

N^o d'ordre : 15/2005-M/CH
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE –U.S.T.H.B.–



FACULTÉ DE CHIMIE

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

En : chimie

Spécialité : Chimie Physique et théorique.

Par :

Mlle Mouna AOUN

Thème :

*Hydrogénation sélective du crotonaldehyde sur les
catalyseurs M/Support
(M = Rh, Supports = Al₂O₃ et ZnO-Al₂O₃)*

Soutenue publiquement le : 20/09/2005 devant le jury composé de :

M^r Z. KESSAÏSSIA, Professeur, USTHB
M^r M. CHATER, Professeur, USTHB
M^{me} O. CHERIFI, Professeur, USTHB
M^r M. H. GUERMOUCHE, Professeur, USTHB
M^r B. HAMDI, Professeur, USTHB
M^{elle} F. SADI, Maître de conférences, USTHB

Président
Directeur de thèse
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Examinatrice

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (USTHB) sous la direction du professeur M. CHATER.

Je tiens d'abord à remercier Monsieur M. CHATER professeur à l'USTHB, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir guidée tout au long de ce travail. Je le remercie vivement pour ses encouragements, pour ses qualités humaines et pour toute la confiance qu'il m'a assurée.

Monsieur Z. Kessaissia, professeur à l'université de USTHB, me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, qu'il en soit remercié et assuré de ma respectueuse gratitude.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de monsieur M. H.GUERMOUCHE professeur à l'USTHB. Je le remercie vivement pour toute l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation de ce travail. Je suis très honorée par sa présence dans mon jury, qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens également à remercier Madame O. CHERIFI professeur à l'USTHB d'avoir accepter d'examiner ce travail.

Monsieur Boualem. HAMDI, professeur à l'université des sciences et de la technologie U.S.T.H.B, m'a fait l'honneur et le plaisir de siéger dans ce jury ; je l'en remercie très respectueusement.

Je tiens à remercier particulièrement Melle F. SADI maître de conférences à l'USTHB pour son aide, je suis particulièrement reconnaissante pour sa présence dans mon jury.

Je suis particulièrement très reconnaissante à Mademoiselle Fadhéla. BENSERADJ, pour m'avoir initié à la catalyse métallique supporté notamment à la préparation de nos catalyseurs et aux techniques de caractérisations. Je la remercie pour sa contribution à ma formation et pour toutes les discussions scientifiques.

Je remercie vivement Mademoiselle Aicha. BENAMAR pour la réalisation du montage catalytique qui m'a permis de suivre les propriétés catalytiques de nos catalyseurs et pour les discussions scientifiques.

Mes vifs remerciements vont également à Mademoiselle Z. BECHEKET pour toute l'aide qu'elle m'a apportée pour la réalisation des montages catalytiques et de la saisie du manuscrit.

Mes vifs remerciements vont également à Madame Sihem. KARS et Monsieur Ahmed CHATER du laboratoire pour leur soutien durant tout ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur R. AIEB, SOUAMI, DJAHID (centre de recherche nucléaire, HCR) et à Monsieur DJADOUN (professeur à l'USTHB, institut de Géologie).

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Etude bibliographique

Introduction.....	6
I- Hydrogénation du crotonaldehyde	6
I-1- Effet du support.....	6
I-2- Effet du sel précurseur	9
I-3- Effet du promoteur	11
I-4- Effet de la température de réduction	13
Bibliographie.....	14

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

II- Préparation des catalyseurs	19
II-1- Préparation des supports.....	19
II-1-1- Alumine	19
II-1-2- Zinc-alumine	21
II-2- Préparation des catalyseurs métalliques supportés	21
II-2-1- Les catalyseurs rhodium - alumine	22
II-2-2- Les catalyseurs rhodium/ zinc - alumine	22
II-2-3- Nomenclature.....	22
II-3- Méthodes physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs	24
II-3-1- Diffraction des rayons X	24
II-3-2- Microscopie électronique à balayage.....	25
II-3-3- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par la méthode chromatographique pulsée.....	27
III-3-3-1- Mesure de l'aire métallique accessible	27
III-3-4- Chimisorption et titrage des molécules sondes (H ₂ et O ₂)	29
III-3-4-1- Chimisorption d'hydrogène (Hc)	30

III-3-4-2- Titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O _T)	31
III-3-4-3- Titrage de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène (H _T).....	31
III-3-4-4- Thermodésorption Programmée de l'hydrogène (TPD)	32
III-3-4-5- Chimisorption de l'oxygène à 500°C (O _{c500})	32
III-3-4-6- Réductibilité des catalyseurs en Température Programmée, TPR ..	32
II-4- Exploitation des résultats.....	33
II-4-1- Dispersion des catalyseurs	33
II-4-2- Estimation de la taille des particules métalliques	36
II-4-3- Détermination de l'air métallique	37
II-4-5- Exploitation des résultats de la TPD	37
II-5- Test catalytique	38
II-5-1- Hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz	39
II-5-2- Dispositif expérimental	39
II-6- Exploitation des données chromatographiques.....	41
II-6-1- Le taux de transformation global du réactif.....	42
II-6-2- La sélectivité.....	42
II-6-3- L'activité.....	42
Bibliographie	44

CHAPITRE III

Caractérisation des catalyseurs

III- Caractérisation des catalyseurs.....	45
III-1- Analyse par DRX	46
III-2- Microscopie électronique a balayage.....	48
III-3- Réductibilité des catalyseurs en Température Programmée	54
III-3-1- Réductibilité des supports.....	55
III-3-2- Réductibilité des catalyseurs métalliques supportés.....	57
III-4- Dispersion des catalyseurs et aire de surface métallique accessible	65
III-4-1- Chimisorption et titrages des molécules sondes (H ₂ , O ₂).....	65
III-4-1-1- Caractérisation des supports.....	68
III-4-1-2- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés.....	69
III-4-1-1-1- Rh/Al ₂ O ₃	69

III-4-1-1-2- Rh/ZnO-Al ₂ O ₃	72
a- Effet du rapport atomique Zn/Rh.....	72
b- Effet du sel précurseur et de la teneur en métal.....	74
c- Effet de la température de réduction.....	75
III-5- Thermodésorption en température programmée	77
III-5-1- Caractérisation des supports seuls	77
III-5-2- Caractérisation des catalyseurs supportés.....	78
a- Effet du rapport atomique Zn/Rh	78
b- Effet de la teneur en métal sur la désorption d'hydrogène.....	79
c- Effet de la température de réduction.....	80
III-6- Chimisorption d'hydrogène Oc ₅₀₀	81
Conclusion	83
Bibliographie.....	85

Chapitre IV

Hydrogénation du crotonaldehyde

IV- Hydrogénation du crotonaldehyde.....	87
IV-1- Réaction catalytique	87
IV-2- Hydrogénation du crotonaldehyde sur les supports seuls	88
IV-2-1- Evolution de la conversion totale en crotonaldéhyde en fonction du temps.....	88
IV-2-2- Sélectivités	89
IV-2- Hydrogénation du crotonaldehyde sur les catalyseurs RA et RZA	90
IV-3- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs RA et RZA	90
IV-3-1- Evolution de la conversion totale de crotonaldéhyde en fonction du temps de travail des catalyseurs RA et RZA.....	91
IV-3-2- Evolution de l'activité intrinsèque en fonction du rapport atomique Zn/Rh.....	95
IV-3-3- Sélectivités	96
Conclusion.....	107
Bibliographie.....	108
Conclusion générale.....	109

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'hydrogénation catalytique sélective des aldéhydes insaturés en alcools insaturés correspondants est une réaction modèle d'une grande importance industrielle. En effet, ces produits sont des intermédiaires importants dans la synthèse organique et dans la fabrication des produits cosmétiques et pharmaceutiques.

Les alcools insaturés sont des produits d'accès souvent difficiles et coûteux :

- en catalyse homogène, ils sont généralement préparés par réduction de composés carbonylés à l'aide de réducteurs puissants tels que LiAlH_4 , NaBH_4 , $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$.
- en catalyse hétérogène, l'hydrogénation sélective des aldéhydes insaturés en alcools insaturés reste difficile à réaliser en raison du recouvrement des différentes orbitales entraînant de ce fait à une plus grande délocalisation des électrons. L'effet de conjugaison résultant de ce phénomène rend plus difficile l'attaque préférentielle de l'hydrogène sur la fonction carbonyle en particulier. L'hydrogénation de la liaison oléfinique est très privilégiée par rapport à celle de la liaison carbonyle.

L'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde, molécule particulièrement intéressante, est une des réactions les plus étudiées [1-6]. En catalyse hétérogène, les sélectivités en différents produits de cette réaction dépendent principalement de la nature des catalyseurs [7,8], de la réductibilité des catalyseurs [9,10], du support utilisé, du prétraitement [11] et des conditions expérimentales [12].

Nous avons étudié, sous pression atmosphérique, la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde sur une série de catalyseurs métalliques $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Rh}/\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ avec des rapports atomiques Zn/Rh allant de 0 à 5. L'objectif principal est de trouver un catalyseur très sélectif en crotyl alcool.

Les catalyseurs ont été caractérisés avant réaction par MEB, DRX, chimisorption $\text{H}_2\text{-O}_2$, TPR et TPD.

Les propriétés catalytiques en hydrogénation ont été corrélées aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Pour illustrer cette étude, ce présent manuscrit est divisé en quatre parties :

Le Chapitre I sera consacré à une étude bibliographique portant sur les catalyseurs métalliques supportés, notamment sur les méthodes de préparation, l'effet du support, du sel précurseur ainsi que l'effet de la température de réduction sur la sélectivité dans l'hydrogénation sélective du crotonaldehyde.

Dans le chapitre II, nous exposerons la partie expérimentale où sont développées les méthodes de préparation des catalyseurs, les techniques de caractérisation et les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réaction d'hydrogénation.

Les résultats des caractérisations physico-chimiques de nos catalyseurs seront présentés dans le chapitre III.

Le chapitre IV est consacré aux résultats de la réactivité de nos catalyseurs Rh/Al₂O₃ et Rh-ZnO/Al₂O₃ vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldehyde en phase gazeuse ainsi que l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la sélectivité des produits de réaction.

Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Bibliographie:

- [1] Y. Wang , Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. Vander Wiel. *Catalysis Today* 98 (2004) 575-581.
- [2] M. Boutonnet, Kizling, C. Bigey and R. Touroude. *App catal. A.* 135(1996) 13.
- [3] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin and R. Touroude, *J. Catal.*, 188 (1999) 165-175.
- [4] Nobuhiro Iwasa, masanori Takizawa, Masahiko Arai, *App catal A. General.* 283 (2005) 255-263.
- [5] J. Silvestre-Alberto, A.Sepulveda-Escribano, F.Rodriguez-Reinoso, and J.A.Anderson. *J. Catal* 223 (2004) 179-190
- [6] M.del. C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J. L.G. Fierro, *App catal A: General* 233 (2002) 183-196.
- [7] Katerina Liberkova, Raymonde Touroude. *J. Mol. Catal, A. Chem* 180 (2002) 221-230
- [8] F. Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude *J. Cata* 221 (2004) 32-42.
- [9] Martin English, Andreas Jentys, and Johannes A. Lercher. *J. Catal* 166 (1997) 25-35.
- [10] M.Abid and R. Touroude, *Cata. Lett* 69 (2000) 139-144.
- [11] M.Abid, G.Ehret, R.Touroude. *App catal A.General* 217 (2001) 219- 229.
- [12] J.L.Margitfalvi, I. Borbath,M. Hegedus,A.Tompos. *App catal A:General* 229 (2002) 35-49.

Chapitre I:

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

En 1925, Tuley et Coll [1] ont été les premiers à mettre en évidence l'hydrogénation catalytique des aldéhydes insaturés. Ces auteurs ont examiné la réduction du cinnamaldehyde en cinnamylalcool sur un catalyseur non supporté Pt-Zn-Ir. Il a été aussi reporté que l'hydrogénation de la double liaison carbone-carbone peut être obtenue avec un taux important sur d'autres catalyseurs tels que Ni-Cu [2,3], Pt-Sn [4] ou Ag-Cd-Zn [5].

Pour les petites molécules, comme l'acroléine et le crotonaldehyde, l'hydrogénation du groupement oléfinique est favorisée par des considérations thermodynamiques et cinétiques [6-7]. Pour les plus volumineuses molécules, les effets stériques imposés par le substituant sur la double liaison oléfinique peuvent influencer la sélectivité des produits. Il est donc nécessaire de trouver des catalyseurs qui peuvent contrôler la sélectivité de l'hydrogénation préférentielle du groupement carbonyle en gardant la double liaison du groupement oléfinique intacte.

L'hydrogénation du crotonaldehyde en phase gazeuse conduit aux produits principaux suivants :

- l'aldéhyde saturé (l'hydrogénation de la double liaison carbone-carbone).
- l'alcool insaturé (l'hydrogénation du groupement carbonyle).
- l'alcool saturé et même l'hydrocarbure correspondant (voir figure I).
- du butane et des produits légers sont généralement formés en faible quantité.

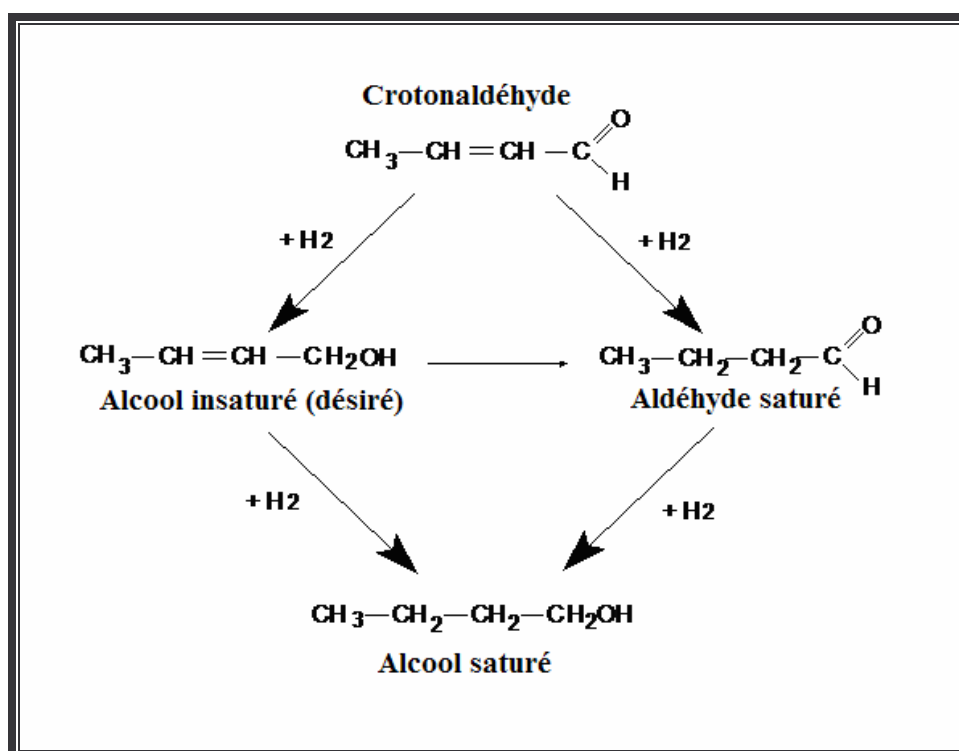


Figure 1 : L'hydrogénation du crotonaldéhyde

Différents catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés ont été utilisés pour étudier l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde. Les métaux tels que Co, Pt, Ru, Rh, Os et Ir sur divers supports (ZnO, CeO₂...) ont été examinés et ont montré de grandes différences dans les propriétés catalytiques.

Avec les catalyseurs monométalliques, une baisse de sélectivité en produits désirés est généralement obtenue [8-10]. Il est nécessaire de modifier le métal pour obtenir une certaine sélectivité en ces produits: l'iridium [11,12] le nickel [13] et l'étain [14-20] ont été utilisés pour améliorer la sélectivité vers l'hydrogénation de la liaison carbonyle dans les catalyseurs au platine.

A partir de ces résultats, deux modèles ont été proposés pour expliquer les améliorations de la sélectivité. Le premier est basé sur l'augmentation de la densité électronique sur le métal due à une formation d'alliage ou à une forte interaction du

promoteur ou du support avec le métal. La diminution de la probabilité d'adsorption de la bande oléfinique est due à l'augmentation de la densité électronique sur le métal et à l'interaction du groupement carbonyle avec les sites polaire bimétallique.

Le second est basé sur la présence des sites acides de Lewis sur ou près des particules métalliques qui peuvent réagir avec les paires d'électrons de l'oxygène du groupement carbonyle qui facilite son hydrogénation.

La plupart des résultats reportés ont confirmé que la structure des catalyseurs, la nature du métal, la géométrie de leur arrangement, la structure et la texture du support, l'effet électronique et géométrique du second métal jouent un rôle dans la sélectivité finale.

I- HYDROGENATION DU CROTONALDEHYDE :

I-1- Effet du support :

Il est bien connu que le support influence les propriétés catalytiques. Généralement les changements dans les propriétés catalytiques sont attribués à des modifications morphologiques et structurales à l'interface métal-support induites par les interactions metal-support.

A Sepulveda et coll [21] ont étudié l'hydrogénation du crotonaldehyde en phase gazeuse sur les catalyseurs au platine déposé sur différents supports SiO₂, CeO₂ et CeO₂/SiO₂. Après réduction à basse et à haute température, les résultats ont montré que l'alcool crotyle est le principal produit obtenu sauf pour le catalyseur Pt/SiO₂ ou le butanal est le seul produit détecté après réduction à basse température.

Ces auteurs ont montré que la cerine est capable de favoriser la synthèse de l'alcool insaturé obtenu après réduction à haute température. Ce résultat est attribué à la présence des ions Ce³⁺ au voisinage des particules de platine. L'interaction des atomes d'oxygène du groupement carbonyle avec ces lacunes peut activer l'hydrogénation du

groupement carbonyle (80% de l'alcool crotylique est obtenu avec Pt/CeO₂). Cependant une faible sélectivité, probablement due à la faible quantité de cerine qui réagit avec le platine, est obtenue avec le catalyseur Pt/CeO₂/SiO₂.

Sur les catalyseurs Pt/Al₂O₃ et Pt/SiO₂, M. Albert et coll [22] ont montré que le butanal est le seul produit formé quelque soit la température de réduction de ces derniers.

M. English et coll [23] ont observé que la sélectivité en alcool insaturé augmente avec l'augmentation de la taille des particules. Les échantillons Pt/TiO₂ et Pt/SiO₂ ont donné des performances catalytiques identiques après une réduction à basse température (200°C). La sélectivité en crotyl alcool est généralement améliorée sur le catalyseur Pt/TiO₂ ou le phénomène d'interaction métal-support partiellement réductible intervient (SMSI). Mais à des températures supérieures (500°C), la sélectivité est généralement améliorée. Des résultats semblables ont été obtenus par H.Yoshitake et coll dans une étude sur la deutération d'acroléine avec des catalyseurs au platine déposé sur une série d'oxydes partiellement réductibles TiO₂, Y₂O₃, ZrO₂ et CeO₂ [24].

M. Abid et coll [25] ont réalisé la réaction d'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde sur un catalyseur à base d'iridium déposé sur titane. Ces auteurs ont obtenu une sélectivité de 70% en alcool crotylique pour une conversion de 80%. Mais, à des conversions plus élevées ce produit est transformé en butanol et butane. Ce comportement est différent de ceux trouvés par P.Reys et coll sur les catalyseurs Ir/TiO₂ [26] et sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et Ir/Al₂O₃ [27]. La différence dans la charge du métal et la nature des interactions métal -support sont responsables de la grande différence observée en sélectivité.

Par ailleurs, Hong-Van et coll [28], ont étudié les catalyseurs au platine déposé sur MoO₃ et WO₃. Une amélioration de l'activité catalytique et de la sélectivité en alcool insaturé a été observée. Cette augmentation a été attribuée à une forte interaction métal-support produite lors de la réduction à haute température. L'alcool insaturé est aussi favorisé lorsque le support est zéolitique [29].

La porosité du support a un faible effet sur la sélectivité en alcool insaturé. Mais la production de ce dernier peut être améliorée sur des supports partiellement réductibles tels que ZrO_2 et ZnO par l'amélioration de la polarisation du groupement carbonyle. La présence des ions chlorures à l'interface métal-support permet aussi dans certains cas la polarisation de groupement carbonyle.

Les ions insaturés Ti^{+3} ou Ti^{+2} dans les espèces suboxydes (TiO_{2-x}) produisent une diminution du nombre d'atome de métal accessible, avec une création de nouveaux sites à l'interface métal – oxyde qui sont actifs pour l'hydrogénation préférentielle du groupement carbonyle. L'atome d'oxygène du groupement carbonyle interagit fortement avec les sites acides de Lewis (les cations insaturés) du support partiellement réduit. Les résultats de cette étude ont montré une faible désactivation de tous les échantillons catalytiques sauf pour Pt/TiO_2 réduit à haute température.

I. Nobuhiro et coll [30] ont étudié cette réaction sur les catalyseurs à base de palladium déposés sur différents support: Al_2O_3 , SiO_2 et ZnO . C'est auteurs ont noté que la distribution des produits dans cette réaction dépend fortement de la nature des supports utilisés. L'activité du catalyseur Pd/ZnO est faible mais la production du crotyl alcool est due à la formation d'alliage $PdZn$ dans le catalyseur Pd/ZnO . Par contre sur les autres catalyseurs dans lesquels le palladium est présent à l'état métallique la conversion totale du catalyseur diminue avec la taille d'alliage $PdZn$. Mais la production du butanal diminue au dépend du crotyl alcool.

J. E. Baili et coll [31] ont examiné l'influence du thiophène sur les catalyseurs Au/ZrO_2 , Au/ZnO et Au/SnO_2 . L'étude a montré que la nature des oxydes du support joue un rôle important pour l'amélioration de la sélectivité en alcool insaturé. Les échantillons Au/ZnO et Au/ZrO_2 ont donné des activités semblables. Cependant, Au/ZnO est plus sélectif en hydrogénation de la bande carbonyle. Cette sélectivité est améliorée après le prétraitement de ces catalyseurs par le thiophène. Une baisse de taux d'hydrogénation du groupement carbonyle en présence du catalyseur Au/SiO_2 modifié par le thiophène a été observée. Les auteurs expliquent cette diminution par la formation

de nouveaux sites à la surface du catalyseur de nature différente de ceux existants à la surface des supports ZnO et ZrO₂.

I-2- Effet du sel précurseur :

Les précurseurs utilisés sont soit des chlorures, soit des nitrates. Des différences dans les propriétés catalytiques sont généralement observées entre des catalyseurs synthétisés à partir de précurseurs chlorés ou nitrés. La présence de chlore résiduel issu de la préparation du catalyseur semble ainsi jouer un rôle important dans la réactivité.

Dans un récent travail [32], des catalyseurs à 1% Pt/ZnO ont été testés en hydrogénation du crotonaldehyde en phase gazeuse. Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation de ZnO par deux différents précurseurs : H₂PtCl₆ et Pt [(NH₃)₄(NO₃)₂], calcinés à 400°C et réduits à différentes températures allant de 200-500°C.

Ces auteurs ont noté que les catalyseurs préparés par des précurseurs chlorés sont plus actifs que ceux préparés par des précurseurs nitrés, sous certaines conditions une sélectivité de 90% en alcool insaturé a été observée. Ces résultats sont expliqués par la formation d'alliages Pt-Zn après réduction à 400°C avec les catalyseurs chlorés et par l'effet positif des ions Cl⁻ provenant de la décomposition du sel précurseur métallique qui augmentent la polarisation des ions Zn^{δ+} augmentant aussi l'adsorption du crotonaldéhyde via la liaison C=O.

Dans un autre travail, M.Consonni et coll [33] ont montré que le crotonaldehyde consommé ne se transforme qu'en faible quantité en alcool insaturé (30%) lorsque le catalyseur Pt/ZnO est préparé par les nitrés tandis que l'utilisation du catalyseur chloré conduit à une formation importante en alcool insaturé (80%) quelle que soit la température de réduction.

Ces résultats ont montré que le chlore est un promoteur ayant un effet important dans l'accroissement de la polarité de Z^{δ+} dans les sites Pt- Zn. L'acidité de Lewis de ZnO après le traitement de réduction et la formation de l'alliage Pt-Zn sont les facteurs

essentiels responsables du rendement élevé en alcool insaturé. Des résultats analogues ont été reportés par Zawadzki et coll [34] qui ont noté la formation de Pt₃Zn avec Pt/ZnAl₂O₃ préparés par H₂PtCl₆ réduit à 300°C et la formation d'alliage Pt-Zn lorsque le catalyseur Pt/ZnAl₂O₃ est réduit à 500°C.

Des travaux plus récents de M.Abid et coll [35-36] ont montré qu'à basse température de réduction, une sélectivité de 5 à 20% en alcool crotylique est obtenue sur Pt/CeO₂ préparé par un précurseur nitré [Pt(NH₃)₄(NO₃)₂] alors qu'elle était très importante (80%) à une température élevée. Le traitement de recalcination a accéléré l'hydrogénation du carbonyle après réduction à 200 et 400°C. Ces auteurs ont expliqué ces résultats par la formation de l'alliage CePt₅.

Sur les catalyseurs à base de platine déposés sur SnO₂ préparés par un sel précurseur nitré et réduit à 140°C, Liberkova et coll [37] ont noté que durant les 30 premières minutes de réaction, la formation du butanol diminue rapidement en fonction du temps au dépend du butanal et du crotyl alcool. La sélectivité en alcool insaturé est de 70% pour une conversion de 40%. Par contre, sur les échantillons préparés à partir du précurseur chloré et réduit à 140 °C, une sélectivité de 30% en alcool insaturé est obtenue.

Dans un autre travail, ces mêmes auteurs ont noté une sélectivité de 50% en alcool insaturé pour une conversion de 50 sur Pt/SnO₂ chloré. Les résultats ont montré que la production de l'alcool insaturé est améliorée quand la conversion est inférieure à 7%. 76% de crotyl alcool est obtenu sur le catalyseur nitré pour une conversion de 5 à 15% [38]. Cette différence de sélectivité est liée à la différence des conditions de préparation. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier la formation de l'alliage Pt-Sn qui était nécessaire pour améliorer l'activité et la sélectivité. Par contre la présence de PtSn₂, à une température supérieure à 200°C a fait diminuer les propriétés catalytiques.

B.Bachiller et coll [39] ont étudié les catalyseurs à base de platine et ruthénium déposés sur graphite. Cette étude a montré que la production du butanal et du

crotyl alcool est indépendante de la quantité des groupements d'oxygène présents à la surface des supports. Néanmoins, leurs présences avaient un effet lorsque le métal précurseur chloré est utilisé dans la préparation des catalyseurs. La présence de Sn a amélioré la production de l'alcool insaturé. Cela est dû à la présence de la phase Pt –Sn [40] et aussi à l'effet promoteur des espèces oxydées (Sn^{n+} , $n=2$ et 4) sur l'hydrogénation du groupement carbonyle [41-44].

I-3- Effet du promoteur :

La présence des ajouts peut aussi influencer sur la réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde en phase gazeuse. Martin English et coll [45] ont examiné l'effet de nombreux métaux sur les propriétés catalytiques. Ils ont observé que la sélectivité dépend de la température de réaction et de la pression partielle des deux réactifs crotonaldehyde et hydrogène. Ces auteurs ont noté une augmentation de l'activité et de la sélectivité après l'addition de Ni, Co et Fe aux catalyseurs Pt/SiO₂. Cette augmentation est attribuée à l'existence de sites polaires dans la phase bimétallique qui favorisent l'interaction avec le groupement carbonyle. Ils ont remarqué également que l'addition de Ga, Sn et Ge a amélioré le taux en alcool insaturé et noté une baisse de l'activité catalytique. Ces promoteurs présents sous formes d'oxydes sur une partie de la surface et l'interaction de la paire d'électrons donneurs -accepteur de l'oxygène du groupement carbonyle avec les sites présents dans les oxydes sont responsables de l'amélioration de cette sélectivité. Mais, les métaux Bi, Pb et Sb étaient incapables d'activer la liaison carbonyle ce qui explique la faible sélectivité en alcool insaturé. Ces résultats sont identiques avec ceux trouvés par Christian et coll [46] sur les catalyseurs Pt/SiO₂ modifiés par Ni, Co et Fe.

