réducteur suit le même ordre. Pour une température de réaction de $250^\circ C$, et à isoconversion (8-9%), Ca_{0.85} et Ca_{0.95} présentent une sélectivité en benzène très élevée (83-100%). Ces observations soulignent l'importance de la variation des coefficients stochiométriques dans les pérovskites substituées et de la température de réaction sur les propriétés catalytiques.

A haute température de réaction ($350^\circ C$), les pérovskites substituées se désactivent plus rapidement que CaTiO₃, ce qui indique que la substitution partielle des atomes de base fragilise la pérovskite.

La sélectivité élevée en toluène, observée dans les pérovskites substituées, pourrait être expliquée par les effets électroniques induits par les ions Mg^{2+} , Li^+ et F^- qui accélèrent la réduction des espèces Ti(IV) et facilitent par conséquent l'hydrogénation de la fonction carbonyle; mais ceci n'est valable que pour les valeurs de x de 0,05 et 0,1. Ces observations sont en accord avec celles de Bachiller-Baeza et coll. qui constatent que l'ajout de promoteurs au catalyseur de base a pour effet d'augmenter la densité électronique du métal de base, ce qui peut favoriser la polarisation du groupement carbonyle de même que la présence de sites acides de Lewis à la surface participe à l'activation de la liaison C=O [4].

IV.4 Etude du système $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$

La série $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ (noté Ba_{1-x}) avec $0 \leq x \leq 0,15$ a été testée dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde à 350°C. Le catalyseur subit un prétraitement sous atmosphère réductrice à 350°C pendant 2h ($R-H_2$). Il est à signaler que ces pérovskites à base de baryum sont inactives aux températures inférieures à 350°C. La conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de réaction, pour l'ensemble des solides, est représentée sur la figure IV.10. $Ba_{0,95}$ et $Ba_{0,90}$ atteignent un état stationnaire dès les premières minutes, alors que $BaTiO_3$ et $Ba_{0,85}$ ne l'atteignent qu'après 2h de test. Dans le cas de $BaTiO_3$, l'activité catalytique augmente régulièrement pendant les 2 premières heures et l'inverse est observé dans le cas de $Ba_{0,85}$.

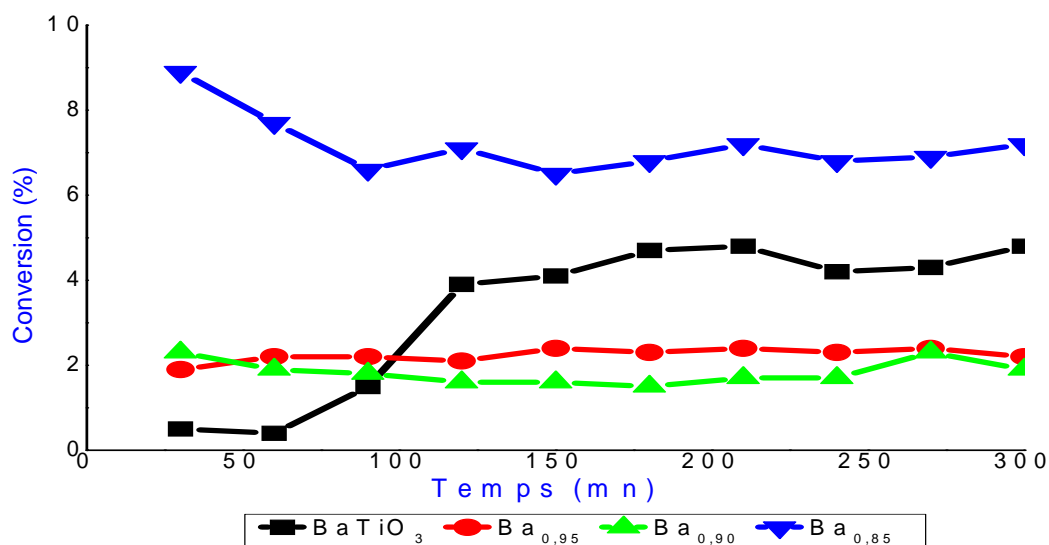


Figure IV.10 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps sur $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0,05 \leq x \leq 0,15$) $T_{react.} = 350^\circ C$, Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ C/2h/H_2$.

Le tableau IV.6 représente les performances catalytiques de $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$. La conversion du benzaldéhyde sur les pérovskites à base de baryum, observée à $350^\circ C$ varie entre 2 et 7%. A l'exception de $BaTiO_3$, où le produit majoritaire de l'hydrogénation du benzaldéhyde est le toluène avec 66% de sélectivité, les pérovskites substituées conduisent uniquement à la formation du benzène.

Tableau IV.6 : Performances catalytiques de $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ dans l'hydrogénation du benzaldéhyde. $T_{react.} : 350^\circ C$, Mode (R- H_2). Prétraitement : $350^\circ C/2h/H_2$.

Catalyseurs	Conv. (%)	Sélectivités (%)	
		Benzène	Toluène
$BaTiO_3$	4	34	66
$Ba_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.95}Li_{0.05})O_{2.85}F_{0.15}$	2	100	0
$Ba_{0.90}Sr_{0.1}(Ti_{0.90}Li_{0.1})O_{2.7}F_{0.3}$	2	100	0
$Ba_{0.85}Sr_{0.15}(Ti_{0.85}Li_{0.15})O_{2.55}F_{0.45}$	7	100	0

Discussion

Comparé à BaO testé dans des conditions analogues (R-H₂) [3], BaTiO₃ est moins actif (4 contre 6% de conversion) et plus hydrogénant avec 66% de sélectivité en toluène contre 0%. Ces résultats soulignent comme dans le cas de BaTiO₃, l'importance de la présence d'un élément de transition dans un catalyseur.

Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} se présentent comme des catalyseurs beaucoup moins actifs que Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} aussi bien dans la décomposition de l'isopropanol que dans l'hydrogénation du benzaldéhyde.

La comparaison de la réactivités des deux systèmes, Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} et Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}, vis-à-vis de l'hydrogénation du benzaldéhyde à 350°C, montre que le pouvoir hydrogénant de BaTiO₃ est supérieur à celui de CaTiO₃ (66 contre 23% de sélectivité en toluène pour une conversion de 4-6%). Ceci peut être lié à la différence d'électronégativité entre Ba et Ca. En revanche, seul le benzène est observé sur les 2 systèmes de pérovskites substituées à cette température de réaction.

IV.5 Etude de SrTiO₃

Le catalyseur SrTiO₃ a été testé dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde dans un domaine de températures 250- 350°C. Le catalyseur subit un prétraitement sous atmosphère réductrice à 350°C pendant 2h (R-H₂). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.11. L'évolution de l'activité catalytique de SrTiO₃ avec le temps de réaction est similaire pour les températures de réaction 310 et 350°C. Ainsi, la conversion du benzaldéhyde qui est de l'ordre de 11% en début de réaction diminue progressivement pendant les 2 premières heures pour atteindre un palier. Le régime stationnaire correspond à une conversion de l'ordre de 4%. L'état stationnaire est atteint rapidement, lorsque SrTiO₃ est testé à 250°C, mais son activité catalytique est plus faible (<1%). Le benzène est le seul produit observé.

Comparé à SrO testé dans des conditions analogues (R-H₂) [3], SrTiO₃ est moins actif (4 contre 11% de conversion) et le benzène est le seul produit de la réaction dans les deux cas. Contrairement à CaTiO₃ et BaTiO₃, la présence d'un élément de transition dans SrTiO₃ ne semble pas influencer l'hydrogénation du benzaldéhyde

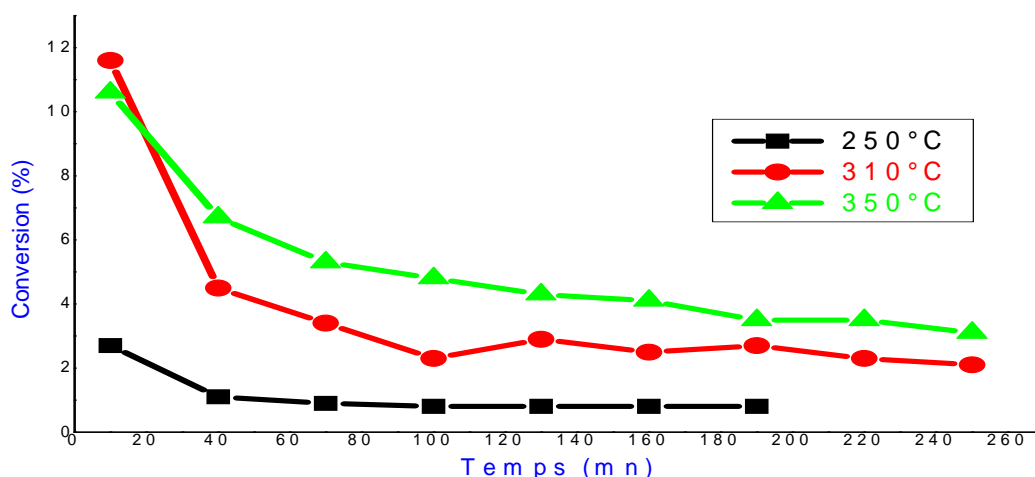


Figure IV.11 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps sur SrTiO₃ Treat. = 350°C, Mode (R- H₂). Prétraitement : 350°C/2h/H₂.

Conclusion

A des températures de réaction inférieures à 350°C. CaTiO₃ est actif alors que BaTiO₃ et SrTiO₃ ne le sont pas. Mais à haute température de réaction (350°C) les trois solides présentent une activité catalytique très similaire avec 4-6% de conversion et l'activité hydrogénante ne se manifeste qu'en présence de CaTiO₃ et BaTiO₃.

De même Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} sont actifs à basse température comparés à Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x} et présentent une activité hydrogénante. A haute température, à l'exception de Ba_{0,85} qui présente une activité catalytique de 7% et qui conduit uniquement à la formation du benzène, les 2 systèmes sont inactifs.

La formation du toluène et celle benzène semblent mettre en jeu les espèces benzoates comme intermédiaire.

Références Bibliographiques :

- [1] N. A. Merino, B.P. Barbero, P. Eloy, L. E. Cadus, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2006) 1489–1493.
- [2] D. Haffad, U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan, J. C. Lavalley, J. *Catal.*, 172 (1997) 85–92.
- [3] M. A. Vannice D. Poondi, *J. Catal.*, 169(1997) 166–175.
- [4] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 227–237.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

L'étude de la réactivité des pérovskites de formule $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ avec $0 \leq x \leq 0,1$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol a montré que ce sont des solides qui présentent une activité catalytique stable au cours du temps.

Les comportements catalytiques et acido-basique de ces deux systèmes sont totalement différents. Ainsi, l'évolution de l'activité catalytique des pérovskites suit celle de l'activité déshydrogénante dans le cas de $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et cette dernière est d'autant plus importante que x tend vers 0. Alors que dans le cas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$, la variation de l'activité catalytique suit celle de l'activité déshydratante et cette dernière est d'autant plus importante que x tend vers 0,15.

Dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, l'étude a montré qu'à des températures de réaction inférieures à 350°C , CaTiO_3 est actif alors que BaTiO_3 et SrTiO_3 ne le sont pas. Mais à haute température de réaction (350°C) les trois solides présentent une activité catalytique très similaire avec 4-6% de conversion et l'activité hydrogénante ne se manifeste qu'en présence de CaTiO_3 et BaTiO_3 .

De même $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ sont actifs à basse température comparés à $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Ti}_{1-x}\text{Li}_x)\text{O}_{3-3x}\text{F}_{3x}$ et présentent une activité hydrogénante. A haute température, à l'exception de $\text{Ba}_{0,85}$ qui présente une activité catalytique de 7% et qui conduit uniquement à la formation du benzène, les 2 systèmes sont inactifs.

Le toluène et le benzène ont comme intermédiaire les espèces benzoates mises en évidence par spectroscopie IR. La formation du toluène nécessite des sites réduits mis en évidence par la présence du titane métallique observée par diffraction des rayons X.

ANNEXE 1

Diffractogrammes RX des pérovskites substituées $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$
($0,05 \leq x \leq 0,15$) avant et après décomposition de l'isopropanol à 200°C.

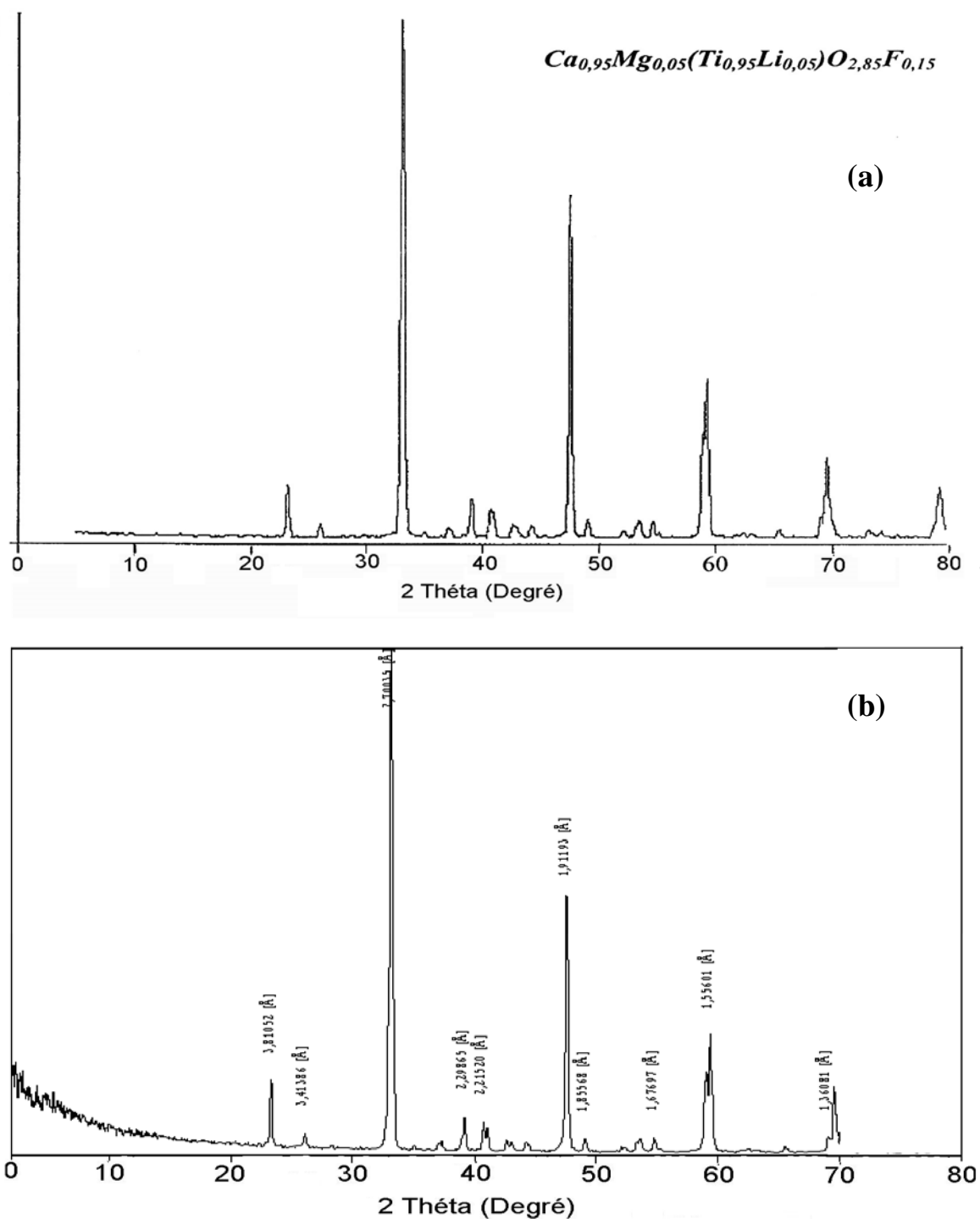


Figure 1 : Spectre DRX du catalyseur Ca95
(a): avant réaction, (b) : après prétraitement 350°C, réaction à 200°C

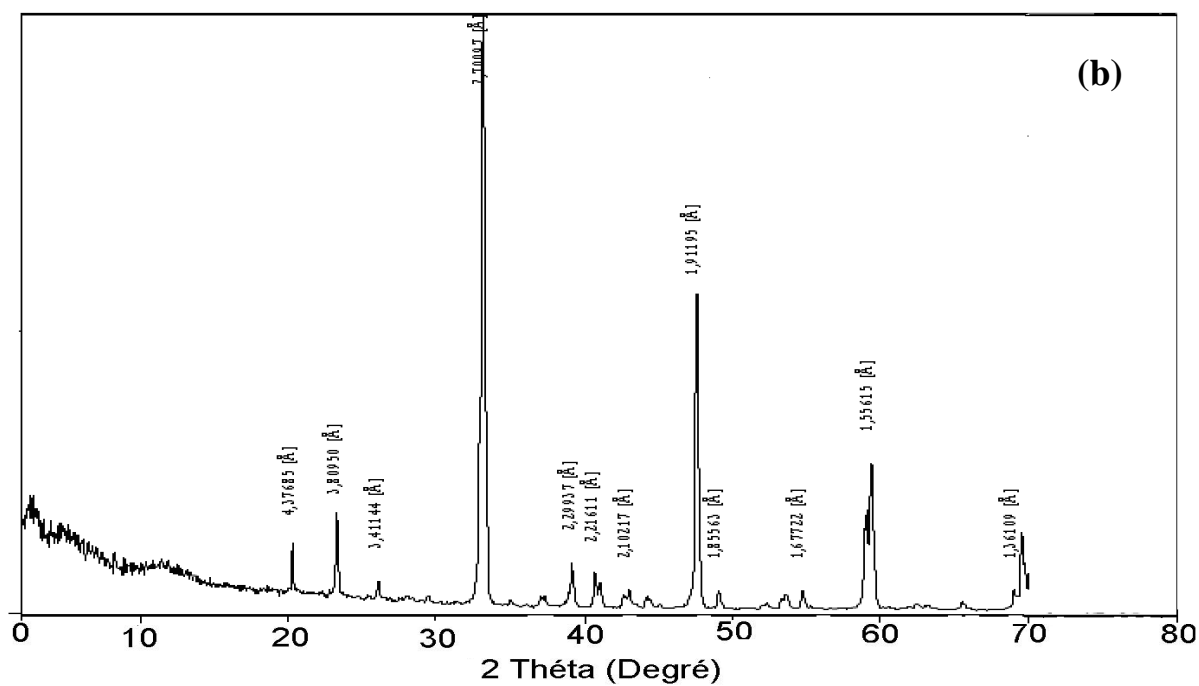
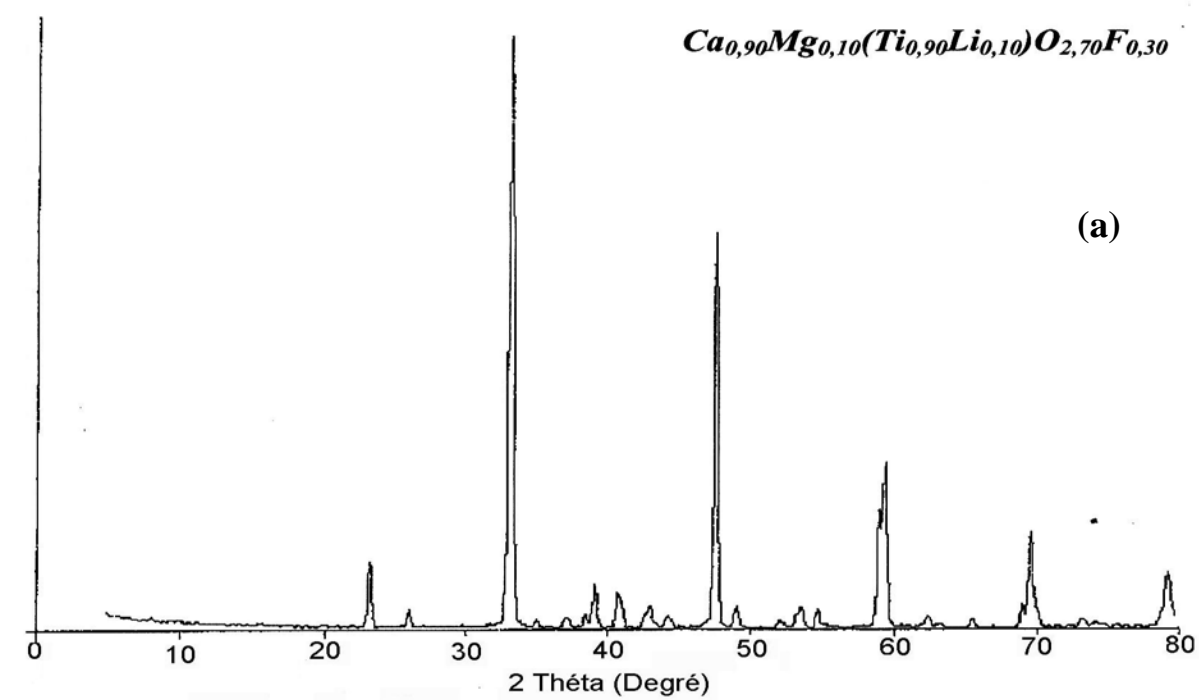


Figure 2 : Spectre DRX du catalyseur Ca90
(a): avant réaction, (b) : après prétraitement 350°C, réaction à 200°C