De plus, B.Bachiller – Baeza et coll [47] ont observé une baisse d'activité catalytique après l'addition de Ce et Mg aux catalyseurs à base de platine dispersé sur alumine et carbone activé (AC). La modification de ces échantillons par la cerine a donné 93 et 100 % en alcool insaturé sur CeO₂ et Ce/AC respectivement. Par contre, l'addition de MgO n'a pas d'effet sur la sélectivité en alcool. Il est suggéré de ces

résultats que l'effet positif de Ce est lié à la présence de nouveaux sites sur le promoteur qui active la bande carbonyle de l'aldéhyde insaturé et facilite leur hydrogénation.

L'addition de Zn au platine produit toujours des catalyseurs qui sont très actifs et sélectifs dans l'hydrogénation des aldéhydes insaturés en alcools insaturés correspondant [48].

De plus, l'effet de la température de réduction sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Pt-Zn déposés sur cérine est similaire à celui des catalyseurs PtSn déposés sur TiO₂ [49,50]. Les deux supports sont très différents dans beaucoup d'aspects, mais sont des oxydes partiellement réductibles qui sont capables de réagir fortement avec le platine supporté après réduction à haute température.

Récemment, les catalyseurs Pt/TiO₂ et PtZn/TiO₂ ont été étudiés après réduction à basse et à haute température de réduction [51]. Ces auteurs ont constaté que le catalyseur bimétallique est moins actif que le catalyseur monométallique après réduction à basse température. Mais l'activité initiale a augmenté après réduction à 500°C avec le catalyseur modifié par Zn. Cependant, le catalyseur Pt/TiO₂ réduit à cette température est presque inactif.

La sélectivité vers l'hydrogénation du groupement carbonyle a montré une forte dépendance de la présence de Zn et de la température de réduction sur Pt/TiO₂.

De récentes études [52,53], ont montré que la structure de la surface de Co influence fortement la sélectivité. L'addition de Fe aux catalyseurs Co/Al₂O₃-SiO₂ diminue la taille des particules de Co [54] et la formation de l'alcool insaturé est favorisée seulement dans l'hydrogénation de l'acroléine en phase liquide. Cependant, le comportement est différent dans l'hydrogénation du crotonaldehyde. L'addition d'autres promoteurs tels que : Mo, Th [55,56], Sn et Mn [54] aux catalyseurs au Co a mené à un petit changement dans la sélectivité en alcool insaturé.

Dans un autre travail, A. Huidobro et coll [57] ont montré qu'à basse température de réduction (200°C), l'échantillon bimétallique Pt-Sn/TiO₂ est plus actif. La réduction à

haute température (500°C) a mené à une activité initiale très importante par rapport au Pt/TiO₂ réduit à la même température. Pour une conversion de 4-9%, le rendement en hydrogénation du groupement carbonyle est important (environ 50%). Mais, la réduction à des températures très élevées 700°C et 800°C a entraîné une perte des performances catalytiques. Ces auteurs ont remarqué que l'effet des espèces oxydées de Sn stabilisées par le support et le titane partiellement réduit est à l'origine des ces comportements.

L'effet bénéfique de Sn est attribué à l'effet des espèces oxydées de Sn proche des particules de platine, qui agissent comme des centres d'acide de Lewis. Les interactions de ces sites avec les atomes d'oxygène du groupement carbonylé (centre basique de Lewis) affaiblissent le groupement carbonylé et facilite son hydrogénation. Il a été aussi montré que la production de crotyl alcool peut être obtenue sur des catalyseurs modifiés par Sn [58-61]. F. Coloma et coll [62] ont montré que la présence de Sn dans les catalyseurs à base de platine déposé sur alumine et silice baisse l'activité catalytique. Cette diminution dépend du rapport atomique Pt/Sn et de la quantité totale en platine. Par ailleurs, ces auteurs ont constaté que l'échantillon Pt-Sn/Al₂O₃ conduit à la formation simultanée de butanal et d'alcool insaturé a un taux de 33% invariant en fonction du temps. Avec l'échantillon monométallique, les seuls produits formés sont le butanal et le butanol. Ce catalyseur se désactive rapidement et sa sélectivité en alcool insaturé augmente jusqu'à un maximum de 24% pour une conversion de 4% [63].

I-4- Effet de la température de réduction :

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la température de réduction sur l'activité et la sélectivité de différents catalyseurs lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde.

M. Consonni et coll [32] ont montré que le catalyseur Pt/ZnO préparé par le sel précurseur chloré a donné une sélectivité de 70% après une réduction à 204°C et de 90% après réduction à haute température (300-500°C). Donc, l'augmentation de la température de réduction améliore la production de l'alcool insaturé. Sur Pt/ZnO à 5%

en Pt, les résultats montrent la formation d'alliage Pt-Zn seulement après réduction à 300°C sur le catalyseur au nitrate et à 200°C sur le catalyseur chloré.

Une amélioration de la sélectivité en alcool insaturé est observée sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et les catalyseurs Ni/TiO₂ après réduction à 500°C. Mais une faible sélectivité est observée sur ces catalyseurs après réduction à 200°C (sélectivité de 15 et 9% sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et Ni/TiO₂ respectivement). Ces résultats sont attribués aux sites créés à l'interface M-TiO₂ par les entités TiO_x lesquels peuvent migrer et enrober les particules de Pt et de Ni [64].

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] W. F. Tuley and R. J. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1925) 3061.
- [2] P. Rylander, in *catalytic hydrogenation over platinum metals* (Academic Press New York and London, (1967).
- [3] H. Noller and W.M. Lin, *J. Catal.*, 85 (1984) 25-30.
- [4] S. Galvagno, Z. Poltarzewski, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 365-375.
- [5] Y. Nagase, H. Muramatsu, T. Sato, T. Takahashi and M. Takahashi, *Nippon Kagaku Kaishi. J. Am. Chem. Soc.* 11 (1990) 1230.
- [6] Vannice. *J. Catal.* 115 (1989) 65-78.
- [7] Vannice, M. A., *J. Mol. Catal.* 59 (1990) 165-177.
- [8] P. Gallezot and D. Richard. *Catal. Rev.* 40 (1998) 81.
- [9] M. Abid, F. Ammari, K. Liberkova and R. Touroude. *Science and technologie in catalysis* (2000).
- [10] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo and P. Staiti. *J. Catal.* 102 (1986) 190-198.
- [11] T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs and V. Ponec, *J. Catal.*, 151 (1995) 431-438.
- [12] P. Beccat, J. C. Bertolini, Y. Gauthier, J. Massardier and P. Ruiz, *J. Catal.*, 126 (1990) 451-456.
- [13] C. G. Raab and *J. Mol. Catal.*, 75 (1992) 71-79.
- [14] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri and R. Pietropaolo. *Catal. Lett* 17 (1993) 146
- [15] Z. Poltarzewski, A.P.G. Kieboon, H. Vann Bekkum, *Appl. Catal.* 102 (1986) 190.
- [16] T.B.L.W. Marinelli, V. Ponec, C.G. Raab and J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993).
- [17] C.G.Raab, M. English, T.B.L.W. Marinelli and J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993) 211.

- [18] T.B.L.W. Marinelli, J.H. Vleeming and V. Ponc in: Proc, 10th Int. Congr. On Catal. Budapest 1992, Gucci et al. (Ed.) (New Frontiers in Catalysis, Elsevier Sci. Publ. (1993) P.1211.
- [19] T.B.L.W. Marinelli and V. Ponc, J. Catal. 156 (1995) 51-59.
- [20] J. Silvestre-Alberto, F.Rodriguer-Reinoso, and A. Sepulveda-Escribano, J.Catal 210 (2002) 127-136.
- [21] A. Sepulveda – Escribano, F. Coloma, and F. Rodriguez – Reinoso J. Catal 178 (1998) 649-657.
- [22] M. Albert Vannice and B. Sen, J. Catal 115 (1989) 65-78.
- [23] M. English, A. Jentys and J. A. Lercher, J. Catal 166 (1997) 25-35.
- [24] H.Yoshitake., and Iwasawa, Y, J. Chem. Soc. Faradaaaaay Trans, 88 (1992) 503.
- [25] P. Reys, M C Aguirre, G Pecchi, JLG Fierro, Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts; J. Mol. Catal, 164 (2000) 245-251.
- [26] M. Abid, Thesis, selective hydrogenation of crotonaldehyde, Strasbourg, 2001.
- [27] C.Hoang-Van, O.Zegaoui and Y. Arnaud, in new Frontiers in catalysis, L. Gucci et al. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [28] D.G. Blackmond, R. Oukaci, B. Blanc and P.Saiti J. Catal, 131 (1991) 401.
- [29] Z. Poltarzewski, S. Galvagno, R. Pietropaolo and Staiti J. Catal. 102 (1986)190.
- [30] Nobuhiro Iwasa, masanori Takizawa, Masahiko Arai, Appl catal A. General. 283 (2005) 255-263.
- [31] J. E. Bailie and Graham J. Hutchings. Chemical communications. London, (1999) 21.
- [32] F. Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude, J. Catal 221 (2004) 32-42.
- [33] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin, and R. Touroude. J. Catal 188 (1999) 165-175.
- [34] Zawadzki, M., Mista, W., and Leinski, L., Vacuum 63 (2001) 291.
- [35] M. Abid and R. Touroude, Catal, Lett, 69 (2000) 139-144.
- [36] M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, Appl, Catal A : Gen 217 (2001) 219-229.
- [37] K. Liberkova, R. Touroude, D. Yu. Murzin, Chemical Engineering Science 57 (2002) 2519-2529.
- [38] K. Liberkova, R. Touroude, J. Mol. Cata. A Chem, 180 (2002) 221-230.

- [39] B. Bachiller – Baeza, A. Guerrero – Ruiz, I. Rodriguez – Ramos
Appl. Catal A : General, 192 (2000) 289-297.
- [40] H. Berndt, H. Mehner, P. Claus, Chem.- ing.-Techn. 67 (1995) 1332.
- [41] M.Englisch, V.S. Ranade, J. A. Lercher, J. Mol. Catal, A: Chem, 121 (1997)
69-80.
- [42] J. L. Margitfalvi, Gy. Vanko, I. Borbath, A. Tompos, and A. Vértes. J. Catal 190
(2000) 474-477.
- [43] F. Coloma, A Sepulveda- Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguez – Reinoso Appl.
Catal, A : General, 148 (1997) 63-80.
- [44] J. L. Margitfalvi, A. A. Tompos, I. Kolosova, J. Vlayon, J. Catal. 174 (1998)
246-249.
- [45] M. English, Vdyadhar S. Ranade, Johannes A. Lercher,
J. Mol. Catal A : Chem 121 (1997) 69-80.
- [46] Christian G. Raab and Johannes A. Laecher, J, Mol, Catal, 75 (1992) 71-79
- [47] B. Bachiller – Baeza, I. Rodriguez – Ramos, A. Guerrero- Ruiz
Appl. Catal A: 205 (2001) 227-237
- [48] A sepulveda- Escribano. J.Silvestre-Albero, F.Coloma, F.Rodriguez-Reinoso,
Stud. Surf. Sci. Catal, 135 (2001)15-29.
- [49] J.Silvestre-Albero, F.Rodriguez-Reinoso, A sepulveda- Escribano, J.Catal, 210
(2002) 127-136.
- [50] J. Silvestre-Albero,A. sepulveda- Escribano. F.Rodriguez-Reinoso,
J.A. Anderson, phys.chem.chem.phys, 5 (2003) 208.
- [51] J. Silvestre-Albero,A. sepulveda- Escribano. F.Rodriguez-Reinoso, J. Catal, 223
(2004) 179-190.
- [52] E.L.Rodrigues, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. 232 (2002) 147-158.
- [53] E.L.Rodrigues, A.J. Marchi, C.R. Apestequia, J.M.C. Bueno, Stud. Surf. Sci.
Catal. 130 (2000) 2087.
- [54] Y.Nitta, T. Kato, T. Imanaka, Stud. Surf. Sci. Catal. 56 (1989) 9.
- [55] Y.Z. Chen, K. Wu, ,Appl. Catal. 78 (1991) 185-197.
- [56] Y.Z. Chen, S. W. Wie,K. Wu, Appl. Catal. A. 99 (1993) 85-96.

- [57] A. Huidobro, A. Sepulveda – Escribano, and F. Rodriguez- Reinoso. *J. Catal* 221 (2002) 94-103.
- [58] Marinelli, T. B. L. W, Nabuurs, S, and Ponec, V, J, *Catal*, 151 (1995) 431-438.
- [59] J. L. Margitfalvi, I. Boarth, I. Tfirst, R, and A Tompos, A. *Catal, Today* 43 (1998) 29.
- [60] V.Ponec, *Appl, Catal*, 149 (1997) 27-48.
- [61] J. L. Margitfalvi, I. Boarth, M. Hegedus, A. Tompos, *Appl, Catal A: General*, 229 (2002) 35-49.
- [62] F. Coloma, J. Llorca, N. Homs, Pilar Ramirez de la piscina, F. Rodriguer – Reinoso and Antonio Sepulveda – Escribano, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 3063-3069.
- [63] F. Coloma, A. Sepulveda- Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodriguez-Reinoso, *Appl. Catal A: General* 148 (1996) 63-80.
- [64] A. Dandekar and M. A. Vannice, *J. Catal* 183 (1999) 344-354.

Chapitre II:

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II- PREPARATION DES CATALYSEURS :

Les catalyseurs métalliques supportés font partie d'une classe de catalyseurs particulièrement importante dont les performances catalytiques sont étroitement liées aux conditions de leurs préparations [1] et à la nature des précurseurs métalliques utilisés [2-5].

L'obtention des catalyseurs possédant une meilleure dispersion de la phase active et une grande résistance mécanique nécessite une bonne préparation et des conditions opératoires bien définies [6,7].

Le mode de préparation d'un catalyseur peut influencer sur son activité et sur l'orientation d'un mécanisme réactionnel. Ainsi Shimomura et coll [8] ont préparé une série de catalyseurs suivant le mode de précipitation et de malaxage dans le but de comparer l'activité catalytique aux propriétés physiques. Ils ont montré que les catalyseurs précipités sont plus actifs que les catalyseurs mélangés mécaniquement. Par ailleurs, d'autres auteurs [9] ont montré que les catalyseurs imprégnés sont moins actifs que les précipités et que cela est probablement lié à la présence de faibles interactions Métal-Support.

Dans notre travail, nous avons adopté pour la préparation de nos solides, la technique d'imprégnation. Cette méthode regroupe plusieurs opérations unitaires qui permettent de déposer un agent actif sur un support inerte ou possédant lui-même une activité.

Les catalyseurs que nous avons préparés sont à base de rhodium (1% et 5% en poids) supporté par l'alumine et l'alumine modifiée par le zinc avec les proportions atomiques Zn/Rh = 1, 2,3 et 5.

II-1- Préparation des supports:

II-1-1- Alumine :

L'oxyde que nous avons utilisé comme support lors de cette étude est une alumine industrielle commercialisée par la société Rhône-Poulenc et dont les spécifications sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau II-1: Caractéristiques de l'alumine utilisée.

Nom commercial	Structure	Surface BET (m ² /g)	Granulométrie initiale	Principales impuretés (ppm)
GFS400	Gamma Cubique	210	Extrudés de 1,2 à 2mm	Na ≈ 80 Fe ≈ 120 S ≈ 300-400

Les extrudés d'alumine sont broyés et tamisés dans le but d'obtenir une granulométrie comprise entre 0.1 et 0.2 mm. Cette opération est suivie d'une calcination à 450°C sous air pendant 4 heures (montée en température : 10°C.mn⁻¹ avec un débit d'air de 30 cm³/mn) afin d'éliminer les différentes impuretés pouvant exister à la surface de ce support.

Le montage permettant d'effectuer la calcination des différents supports et catalyseurs métalliques est représenté par la figure II-1. Le réacteur utilisé est en pyrex.

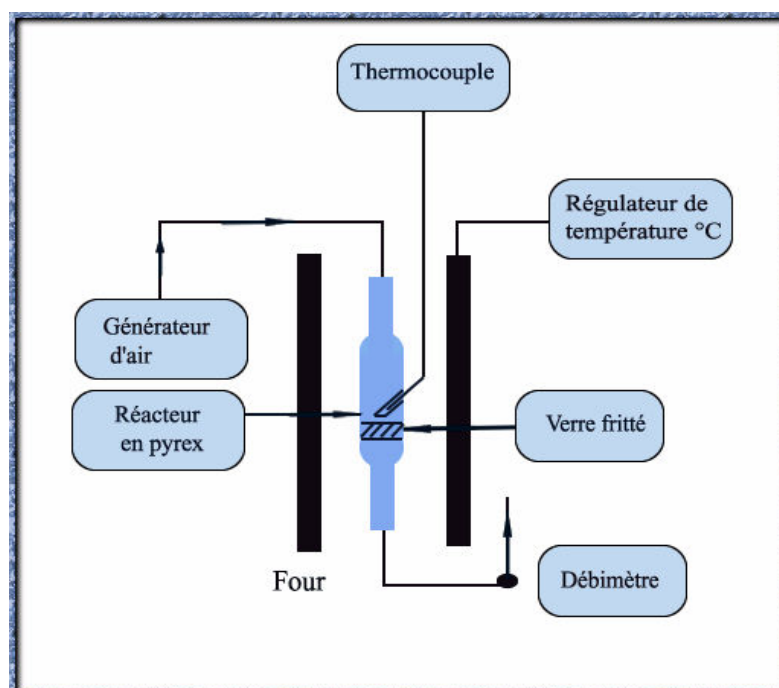


Figure II-1 : Montage de calcination.

II-1-2- Zinc-alumine :

Ce support a été préparé par imprégnation de l'alumine par une solution aqueuse de nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (98,5% de pureté) ou de chlorure de zinc $ZnCl_2$ (98% de pureté) à la température ambiante afin que l'échange soit total. L'échantillon est évaporé lentement sur bain de sable sous agitation périodique.

Le produit ainsi obtenu est séché à l'étuve à une température de 120°C puis calciné sous air à 450°C pendant 4 heures (montée en température : 10°C/mn et débit du gaz : 30 cm³/mn).

II-2- Préparation des catalyseurs métalliques supportés :

Le métal utilisé est le rhodium. Afin d'étudier l'effet du chlore, nous avons utilisé deux sels précurseurs : le chlorure et le nitrate de rhodium (tableau II-2).

Tableau II-2 : présentation des sels entrant dans la préparation des catalyseurs.

Metal	Rh	Rh
Sel précurseur	$RhCl_3 \cdot x H_2O$	$Rh(NO_3)_3 \cdot x H_2O$
Origine	Aldrich	Aldrich
% Rh	40	36

II-2-1- Les catalyseurs rhodium- alumine :

Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation du support alumine par une solution aqueuse du précurseur métallique. Le mode de préparation est identique à celui de la préparation du support zinc-alumine.

Les catalyseurs ainsi préparés contiennent : 1 et 5% en rhodium.

II-2-2- Les catalyseurs rhodium/ zinc - alumine :

Ils sont préparés par imprégnation du support zinc – alumine par une solution aqueuse de chlorure de rhodium (1% en poids de rhodium), avec les rapports atomiques Zn/Rh = 1, 2, 3 et 5 suivant la même procédure que celle utilisée lors de la modification du support. Pour un rapport Zn/Rh de 5 avec des teneurs en Rh de 1 et 5%, nous avons imprégné le support ZnO-Al₂O₃ par le nitrate de rhodium.

II-2-3- Nomenclature:

Pour simplifier l'écriture des formules chimiques de nos catalyseurs, la nomenclature suivante est adoptée:

x RA (Cl ou N), x RZA (Cl ou N) avec x représentant la teneur massique en métal rhodium, R le métal rhodium, A pour le support alumine et AZ pour le support ZnO-Al₂O₃. Les lettres Cl et N utilisées indiquent respectivement le sel précurseur métallique chlorure ou nitrate à partir duquel est préparé le catalyseur métallique supporté, Cl pour le sel RhCl₃.x H₂O et N pour Rh (NO₃)₂. 4 H₂O.

Les catalyseurs préparés:

Les séries des catalyseurs préparés sont regroupées dans les tableaux II-3 (a et b).

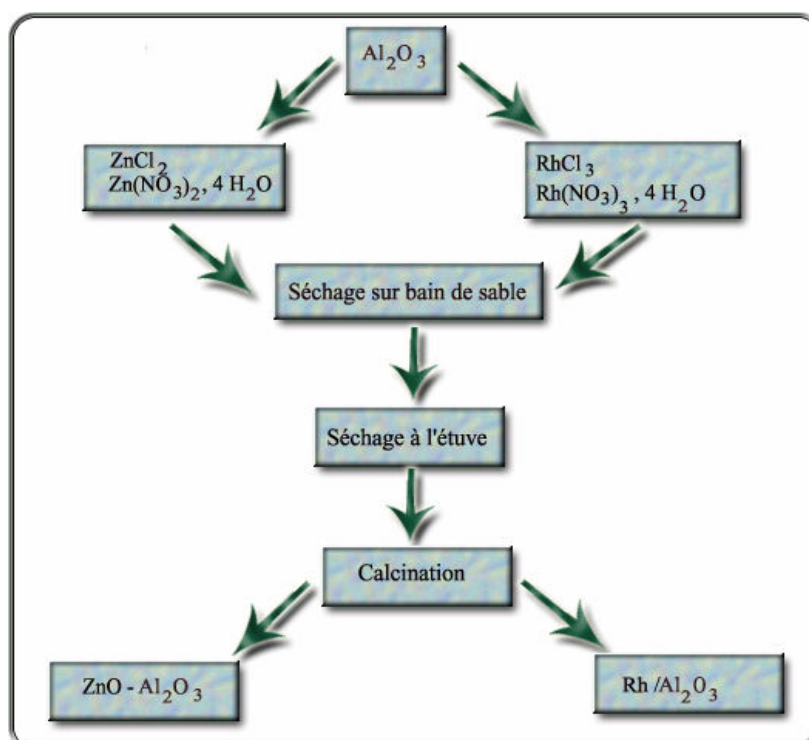
Tableau II-3-a: catalyseurs Rh/Al₂O₃.

Nomenclature	% Rh
1RA (Cl)	1% de rhodium déposé sur alumine à partir du sel précurseur chloré
5RA (Cl)	5% de rhodium déposé sur alumine à partir du sel précurseur chloré
1RA (N)	1% de rhodium déposé sur alumine à partir du sel précurseur nitré
5RA (N)	5% de rhodium déposé sur alumine à partir du sel précurseur nitré

Tableau II-3-b: catalyseurs Rh/ZnO-Al₂O₃.

Echantillons	% Pondéral en Rh	Rapport atomique R=Zn/Rh
1RZA (Cl)	1	R1=1
1RZA (Cl)	1	R2=2
1RZA (Cl)	1	R3=3
1RZA(Cl)	1	R5=5
5RZA (Cl)	5	5
1RZA(N)	1	5
5RZA(N)	5	5

Les différentes étapes de préparation sont regroupées dans le schéma suivant:



II-3- Méthodes physico-chimiques de caractérisation des catalyseurs :

En catalyse hétérogène, plusieurs techniques telles que l'adsorption physique, la chimisorption, la chromatographie pulsée, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique, la voltamétrie, etc...) sont utilisées pour caractériser les catalyseurs.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé les techniques physico-chimiques suivantes pour caractériser nos solides:

- Chimisorption d'hydrogène (**Hc**).
- Titration **H₂ – O₂**.
- Thermodésorption de l'hydrogène de 25-500°C (**TPD**).
- Chimisorption de l'oxygène (**O_{C500}**).
- Réductibilité en Température Programmée (**TPR**).
- Diffraction des Rayons X (**DRX**).
- Microscopie Electronique a Balayage (**MEB**).

II-3-1- Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X conventionnelle est l'une des méthodes usuelles de caractérisation des alliages métalliques. Elle peut nous donner le degré d'homogénéité et d'interaction des particules bimétalliques, leurs dispersions et l'ordre local autour d'un atome quelconque du solide. Cependant, son utilisation pour la caractérisation des catalyseurs métalliques supportés se heurte à un obstacle majeur : par suite d'une trop grande dispersion et généralement d'une faible concentration, les raies de diffraction ne sont pas détectables ou sont trop larges. De plus, le spectre de diffraction est souvent superposé et masqué par celui du support, de sorte que, sauf dans certains cas particuliers, cette technique n'est applicable que si le catalyseur cristallise : (Zéolite Y).

Afin d'identifier les différentes phases formées lors des prétraitements des catalyseurs, nous avons utilisé cette méthode qui permet d'une part l'identification des composés ayant une structure cristalline bien définie, et d'autre part de calculer la taille moyenne de leurs particules.

Principe :

Le goniomètre à poudre est un appareil qui conserve les conditions de réflexion entre une source linéaire, un plan de référence et un détecteur local (fente d'analyse). Pour cela, le porte échantillon plan, repéré par θ et le bras du détecteur repéré par 2θ tournent autour d'un même axe, dans la même direction, et avec le rapport de vitesse $\frac{1}{2}$ (Goniomètre).

Détermination de la structure cristalline :

Le principe de la DRX est le suivant :

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ est diffracté suivant un angle θ par un cristal. Cette diffraction n'est réalisée que si la loi de BRAGG : est vérifiée, où d est la distance réticulaire (distance entre les plans $h k l$).

$$\boxed{n \lambda = 2 \cdot d_{h k l} \cdot \sin \theta} \quad (1)$$

A partir de la relation (1) et connaissant λ et θ , nous pouvons déterminer les distances réticulaires (d) ainsi que les plans $h k l$ et procéder à l'identification de nos phases.

II-3-2- Microscopie électronique a balayage:

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et la texture chimique d'un solide. L'appareil MEB est devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et ce, grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son utilisation est présente en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

En catalyse, l'utilisation de la microscopie électronique est très avantageuse, car elle permet une estimation de la distribution et de la taille des particules métalliques ainsi que l'observation des changements morphologiques subis lors des prétraitements.

II-3-2-1- Appareil utilisé :

Microscope Philips XL30 FEG ESEM doté d'un analyseur de rayon X par dispersion d'énergie.

II-3-2-2- Principe de base :

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons ; on peut ainsi comparer le MEB à un système de télévision en circuit fermé.

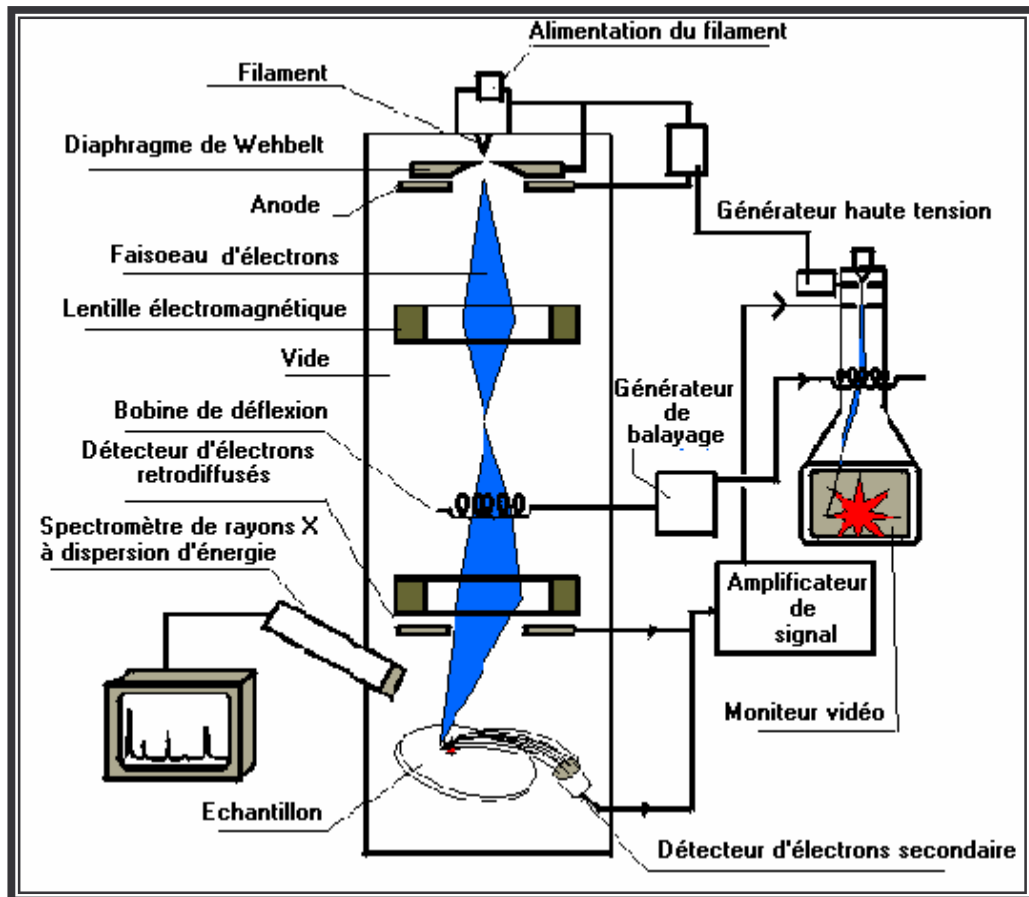


Figure II-2: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

II-3-3- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par méthodes chromatographique pulsée:

La méthode chromatographique pulsée est une méthode qui consiste à suivre l'évolution de la chimisorption et de la thermodésorption de gaz (H_2 , CO ,...) par le catalyseur ainsi que sa réductibilité [10].