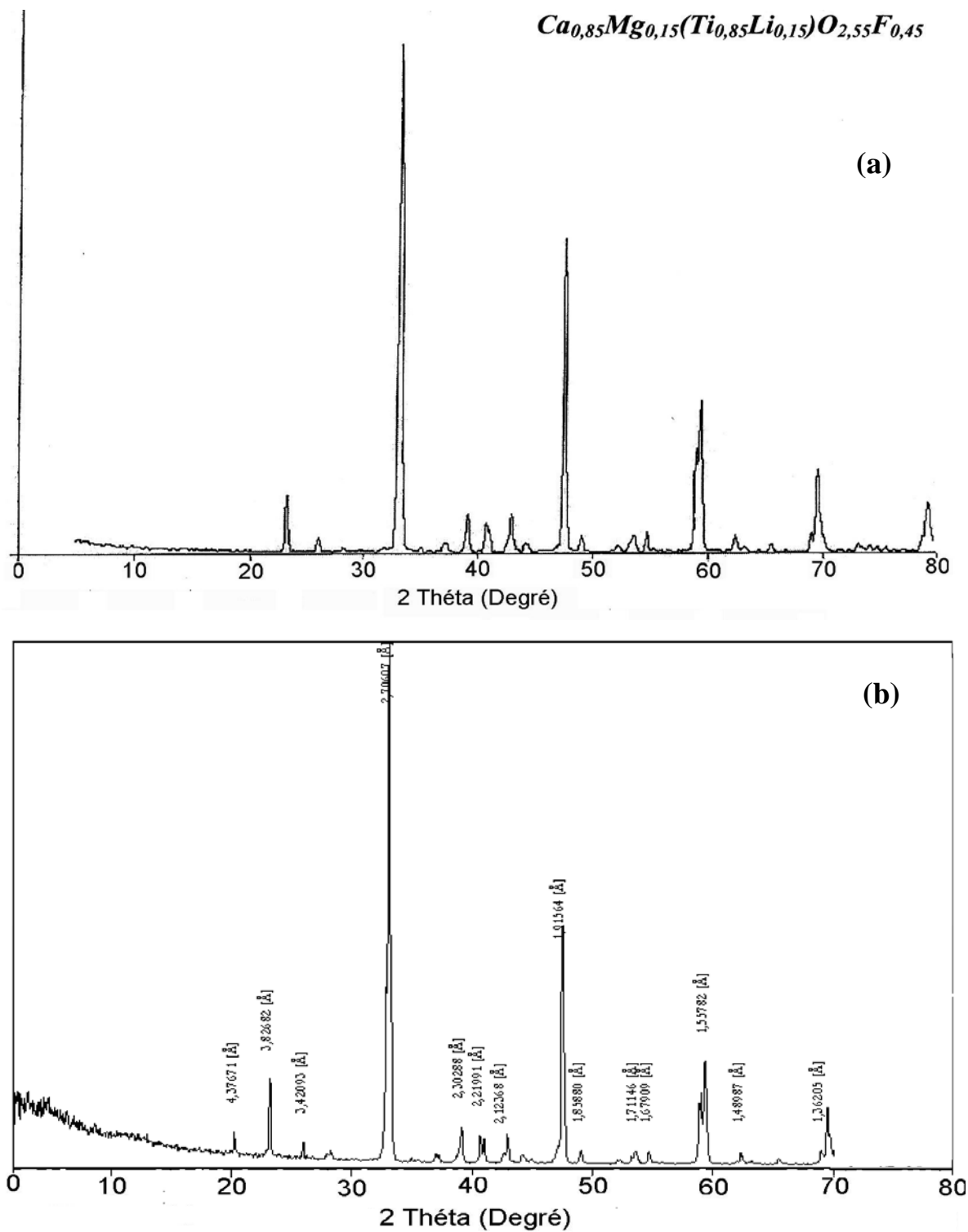


Figure 3 : Spectre DRX du catalyseur Ca85
(a): avant réaction, (b) : après prétraitement 350°C, réaction à 200°C



ANNEXE 2

Décomposition de l'isopropanol sur $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) :

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Activité catalytique ; conversion (%)				
Temps (mn)	CaTiO ₃	Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ca _{0,90} Mg _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	22,9	32,78	23,24	4,75
60	26,6	25,77	25,17	4,80
90	26,2	24,72	23,09	4,13
120	26,	22,39	23,55	4,10
150	28,2	21,09	22,20	8,99
180	28,7	20,54	21,78	4,30
210	30,2	18,96	20,99	4,19
240	30,3	20,40	20,14	2,25
270	30,1	20,30	20,46	3,69
300	29,9	20,11	21,23	3,53

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Sélectivité en propène (%)				
Temps (mn)	CaTiO ₃	Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ca _{0,90} Mg _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	4,3	7,4	19,3	75,6
60	8,3	10,2	19,2	71,5
90	9,2	9,6	15,3	73,3
120	3,0	11,8	18,2	79,8
150	7,3	11,4	20,7	86,4
180	7,1	11,3	21,5	71,3
210	3,9	13,0	22,2	80,8
240	6,7	12,9	21,6	75,7
270	2,7	12,7	23,3	80,0
300	6,3	13,0	25,1	81,5

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Sélectivité en acétone (%)				
Temps (mn)	CaTiO ₃	Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ca _{0,90} Mg _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	95,7	92,6	80,7	24,4
60	91,7	89,8	80,8	28,5
90	90,8	90,4	84,7	26,7
120	97,0	88,2	81,8	20,2
150	92,7	88,6	79,3	13,6
180	92,9	88,7	78,5	28,7
210	90,3	87,0	77,8	19,2
240	93,3	87,1	78,4	24,3
270	97,3	87,3	76,7	20,0
300	93,7	87,0	74,9	19,5

Décomposition de l'isopropanol sur $Ca_{0,90}Mg_{0,1}(Ti_{0,90}Li_{0,1})O_{2,7}F_{0,3}$

Prétraitement/N ₂ /350°C						
Réaction/N ₂ /Tréaction= 175 , 200, 225, 250, 275, 300°C						
Activité catalytique ; conversion (%)						
Temps (mn)	T _{réaction} = 175°C	T _{réaction} = 200°C	T _{réaction} = 225°C	T _{réaction} = 250°C	T _{réaction} = 275°C	T _{réaction} = 300°C
15	3,2	20,9	81,9	77,3	94,6	87,0
30	3,1	23,2	70,2	65,2	94,7	85,6
45	0,6	28,2	69,3	64,2	94,2	84,8
60	2,9	25,2	69,6	64,5	94,5	83,9
75	3,4	30,0	69,0	63,9	93,6	83,8
90	3,0	23,1	68,4	63,2	94,4	82,7
105	3,2	24,2	68,7	63,6	94,1	81,7
120	3,2	23,5	68,6	63,5	94,3	81,3
135	2,6	23,3	68,5	63,4	93,8	81,6
150	3,0	22,2	66,7	61,5	94,0	81,9
165	2,8	23,6	68,4	63,2	94,5	80,9
180	2,9	21,8	66,4	61,2	93,7	80,2
195	2,6	21,0	66,3	61,2	93,7	79,7

Prétraitement/N ₂ /350°C						
Réaction/N ₂ /Tréaction= 175 , 200, 225, 250, 275, 300°C						
Sélectivité en propène (%)						
Temps (mn)	T _{réaction} = 175°C	T _{réaction} = 200°C	T _{réaction} = 225°C	T _{réaction} = 250°C	T _{réaction} = 275°C	T _{réaction} = 300°C
15	100,0	23,6	88,3	90,1	84,6	81,5
30	100,0	19,3	82,5	90,2	85,5	82,7
45	100,0	20,4	82,3	90,3	85,5	82,7
60	100,0	19,2	82,4	90,1	86,7	82,6
75	100,0	6,7	82,2	90,0	85,5	83,1
90	100,0	15,3	82,1	90,1	86,9	82,2
105	100,0	18,4	82,3	90,1	87,2	81,6
120	100,0	18,2	82,1	90,0	88,1	81,6
135	100,0	18,3	82,0	89,9	87,6	81,9
150	100,0	20,7	81,6	89,4	88,6	82,1
165	100,0	26,9	82,9	89,9	89,0	81,8
180	100,0	21,5	81,4	90,0	88,3	81,4
195	100,0	23,2	81,4	90,3	88,6	81,5

Prétraitement/N ₂ /350°C						
Réaction/N ₂ /Tréaction= 175 , 200, 225, 250, 275, 300°C						
Sélectivité en Acétone (%)						
Temps (mn)	T _{réaction} = 175°C	T _{réaction} = 200°C	T _{réaction} = 225°C	T _{réaction} = 250°C	T _{réaction} = 275°C	T _{réaction} = 300°C
15	0,0	76,4	11,7	9,9	15,4	20,4
30	0,0	80,7	17,0	9,8	14,5	18,5
45	0,0	79,6	17,3	9,7	14,5	17,3
60	0,0	80,8	17,2	9,9	13,3	17,3
75	0,0	93,3	17,4	10,0	14,5	17,4
90	0,0	84,7	17,5	9,9	13,1	16,9
105	0,0	81,6	17,3	9,9	12,8	17,8
120	0,0	81,8	17,5	10,0	11,9	18,4
135	0,0	81,7	17,6	10,1	12,4	18,4
150	0,0	79,3	18,0	10,6	11,4	18,1
165	0,0	73,1	16,6	10,1	11,0	17,9
180	0,0	78,5	18,2	10,0	11,7	18,2
195	0,0	76,8	18,2	9,7	11,4	18,6

Décomposition de l'isopropanol sur $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) :

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Activité catalytique ; conversion (%)				
Temps (mn)	BaTiO ₃	Ba _{0,95} Sr _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ba _{0,90} Sr _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ba _{0,85} Sr _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	6,8	6,3	9,5	24,2
60	6,0	6,1	9,2	-
90	3,8	5,8	8,7	21,2
120	3,9	5,4	9,5	21,7
150	4,1	5,1	7,9	21,5
180	4,8	5,7	9,2	22
210	3,5	5,5	8,6	21,8
240	3,5	4,0	9,5	19,9
270	5,1	4,1	8,9	21,9

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Sélectivité en propène (%)				
Temps (mn)	BaTiO ₃	Ba _{0,95} Sr _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ba _{0,90} Sr _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ba _{0,85} Sr _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	74,9	78	83,1	97
60	76,7	80,4	82,4	-
90	68,2	81,3	82,7	96,8
120	66,5	81,1	85,6	97,4
150	72,9	82,3	82,4	97,1
180	77,6	77,2	83,7	97,1
210	69,3	84	81,9	97,1
240	69,3	78,9	83,1	97,2
270	78,4	79,1	83,6	89,6

Prétraitement/N ₂ /350°C				
Réaction/N ₂ /200°C				
Sélectivité en acétone (%)				
Temps (mn)	BaTiO ₃	Ba _{0,95} Sr _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}	Ba _{0,90} Sr _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}	Ba _{0,85} Sr _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}
30	25,1	22	16,9	3
60	23,3	19,6	17,6	-
90	31,8	18,7	17,3	3,2
120	33,5	18,9	14,4	2,6
150	27,1	17,7	17,6	2,9
180	22,4	22,8	16,3	2,9
210	30,7	16	18,1	2,9
240	30,7	21,1	16,9	2,8
270	21,6	20,9	16,4	10,4