Plusieurs auteurs [11,12] ont décrit cette méthode comme une méthode volumétrique dynamique qui permet de déterminer entre autre les surfaces accessibles aux réactifs gazeux [13] ainsi que la réductibilité des solides.

II-3-3-1- Mesure de l'aire métallique accessible :

Un système catalytique métal – support est généralement caractérisé par sa dispersion qui est égale au rapport du nombre d'atomes de métal localisé à la surface des particules (N_s) sur le nombre total d'atomes de métal (N_T). Pour avoir accès à N_s , on utilise l'adsorption de composés qui se chimisorbent sélectivement sur le métal. L'adsorption doit être limitée à la surface et ne pas concerner les couches profondes de la particule métallique. Enfin, la stœchiométrie de l'adsorption doit être connue et ne pas dépendre de la taille des particules, afin de pouvoir déduire N_s à partir de la quantité adsorbée.

Dans le cas des métaux nobles supportés, l'oxygène et l'hydrogène répondent généralement aux critères précédents. L'adsorption de l'hydrogène et de l'oxygène est donc susceptible de donner accès à la surface métallique accessible au gaz. Les mesures ont été effectuées par chromatographie pulsée dont le schéma du montage expérimental est représenté sur la figure II-3.

a- Système de distribution des gaz :

Les gaz utilisés sont d'une grande pureté : Ar (N60), H_2 (N55), O_2 (N55). Les gaz réactifs et vecteurs sont introduits dans un réacteur dynamique à lit fixe (R) par l'intermédiaire d'une vanne d'injection automatique à six voies (C_6) munie d'une boucle

d'injection dont le volume (0,325 cm³) est déterminé par étalonnage suivant la méthode décrite par Duprez [12].

Un ensemble de vanne à trois voies (C₃) permet de sélectionner le gaz vecteur Ar ou l'hydrogène pour la réduction en continu. La sélection du gaz réactif passant dans la boucle est assurée par un autre ensemble de vannes trois voies (C₃). La régulation des débits est effectuée au moyen de différentes vannes à aiguilles (Vr) et de débitmètre à bulles de savon (d).

b- L'enceinte réactionnelle :

Le réacteur R est un tube en U, en pyrex ou en quartz, au fond duquel est placé l'échantillon de catalyseur.

La température du four (F) au sein duquel est placé le réacteur est réglée par un régulateur-programateur MINICOR (MORECI). Un thermocouple au chrome-alumel, placé dans un puit thermométrique fixé au réacteur au niveau du lit catalytique (Tr) permet la lecture de la température.

c- Le système catalytique :

La séparation des gaz à la sortie du réacteur est assurée par une colonne remplie de tamis 5A (1,5 mètre, température ambiante) permettant la séparation de l'hydrogène et de l'oxygène et piégeant l'eau formée lors des réactions de titrage.

Les gaz ainsi séparés sont envoyés dans un détecteur à catharomètre (TCD) de marque INTERSMAT. Le gaz de référence Ar est sélectionné à l'aide d'une vanne à trois voies (C₃). L'intensité du courant du détecteur est de 100mA. Le détecteur est relié à un enregistreur intégrateur waters 746 data module.

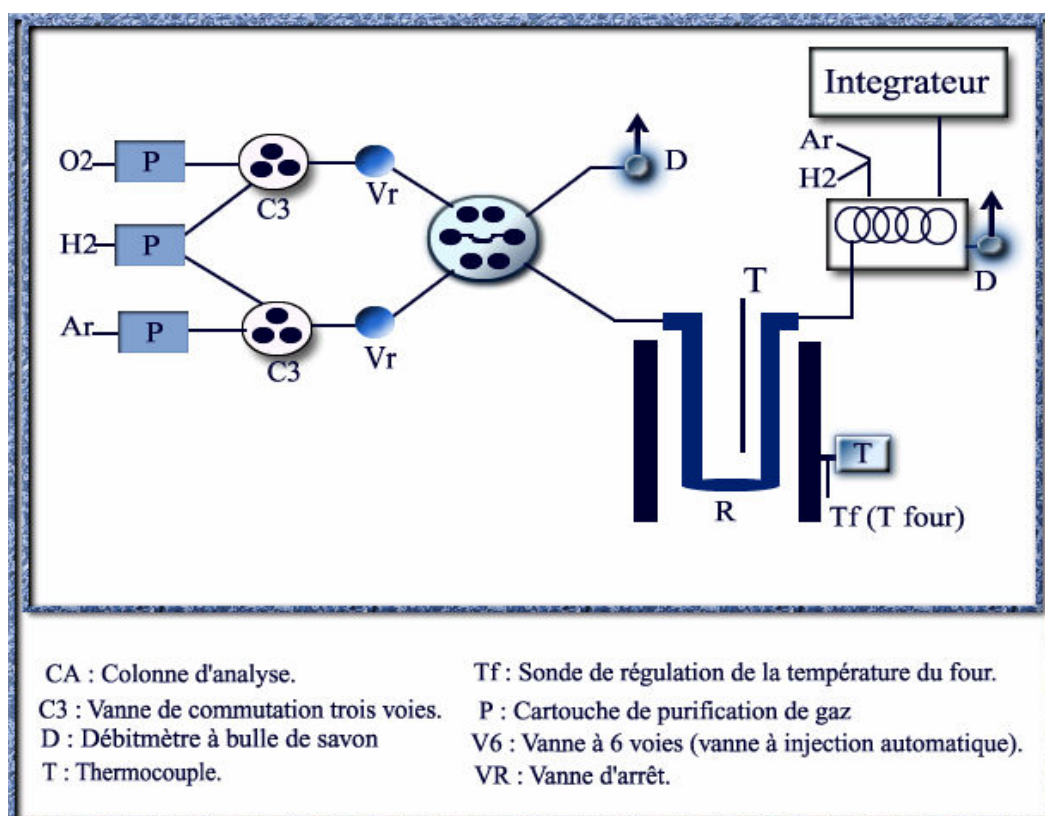


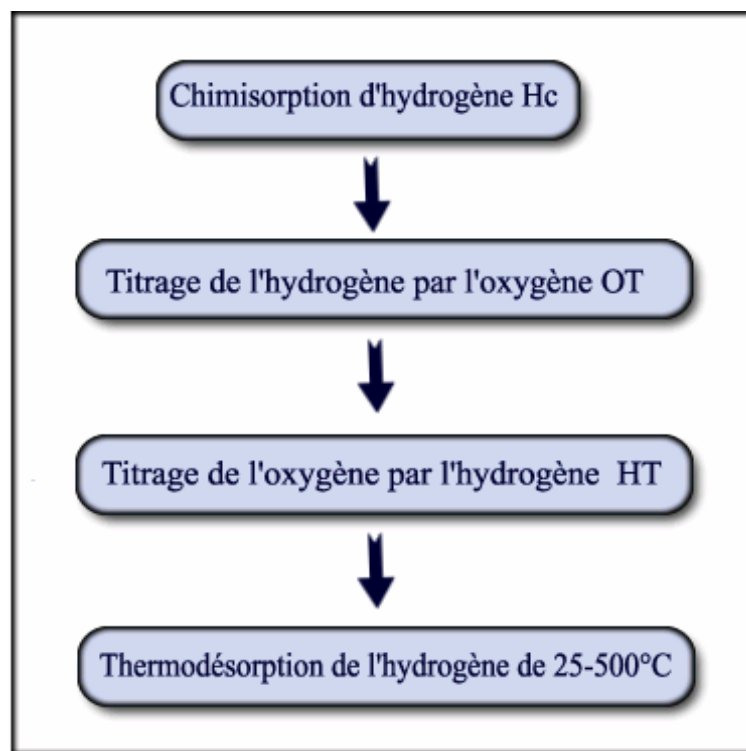
Figure II-3: Montage chromatographique pulsé.

II-3-4- Chimisorption et titrage des molécules sondes (H₂ et O₂) :

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer la dispersion des phases métalliques des catalyseurs.

Un échantillon de catalyseur (200mg) est placé dans un réacteur en U et réduit in-situ à 500°C pendant 1 heure sous hydrogène en continu (débit H₂ : 30 cm³.min⁻¹). Après 1 heure de dégazage sous argon (débit Ar : 30 cm³.min⁻¹) à la même température, le catalyseur est refroidi sous argon jusqu'à température ambiante avant les mesures de chimisorption et titrages. Celles-ci sont effectuées par injection de pulses du gaz considéré (H₂ ou O₂) dans l'argon utilisé comme gaz vecteur.

Les étapes de chimisorption et de titrages sont réalisées dans l'ordre suivant :



Pour toutes les manipulations qui suivent, les débits des gaz sont réglés à $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour l'argon « gaz vecteur » et $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pour l'oxygène ou l'hydrogène (gaz d'analyse).

II-3-4-1- Chimisorption d'hydrogène (Hc) :

La chimisorption se fait par injection de pulses d'hydrogène dans l'argon, utilisé comme gaz vecteur jusqu'à saturation « 1 pulse = 0.325 cm^3 » (H_{c1}). Après 10 minutes de dégazage sous Argon une seconde série de pulses est envoyée afin de déterminer la quantité d'hydrogène réversiblement chimisorbée (H_{c2}). La quantité d'hydrogène (Hc) réellement chimisorbée par le métal est alors donnée par la différence :

$$Hc = Hc_1 - Hc_2$$

La chimisorption d'hydrogène sur les métaux du groupe VIII obéit à l'équation :



Où : Ms représente un atome de métal de surface.

II-3-4-2- Titration de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O_T) :

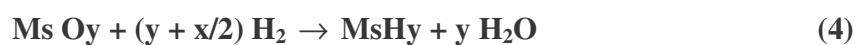
Après dégazage sous argon pendant 10 minutes, l'hydrogène chimisorbé est titré par injection d'une série de pulses d'oxygène jusqu'à saturation. Le titrage se fait selon la réaction (3) :



D'où $\text{O}_T = y + x/2$.

II-3-4-3- Titration de l'oxygène chimisorbé par l'hydrogène, H_T :

Après une purge de 10 min sous Argon, l'oxygène est titré par l'hydrogène selon la réaction (4) :



D'où $\text{H}_T = 2y + x = 2\text{O}_T$.

Ces titrages sont effectués seulement pour les métaux nobles.

II-3-4-4- Thermodésorption programmée de l'hydrogène (TPD) :

A la suite d'une chimisorption d'hydrogène (H_C) ou d'un titrage H_T on effectue généralement une désorption en température programmée à raison de 25°C mn^{-1} . On peut ainsi caractériser leurs températures de désorption.

II-3-4-5- Chimisorption de l'oxygène à 500°C (O_{c500}) :

Après la thermodésorption de l'hydrogène, on effectue la chimisorption de l'oxygène à 500°C . Cette chimisorption nous permet de connaître la quantité de métal réduit. Dans le cas du métal noble, le métal étant totalement réduit. O_{c500} permet de déduire la quantité totale de métal dans le catalyseur, sauf pour le platine dont l'oxydation ne s'effectue pas dans la masse à 500°C [14]. La valeur de O_{c500} n'est qu'à peine supérieure à la valeur de O_C à l'ambiante. La méthode de dosage du métal n'est donc pas valable pour le platine.

II-3-4-6- Réductibilité des catalyseurs en température programmée (TPR) :

Le montage de réduction en température programmée (TPR) est le même que celui utilisé pour la chimisorption de l'hydrogène (figure II-4).

Le mode opératoire peut être décrit de la façon suivante :

L'échantillon à analyser est placé dans le réacteur et balayé par un gaz inerte (Ar) à température ambiante. Puis, il subit une montée en température de 5°C/min jusqu'à 500°C . Des pulses d'hydrogène sont régulièrement injectés (toutes les deux minutes) dans le circuit gazeux.

La consommation d'hydrogène en fonction de la température décrit un pic qui permet de déterminer la température optimale de réduction ainsi que le taux de réduction de la phase métallique.

Un exemple de chromatogramme schématisant toutes les étapes précédentes est présenté dans la figure (II-4).

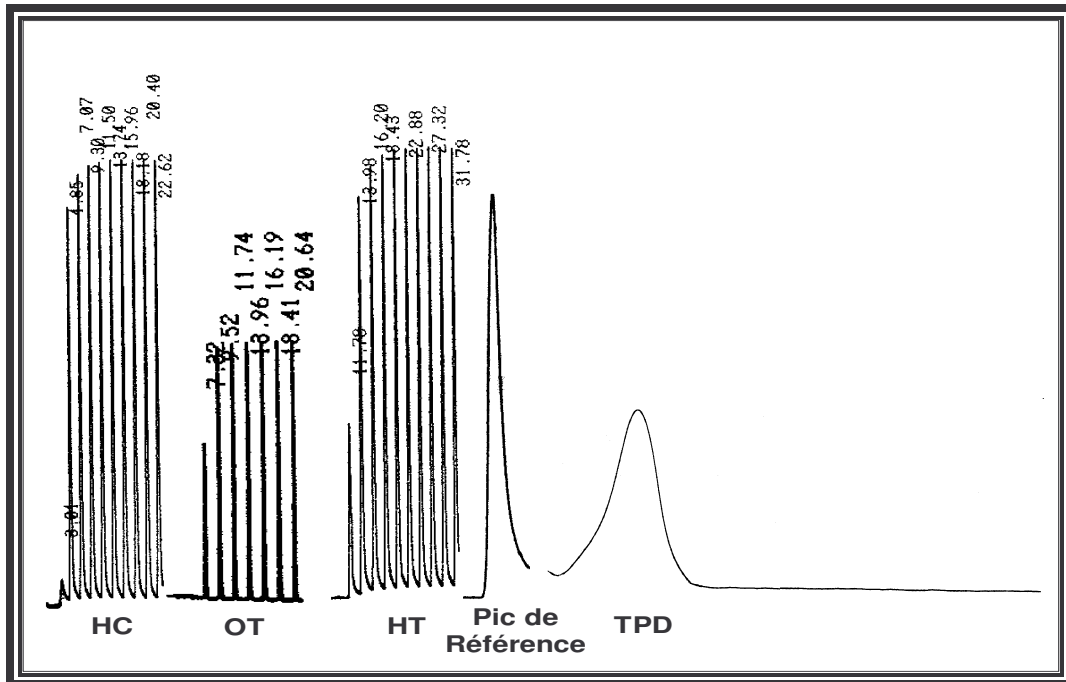


Figure II-4 : Chromatogramme -type du catalyseur 5RZA (Cl), $T_{\text{red}} = 800$.

II-4- Exploitation des résultats:

II-4-1- Dispersion des catalyseurs :

Pour le calcul de la dispersion et de l'air métallique globale, la stoechiométrie suivante est adoptée :

Pour le rhodium :



Où : Rh_S représente un atome de rhodium de la surface du catalyseur.

A partir de la quantité d'hydrogène ou d'oxygène absorbée Q_{CHIM} , on détermine la dispersion du métal à la surface du support.

En admettant que les gaz utilisés soient parfaits, la quantité totale de réactif chimisorbé est alors calculée à partir de la formule (5).

$$Q_{\text{CHIM}} = 2 \times \left[n - \frac{\sum_{i=1}^n h_i}{h_M} \right] \frac{P \times V_B}{m \times R \times T} \quad (5)$$

Où :

n : nombre de pulses injectés.

h_i : hauteur du pic i .

h_M : hauteur du pic à saturation (hauteur constante).

R : constante des gaz parfaits.

m : masse du catalyseur en gramme.

V_B : volume de la boucle d'injection (vanne à 6 vois).

P : pression atmosphérique.

T : température de la boucle d'injection en degré Kelvin.

Ainsi la dispersion sera égale à :

$$D (\%) = \frac{Q_{\text{CHIM}} \times M}{\alpha \times X} \times 100 \quad (6)$$

M : masse molaire du métal en gramme.

X : teneur en métal.

α : Nombre d'atomes d'hydrogène ou d'oxygène adsorbé par site métallique (stoechiométrie d'adsorption).

Afin de connaître la quantité de gaz injectée, un étalonnage est nécessaire pour déterminer le volume de la boucle de la vanne d'injection.

Étalonnage de la boucle d'injection :

L'étalonnage est réalisé par comparaison de deux injections, l'une par pulse et l'autre en continu selon la figure II-5. Pour cela, on dispose d'un mélange de gaz qui contient 10% d'hydrogène dans l'azote. On injecte un pulse de mélange (l'azote étant le gaz vecteur dans les 2 branches du détecteur) et l'on note la surface du pic. Dans une deuxième expérience, l'azote étant toujours le gaz vecteur, on remplace le gaz vecteur dans l'une des branches du catharomètre par le mélange et on note la déviation « h » obtenue sur l'enregistreur. On montre que le volume de la boucle est :

$$V_B = d_{GV} S / h \cdot V \quad (7)$$

Où:

V_B : volume de la boucle cm^3 .

d_{GV} : débit du gaz vecteur en cm^3/mn

S : surface du pic en mm^2 .

h : déviation en mm lors de l'injection en continu du mélange .

V : vitesse du papier en mm/mn .

La surface du pic S et la déviation h sont ramenées à la même atténuation du détecteur.

Plusieurs essais ont été effectués on trouve :

$$V_b = 0,325 \pm 0,05 \text{cm}^3 \quad (8)$$

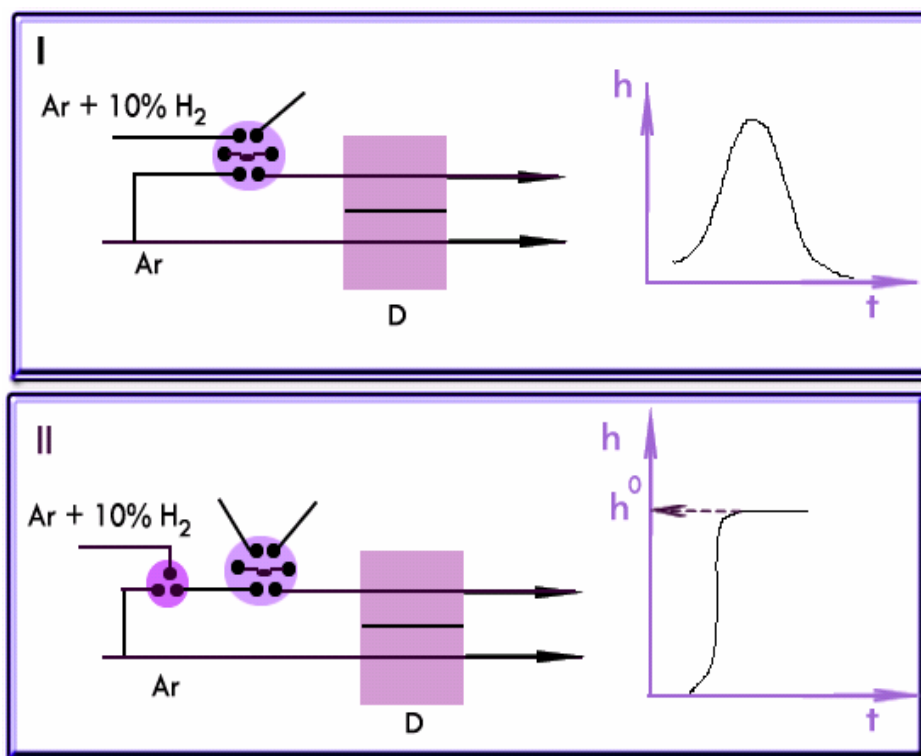


Figure II-5 : Etalonnage de la boucle d'injection

II-4-2- Estimation de la taille des particules métalliques :

La détermination de la taille moyenne à partir de l'aire accessible aux gaz est fonction du modèle de particules métalliques considéré. Dans le cas classique d'une particule [16] de rhodium ($\rho = 12.41 \cdot 10^2 \text{ g/cm}^3$), la relation entre la dispersion D et le diamètre moyen d des particules est :

$$d (\text{Å}^\circ) = \frac{1099.1}{D} \quad (9)$$

Pour le platine ($\rho = 21.45 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$), on a la relation suivante :

$$d (\text{Å}^\circ) = \frac{1132.5}{D} \quad (10)$$

II-4-3- Détermination de l'aire métallique :

Le nombre d'atomes de surface d'un métal (N_s) conduit à l'aire métallique (A) de l'échantillon [15] si l'on connaît l'aire moyenne occupée par l'atome de métal (M).

Cette aire moyenne est en général calculée à partir de données cristallographiques en supposant une équipartition des plans les plus denses (110), (111) à la surface des particules [16]. Ainsi par exemple, le rhodium a en moyenne $1,33 \cdot 10^2$ atomes par m^2 ce qui équivaut à un encombrement d'un atome de rhodium égal à $7,5 (\text{Å}^\circ)^2$. Le rhodium de dispersion D développe une surface métallique de :

$$\mathbf{A = \frac{N \times \sigma \times 10^{-20} \times D}{M \times 100} \text{ (m}^2/\text{g métal)}} \quad (11)$$

Avec :

σ : encombrement d'un atome de rhodium en Å°^2 .

D : dispersion du métal en %.

M : masse molaire du rhodium en gramme.

N : nombre d'Avogadro.

II-4-4- Exploitation des résultats de la TPD :

Après chimisorption de la molécule sonde (H_2), le catalyseur est chauffé de la température ambiante à une température T . On analyse alors les produits désorbés par chromatographie. Le débit du gaz vecteur et la vitesse de chauffe du catalyseur doivent être maintenus au cours de l'analyse. La température est enregistrée simultanément au cours de la désorption. Cette méthode permet de déterminer le nombre total de sites d'adsorption et les énergies de désorption. Si les pics de thermodésorption sont bien séparés, on peut déterminer quantitativement le nombre de chaque type de sites d'adsorption.

II-5- TEST CATALYTIQUE :

Afin de déterminer les propriétés catalytiques de nos solides, nous avons réalisé un test catalytique pour l'étude des réactions d'hydrogénation des aldéhydes insaturés en phase gazeuse à pression atmosphérique. Le dispositif est décrit dans le paragraphe II-5-1 et présenté par la figure (II-6).

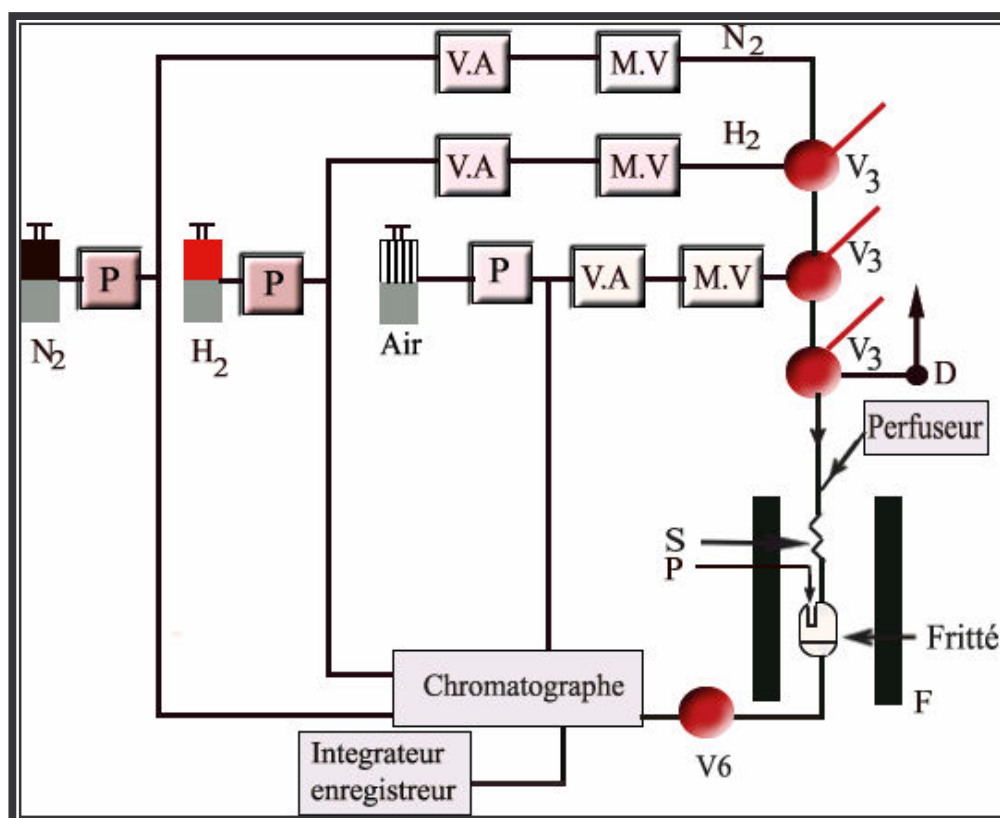


Figure II-6: Schéma du montage de la réaction.

La réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde a été choisie comme réaction modèle pour l'étude de nos catalyseurs.

D: débitmètre.

M.V: microvanne.

P: Piège

S : spirale de préchauffage

V.A: vanne d'arrêt.

F: Four.

R : réacteur

PT : puit thermométrique.

V3: Vanne de sélection à trois voies

V6: Vanne d'injection automatique à six voies.

II-5-1- Hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz :**a- Montage sous pression atmosphérique:**

La figure II-6 représente le dispositif expérimental que nous avons nous même réalisé au laboratoire où est suivie l'évolution des propriétés catalytiques des catalyseurs choisis en fonction du temps en hydrogénation du crotonaldéhyde.

b- Choix des conditions opératoires de réaction:

La masse de catalyseur est de 200 mg, le débit de crotonaldéhyde de 20 ml/h, le rapport des pressions partielles P_{H_2}/P réactif =15 (P_{H_2} = 0.9375 bar et $P_{\text{Crotonaldéhyde}}$ = 0.0625 bar), la température de réaction est fixée à 120°C.

Avant réaction le catalyseur est préalablement réduit in situ sous hydrogène à 450°C pendant 2 heures puis refroidi jusqu'à la température de réaction (120°C) sous H_2 . Le débit est ensuite réglé de sorte que P_{H_2}/P crotonaldéhyde =15.

II-5-2- Dispositif expérimental:

La figure II-5 montre que le dispositif expérimental sous pression atmosphérique comprend essentiellement les éléments suivants:

Un circuit de purification de gaz. En effet tous les gaz arrivant directement au chromatographe ou au réacteur ont été filtrés avec des pièges contenant du charbon actif, des zéolithes 4 et 5A et du silicogel afin d'éliminer les traces d'impuretés et d'humidité. un ensemble de vanne à trois voies (C_3) permet de sélectionner les gaz (N_2 ou H_2 ou l'air).

Un bloc réactionnel comportant un réacteur en pyrex surmonté d'une spirale de préchauffage. Ce réacteur est constitué d'un tube en pyrex comportant à sa partie inférieure une plaque de verre fritté destiné à supporter le catalyseur et dans sa partie centrale un puit thermométrique à l'intérieur duquel plonge un thermocouple relié à un minicore permettant la lecture et le contrôle de la température du lit catalytique. Le

réacteur est plongé dans un four tubulaire vertical relié à un programmeur et régulateur de température.

Le réactif crotonaldéhyde est injecté à un débit choisi à vitesse constante à l'aide d'un perfuseur type Braun muni d'une seringue de 50ml et d'une aiguille.

A la sortie du réacteur, les effluents de la réaction sont envoyés automatiquement et directement pour analyse à l'aide d'une électrovanne (vanne à 6 voies) dans un chromatographe type (varian 3700) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'une colonne remplie carbowax 1500M de 2 mètres.

Les canalisations sont suffisamment chauffées à l'aide des cordons chauffants pour éviter la condensation du réactif et des produits formés.

II-5-4- Conditions d'analyse:

- Colonne de deux mètres remplie de carbowax 1500.
- Débit du gaz vecteur dans le chromatographe: 30ml/min.
- Température du four : 70°C.
- Température de l'injecteur : 150°C.
- Température de détecteur : 200°C.

Un chromatogramme type des produits de réaction est donné dans la figure (II-7).

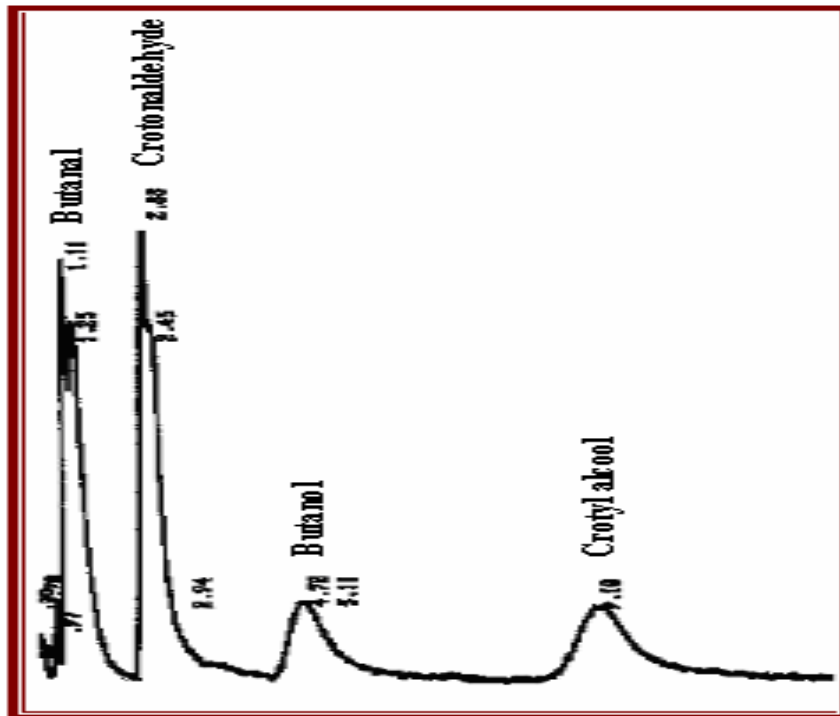


Figure II-7: Chromatogramme obtenu lors de la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde sur le catalyseur RA (CI).

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 facteur de réponse pour les différents produits est de l'ordre de $9 \cdot 10^{-15}$.

II-6- Exploitation des données chromatographiques:

L'aire des pics est donnée directement par l'intégrateur. Le calcul du pourcentage molaire de chaque constituant du mélange se fait selon le procédé suivant: avec une détection FID, la réponse d'un produit i donnée par l'aire a_i de son pic chromatographique est

$$\frac{\frac{a_i}{c_i}}{\sum \frac{a_i}{c_i}} \cdot 100 \quad (12)$$

Ceci a été vérifié à l'aide de divers mélanges de composition connue. Les facteurs de réponses sont de l'ordre de 9.10^{-15} pour le crotonaldéhyde, butanal, butanol et crotyl alcool.

II-6-1- Le taux de transformation global du réactif:

$$\text{TTG} = 100 - \text{taux réactif non converti} \quad (13)$$

II-6-2- La sélectivité S_i :

La sélectivité S_i en un produit i de la réaction est calculé par la relation suivante :

$$S_i = \frac{a_i}{\sum a_i} \cdot 100 (\%) \quad (14)$$

a_i : aire du pic correspondant au produit i .

$\sum a_i$: aires des pics des produits essentiels autre que le réactif.

II-6-3- Calcul de l'activité :

II-6-3-1- Activité du catalyseur rapportée à la masse du catalyseur :

$$A = \frac{\text{TTG} \times \text{Db} \times \tau}{M_{\text{réact}} \times m_{\text{cata}}} \quad (\text{mol. h}^{-1} \text{ gr}^{-1}_{\text{cata}}) \quad (15)$$

avec :

TTG : taux de conversion total (%).

Db : débit d'hydrogène (2 ml/h).

M : masse molaire du réactif (g/mol).

m_{cata} : masse du catalyseur (g).

τ : densité du réactif (g/ml).

II-6-3-2- Activité intrinsèque du catalyseur :

C'est l'activité rapportée à la phase activée du catalyseur, c'est à dire au nombre d'atomes de métal accessibles en surface déterminés par la technique chromatographique pulsée.

$$A = \frac{100 \times \text{TTG} \times D_b \times \tau \times M_{\text{métal}}}{M_{\text{réact}} \times D \times t \times m_{\text{cata}} \times 3600} \quad (\text{S}^{-1}) \quad (16)$$

avec :

TTG : taux de conversion total (%)

Db : débit d'hydrogène (2 ml/h).

M réact : masse molaire du réactif (g/mole).

M métal : masse molaire du métal (g/mole).

τ : densité du réactif (g/ml).

D : dispersion du métal (%).

t : teneur en métal.

m_{cata} : masse du catalyseur (g).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] C. Marcilly, Actes 2^{ème} coll. Franco- Marhreb. Catal.,- Sidi Fredj, 1-5 Juin 1991, Tome 1
- [2] M. Reinikainen, M. K. Niemela, N. Kakuta, S. Suhonen. Appl. Catal., A: General 174 (1998) 61-75.
- [3] Guzzi, New trends in CO activation, studies on surface science catalysis, Vol.64, elsevier, Amesterdam, (1991) p. 394.
- [4] M. K. Niemela, A. O. I. Krause, T. Vaara, J. J. Kiviaho, M. Reinikainen, Appl. Catal., A 147 (1996) 325-345.
- [5] F.Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude. J.Catal 221 (2004) 32-42.
- [6] A. Saadi, Thèse de magister, USTHB, (1998).
- [7] K.Shimomura K. Ogawa K, oba M. et Kotera Y. L. J. Catal, 52 (1978) 191-205.
- [8] Okamoto Y. Fukino F. Imanaka T et Teranashi. S, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3740.
- [9] A. L. Mc Clellan et H. F. Hansberger, J. Colloid Interface Sci., 23 (1967) 577.
- [10] Ross J.R.H., Steel M.C et Zeini-Isfahani A., J. Catal., 52 (1978) 280-290.
- [11] Evans M. S., Wainwright M.S., Bridgewater A.J. et Young D.J.,Appl. Catal., 7 (1978) 75-83.
- [12] Duprez D., J. Chim.Pys., 80 (1983) 478.
- [13] Gavalas G.A.R., Phichitkul C. et Voecks G.E., J. Catal., 88 (1984) 54-64.
- [14] H. Abderrahim, hèse de doctorat, poitiers (1986).
- [15] G. Prelazzi, M. Cerboni and G. Leofanti; J. Catal. 181, (1999) 73-79.
- [16] E. Rogement, thèse de doctorat, Claude Bernard- Lyon I (1996).

Chapitre III:

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

III- CARACTERISATION DES CATALYSEURS :

Nous avons préparé des catalyseurs à base de rhodium (1% et 5% en poids) déposés sur alumine- γ et alumine modifiée par le zinc à différents rapports atomiques Zn/Rh. (Tableau III-1).

Tableau III-1: catalyseurs préparés.

Echantillons	% Pondéral en Rh	Rapport atomique Zn/Rh
1RA (Cl)	1	0
1RA (N)	5	0
5RA (Cl)	1	0
5RA (N)	5	0
1RZA (Cl)	1	1
1RZA(Cl)	1	2
1RZA(Cl)	1	3
1RZA(Cl)	1	5
5RZA (Cl)	5	5
1RZA(N)	1	5
5RZA (N)	5	5

Cette série nous permet d'étudier l'influence du zinc et du sel précurseur sur les propriétés physico-chimiques et catalytiques du rhodium.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation de nos formules catalytiques par :

- Diffraction aux Rayons X (**DRX**).
- Microscopie Electronique à Balayage (**MEB**).
- Réductibilité en Température Programmée (**TPR**).
- Capacité chimisorptive de l'hydrogène ainsi que l'accessibilité de la phase

- active mesurée par titrage (H_2-O_2).
- Désorption en Température Programmée (TPD).
- La chimisorption d'oxygène (O_{c500}).

III-1- Analyse par DRX :

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure interne du solide. La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos solides. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison des fiches A.S.T.M, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme de raies de diffraction de ce dernier.

Les spectres DRX des catalyseurs 5RA calcinés à 450°C et réduits à 500 et 800°C sont présentés sur la figure III-1.

Pour les catalyseurs 5RA (Cl) et 5RA (N) réduits à 500°C, nous observons la présence de raies intenses attribuées au support alumine. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par M.Ojeda et coll [1].

Dans un autre travail, K. Doi et coll [2] ont noté en plus de l'alumine la présence du rhodium et de la phase RhO_2 .

Pour l'échantillon réduit à 800°C, les réflexions dues au support alumine sont détectées. De plus, le rhodium interagit avec le support pour former Al_9Rh_2 . Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par F.Sadi et coll [3].

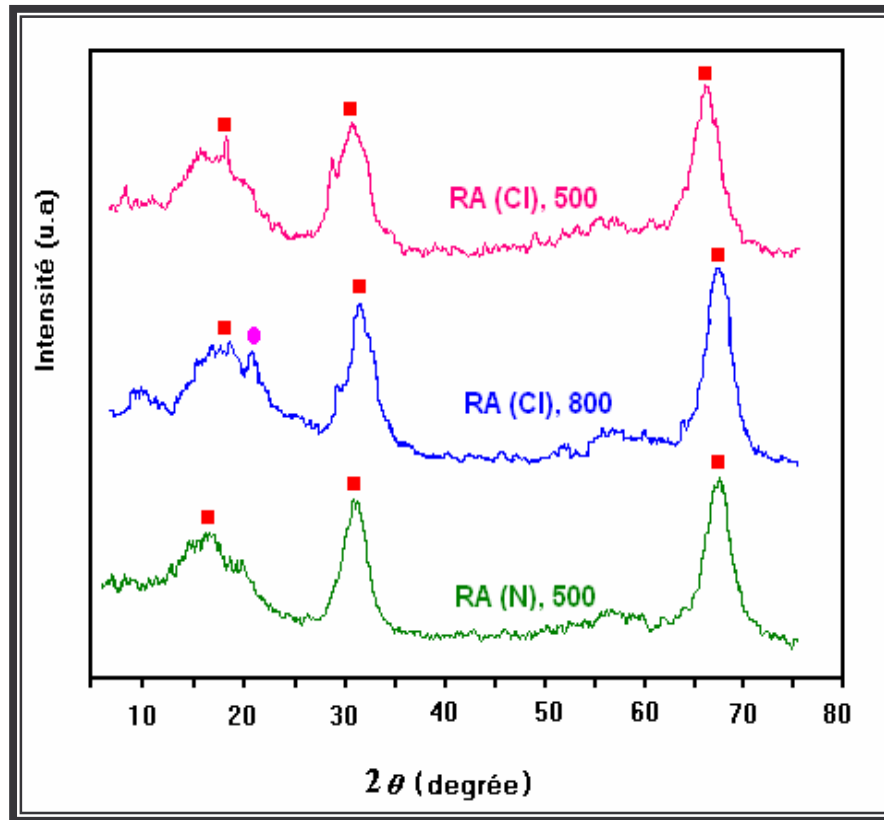


Figure III-1 : Spectres RDX des catalyseurs RA.



Les spectres DRX des catalyseurs 5RZA (Cl) réduits à 500 et 800°C et le catalyseur RZA (N) réduit à 800°C sont présentés par la figure III-2.

Pour tous les catalyseurs, les réflexions dues à l'alumine et à l'oxyde de zinc (ZnO) sont détectées. Pour ce dernier une intensité plus importante est observée sur le catalyseur préparé par les nitrates. De plus, le zinc et le rhodium interagissent avec le support pour former les phases $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ et Al_9Rh_2 .

Pour le catalyseur RZA réduit à 500°C, le zinc interagit aussi avec le support pour former les phases ZnAl_2O_4 et $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{O}$.

Sur les catalyseurs RZA (Cl) et RZA (N) réduits à 800°C, les raies caractéristiques de ZnO_2 sont également observées.

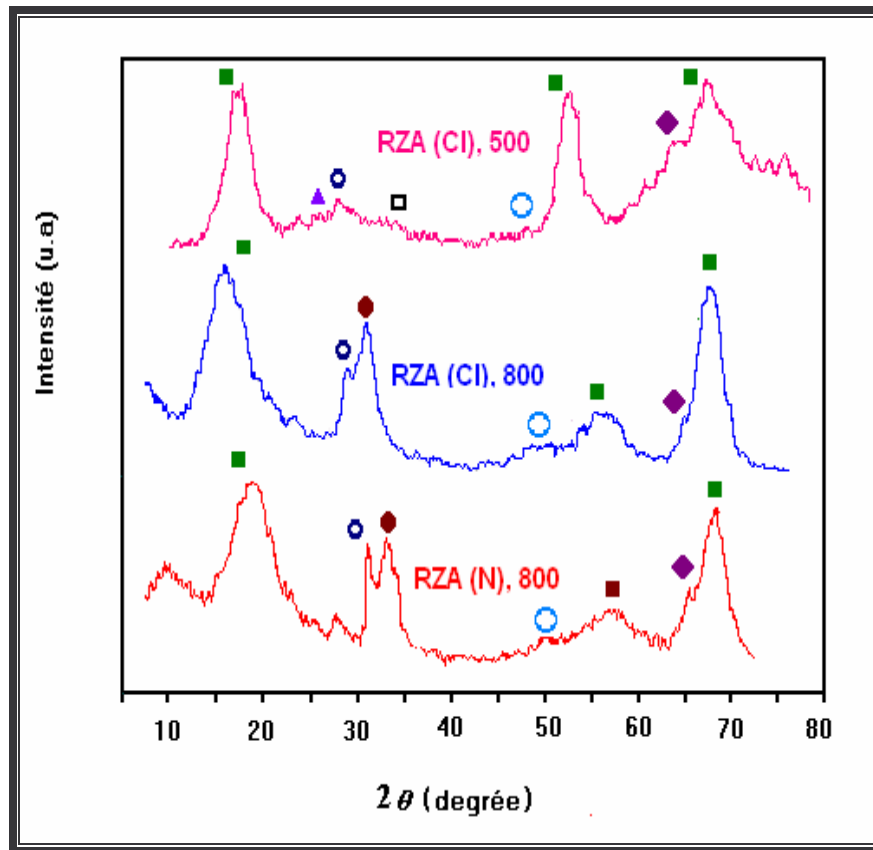
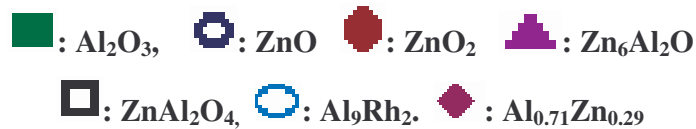


Figure III-2 : Spectres rayons-X des catalyseurs RZA.



III- 2- Analyse par Microscopie électronique à balayage :

Afin de mettre en évidence les changements morphologiques qui se sont manifestés sur nos catalyseurs, nous avons caractérisé nos échantillons par microscopie électronique à balayage.

Les figures (III-3 a, b, c et d) donnent la morphologie et le spectre d'analyse élémentaire de l'échantillon 1RA (Cl).

Une analyse localisée du micrographie donné par le MEB concernant le catalyseur 1RA (Cl), confirme la présence de ses constituants qui sont Rh et Al, O et Cl

avec une intensité relativement plus importante pour l'aluminium et l'oxygène. Pratiquement, les mêmes observations sont remarquées sur le spectre de l'échantillon RA à 5% en poids en métal.

Le tableau III-2 et III-3 présentent les pourcentages massiques et atomiques des constituants des catalyseurs 1RA (Cl) et 5RA (Cl). Nous remarquons que le pourcentage en poids en rhodium est de 0.78% pour 1RA (Cl) et est 4.81% pour 5RA (Cl). Ces valeurs sont relativement très proche de celles utilisées dans la préparation de ces catalyseurs qui sont 1% et 5% en Rhodium respectivement.

Les micrographies de la figure III-3 relatives au catalyseur 1RA (Cl) réduit à 500°C révèlent la formation de particules de tailles variables ainsi que la présence de nombreux entassements de plus en plus importants lorsque la teneur en métal augmente. Ce résultat est en accord avec la diminution de la dispersion pour les catalyseurs à forte teneur en métal. On remarque également des grains plus clairs correspondant au métal déposé sur l'alumine qui est d'une couleur plus sombre.

Sur les spectres des catalyseurs RZA (Cl) on observe la présence des éléments Rh, aluminium, Oxygène, le chlore et le zinc. Nous remarquons également que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation de la teneur en métal

Pour le catalyseur 1RZA (Cl) avec le rapport atomique Zn/Rh de 5 (figure III-5), nous observons la présence des particules de taille différente qui augmente avec la teneur en métal. Nous avons confirmé ces résultats par le calcul des tailles des particules par MEB qui montre un grossissement des particules métalliques Tableau III-6.

L'analyse élémentaire des catalyseurs RZA (Cl) (Tableau III-3 et III-4), montre que le pourcentage en poids en Rh est de 0.77% pour 1RZA (Cl) et 4.4% pour 5RZA (Cl). Ces valeurs sont proches de celles utilisées lors de la préparation.

Les résultats montrent également que les rapports atomiques Zn/Rh obtenus sont de l'ordre de 4.27 pour 1RZA et de 4.16 pour 5RZA. Ces valeurs sont proches du rapport Zn/Rh = 5 utilisé dans la préparation de ces catalyseurs.

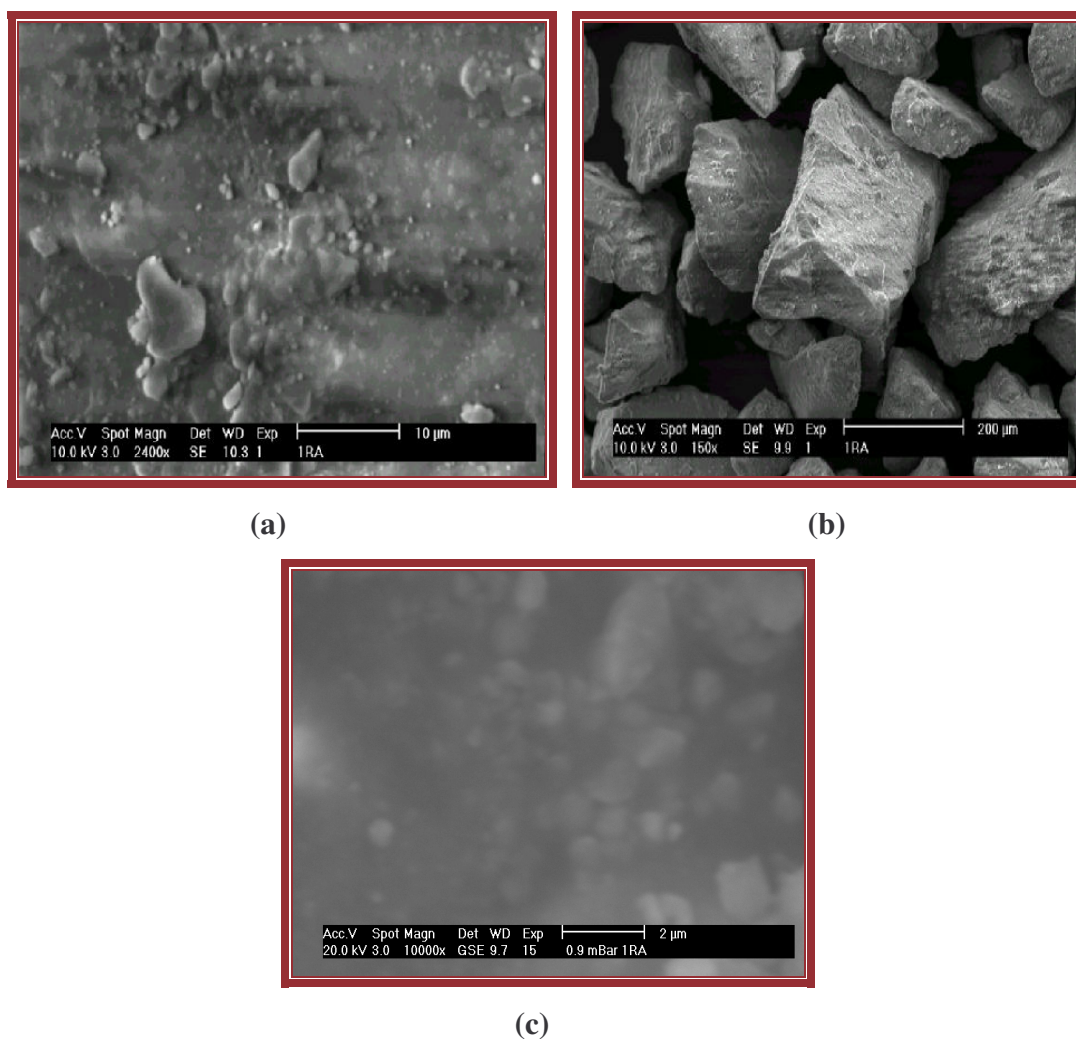


Figure (III-3 a, b et c) : Micrographies de l'échantillon 1RA (CI).

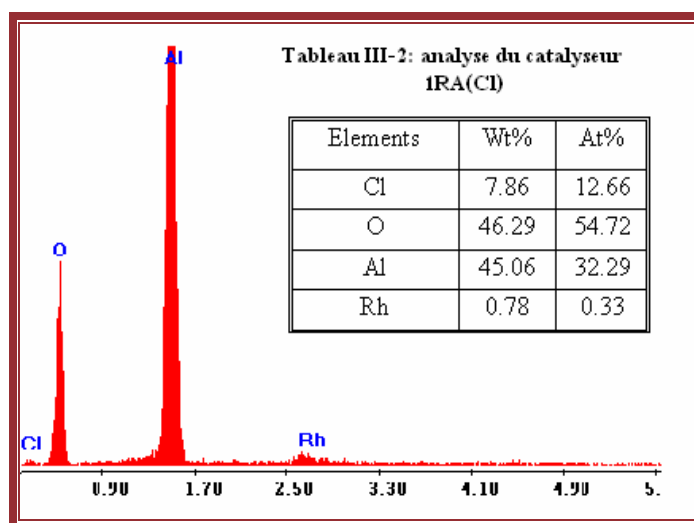


Figure III-3-d : Analyse élémentaire du catalyseur 1RA (CI)

Les micrographies des échantillons 5RA (Cl) sont montrées par les figures suivantes :

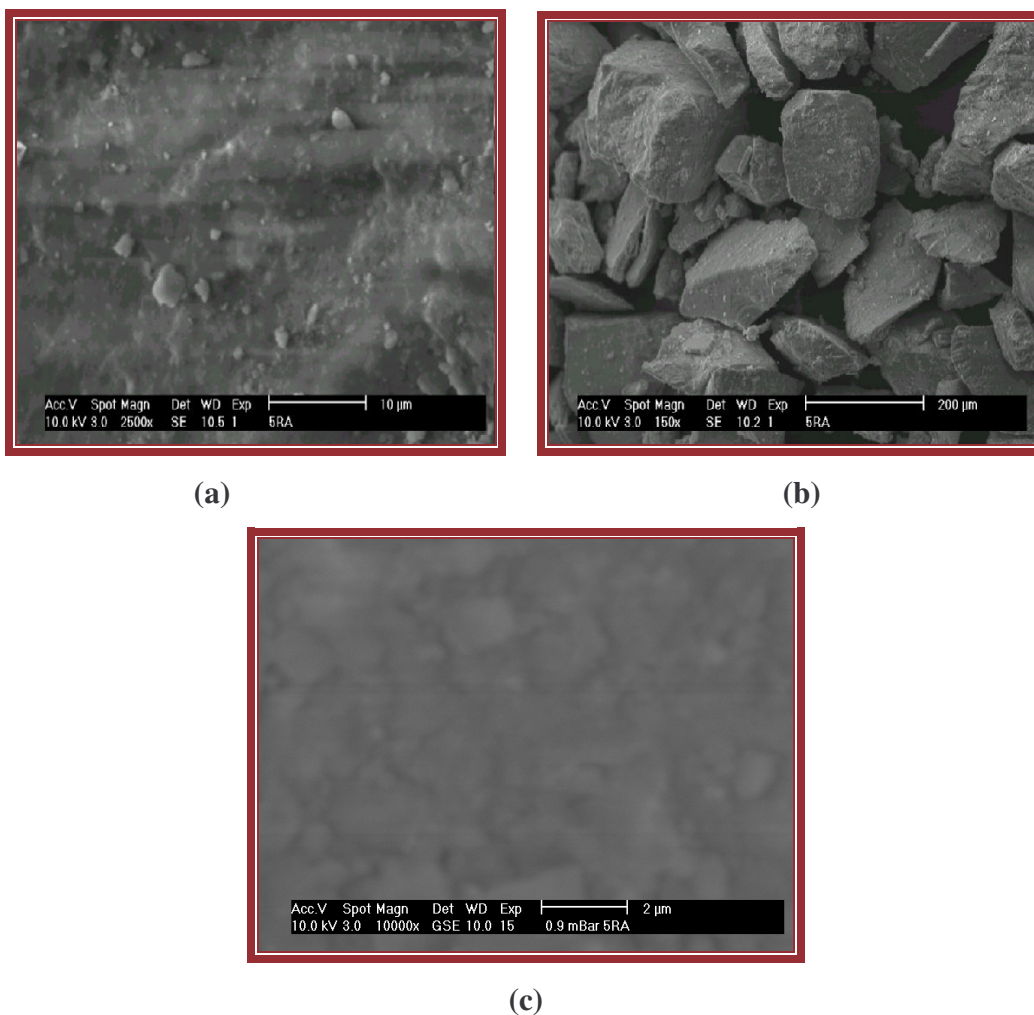


Figure (III-4, a, b et c) : Micrographies de l'échantillon 5RA (Cl).

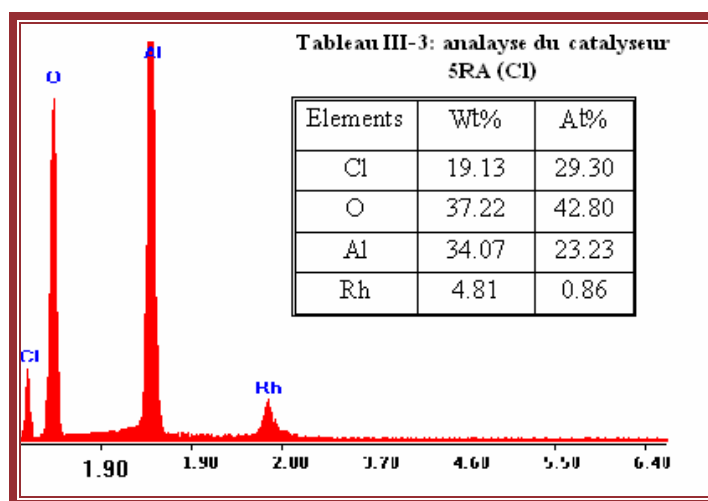


Figure III-4-d : Analyse élémentaire du Catalyseur 5RA (Cl)

Les résultats d'analyse de l'échantillon 5 RA (Cl) sont montrés par les figures suivantes :

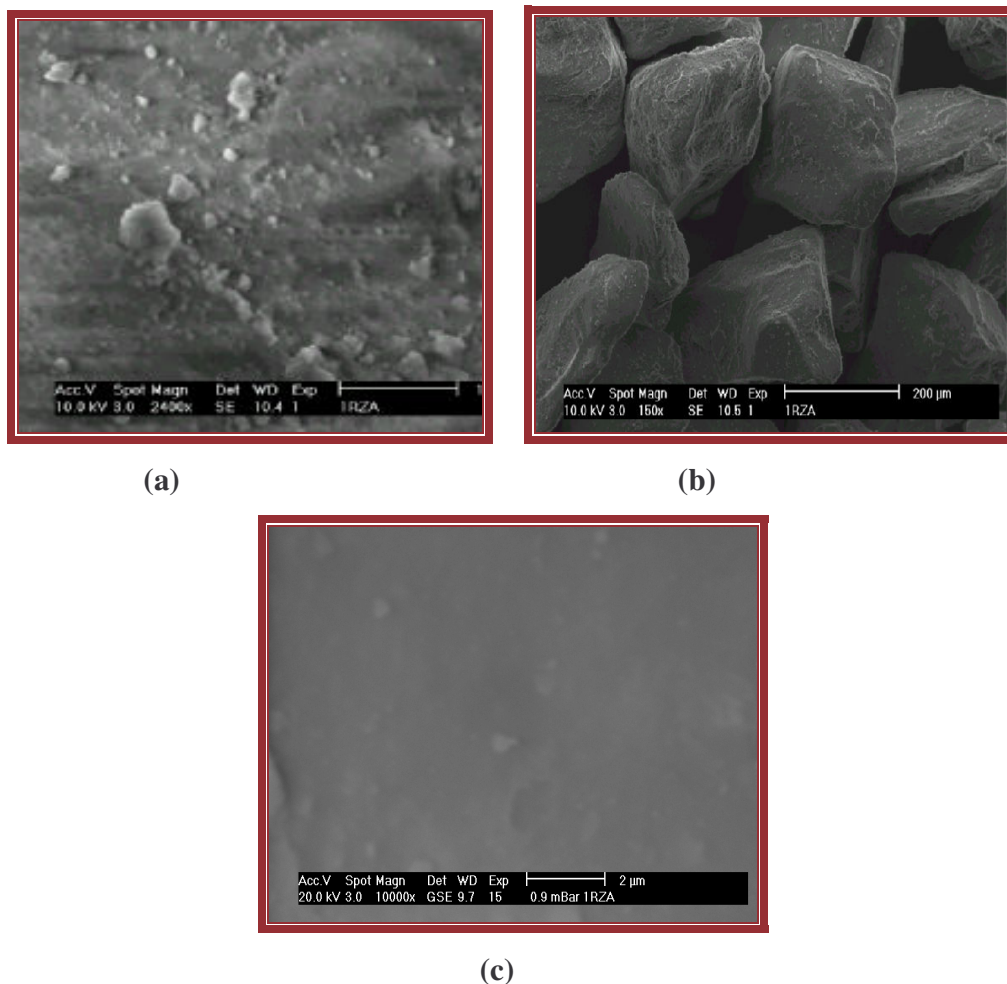


Figure (III-5-a, b et c) : Micrographies de l'échantillon 1RZA, R5.