ANNEXE 3

Transformation du benzaldéhyde sur le système $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) selon la procédure R – H2, à différentes températures de réaction (250° C, 310° C, 350° C) :

Prétraitement/H ₂ /350°C												
Réaction/H ₂ /250°C												
Temps (mn)	CaTiO ₃			Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}			Ca _{0,90} Mg _{0,10} (Ti _{0,90} Li _{0,10})O _{2,7} F _{0,3}			Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}		
	Conv(%) *	Sel (Ben) **	Sel (Tol) ***	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	84,5	30	70	34	90,3	9,7	74,8	10,7	89,3	3,6	100	0
60	53,2	33,4	66,6	11,5	100	0	47,9	14,9	85,1	4,8	83,3	16,7
90	40,8	36,5	63,5	16,5	100	0	44,5	15,5	84,5	6,8	71,6	28,4
120	30,4	53,7	46,3	12,4	100	0	35,6	16,3	83,7	6,9	78,5	21,5
150	27,5	54,7	45,3	9,7	100	0	26,4	19,1	80,9	7,2	81,3	18,7
180	25,8	52,5	47,5	9	100	0	29,6	17	83	8,2	83,1	16,9
210	24,4	62,8	37,2	9,6	100	0	25,1	18,8	81,2	9,3	82,6	17,4
240	23	59,7	40,3	8,1	100	0	20,5	22	78	9,1	83,4	16,6
270	23,9	60,5	39,5	7,9	100	0	24,9	18,1	81,9	9	83,9	16,1
300	21,4	60	40	7,8	100	0	22,9	18,5	81,5	-	-	-

Prétraitement/H ₂ /350°C												
Réaction/H ₂ /310°C (°C)												
Temps (mn)	CaTiO ₃			Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}			Ca _{0,90} Mg _{0,10} (Ti _{0,90} Li _{0,10})O _{2,7} F _{0,3}			Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	38,2	72,9	27,1	10,7	73,6	26,4	100	9,6	90,4	3,6	0	100
60	32,3	75,9	24,1	9,9	77	23	65,0	11,8	88,2	2,9	0	100
90	37,7	68,4	31,6	9,4	73,1	26,9	47,5	14,1	85,9	2,8	0	100
120	39,3	60,6	39,4	8,4	74,5	25,5	39,3	15	85	2,2	0	100
150	36,4	64,6	35,4	8,8	72,7	27,3	32,9	16,3	83,7	1,9	0	100
180	25,6	79,7	20,3	8,5	73,8	26,2	56,2	15,9	84,1	1,9	0	100
210	25,8	80,6	19,4	36,6	27,9	72,1	31,7	22,3	77,7	1,8	0	100
240	25,6	80,7	19,3	18,8	36,7	63,3	25,7	26,5	73,5	1,5	0	100
270	23	82	18	20,3	39,3	60,7	23,4	29	71	1,3	0	100
300	-			20,1	44,8	55,2	22,6	29	71	1,3	0	100

Prétraitement/H ₂ /350°C												
Réaction/H ₂ /350°C (°C)												
Temps (mn)	CaTiO ₃			Ca _{0,95} Mg _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}			Ca _{0,90} Mg _{0,10} (Ti _{0,90} Li _{0,10})O _{2,7} F _{0,3}			Ca _{0,85} Mg _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	13,2	60,1	39,9	1,3	100	0	8,9	51,9	48,1	2,9	100	0
60	100	13,3	86,7	1,3	100	0	6,1	42,8	57,2	3,4	86,1	13,9
90	43,5	16,7	83,3	1,2	100	0	5,4	53,9	46,1	2,9	100	0
120	50,3	20,4	79,6	1,1	100	0	4,1	52,1	47,9	3,1	100	0
150	39,4	24,9	75,1	0,8	100	0	3,3	49,9	50,1	3,1	100	0
180	30,6	31	69	0,8	100	0	2,8	49,8	50,2	2,8	100	0
210	29,7	29,3	70,7	0,9	100	0	2,3	45,4	54,6	3	100	0
240	48,7	27,4	72,6	0,7	100	0	2,1	45	55	3	100	0
270	7,3	72,8	27,2	0,8	100	0	1,9	44	56	-	-	-
300	6,4	76,3	23,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Conv(%) : Conversion.

**Sel (ben) : sélectivité en benzène,

***Sel(Tol) : Sélectivité en toluène.

Transformation du benzaldéhyde sur le catalyseur CaTiO₃ selon la procédure N – H2 aux températures de réaction (250° C, 310° C, 350° C):

Temps (mn)	Prétraitement/N ₂ /350°C								
	Réaction/H ₂ /Tr°C (°C)								
	250°C			310°C			350°C		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
10	22,6	100	0	22,6	100	0	15,1	100	0
40	73,1	100	0	56,6	100	0	51,2	95,3	4,7
70	79,3	100	0	61,1	100	0	78,3	94,2	5,8
100	89,2	100	0	70,7	100	0	75,3	95,0	5
160	82,5	100	0	78,3	98,5	1,5	88,9	94,8	5,2
190	90,3	100	0	76,6	98,5	1,5	87	94,6	5,4
220	85	100	0	82	98,5	1,5	86,6	95	5
250	87,8	100	0	79,4	98,3	1,7	87,8	94,9	5,1
280	93,2	100	0	80,1	98,3	1,7	88,2	95,3	4,7
310	90,8	100	0	79,4	98,1	1,9	-	-	-