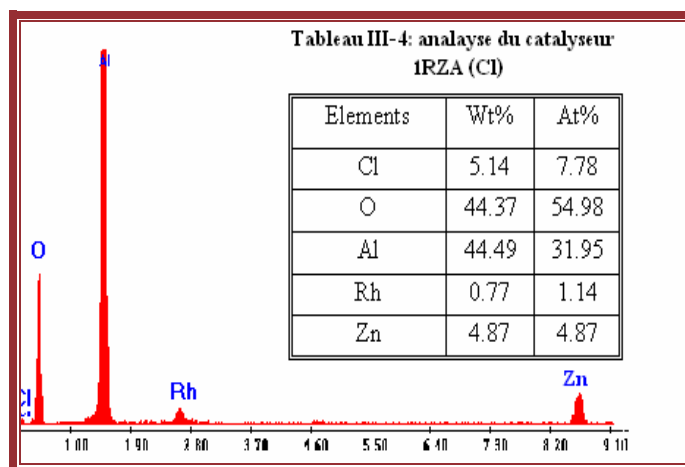


Figure III-5-d : Analyse élémentaire du catalyseur 1RZA (Cl)

Les micrographies des échantillons 5% Rh/ZnO-Al₂O₃ sont montrées par les figures suivantes :

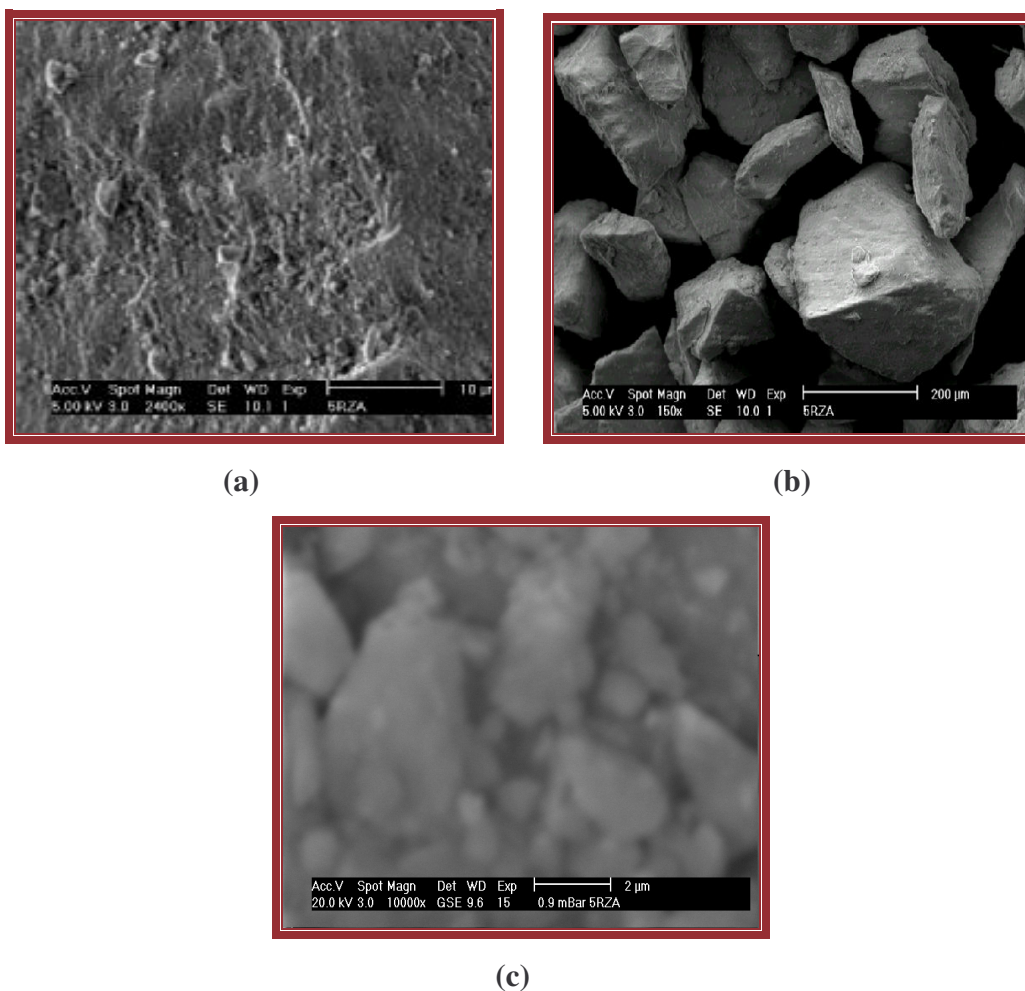


Figure (III-6- a, b et c) : Micrographies de l'échantillon 5RZA (Cl), R5.

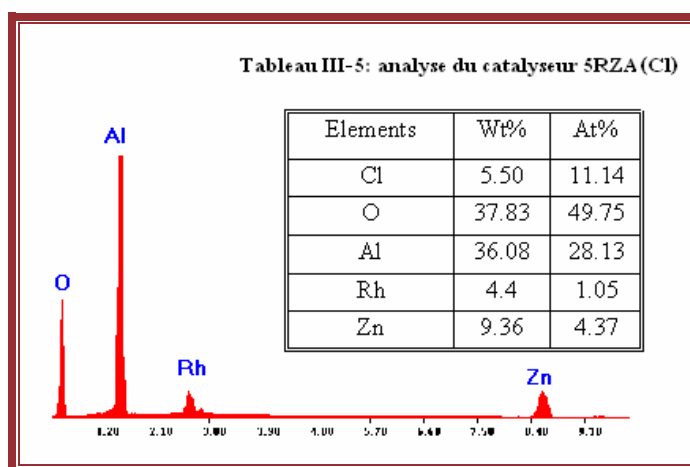


Figure III-6-d : analyse élémentaire du catalyseur 5RZA (Cl), R5.

Calcul des tailles des particules:

Nous avons utilisé la technique de caractérisation par microscopie électronique à balayage pour le calcul des tailles des particules des catalyseurs RA (CI) et RZA (CI) réduits à 500°C (avec Zn/Rh=5 à 1 et 5% en rhodium). Nous avons comparé les résultats obtenus avec les valeurs obtenues par chimisorption que nous exposerons plus loin.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III-6: Comparaison des tailles des particules.

Catalyseurs	% Rh	Taille des particules d_{HC} (Å°)	Taille des particules d_{MEB} (Å°)
RA (CI)	1	14,2	15,1
RA (CI)	5	21,6	22,2
RZA (CI)	1	17,2	18,4
RZA (CI)	5	35,6	36

Nous remarquons que les tailles des particules calculées par microscopie électronique à balayage et par chimiosmotique d'hydrogène sont très proches. Donc il y a une bonne corrélation entre les deux méthodes.

III-3- Réductibilité des catalyseurs en température programmée :

La caractérisation par réduction en température programmée (TPR) est effectuée par chromatographie pulsée (décrite précédemment dans le chapitre II).

Cette méthode de caractérisation est l'une des techniques les plus utilisées dans les laboratoires pour la caractérisation des catalyseurs métalliques supportés [4-11]. Elle peut apporter des informations intéressantes sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur tels que :

- les taux de réduction.
- températures optimales de réduction.

D'une manière générale, les chimisorptions et titrages de H₂ et O₂ sont relativement peu sensibles aux conditions opératoires : temps de réduction et de dégazage [12]. Par contre, les profils de réduction en température programmée (TPR) sont très sensibles à de nombreux paramètres opératoires (externes) : débit des gaz, vitesse de montée de la température, La quantité d'hydrogène injectée en continu ou en pulse.

Dans ce travail, tous les résultats ont été obtenus dans les mêmes conditions opératoires :

- Débit du gaz vecteur Ar (30 cm³/min).
- Montée en température (5°C/min).
- Injection d'hydrogène (1 pulse toutes les deux minutes).

Cette technique a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes parmi lesquels nous citons :

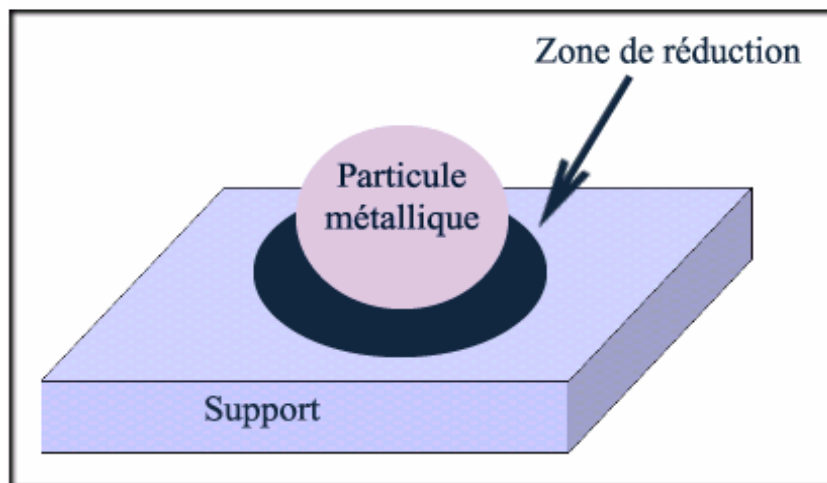
- Les alliages [4-6] dans certains cas de catalyseurs bimétalliques.
- Les interactions fortes métal-support ou la présence d'une phase oxyde diffuse pour les catalyseurs prétraités sous atmosphère oxydante à des températures élevées [7-11].
- Ainsi que l'état de dispersion de la phase métallique [11].

III-3- 1- Réductibilité des supports :

Dans un premier temps, nous avons étudié la réductibilité des supports seuls Al₂O₃ et ZnO- Al₂O₃.

a- Al₂O₃:

La figure III-7 rassemble les profils TPR des supports Al₂O₃ et ZnO-Al₂O₃. D'après les résultats obtenus sur l'alumine seule, nous pouvons confirmer que le support est irréductible en absence du métal noble rhodium. Ce résultat est analogue à celui trouvé par Baker et coll [12,13] qui ont montré que le métal noble catalyse la réduction du support. Ce résultat nous permet de dire que le support se réduit en premier lieu à l'interface périmétrique métal –support.

**b- ZnO-Al₂O₃:**

Le profil TPR du support ZnO-Al₂O₃ présenté dans la figure III-7, ne présente aucune consommation d'hydrogène. Donc la modification de l'alumine par le zinc n'influe pas sur les propriétés du support alumine.

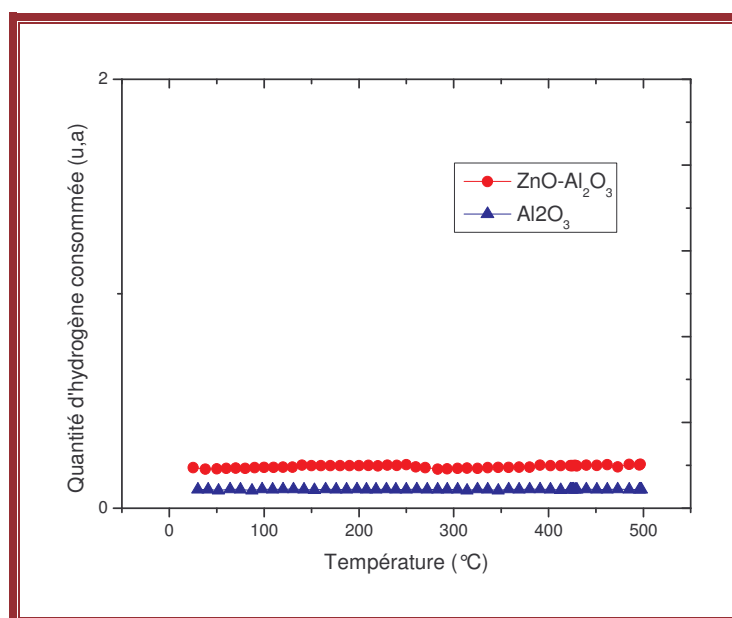


Figure III-7: Profils TPR des supports Al₂O₃ et ZnO-Al₂O₃.

III-3-2- Réductibilité des catalyseurs métalliques supportés:

III-3-2-1 – Réductibilité des catalyseurs Rh/Al₂O₃:

a- Effet du sel précurseur et de la teneur en métal:

Nous avons étudié la réductibilité des catalyseurs 1RA et 5RA, préparés par des sels précurseurs contenant des chlorures et des nitrates de rhodium. Les résultats obtenus sur les catalyseurs à 1% en poids en métal sont rassemblés dans la figure III-8.

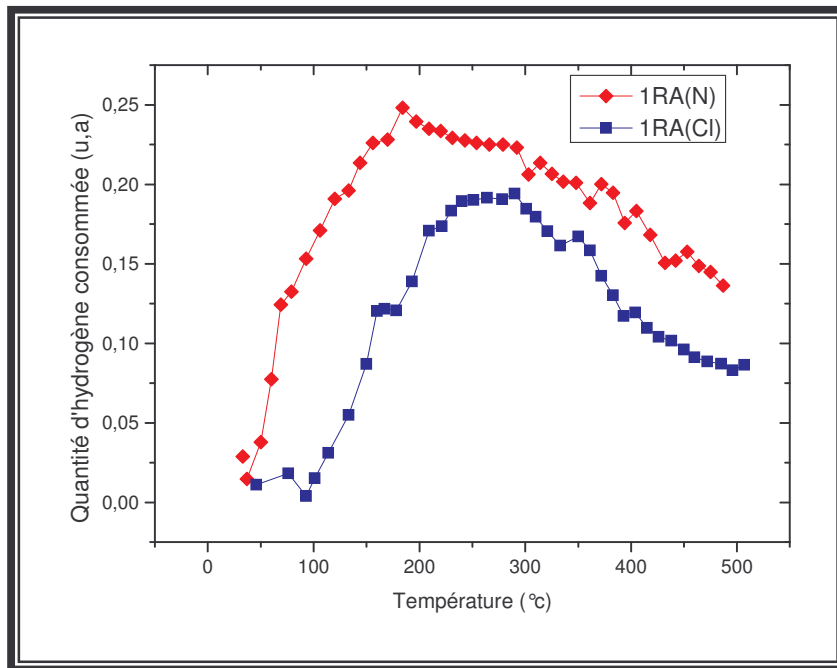


Figure III-8 : Profils TPR des catalyseurs 1RA (N) et 1RA (Cl).

L'examen des profils de réduction obtenus montre la présence d'un seul pic de réduction, avec un maximum de consommation d'hydrogène aux températures relativement basses 250°C pour 1RAZ (Cl) et 184 °C pour 1RA (N). Ces pics sont attribués principalement à la réduction de l'oxyde de rhodium (Rh₂O₃). Les résultats observés sur le catalyseur chloré sont analogues à ceux trouvés par F.Benseradj et coll [14]. La valeur de la température de réduction maximale est nettement plus élevée que

celle rapportée par Kacimi et Duprez (210°C) [15] et par M.Ojeda et coll (150°C) [16]. Cette différence dans la température de réduction est probablement liée à la différence des conditions de préparation des catalyseurs.

Les résultats TPR obtenus sur le catalyseur nitré 1RA (N) sont analogues avec ceux trouvés par R. Taha [17] qui ont obtenus un seul pic de réduction avec un maximum de consommation d'hydrogène qui apparaît à 183°C pour le catalyseurs RA (N).

Comme le montre la figure III-9, la réduction des catalyseurs 5RA (N) et 5RA (Cl) se fait en une seule étape. Nous constatons également que le catalyseur 5RA (N) se réduit à une température de 140°C, inférieure à celle trouvée pour le catalyseur 5RA (Cl) (180°C). En comparant les profils des catalyseurs 1RA à ceux des catalyseurs 5RA (figures III-8 et III-9) on observe un déplacement de la position des pics de réduction dans les catalyseurs 5RA vers des températures relativement plus basse quelque soit le sel précurseur utilisé.

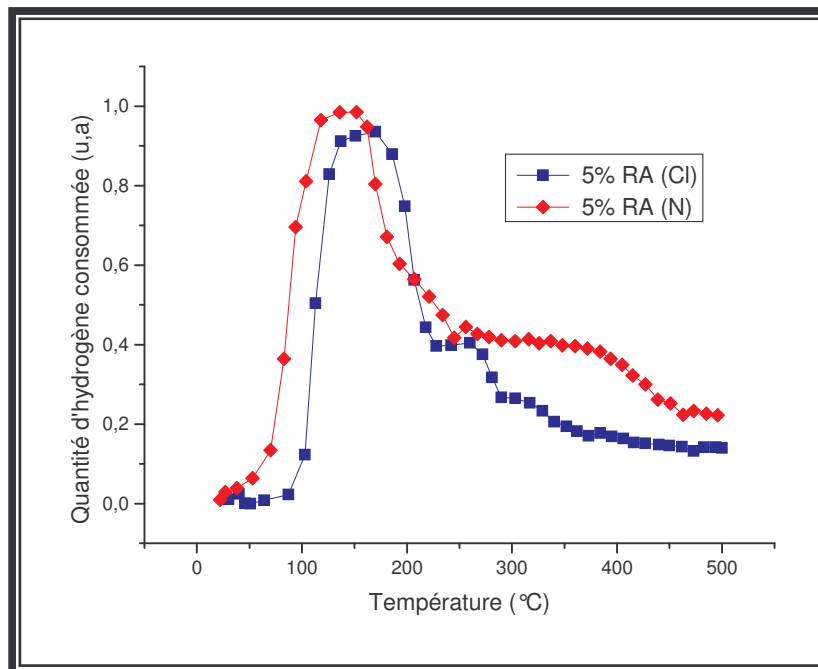


Figure III-9 : Profils TPR des catalyseurs 5RA (N) et 5RA (Cl).

Nous retrouvons les mêmes résultats que HYDE et coll [18] qui ont étudié la décomposition de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ supporté sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans l'hydrogène, le précurseur semble se décomposer en rhodium métallique (vers 200°C), tandis que la décomposition sous air conduit préférentiellement à l'oxyde Rh_2O_3 . Cependant, cette décomposition est progressive et n'est pas totale avant 430°C .

L'oxyde de Rh se réduit selon la réaction :



La réduction de l'alumine a été évoquée par Weller et Montagna [19,20] celle-ci n'aurait lieu qu'au-delà de 450°C .

La figure III-10 présente un Chromatogramme-type de thermoréduction programmée pour le catalyseur 5RA réduit à 800°C .

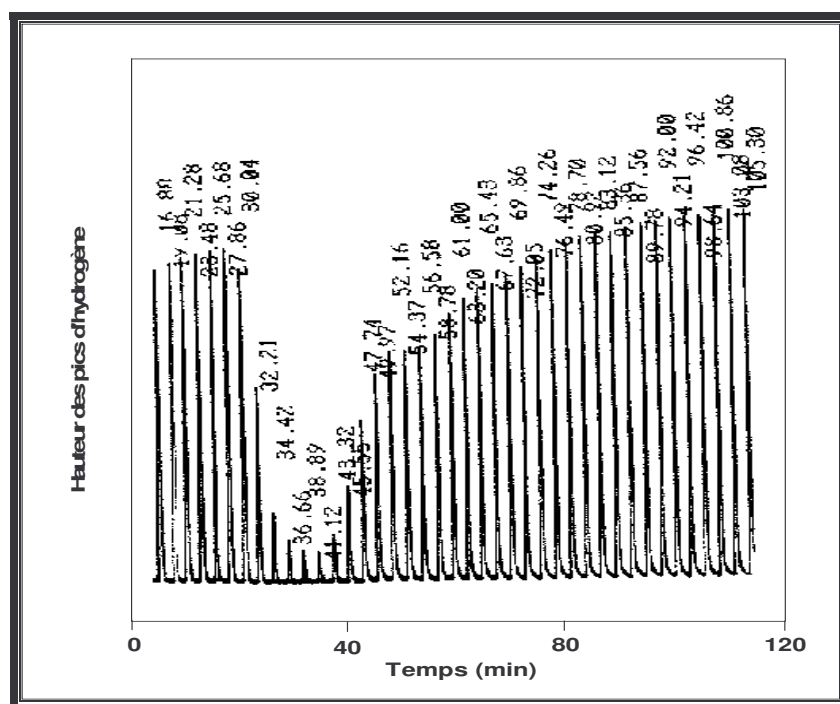


Figure III-10: Chromatogramme-type de thermoréduction programmée pour le catalyseur 5RA (Tred=800°C).

b- La réduction en température programmée jusqu'à 800°C :

Nous avons suivi la réductibilité des catalyseurs 1RA (Cl) et 5 RA (Cl) jusqu'à 800°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante:

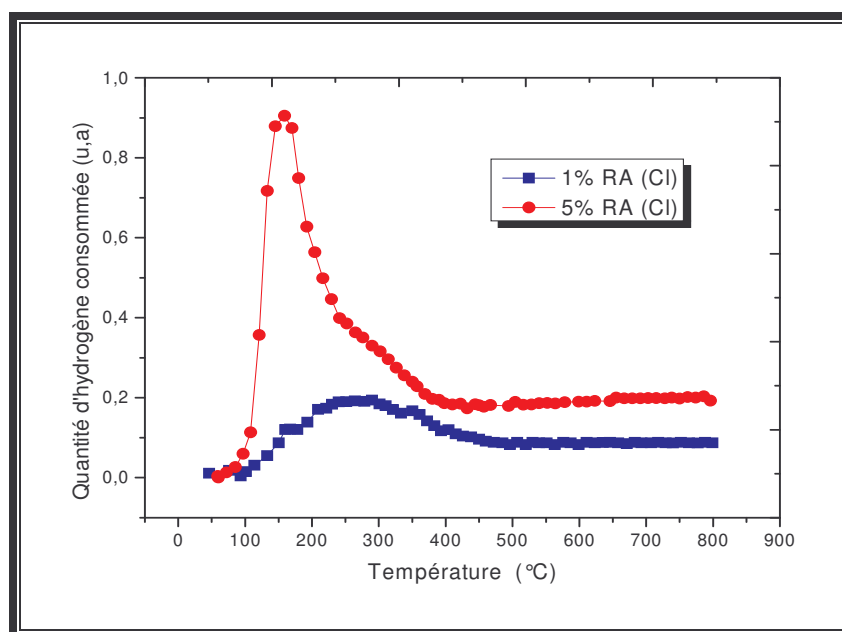


Figure III-11: profils TPR des catalyseurs 1RA (Cl) et 5RA (Cl).

Les résultats rassemblés dans la figure III-11 montrent la présence d'un seul pic de réduction à 150°C pour 5RA (Cl) et à 250°C pour 1RA (Cl). Ces pics sont attribués à la réduction de l'oxyde de rhodium.

III-3-2-2- Réductibilité des catalyseurs RZA :**a- Effet du rapport atomique Zn/Rh:**

Les profils de réduction en température programmée (TPR) des catalyseurs 1RZA (Cl) calcinés à 450°C, avec les rapports atomiques R=1, 2, 3 et 5 sont présentés

sur les figures III-12. On observe que pour tous les catalyseurs il y a un seul pic de réduction qui est attribué à la réduction de l'oxyde de rhodium.

Nous remarquons un déplacement de la position des pics de réduction vers une température relativement plus haute (320-360°C) avec les catalyseurs contenant du Zn quelque soit le rapport atomique Zn/Rh. Donc le zinc retarde la réduction du métal. Ce qui est probablement dû :

- à une interaction métal-support.
- ou à une modification des propriétés électroniques et par conséquent des propriétés de chimiosorption.
- ou à la réduction des phases formées entre le zinc et l'alumine.

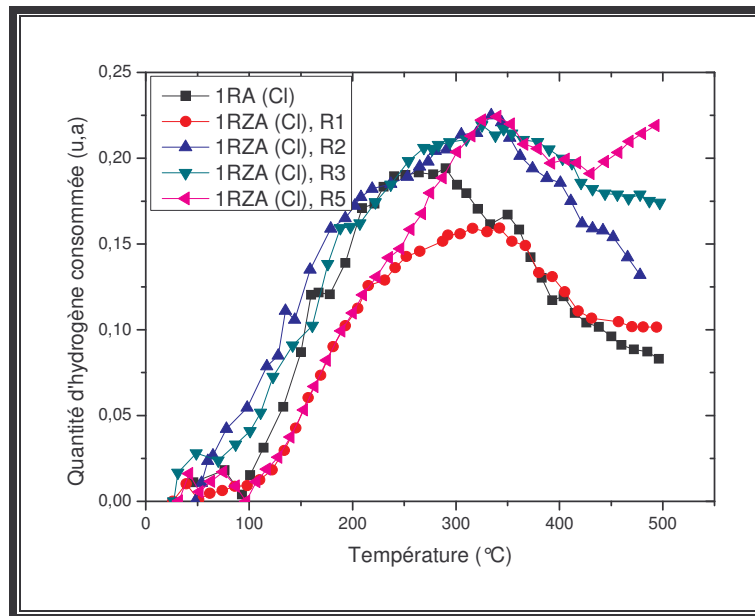


Figure III-12 : Profils TPR des catalyseurs 1RA et 1RZA.

b- Effet du sel précurseur et de la teneur en métal: pour le rapport Zn/Rh=5:

Nous avons étudié l'influence du sel précurseur et de la teneur en métal sur la température de réduction maximale des catalyseurs RZA (N) et RZA (Cl) à 1 et 5% en rhodium. Les résultats sont regroupés dans les figures III-13 et III-14.

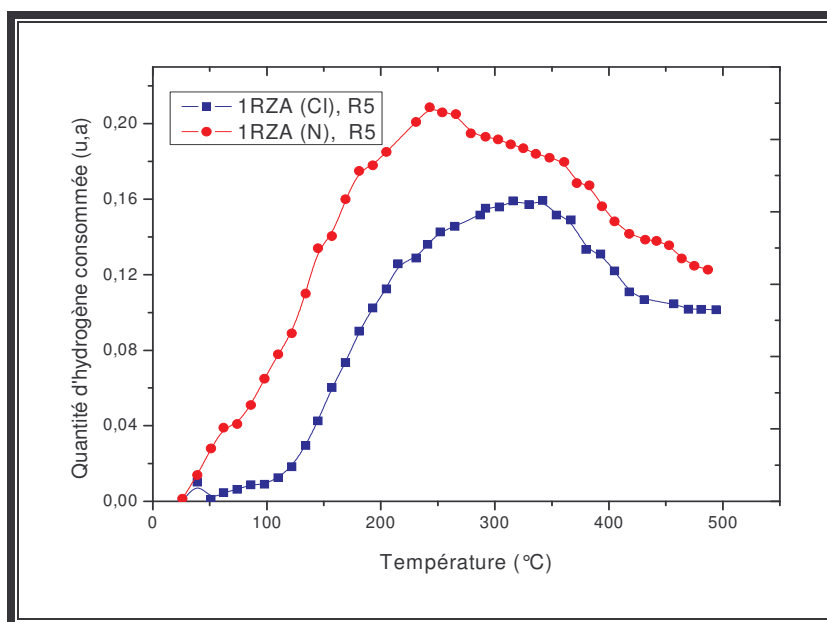


Figure III-13: Profils TPR des catalyseurs 1RZA.

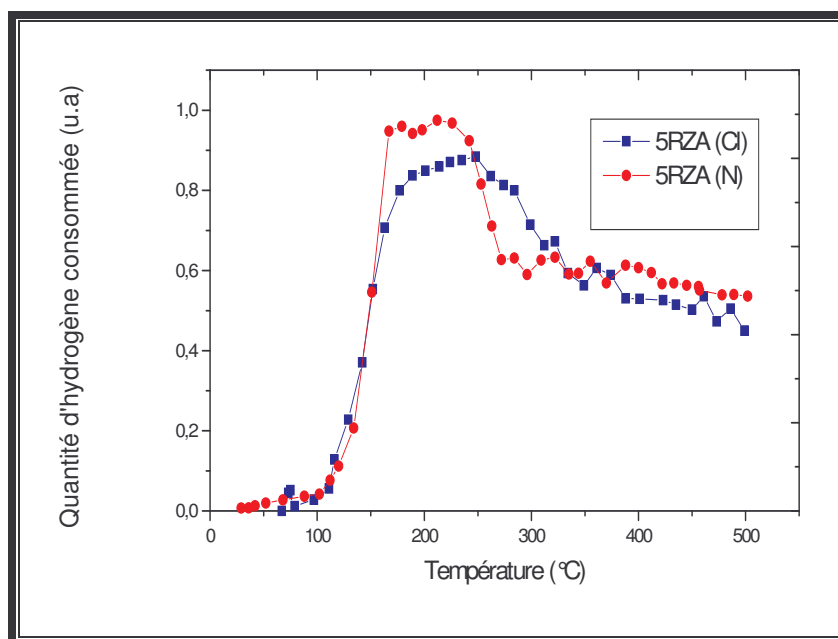


Figure III-14 : Profils TPR des catalyseurs 5RZA.

L'analyse des résultats obtenus (figure III-13 et III-14) montre:

- la présence d'un seul pic de réduction maximale qui est attribué à la réduction de l'oxyde de rhodium (Rh_2O_3).
- que les catalyseurs RZA (N) se réduisent plus facilement que les catalyseurs RZA (Cl) quelque soit la teneur en métal. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par Ammari et coll [21] qui ont montré que le catalyseur 1% Pt/ZnO préparé par les chlorures présente un seul pic large avec un maximum de consommation d'hydrogène qui apparaît entre 200 et 300°C. Par contre l'échantillon nitré se réduit à 120°C.

De plus, M. Consonni et coll [22] ont noté une température de 260°C sur 5Pt/ZnO chloré et 160°C sur le nitré. Cependant, pour Hwarg Yeh [23], les espèces PtO_xCl_y sont dispersées et réduites à plus haute température (350°C).

c – La réduction en température programmée jusqu'à 800°C:

La figure III-15 présente les profils de réduction en température programmée jusqu'à 800°C du catalyseur 1RZA (Cl) avec les rapports R1 et R5. L'analyse des résultats obtenus montre que les catalyseurs peuvent être réduits en une seule ou plusieurs étapes de réduction, cela dépend fortement de la nature des catalyseurs.

Les facteurs suivants peuvent aussi être à l'origine [24] de l'existence de deux pics de réductions qui sont liés soient :

- l'hétérogénéité des solides catalytiques.
- la présence des particules métalliques de taille différentes.
- la meilleure dispersion du métal, corrélée à l'élargissement du pic de réduction [25].
- la présence d'espèces à réduire de natures différentes et engagées dans des phases distinctes.

La réduction de RZA (Cl) conduit à un processus de réduction en deux étapes pour les deux rapports atomiques Zn/Rh : le premier pic apparaît entre 300 et 360°C. Il correspond à la réduction de l'oxyde de rhodium. Un deuxième pic de réduction apparaît

entre 650 et 700°C qui peut être attribué à la réduction de Zn_6Al_2O et $Al_{0.71}Zn_{0.29}$ ou aux interactions plus ou moins fortes entre le métal et le support.

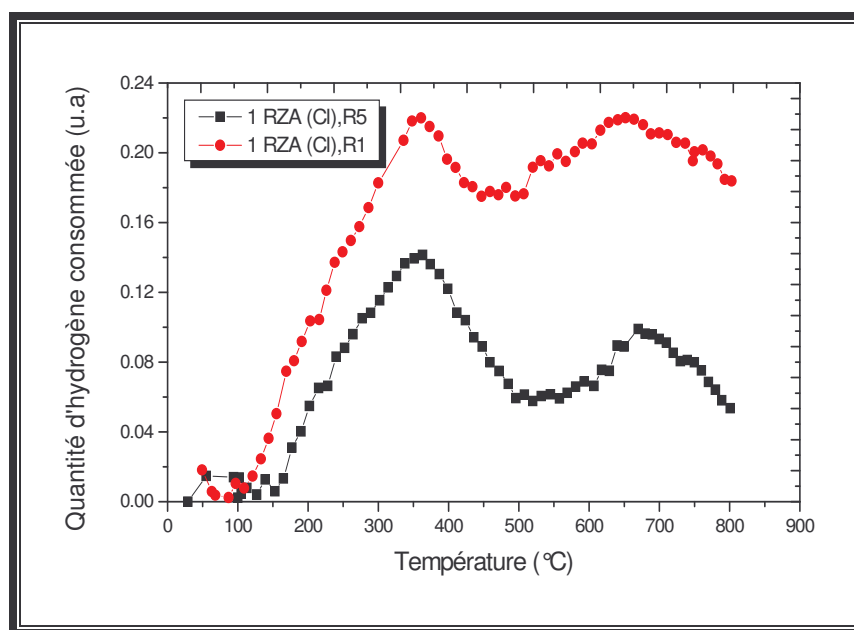


Figure III-15 : Profils TPR des catalyseurs 1RZA réduits à 800°C.

Nous avons fait une réduction en température programmée du catalyseur 1RZA (Cl) avec le rapport R5 à différentes températures de réduction (500, 600, 700 et 800°C). Les résultats obtenus (figure III-16) montrent la présence de deux pics de réduction, le premier à 350°C, dû à la réduction de l'oxyde de rhodium Rh_2O_3 , le deuxième à 650°C peut être attribuer à la réduction de Zn_6Al_2O et $Al_{0.71}Zn_{0.29}$.

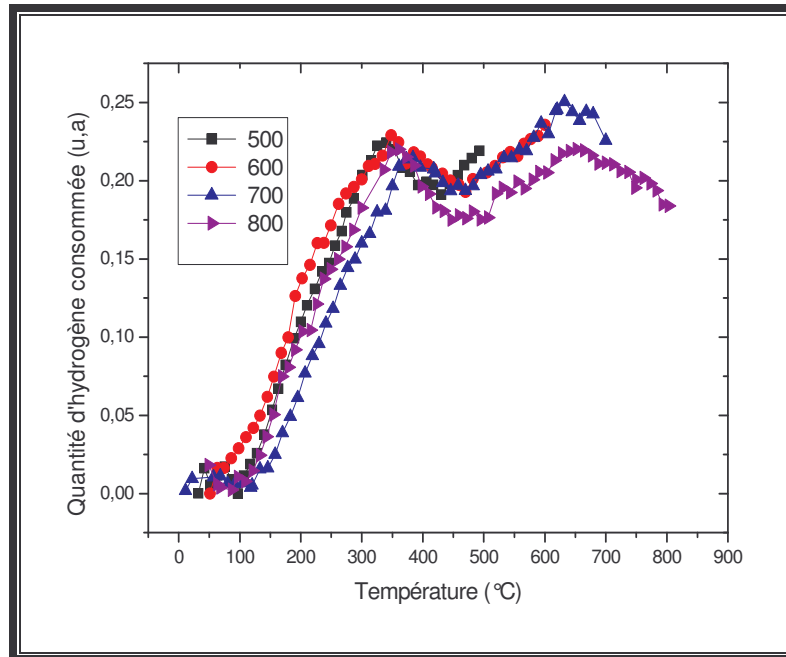


Figure III-16 : Profils TPR du catalyseur 1RZA (Cl), R₅.

IV-4 - Dispersion des catalyseurs et aire de surface métallique accessible :

IV-4-1- Chimisorption et titrages des molécules sondes (H₂, O₂):

Deux types de techniques peuvent être distinguées, pour la mesure de la surface des particules métalliques :

- ➡ des techniques physiques comme la microscopie électronique, la diffraction des rayons-x.
- ➡ des techniques chimiques, basées sur la quantité de gaz chimisorbé à la surface des particules métalliques.

Dans certains cas, les techniques classiques de microscopie électronique pour la détermination de la taille des particules sont inopérantes par manque de contraste entre le support et le métal. De plus, pour des métaux bien dispersés et sous l'effet du faisceau électronique, la dispersion du métal peut diminuer par frittage des particules métalliques [26].

La diffraction des rayons X est la plus connue des techniques cristallographiques mais, elle est souvent limitée pour plusieurs raisons, parmi lesquelles :

- les réflexions des différentes phases peuvent être superposées, c'est le cas des catalyseurs Pt/Al₂O₃ [27].

- le manque de contraste lorsqu'on a une faible teneur en métal [27].

Par contre, la technique basée sur la chimisorption sélective d'un gaz comme H₂, O₂ ou CO est largement utilisée dans les laboratoires de catalyse [28-30]. Ce succès résulte du fait que cette technique donne accès directement à la surface active et les résultats sont précis et reproductibles, lorsque le protocole de prétraitement et d'adsorption (température, pression...) est rigoureusement respecté. De plus, cette technique ne nécessite pas un appareillage complexe et onéreux. Cependant, il est recommandé, particulièrement lorsqu'on étudie un nouveau type de catalyseur, de comparer les résultats obtenus avec ceux issus d'une technique physique.

L'étude de la chimisorption des molécules sondes, telles que H₂, O₂, CO, CO₂, par la méthode chromatographique pulsée, est décrite en détail par D.Duprez [31]. Ces techniques sont très utilisées dans les laboratoires pour la détermination de la dispersion des surfaces métalliques des catalyseurs contenant de faibles quantités de métal.

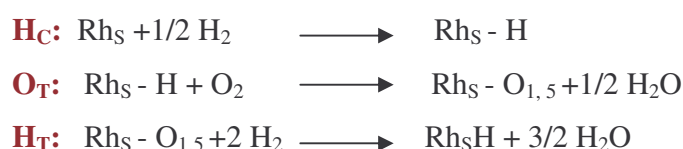
Dans le cas des bimétalliques, elle peut apporter des informations sur chaque métal, si les deux métaux présentent des rapports adsorbat/métal très différents. Cependant, l'utilisation des supports acides (zéolites, alumines,...) [32] ou facilement réductibles (TiO₂, ZnO, ZrO₂,...) [33,34] permet une migration de l'hydrogène par phénomène de « spillover », avec pour conséquence, une quantité d'hydrogène adsorbée excédentaire, ce qui peut limiter la validité des mesures. Dans ce cas, il est recommandé, pour les métaux nobles tel que le rhodium, de confirmer cette mesure par titration de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène (O_T). Sachant cependant, que pour les supports pouvant stocker de l'oxygène tel que CeO₂ [35], la méthode de titrage par O₂ n'est pas valable.

Le principe de cette méthode consiste à réduire l'échantillon « in situ » dans un réacteur en forme de U. Après un temps de dégazage adéquat, la chimisorption de l'hydrogène (H_C) ainsi que les titrages par l'oxygène (O_T) et par l'hydrogène (H_T) sont établis, selon le mode opératoire indiqué dans la partie expérimentale.

Nous rappelons les stœchiométries de chimisorption et de titrages établis dans la littérature sur les catalyseurs au rhodium déposé sur support.

Paryjczak et coll [36], ont montré que la quantité d'hydrogène et d'oxygène chimisorbée, varie en fonction de la température. L'adsorption de l'hydrogène sur le rhodium diminue lorsque la température augmente de 80°C à 600°C. Alors que l'adsorption de l'oxygène augmente lorsque la température augmente de 80°C à 200°C, et entre 200 et 500°C: l'oxydation se fait dans la masse du rhodium. Par contre à des températures supérieures à 500°C, le rhodium est totalement oxydé en Rh_2O_3 . Par ailleurs, Paryjczak et coll notent que H_T et O_T diminuent à la suite de titrages répétés. Ils attribuent ceci à un blocage des sites par l'eau formée lors des titrages H_2/O_2 .

Les stœchiométries des réactions de chimisorption et de titration établies par ces auteurs sont :



Où: H_C représente la chimisorption de l'hydrogène, O_T le titrage de l'hydrogène par l'oxygène et H_T le titrage de l'oxygène par l'hydrogène.

D'après Paryjczak et coll [35], Wanke et Dougharty [37] et Duprez et coll [38-39], les stœchiométries seraient :

$$\frac{H}{Rh_S} = 1 \quad \text{et} \quad \frac{H}{Rh_S} = 1,5$$

En vertu de ces études préalables, nous adopterons par la suite de nos études, les stœchiométries habituelles suivantes ($\frac{H}{Rh_S} = \frac{O}{Rh_S} = 1$) qui conduisent aux valeurs suivantes pour la chimisorption et les titrages : $H_C/O_T/H_T = 1/2/4$.

IV-4-1-1- Caractérisation des supports:

a- Al_2O_3 :

Nous avons caractérisé l'alumine seule par chimisorption et titrage des molécules sondes (H_2 , O_2). Les résultats du tableau (III-7) n'ont montré aucune consommation d'hydrogène et d'oxygène. Ces résultats sont analogues à ceux observés par K. Sato et coll [40].

b- $ZnO-Al_2O_3$:

L'analyse des résultats obtenus sur le support $ZnO-Al_2O_3$ (tableau III-7) montre que ce support ne chimisorbe pas d'hydrogène et d'oxygène. Donc, la modification de l'alumine par le zinc n'influe pas sur les propriétés de chimisorption.

Tableau III-7 : Caractérisation des supports.

Supports	Q_{HC} (μ mole/ g_{cata})	Q_{OT} (μ mole/ g_{cata})	Q_{HT} (μ mole/ g_{cata})
Al_2O_3	0	0	0
$ZnO-Al_2O_3$	0	0	0

IV-4-1-2- Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés:

IV-4-1-2-1 - Rh/Al₂O₃ :

a- Effet du sel précurseur et de la teneur en métal :

Nous avons étudié l'influence du sel précurseur et de la teneur en métal sur les quantités chimisorbées et sur la dispersion du métal. L'étude a été menée sur les catalyseurs RA à 1 et 5% en poids en métal réduit à 500°C préparés par les chlorures et par les nitrates. Les résultats sont regroupés dans le tableau III-8.

La dispersion des catalyseurs RA et RZA est défini comme étant le rapport du nombre de rhodium localisés à la surface des particules (Rh_s = rhodium accessible) sur le nombre totale d'atomes du métal. Celle-ci a été déduite des valeurs de chimisorption d'hydrogène (H_C).

Tableau III-8: Caractérisation des catalyseurs 1RA et 5RA.

Catalyseurs	Q_{HC} (μ mole/gcata)	Q_{OT} (μ mole/gcata)	Q_{HT} (μ mole/gcata)	D_{HC} (%)	$d(A^\circ)$	Am m^2/g Rh
1RA (Cl)	75,1	144,2	142	77,3	14,2	339,3
1RA (N)	73,4	132,2	143,04	75,5	14,5	331,4
5RA (Cl)	251,1	383,5	451,7	51,7	21,6	226,9
5RA (N)	254,2	434,8	510,2	52,3	21,0	229,6

Ces résultats nous permettent de constater que :

- Le sel précurseur n'a pas d'influence sur les quantités chimisorbées et sur la dispersion quelque soit la teneur en métal.
- l'aire métallique accessible est supérieure sur les catalyseurs à faible teneur en métal.

➤ les quantités d'hydrogène et d'oxygène consommées et la taille des particules augmentent lorsque la teneur en métal augmente. Mais une diminution de la dispersion du métal est observée. Ce phénomène peut être expliqué par la formation des grosses particules. Nous avons confirmé ces résultats par le calcul des tailles des particules par la Microscopie Electronique à Balayage.

b- Effet de la température de réduction :

Dans le tableau III-9, nous reportons la taille des particules et les quantités d'hydrogène désorbées sur les catalyseurs 1RA et 5RA chlorés, obtenues à différentes températures de réduction ($T_R = 500, 600, 700$ et 800°C).

Tableau III-9: caractérisation des catalyseurs RA (Cl) en fonction de T_R .

Catalyseurs	T_R ($^\circ\text{C}$)	Q_{HC} (μ mole/ gcata)	Q_{OT} (μ mole/ gcata)	Q_{HT} (μ mole/ gcata)	$d(\text{Å}^\circ)$
1RA (Cl)	500	75,2	144,3	142	14,2
	600	64,2	109,3	133,4	19,5
	700	50,0	93,0	78,3	23,0
	800	32,7	46,7	114,1	45,8
5RA (Cl)	500	251,1	383,5	451,7	21,3
	600	213,8	279,0	392,6	24,9
	700	192,4	210,0	240,0	27,7
	800	153,0	147,8	200,1	34,9

Les résultats obtenus montrent que:

- les quantités chimisorbées sont plus élevées pour les catalyseurs à 1% en Rh et notamment aux faibles températures de réduction.
- la taille des particules augmente avec l'augmentation de la température de réduction.

Ces résultats peuvent être expliqués par la formation des grosses particules sur les catalyseurs à forte teneur en métal et par l'effet de frittage.

Ce résultat confirme ceux déjà trouvés par de nombreux auteurs qui ont déduit l'effet d'interaction Métal – Support (SMSI) [3]. On note également une diminution de la chimisorption, lorsqu'on augmente fortement la température de réduction (800°C). Ces auteurs ont montré que l'alumine est susceptible de se réduire en aluminium suivant la réaction (I) dans les couches de l'alumine c'est-à-dire que la réduction de cette dernière n'est pas superficielle. Des couches internes de Al^{3+} ont été réduites et ceci est dû vraisemblablement à une élimination des ions oxygénés lors de la réduction à partir des couches internes.



Donc, la réduction de l'alumine en présence du rhodium est possible mais elle reste toutefois limitée à un certain nombre d'atomes Al^{3+} susceptible de se réduire.

L'effet de l'oxygène et de l'eau réoxyde les espèces réduites en alumine :



Le calcul de la taille des particules de rhodium à partir de la quantité d'hydrogène chimisorbée a montré que les particules d'oxyde de rhodium sont plus larges quand la température de réduction augmente. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par M.Ojeda et coll [1].

La figure III-17 présente la variation de la dispersion du rhodium dans les catalyseurs 1RA (Cl) et 5RA (Cl) en fonction de la température de réduction

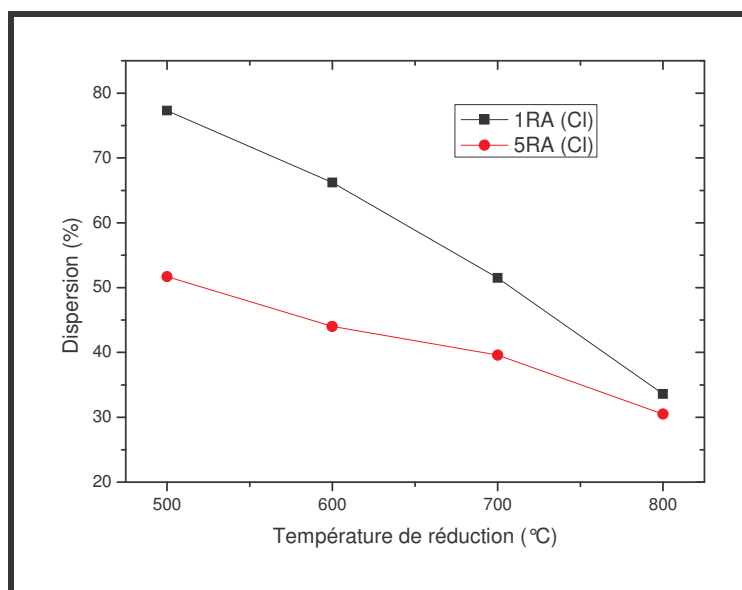


Figure III-17: Variation de la dispersion en fonction de la température de réduction.

Nous remarquons que le métal est mieux dispersé sur les catalyseurs réduits à 500°C. Cette dispersion diminue lorsque la température de réduction et la teneur en métal augmentent. Ce phénomène peut s'expliquer par l'effet de frittage. Nous constatons également que la dispersion diminue quand la teneur en métal augmente dans tout le domaine de température étudié.

IV-4-1-2-2- Rh/ZnO-Al₂O₃ :

a- Effet du rapport atomique Zn/Rh :

Nous avons étudié l'effet du rapport atomique Zn/Rh sur les quantités chimisorbées ainsi que sur la dispersion du métal dans les catalyseurs 1RZA (Cl) réduits à 500°C. Les résultats de la chimisorption d'hydrogène H_c et des titrages O_T , H_T de ces catalyseurs sont donnés dans le tableau III-10. La dispersion (D) du rhodium calculée par rapport à H_c , l'aire métallique accessible et le diamètre des particules (d) de rhodium calculé en fonction de la dispersion sont également présentés. Les valeurs

d'hydrogène et d'oxygène prises par le catalyseur sont exprimées en μ mole d'atomes par gramme de catalyseur.

Tableau III-10 : Chimisorption d'hydrogène et dispersion de Rh dans RA et RZA.

Catalyseurs	Zn/Rh	Q_{HT} (μ mole/gcata)	Q_{OT} (μ mole/gcata)	Q_{HT} (μ mole/gcata)	d(A°)	Am m ² /g Rh
1RA (Cl)	0	75,1	142	144,2	14,2	339,3
1RZA (Cl)	1	61,9	130,2	117,5	17,2	279,6
1RZA (Cl)	2	53,3	120,6	110,5	20,0	240,5
1RZA (Cl)	3	49,5	104,0	100,7	22,3	216,4
1RZA (Cl)	5	42,0	94,0	90,8	26,1	184,4

Ces résultats nous permettent de constater que la dispersion du rhodium et par conséquent, l'air métallique accessible et la taille moyenne des particules sont sensibles à la présence de Zn. Nous constatons une augmentation des tailles des particules et une diminution des quantités chimisorbées et de l'air métallique accessible lorsque le rapport atomique Zn/Rh augmente. Ces résultats peuvent s'interpréter de deux manières : par la diminution de la dispersion (Figure III-18) et/ou par la modification des propriétés électroniques du métal et par conséquent les propriétés de chimisorption.

Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par J.Silvestre-Alberto et coll [41] sur les catalyseurs Pt/TiO₂. Ces auteurs ont montré que la capacité de chimisorption d'hydrogène est inférieure sur les catalyseurs Pt-Zn/TiO₂. Ils ont supposé que l'état SMSI (surface métal-support interaction) n'a pas été induit à cette température (200°C). L'origine de cette faible capacité d'adsorption d'hydrogène peut être attribuée à une faible dispersion.

Nous remarquons également que la quantité d'oxygène consommée pendant le titrage O_T est supérieure à la quantité d'hydrogène consommée lors du titrage H_T . L'excès de la quantité d'oxygène est attribué vraisemblablement à l'oxydation du zinc.

De plus, en présence de Zn, la migration des molécules d'eau formées par O_T et H_T est lente ce qui va bloquer les sites du rhodium. La quantité des molécules d'eau formées par titrage H_T est supérieure à celle formée par titrage O_T . Donc le blocage des

sites de rhodium a augmenté. Cela explique la diminution de la quantité d'hydrogène pendant le titrage.

La figure III-18 montre que la dispersion du catalyseur RA (Cl) est de 77,3%. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par F. Benseradj et coll [15]. Cela est dû à la nature du support utilisé. Mais elle est supérieure à celle trouvée par K. Sato et coll [40] qui ont obtenu une dispersion de 60%. Cette différence est liée aux conditions de préparation. La figure III-18 montre également que la dispersion diminue lorsque l'on passe du rapport Zn/Rh égal à 0 au rapport de 5. Donc le zinc empêche la dispersion du rhodium. La variation de la dispersion du métal est identique sur les catalyseurs Rh/Al₂O₃ modifiés par Ag [42]. Ces auteurs ont noté une diminution de 60 à 20% après l'addition de Ag. Cela est probablement dû à un recouvrement du Rh par Ag

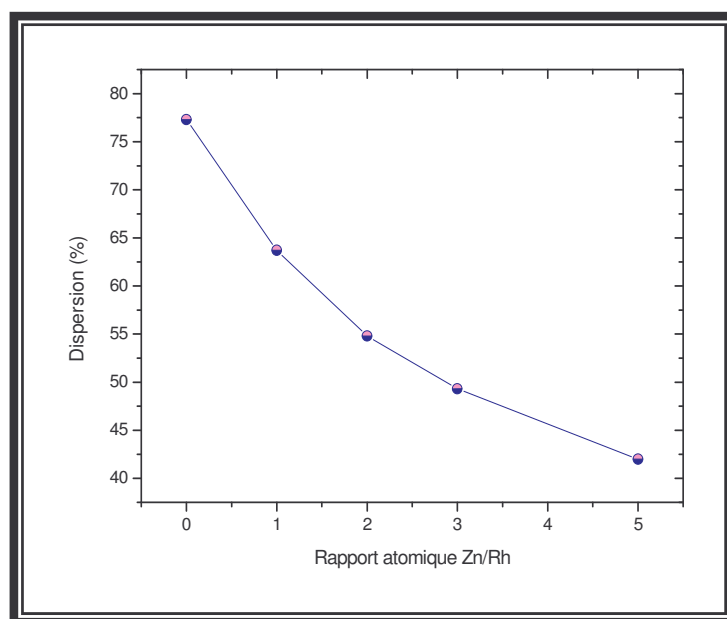


Figure III-18: Variation de la dispersion en fonction du rapport atomique Zn/Rh sur les catalyseurs RZA.

b- Effet du sel précurseur et de la teneur en métal pour le rapport Zn/Rh=5 :

Les résultats de l'étude de l'effet du sel précurseur et de la teneur en métal sur les propriétés des catalyseurs 1RZA et 5 RZA préparés par les chlorures et par les nitrates sont reportés dans le tableau III-11.

Tableau III-11 : Caractéristique des catalyseurs RZA, R5.

Catalyseurs	Q_{HC} (μ mole/ g_{cata})	Q_{OT} (μ mole/ g_{cata})	Q_{HT} (μ mole/ g_{cata})	D_{HC} (%)	$d(A^\circ)$	Am m^2/g Rh
1RZA (Cl)	40,8	94	90,8	42,0	26,1	184,4
1RZA (N)	43,8	111,6	109,0	45,1	24,3	198
5RZA (Cl)	151,3	305,1	449,9	31,2	35,2	136,5
5RZA (N)	191,8	639,3	737,7	39,4	27,8	173

Nous remarquons que le sel précurseur n'a pas d'influence sur la dispersion du rhodium et sur les quantités d'hydrogène et d'oxygène chimisorbées.

Les résultats montrent d'une part que les quantités chimisorbées croissent avec l'augmentation de la teneur en métal et d'autre part, quelque soit le sel précurseur utilisé on constate une diminution de la dispersion sur les catalyseurs à 5% en Rh. Ces résultats sont attribués à la formation des grosses particules et cela est montré aussi par le calcul des tailles des particules par le MEB. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par Wang et coll [42] qui ont observé une diminution de la dispersion du Rh de 22,9 à 9,8% lorsque la teneur en métal augmente de 1 à 10% et ont observé également une augmentation de la taille des particules.

c- Effet de la température de réduction:

Afin d'étudier l'influence de la température de réduction sur la dispersion de la phase métallique, nous avons réduit à différentes températures (500, 600, 700 et 800°C) les catalyseurs RZA(Cl) et RZA (N) à 1 et 5% en Rh, avec Zn/Rh=1 et 5. Les résultats sont reportés dans le tableau III-12.

Tableau III-12: caractérisation des catalyseurs RA et RZA.