Transformation du benzaldéhyde sur le catalyseur CaTiO₃ selon la procédure N – N2 aux températures de réaction: 310° C, 350° C :

Temps (mn)	Prétraitement/N ₂ /350°C					
	Réaction/N ₂ /Tr°C (°C)					
	310°C			350°C		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
20	2,4	100	0	10,5	100	0
50	2,3	100	0	10,7	100	0
80	2,4	100	0	8,7	100	0
110	2,5	100	0	9,5	100	0
140	2,5	100	0	10,3	100	0
170	2,3	100	0	9,5	100	0

Transformation du benzaldéhyde sur le catalyseur CaTiO₃ selon la procédure H—H2, à différentes températures de prétraitements : 250° C, 300° C, 350° C:

Temps (mn)	Prétraitement/H ₂ /Tp°C								
	Réaction/H ₂ /250°C								
	250°C			300°C			350°C		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	76,6	98,6	1,4	75,4	99	1	13,2	84,5	70
60	72,5	98,8	1,2	70,9	99,2	0,8	100	53,2	66,6
90	65,8	98,8	1,2	68,1	99,3	0,7	43,5	40,8	63,5
120	67,6	98,9	1,1	66,3	99,4	0,6	50,3	30,4	46,3
150	69,9	98,9	1,1	63,9	99,5	0,5	39,4	27,5	45,3
180	67	99	1	60,1	99,4	0,6	30,6	25,8	47,5
210	66,2	99,1	0,9	59,6	99,5	0,5	29,7	24,4	37,2
240	63,1	99,1	0,9	59,7	99,5	0,5	48,7	23	40,3
270	63,8	99,1	0,9	-	99,5	0,5	7,3	23,9	39,5
300	63,5	99,2	0,8	-	99,5	0,5	6,4	21,4	40

Transformation du benzaldéhyde sur le système $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) selon la prodédure R – H2 à 350°C:

Prétraitement/H ₂ /350°C												
Réaction/H ₂ /350°C (°C)												
Temps (mn)	BaTiO ₃			Ba _{0,95} Sr _{0,05} (Ti _{0,95} Li _{0,05})O _{2,85} F _{0,15}			Ba _{0,90} Sr _{0,1} (Ti _{0,90} Li _{0,1})O _{2,7} F _{0,3}			Ba _{0,85} Sr _{0,15} (Ti _{0,85} Li _{0,15})O _{2,55} F _{0,45}		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	0,5	100	0	1,9	100	0	2,3	100	0	8,9	100	0
60	0,4	100	0	2,2	100	0	1,9	100	0	7,7	100	0
90	1,5	57,9	42,1	2,2	100	0	1,8	100	0	6,6	100	0
120	3,9	37,3	62,7	2,1	100	0	1,6	100	0	7,1	100	0
150	4,1	36,1	63,9	2,4	100	0	1,6	100	0	6,5	100	0
180	4,7	34,2	65,8	2,3	100	0	1,5	100	0	6,8	100	0
210	6,8	24,3	75,7	2,4	100	0	1,7	100	0	7,2	100	0
240	4,2	37	63	2,2	100	0	1,7	100	0	6,8	100	0
270	0,5	33,6	66,4	1,9	100	0	2,3	100	0	8,9	100	0
300	0,4	33,6	66,4	2,2	100	0	1,9	100	0	7,7	100	0

Transformation du benzaldéhyde sur le catalyseur SrTiO₃ selon la prodédure R – H2 à 350°C:

Prétraitement/H ₂ /350°C									
Réaction/H ₂ /Tr°C (°C)									
Temps (mn)	250°C			310°C			350°C		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
10	2,7	100	0	11,6	100	0	10,6	100	0
40	1,1	100	0	4,5	100	0	6,7	100	0
70	0,9	100	0	3,4	100	0	5,3	100	0
100	0,8	100	0	2,3	100	0	4,8	100	0
130	0,8	100	0	2,9	100	0	4,3	100	0
160	0,8	100	0	2,5	100	0	4,1	100	0
190	0,8	100	0	2,7	100	0	3,5	100	0
220	0,8	100	0	2,3	100	0	3,5	100	0
250	-	100	0	2,1	100	0	3,1	100	0

Transformation du benzaldéhyde sur les catalyseurs $Ca_{1-x}Mg_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$, $Ba_{1-x}Sr_x(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) et SrTiO₃ selon la prodédure R – H2 à 350°C:

Prétraitement/H ₂ /350°C									
Réaction/H ₂ /350°C (°C)									
Temps (mn)	CaTiO ₃			BaTiO ₃			SrTiO ₃		
	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)	Conv(%)	Sel (Ben)	Sel (Tol)
30	10,6	60,1	39,9	13,2	100	0	0,5	100	0
60	6,7	13,3	86,7	100	100	0	0,4	100	0
90	5,3	16,7	83,3	43,5	57,9	42,1	1,5	100	0
120	4,8	20,4	79,6	50,3	37,3	62,7	3,9	100	0
150	4,3	24,9	75,1	39,4	36,1	63,9	4,1	100	0
180	4,1	31	69	30,6	34,2	65,8	4,7	100	0
210	3,5	29,3	70,7	29,7	24,3	75,7	6,8	100	0
240	3,5	27,4	72,6	48,7	37	63	4,2	100	0
270	3,1	72,8	27,2	7,3	33,6	66,4	4,3	100	0
300	-	-	-	6,4	33,6	66,4	4,8	100	0