Catalyseurs	T (°C) (μ mole/gcata)	Q _{HC} (μ mole/gcata)	Q _{OT} (μ mole/gcata)	Q _{HT} (μ mole/gcata)	d(A°)
1RZA(Cl), R1	500	61,9	105,5	179,2	20,2
	600	42,0	74,2	176,7	28,8
	700	33,5	49,0	72,8	43,6
	800	25,2	38	61,2	56,1
1RZA (Cl), R5	500	40,8	92,1	120,1	26,2
	600	37,4	80,8	81,5	26,4
	700	31,3	61,6	69,5	34,7
	800	20,9	34,4	70,4	62,1
5RZA (Cl), R5	500	151,4	305,1	449,9	26,2
	600	156,4	280,3	372,0	28,5
	700	240,8	255,2	327,8	33,7
	800	124,1	202,9	250,4	51,1

Les résultats de ce tableau montrent que les quantités chimisorbées diminuent quand la température de réduction augmente de 500 à 800°C et notamment avec l'augmentation du rapport atomique Zn/Rh de 1 à 5. Mais la taille des particules augmente.

Sur la figure III-19 ou est portée la variation de la dispersion en fonction de la température de réduction. Nous remarquons que la dispersion du métal diminue lorsque la température de réduction, le rapport Zn/Rh et la teneur en métal augmentent). Cela est attribué au frittage qui est très favorisé à haute température de réduction. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par J. Silvestre-Alberto [41]. Ces auteurs ont observé une diminution de la quantité d'hydrogène consommée de 14,2 à 0,12 sur les catalyseurs Pt/TiO₂ et de 8,04 à 0.01 sur les catalyseurs Pt-Zn/TiO₂ après réduction à 200°C et 500°C respectivement.

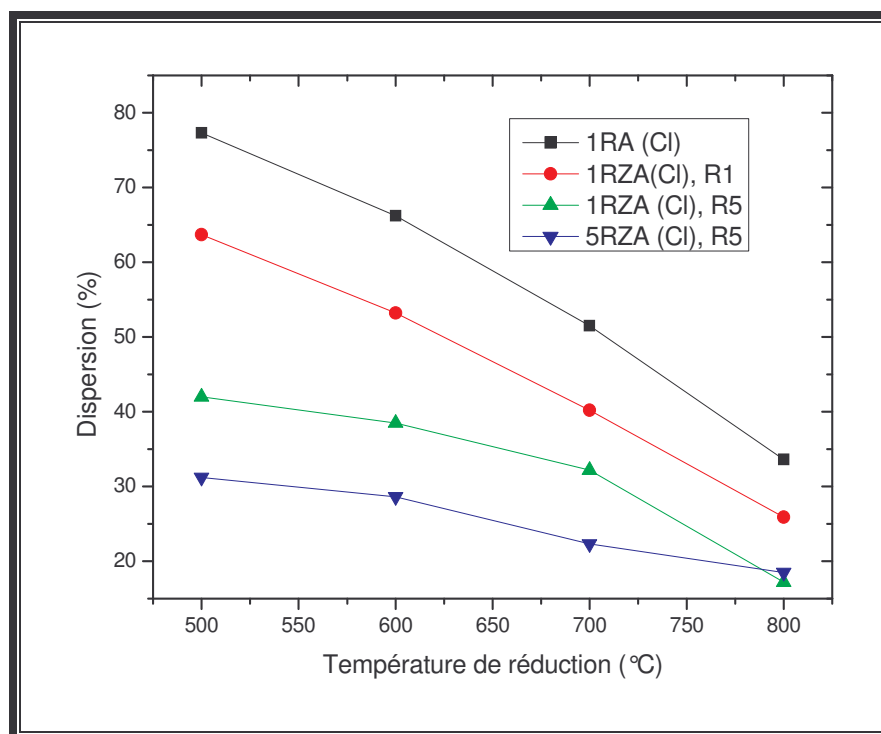


Figure III-19: Variation de la dispersion en fonction de la température de réduction.

V- Thermodésorption en température programmée :

A la suite du H_T , le catalyseur est chauffé in situ sous argon jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de (20°C min), on procède à une thermodésorption (TPD).

V-1- Caractérisation des supports seuls :

En absence du métal, les supports alumine et zinc-alumine ne présentent aucune désorption d'hydrogène. Ce qui prouve que ces solides sont incapables d'activer la molécule d' H_2 . Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par F. Benseradj et coll [15].

V-1-1- Caractérisation des catalyseurs supportés:**a- Effet du rapport atomique Zn/Rh :**

Les profils de désorption de l'hydrogène à la surface des catalyseurs 1RA (CI) et 1RZA (CI) avec des rapports R_1 , R_2 , R_3 et R_5 sont présentés dans la figure III-20.

Dans tous les cas nous n'avons observé qu'un seul pic de désorption d'hydrogène situé entre (178 et 200°C). Ce pic ne peut être attribué qu'à la quantité d'hydrogène désorbée à la surface du rhodium. Ce qui semble indiquer que le réactif est pratiquement adsorbé sous une forme unique sur RA (CI) ainsi que sur RZA (CI).

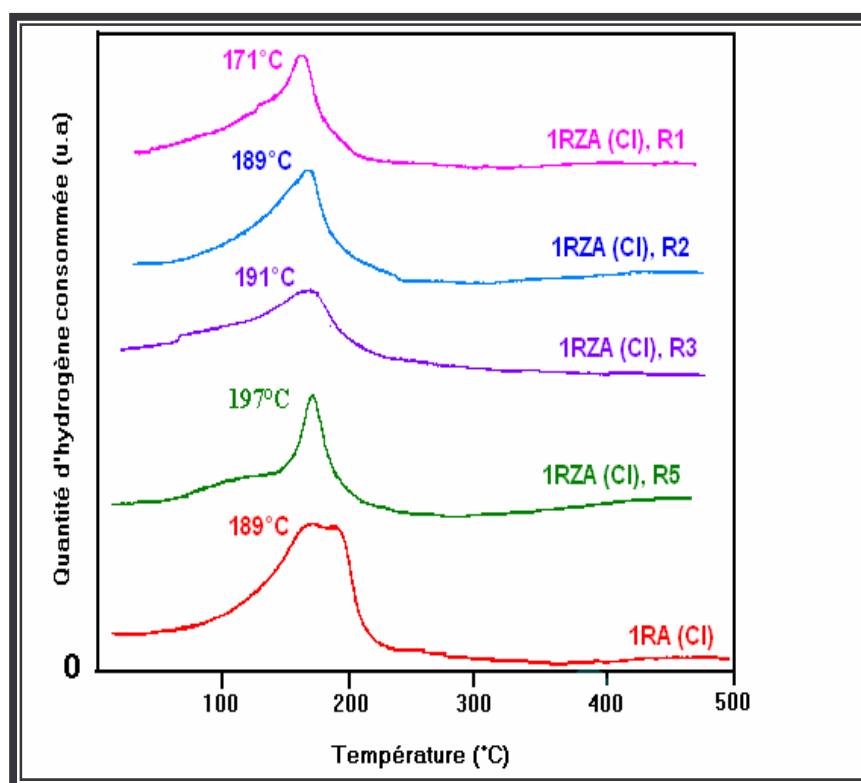


Figure III-20: Spectres de thermodésorption des catalyseurs 1RA (CI) et 1RZA (CI).

Dans le tableau III-13, nous avons porté les quantités d'hydrogène désorbées (Q_{dés}) et les températures de désorption (T_{dés}). Nous constatons que les quantités d'hydrogène désorbées sont supérieures sur les catalyseurs RA (Cl) et elle diminue avec l'addition de Zn.

La température du maximum de désorption augmente avec l'augmentation du rapport atomique Zn/Rh.

Tableau III-13 : Température de maximum de désorption et quantités d'hydrogène désorbées.

Catalyseurs	Zn/Rh	T des (°C)	Q _{dés} (μ mol d'atom.g ⁻¹ de cata)
1 RA (Cl)	0	171	47,80
1RZA (Cl)	1	168	38,15
1RZA (Cl)	2	177	33,60
1RZA (Cl)	3	186	30,14
1RZA (Cl)	5	196	28,78

b- Effet de la teneur en métal sur la désorption d'hydrogène:

Nous avons étudié l'effet de la teneur en métal sur les quantités d'hydrogène désorbées par les catalyseurs RA (Cl) et RA (N) avec les teneurs 1 et 5 % en Rhodium. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III-21

Pour tous les échantillons, nous observons un seul pic de désorption d'hydrogène situé entre (171-224°C).

D'après les résultats obtenus, on note que les températures de désorption observées sont plus élevées pour les catalyseurs à forte teneur en métal (5% en poids en Rh). Donc l'hydrogène est d'autant plus fortement lié au solide que la teneur en rhodium dans le catalyseur est élevée.

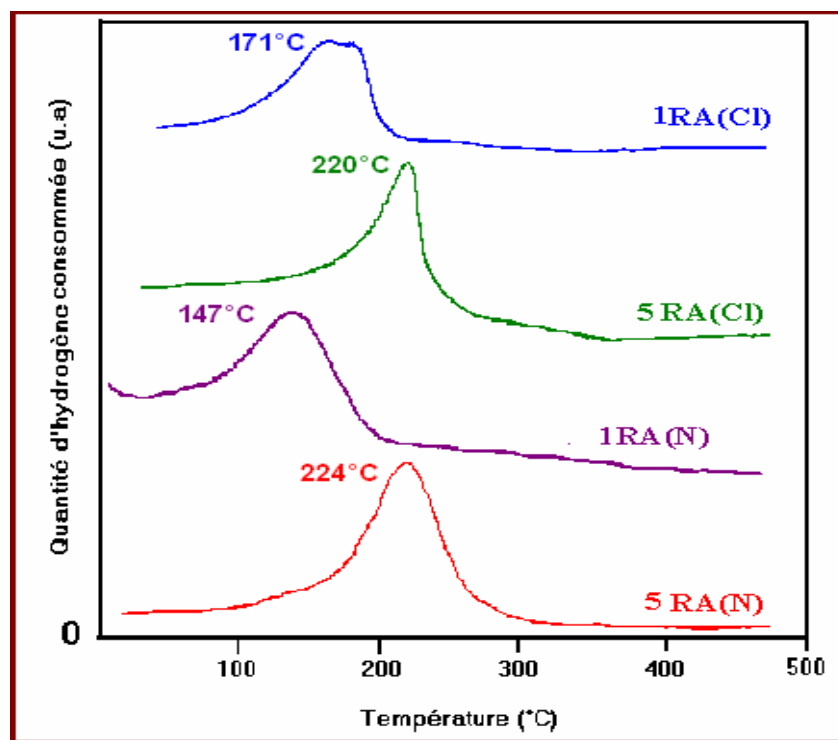


Figure III-21: Spectres de thermodésorption des catalyseurs RA et RZA.

c- Effet de la température de réduction :

Afin de déterminer l'effet de la température de réduction sur les quantités d'hydrogène désorbées par les catalyseurs RA et RZA (1 et 5% en Rh, Zn/Rh=1 et 5), nous avons fait varier la température de réduction (T_{ed} = 500, 600, 700 et 800°C). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau III-14: Quantités d'hydrogène désorbées à Tred= 500, 600, 700 et 800°C.

Catalyseurs	% Rh	Zn/Rh	Qdés (μ moled'atom/ pulse)			
			Tred (°C)			
			500	600	700	800
RA (Cl)	1	0	9,6	5,4	2,8	1,8
RA (Cl)	5	0	17,4	16,0	14,4	9,4
RZA (Cl)	1	1	6,7	2,4	1,7	1,6
RZA (Cl)	1	5	5,3	2,0	1,2	1,1
RZA (Cl)	5	5	15,8	14,1	13,3	7,9

Les résultats montrent que la quantité d'hydrogène désorbée augmente lorsque la teneur en métal augmente. Mais elle diminue après l'addition de Zn. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la température de réduction diminue la capacité de désorption de l'hydrogène.

VI- Chimisorption doxygène Oc₅₀₀:

Les résultats de la caractérisation des différents catalyseurs RA et RZA à 1 et 5% en métal préparés par des sels précurseurs chlorés ou nitrés par chimisorption d'oxygène à 500°C (Oc₅₀₀) sont portés dans le tableau suivant :

Tableau III-15: Caractéristiques des catalyseurs RA et RZA.

Echantillons	Zn/Rh	% Rh	Oc ₅₀₀ (μ mol d'atom/g cata)	(R%)
RA (Cl)	0	1	147,5	75,6
RZA (Cl)	3	1	137,2	70,6
RA (N)	0	5	859,6	88,5
RZA (N)	5	5	576,3	59,0

Les résultats trouvés montrent:

- ➡ que la quantité d'oxygène chimisorbée est supérieure avec les catalyseurs monométalliques.
- ➡ que la chimisorption d'oxygène diminue avec l'addition de Zn.
- ➡ une diminution de la quantité d'oxygène chimisorbée.
- ➡ une diminution du taux de réduction avec l'addition de Zn. La présence de Zn réduit particulièrement la réduction de l'oxyde de rhodium. Ce résultat confirme ceux obtenus lors de la chimisorption et des titrages.

Conclusion :

L'analyse par diffraction aux rayons X montre la présence de raies intenses attribuées au support alumine sur les catalyseurs RA (Cl) et RA (N) réduits à 500°C. De plus, sur l'échantillon réduit à 800°C le rhodium interagit avec le support pour former la phase Al_9Rh_2 .

Pour les catalyseurs RZA (Cl) réduits à 500 et 800°C et RZA (N), les réflexions dues à l'alumine sont détectées. Les raies caractéristiques de ZnO et ZnO_2 sont également observées. De plus, le zinc interagit avec le support pour former la phase $Al_{0,71}Zn_{0,29}$.

Pour le catalyseur RZA réduit à 500°C, le zinc interagit aussi avec le support pour former les phases $ZnAl_2O_4$ et Zn_6Al_2O .

Pour les échantillons réduits à 800°C, des raies caractéristiques de Al_9Rh_2 sont observées.

L'étude des catalyseurs RA et RZA par réduction en température programmée (TPR) montre la présence d'un seul pic de réduction attribué à la réduction de l'oxyde de rhodium.

L'analyse des profils obtenus a montré d'une part que les catalyseurs préparés par des sels précurseurs contenant des nitrates se réduisent plus facilement que les catalyseurs préparés par les chlorures et d'autre part un retardement de la réduction de Rh_2O_3 sur les catalyseurs RA.

Les mesures de chimisorption d'hydrogène et des titrages O_T - H_T sur les catalyseurs RA et RZA ont montré que la quantité d'hydrogène et d'oxygène chimisorbée diminue lorsqu'on passe du rapport atomique $Zn/Rh=0$ au rapport $Zn/Rh=5$.

Les résultats montrent également que le catalyseur RA est mieux dispersé que les catalyseurs RZA. Cette dispersion diminue notablement avec l'addition de Zn.

L'étude de l'effet de la teneur en métal a montré que les quantités chimisorbées et la taille des particules augmentent lorsque la teneur en métal augmente. En revanche, on note une diminution de la dispersion de la phase métallique qui est probablement dûe à

la formation des grosses particules. Le sel précurseur n'a pas d'influence sur les quantités chimisorbées et la dispersion du rhodium.

La réduction à haute température diminue l'aptitude du catalyseur à chimisorber les molécules d'hydrogène. Cette diminution est probablement liée à un effet de frittage.

La caractérisation par la thermodésorption en température programmée (TPD) montre la présence d'un seul pic de désorption. Ce qui semble indiquer que le réactif est pratiquement adsorbé sous une forme unique sur RA ainsi que sur RZA.

La quantité d'hydrogène désorbée par le catalyseur augmente lorsque la teneur en métal augmente. Mais elle diminue lorsque la température de réduction augmente.

L'analyse par chimisorption d'oxygène montre que la quantité d'oxygène chimisorbée et le taux de réduction diminuent avec l'addition de Zn. Les résultats montrent également que la présence de Zn réduit particulièrement la réduction de l'oxyde de rhodium. Ce résultat confirme ceux obtenus lors de la chimisorption et des titrages.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Ojeda, S. Rojas, F.J. Garcia-Garcia, M. Lopez Granados, P. Terreros, J. L.G. Fierro. *Catalysis communication* 5 (2004) 703.
- [2] Kasuyoshi Doi, Yun Yung Wu, Rie Takeda, Aritaka Matsunami, Norio Arai, Tomohiko Tagawa, Shigeo Goto. *Applied Catalysis B : Environmental* 35 (2001) 43-51.
- [3] F. Sadi thèse magister U.S.T.H.B (1989).
- [4] N. Wwogstof et R. Prins, *J. Catal.* 59 (1979) 465-466.
- [5] P. Marécot, L.Pirault, G.Mobilon, M. Prigent, J. Barbier. *Applied catalysis B : Environmental* 5 (1994) 57-69.
- [6] P. Marécot, A. Fakche, L. Pirault, C. Geron, G. Mabilon, M. Prigent, J. Barbier. *App. Catal.B : Environmental* 5 (1994) 43-55.
- [7] R.W.Ms. Cabe, R. K. Usmen, K. Ober, and H. S. Ganadhi; *J. Catal.* 151(1995) 385-393.
- [8] J. Lemaitre et M. Houalla, *C. R. Acad. Sci.*, 291C (1980) 17.
- [9] A. Lycourghiotis, C. Defosse, F. Delannay, J. Lemaitre and B. Delmon ; *J. Chem. Soc. Farad. I*, 76, 1677.
- [10] A. Munoz-paez and D.C. Koningsberger; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4133.
- [11] J.R.. Regalbuto and J.W. Ha; *Catal. Letters.* 29 (1994) 189.
- [12] A. Miloudi, thèse Poitiers (1983).
- [13] R.T.K. Baker, E. B. Prestidge et R. L. Garten; *J. catal* 56 (1979) 390-406.
- [14] These magister F. Benseradj U.S.T.H.B (2002).
- [15] S.KACIMI et D.DUPREZ, *catalysis and Automotire pollution control*, capoc 2,(199) *stud .surf Sci catal .vol .71* , Elsevier ,Amsterdam (1991) 581.
- [16] M.Ojeda, S. Rojas, F.J. Garcia-Garcia, M. Lopez Granados, P. Terreros, J.L.G. Fierro. *Catalysis communication* 5 (2004) 703-707
- [17] Thèse de doctorat, Rachid Taha, Poitiers, 1994.
- [18] E.A. Hyde, R.Rudham et C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* (1983) 2045.
- [19] S. W. Weller et A. A. Montana, *J. catal*, 20 (1971) 394-407.

- [20] S. W. Weller et A. A. Montana, *J. catal*, 21 (1971) 303-311.
- [21] F. Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude, *J. catal* 221 (2004) 32-42.
- [22] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin, and R. Touroude. *J. Catal*, 188 (1999) 165-175.
- [23] C. Hwang, C. Yeh, *J. Mol. Catal A*. 112 (1996) 295-302.
- [24] Suppo-Essayem N. Thèse de doctorat, Université Poitiers (1988).
- [25] Charcosset H, *Revue de l'institut du pétrole* (1979).
- [26] G. Martra, S. Coluccia, O. Monticelli and G. Vitulli, *Catal, Lett.* 29 (1994) 105.
- [27] E. Rogemond, thèse de doctorat, de l'université Claude Bernard-Lyon (1996).
- [28] T. F. Garetto and C. R. Apesteguia, *Appl.Catal* 20 (1986) 133-143.
- [29] C. H. Bartholomew and R. B. Pannell; *J. Catal* 65 (1980) 390-401.
- [30] G. Prelazzi, M. Cerboni and G. Leofanti. *J. Catal.* 181 (1999) 73-79.
- [31] D. Duprez ; *J.Chim. Phys.* 80 (6) (1983) 487.
- [32] F. S ; Modica, J. T. Miller, B. L. Meyers, D.C. Koningsberger; *Catal. Today.* 214 (1994) 37-48.
- [33] U. Roland and R. Salzer: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (71), 1091, (1995).
- [34] D. L. Hoang, H. Berndt and H. Lieske; *Catal. Letters.* 31 (1995) 165.
- [35] T. N. Bakuleva, D. Lomot and Z. Karpinski; *Polish J. Chem.* 69 (1995) 154.
- [36] T. Paryjczak, W. Jozwiak et J. Goralski, *J. Chromatography.* 166 (1978) 6.
- [37] S. E. Wanke N. A. Dougharty, *J. Catal.*, 24 (1972) 367-384.
- [38] D. Duprez, G. Delahay, H. Abderrahim et J. Grimblot, *J. Chim. Phys.*, (1986) 465.
- [39] S. Kacimi, thèse, Poitiers, (1989).
- [40] Kazuhito Sato, Tomohiro Yoshinari, Yoshiaki Kintaichi, Masaaki Haneda, Hideaki Hammada. *Catalysis communications* 4 (2003) 315-319.
- [41] J. Silvestre-Alberto, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodriguez-Reinoso, and J. A. Anderson. *J.catal* 223 (2004) 179-190
- [42] Y. Wang , Y. H. Chin, R. T. Rozmiarek, B. R. Johnson, Y. Gao, J. Watson, A. Y. L. Tonkovich, D. P. Vander Wiel. *Catal. Today* 98 (2004) 575-581.

Chapitre IV:

HYDROGENATION DU CROTON ALDEHYDE

IV- HYDROGENATION DU CROTONALDEHYDE:

Après avoir caractérisé nos solides catalytiques par les méthodes physico-chimiques décrites précédemment, nous les avons testés en réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz. Les paramètres auxquels nous nous sommes intéressés sont :

- l'évolution de la conversion totale du crotonaldéhyde en fonction du temps de réaction des supports et des catalyseurs RA et RZA.
- l'évolution de l'activité catalytique en fonction du temps de réaction des catalyseurs RA et RZA.
- l'évolution de l'activité catalytique intrinsèque en fonction du temps de réaction et du rapport atomique Zn/Rh des catalyseurs RA et RZA.
- l'évolution de la sélectivité en fonction du temps et du rapport atomique Zn/Rh.

VI-1- Réaction catalytique :**Conditions opératoires:**

La réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz est réalisée sous pression atmosphérique dans les conditions opératoires suivantes :

- température de réaction : 120°C
- la quantité de catalyseur : 200 mg.
- le débit du réactif (crotonaldéhyde) : 2ml/h.
- le rapport des pressions partielles H₂/réactif est de 15 avec P_{H₂} = 0,9375 bar et P_{réactif} = 0,0625 bar (P_{H₂} + P_{réactif} = 1 atm). Le débit de réactif est de 2 ml/h.

Avant réaction, le catalyseur est préalablement prétraité in situ sous hydrogène à 450 °C pendant 2 heures.

Les principaux produits de la réaction analysés par FID sont le butanal, le butanol et le crotylalcool, d'autres produits légers tels que les hydrocarbures sont

également formés (butane, propane, alcène) en très faible quantité que nous n'avons pas encore identifié (<1%).

IV-2- Hydrogénation du crotonaldéhyde sur les supports seuls :

IV-2-1- Evolution de la conversion totale en crotonaldéhyde en fonction du : temps de travail des deux supports :

La réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde est réalisée sur chacun des deux supports dans les conditions opératoires décrites dans le paragraphe IV-1. Les résultats obtenus sont présentés par la figure IV-1. La modification du support alumine par le zinc améliore l'activité du support. En effet, la conversion totale initiale en réactif prise après les deux premières minutes de réaction passe de 4,5 % sur Al_2O_3 à 54 % sur le support modifié $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$. La désactivation est très rapide sur les deux supports. En effet, après 45 minutes de réaction l'alumine perd toute son activité tandis que $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ perd seulement 71% de son activité initiale puis se stabilise à 15% de conversion totale en crotonaldéhyde.

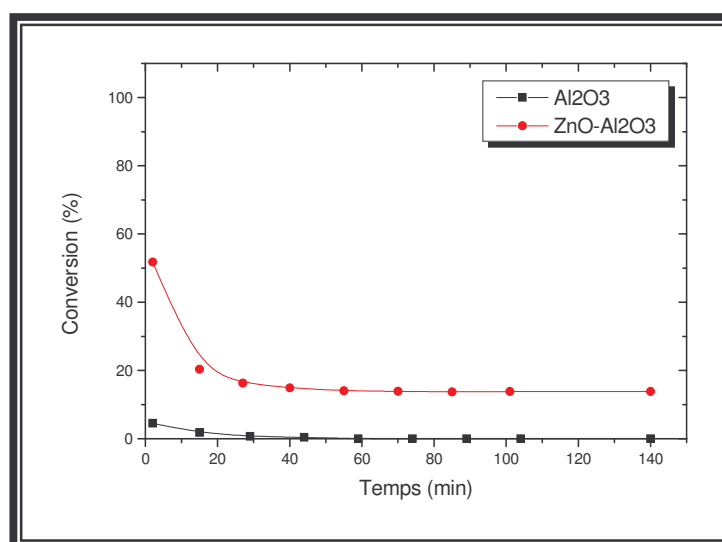


Figure IV-1: variation de la conversion totale en crotonaldéhyde en fonction du temps sur les supports Al_2O_3 et $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

IV-2-2- Sélectivités :

Sur les figures (IV-2) et (IV-3) sont portées les sélectivités en principaux produits de la réaction sur les supports seuls. Le crotyl alcool, produit souhaité, ne se forme sur aucune des deux supports.

Sur Al_2O_3 , le seul produit formé est le butanal (aldéhyde saturé) par contre sur $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, c'est le butanol bien qu'initialement, après les deux premières minutes de réaction, c'est l'aldéhyde saturé qui se forme à 100% avant de disparaître immédiatement en faveur de l'alcool saturé. Les résultats obtenus sur Al_2O_3 sont analogues à ceux observés par R. Touroude et Coll [1].

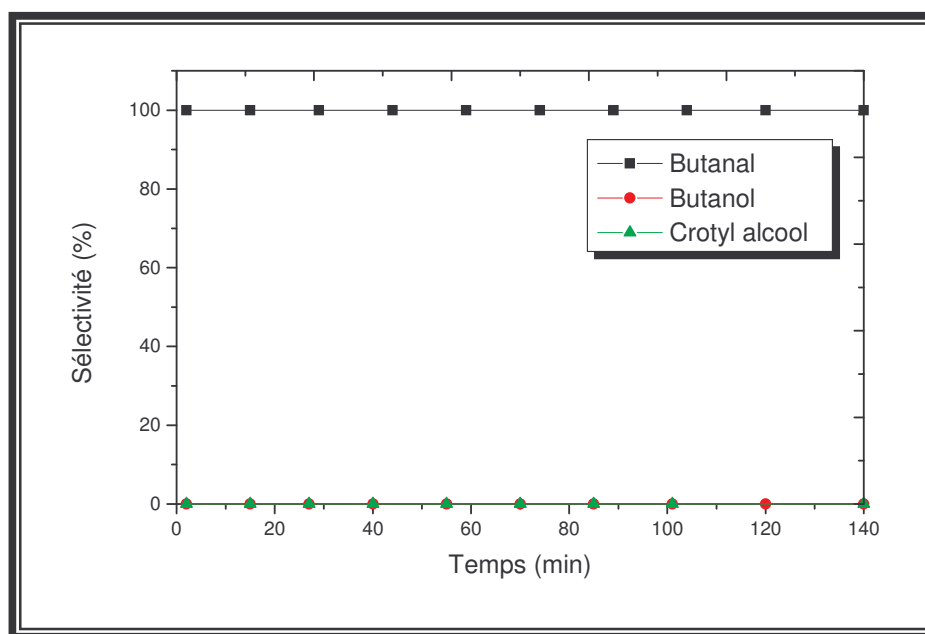


Figure IV-2 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur Al_2O_3 .

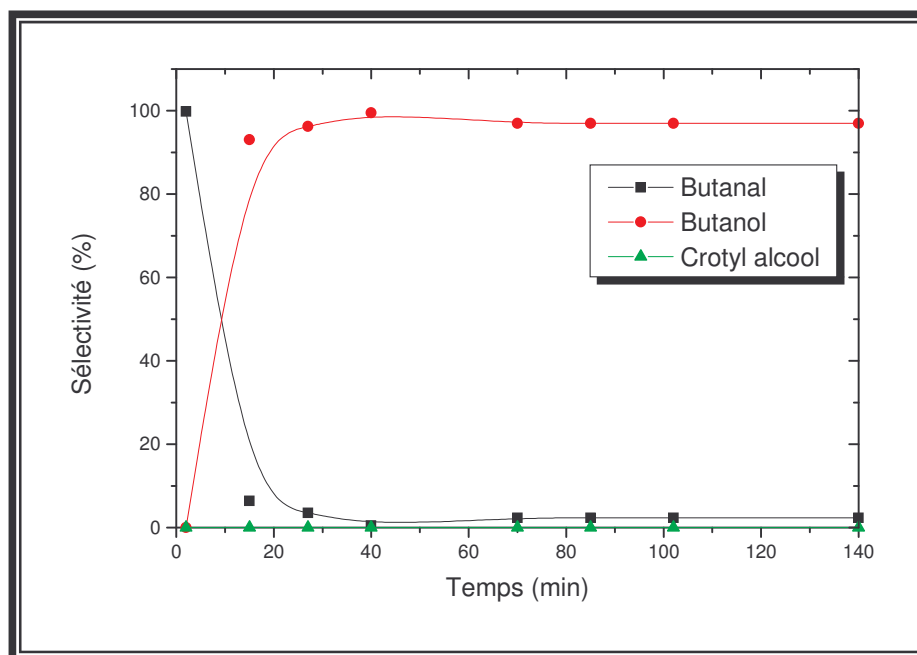


Figure IV-3 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$.

IV-3- Hydrogénation du crotonaldéhyde sur les catalyseurs RA et RZA :

IV-3-1- Evolution des performances catalytiques des catalyseurs RA et RZA :

Nous avons étudié la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde sur une série de catalyseurs RZA (Cl) avec des rapports atomiques Zn/Rh de 0, 1, 2, 3 et 5. Nous avons appelé Ri le catalyseur RZA de rapport atomique Zn/Rh égale à i. Ainsi R1 est le catalyseur RZA de rapport 1.

Les résultats obtenus sur les catalyseurs R1, R2, R3 et R5 ont été comparés à ceux du catalyseur de référence RA ($\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$) non modifié par le zinc ($\text{Zn/Rh} = 0$). La teneur en métal rhodium de tous les catalyseurs est de 1%.

La modification du support Al_2O_3 par le zinc avant imprégnation par le sel précurseur métallique rhodium apporte des modifications dans l'activité, la stabilité et les sélectivités en différents produits de réaction.

IV-3-2- Evolution de la conversion totale de crotonaldéhyde en fonction du temps de travail des catalyseurs RA et RZA:

L'activité totale (A) d'un catalyseur est déterminée à un temps t de réaction par la relation suivante :

$$A = \frac{\text{TTG} \times \text{Db} \times \tau}{M_{\text{réact}} \times m_{\text{métal Rh}}} \quad (\text{mol. h}^{-1} \text{ gr}^{-1} \text{ métal})$$

Dans toutes nos expériences, la masse de métal rhodium est la même et le débit de réactif également. Le facteur de conversion étant constant, l'activité catalytique suit donc la même évolution que celle de la conversion totale en crotonaldéhyde en fonction du temps de réaction (figures IV-4 et IV-5).

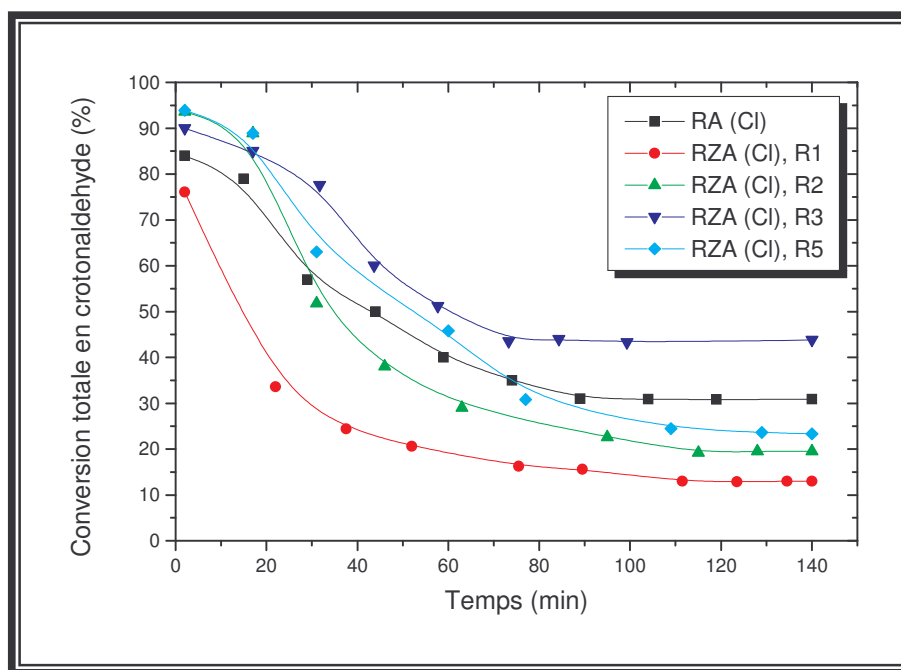


Figure IV-4: variation de la conversion totale en crotonaldéhyde en fonction du temps sur les catalyseurs RA (CI) et RZA (CI).

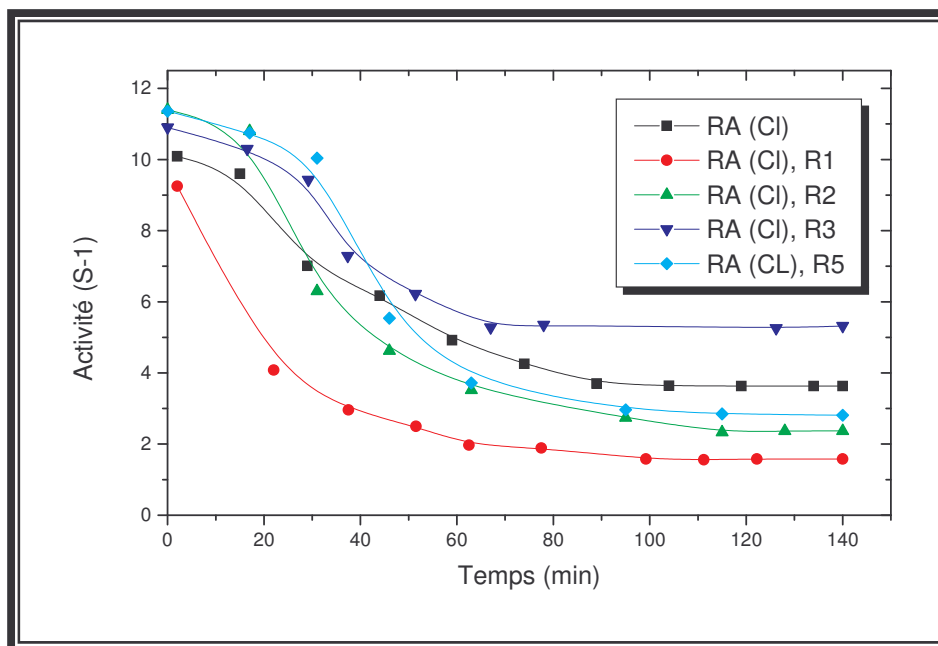


Figure IV-5 : variation de l'activité en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs RA (Cl) et RZA (Cl).

Comme le montre la figure IV-5 et le tableau IV-1, la modification du support Al_2O_3 par le zinc améliore l'activité initiale prise après les deux premières minutes de réaction des catalyseurs RZA par rapport à celle de RA sauf pour le catalyseur de rapport atomique Zn/Rh égal à 1. En effet $R1 < RA < R3 < R2 = R5$.

La désactivation affecte tous les catalyseurs et ce dès les premiers instants de la réaction. elle reste très fortement dépendante du rapport Zn/Rh.

Le catalyseur R3 est le catalyseur le plus stable et le plus actif. Son état stationnaire est atteint le plus rapidement (70 minutes) avec une perte de 51% seulement de son activité initiale.

Sur les catalyseurs Pt/ZnO réduits à 200 et 300°C, M. Consonni et coll [2] ont noté une diminution de l'activité catalytique en fonction du temps du travail. Mais avec l'échantillon réduit à 400°C l'activité est constante.

Récemment, J. Silverster Alberto et coll [3] ont aussi noté que l'activité des catalyseurs Pt/TiO₂ modifiés par Zn est supérieure à celle obtenue sur les catalyseurs

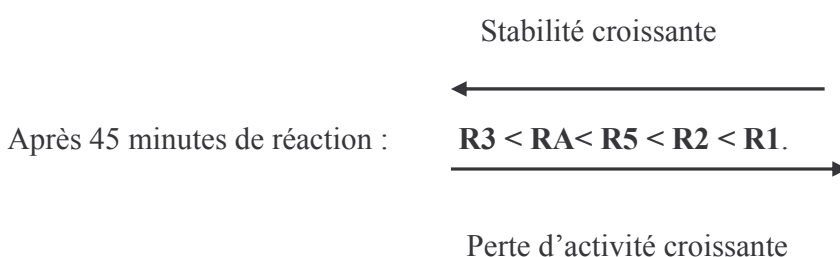
Rh/TiO₂. Selon ces auteurs, le crotonaldéhyde s'adsorbe sur les sites d'interface de telle sorte que l'oxygène de la liaison carbonyle interagisse avec les sites acides de Lewis (les cations insaturés) des supports partiellement réduits. Ces interactions affaiblissent le groupement carbonyle et facilite son hydrogénation.

Tableau IV-1 : conversion totale et perte d'activité sur les catalyseurs RA et RZA.

	RA	R1	R2	R3	R5
Conversion totale initiale en crotonaldéhyde (après 2 min) (%)	84	76	94	90	94
Conversion totale en crotonaldéhyde en régime stationnaire (%)	31	13	20	44	24
Perte d'activité après stabilisation (%)	63	83	80	51	74

La désactivation est plus prononcée sur le catalyseur R1, la perte d'activité est la plus élevée quelque soit le temps de réaction. Le catalyseur de référence atteint son état stationnaire après 87 minutes de réaction tandis que R1, R2 et R5 ne l'atteignent qu'après plus de 100 minutes de réaction.

Après 45 minutes de réaction, les catalyseurs sont classés par ordre de stabilité décroissante.



Après l'état stationnaire, la conversion totale en réactif est de 44% sur R3, 31 sur RA, 24 sur R5, 20 sur R2 et 13% seulement sur R1 (tableau IV-1).

La forte désactivation des catalyseurs est liée probablement à la formation de coke et/ou une adsorption irréversible du crotonaldéhyde ou des produits secondaires comme le CO qui provient de la décarbonylation du crotonaldéhyde sur les sites actifs.

F. Coloma et coll [4] ont étudié la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde sur les catalyseurs Pt/SiO₂, Pt/Al₂O₃ et Pt-Sn/Al₂O₃. Suivi par l'analyse Spectroscopique Infra Rouge. Ils ont mis en évidence l'existence d'une bande d'adsorption de CO qui'ils ont attribué à CO irréversible adsorbé sur les catalyseurs.

IV-3-3- Evolution de l'activité intrinsèque en fonction du temps :

L'activité intrinsèque (Turnover frequency) d'un catalyseur mesure le nombre de molécules de crotonaldéhyde transformé rapporté au nombre de moles de sites métalliques rhodium accessibles en surface. Elle est calculée par la relation suivante :

$$A = \frac{100 \times \text{TTG} \times D_b \times \tau \times M_{\text{métal}}}{M_{\text{réact}} \times D \times t \times m_{\text{cata}} \times 3600} \quad (\text{S}^{-1})$$

La figure (IV-6) met en évidence l'influence du rapport atomique Zn/Rh sur l'activité intrinsèque des catalyseurs RZA par rapport à RA. A l'exception de R1 où l'on note une baisse de l'activité par rapport à RA quelque soit le temps de réaction, pour tous les autres catalyseurs RZA, l'activité intrinsèque notamment dans les 40 premières minutes de réaction est d'autant plus élevée que le rapport atomique Zn/Rh est élevé (R5>R3>R2>RA>R1). Après stabilisation des catalyseurs, nous avons l'évolution suivante : R3> R5> R2> RA> R1.

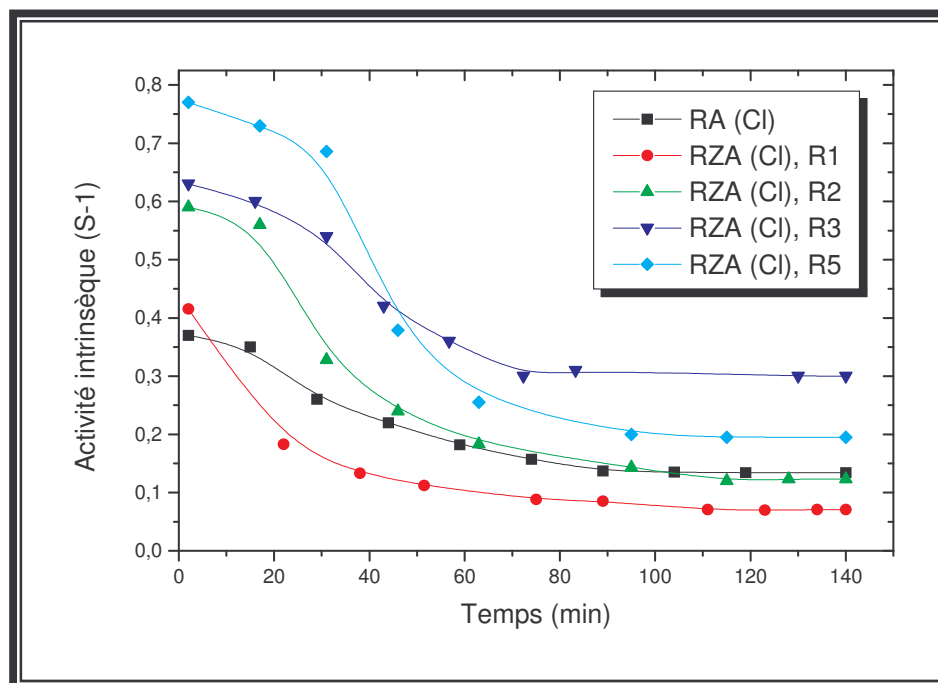


Figure IV-6 : Variation de l'activité intrinsèque en fonction du temps.

IV-3-4- Evolution de l'activité intrinsèque en fonction du rapport atomique

Zn/Rh :

La figure IV-7 présente la variation de l'activité intrinsèque en fonction de rapport atomique Zn/Rh pour différents temps de réaction.

L'analyse des résultats obtenus montre que l'activité intrinsèque augmente avec l'augmentation du rapport atomique Zn/Rh. Mais elle diminue en fonction du temps. A 80 et 100 min de réaction, nous remarquons que le catalyseur RZA (R3) est le plus actif. Ces résultats sont similaires à ceux obtenue sur les catalyseurs Rh-Sn/SiO₂ lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gazeuse [5]. Ces auteurs ont montré une baisse d'activité catalytique avec l'addition de Sn. cette diminution est due à la diminution de la capacité d'hydrogénation et aussi à la création de sites acides.

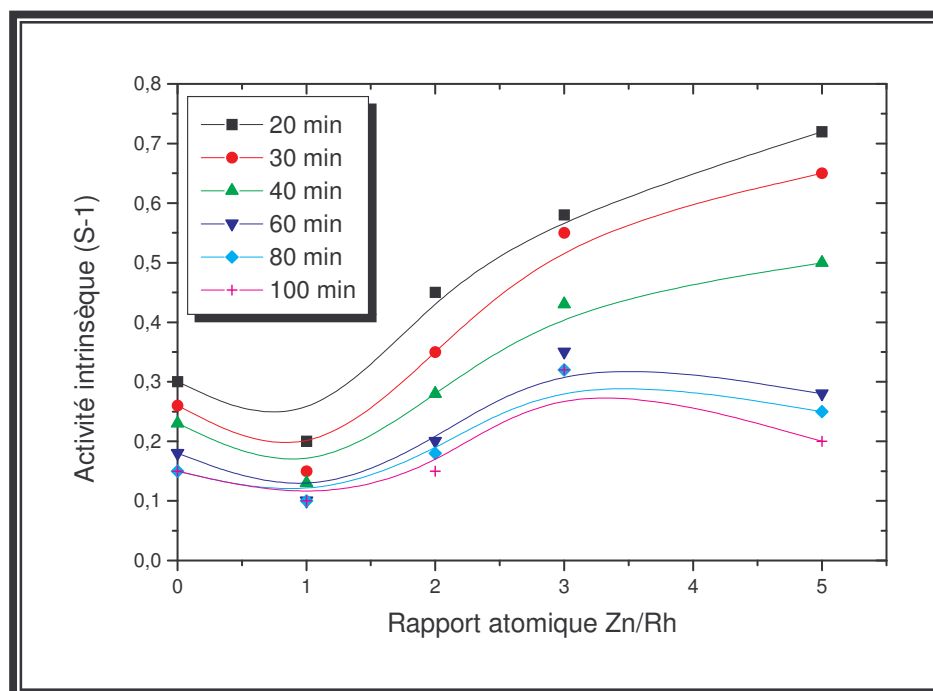


Figure IV-7 : Variation de la sélectivité en fonction du rapport atomique Zn/Rh.

IV-3-5- Sélectivité:

Les figures IV-8 à 12 où sont portées les sélectivités en principaux produits de la réaction en fonction du temps de travail des catalyseurs RA et RZA montrent que le rapport atomique Zn/Rh influe considérablement sur la sélectivité notamment sur celle du produit désiré, le crotyl alcool.

Sur le catalyseur RA de référence (figure IV-8), le butanal produit majoritaire formé initialement (70%) après les deux premières minutes de réaction par rapport au butanol (30%) diminue en fonction du temps au détriment de ce dernier qui atteint après stabilisation du catalyseur 95%. Le crotyl alcool formé initialement à l'état de trace passe par un maximum à 80 minutes de réaction puis disparaît presque complètement. J.E.Bailie et coll [6] dans leurs travaux ont trouvé une sélectivité de 25.6% en

crotyl alcool au bout de 15 minutes de réaction avant de diminuer jusqu'à 2.6% après 120 minutes de réaction et une augmentation en butanal en fonction du temps.

Sur la catalyseur R1 (figure IV 9), la formation du butanal est stable au cours du temps. C'est le produit prépondérant. La sélectivité est proche de 100%. Initialement, la sélectivité en butanol est de 12% puis diminue jusqu'à zéro après 48 minutes de réaction. Le crotyl alcool est formé en très faible quantité (<10%).

Le butanal est le produit majoritairement formé sur le catalyseur R2 (fig IV 10). La production en aldehyde saturé est stable au cours du temps. Elle avoisine 60%.

Le butanol formé à 46% initialement diminue jusqu'à une limite de 20% après 45mn de réaction tandis que le crotyl alcool formé initialement à l'état de trace atteint la même limite (20%) dans le même temps.

Sur le catalyseur R3 (figure 11), pendant les 60 premières minutes, le butanal est le produit majoritaire (75%) avant de diminuer jusqu'à une limite de 41%. Initialement (2minutes), les proportions en crotyl alcool (12%) et butanol (14%) sont très proches. La sélectivité en butanol chute puis remonte jusqu'à une limite de 20% en fin de réaction tandis que celle du crotyl alcool augmente jusqu'à atteindre 39%. L'augmentation du rapport atomique Zn/Rh de zéro à 3 a fait augmenté la sélectivité en alcool insaturé de zéro à 39%.

La sélectivité en crotyl alcool sur le catalyseur R5 (figure IV 12) par rapport aux autres catalyseurs est remarquable. Elle augmente progressivement de zéro initialement jusqu'à atteindre une limite de 70% au bout de 70 minutes de réaction seulement.

Le butanal, produit majoritaire initialement (86%), diminue au cours du temps en passant par un minimum à 14% puis remonte jusqu'à une limite de 30% après 80 minutes de réaction.

Le butanol formé initialement à 12% passe par un maximum à 40% après 15minutes de réaction puis diminue jusqu'à disparition totale après 62 minutes de réaction.

Dans le tableau ci dessous IV-2 sont portées les sélectivités en butanal, butanol et crotyl alcool lorsque l'état stationnaire est atteint.

Tableau IV-2 : sélectivité en butanal, butanol et crotylalcool à l'état stationnaire.

	RA	R1	R2	R3	R5
Butanal	0	0	41	60	30
Butanol	100	0	20	20	0
Crotylalcool	0	0	39	20	70

Le catalyseur RA est très sélectif en butanol (100%). En crotyl alcool, produit recherché, c'est le catalyseur R5 qui est le plus sélectif, il est 3,5 fois plus sélectif que R3 et 1,8 fois plus que R2.

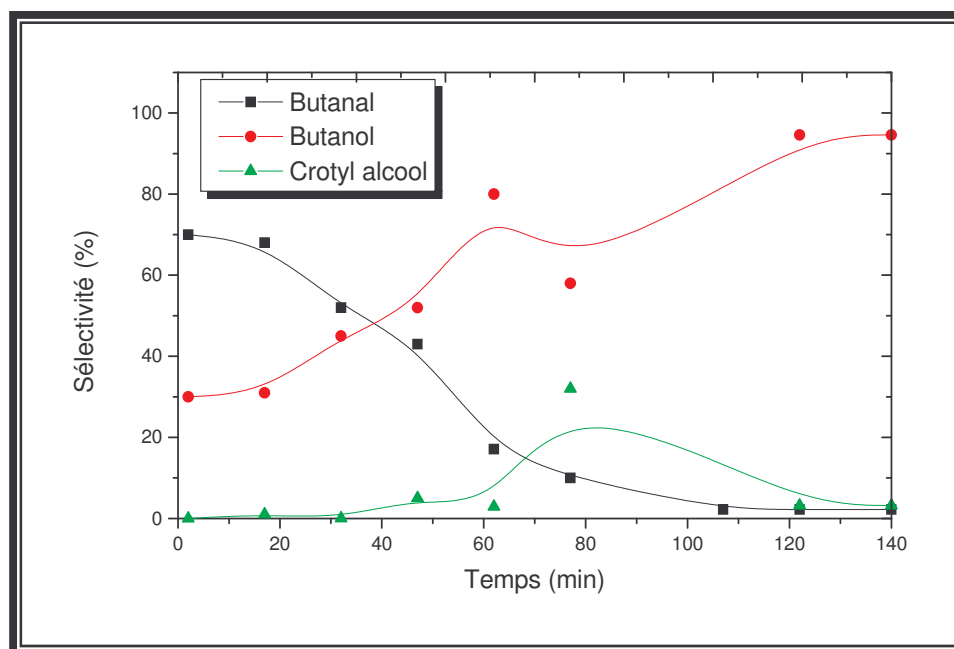


Figure IV-8 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur le catalyseur RA.

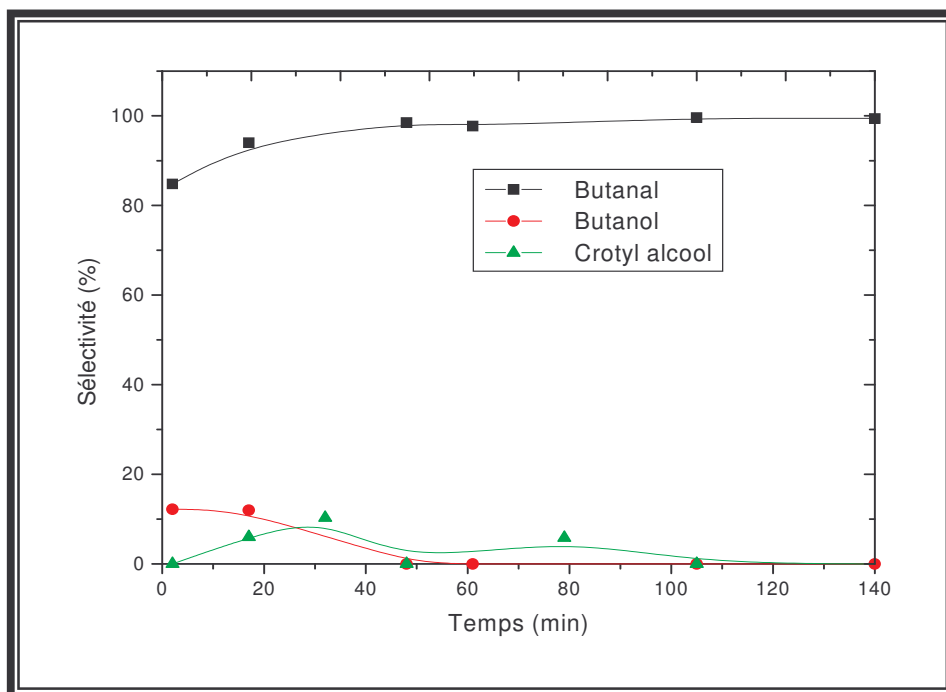


Figure IV-9 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur le catalyseur RZA (Cl), R1.

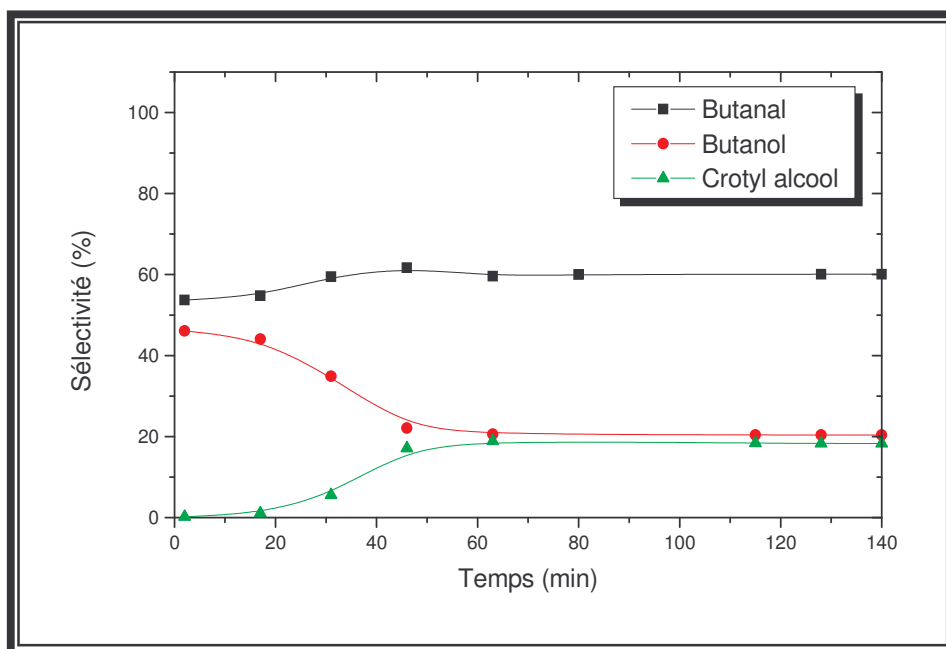


Figure IV-10: Variation de la sélectivité en fonction du temps sur le catalyseur RZA (Cl), R2.

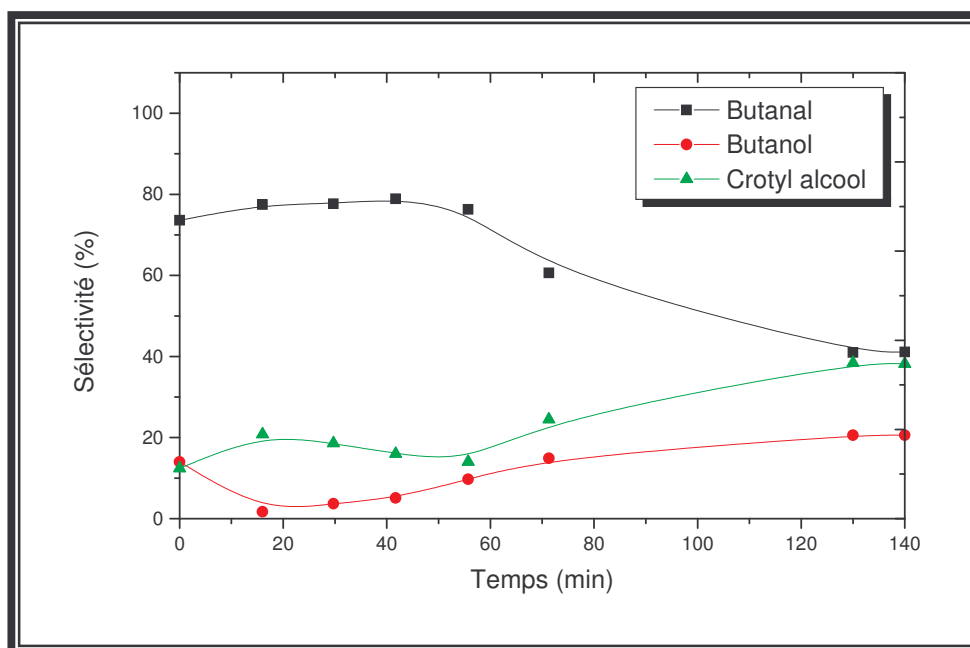


Figure IV-11 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur le catalyseur RZA(Cl), R 3.

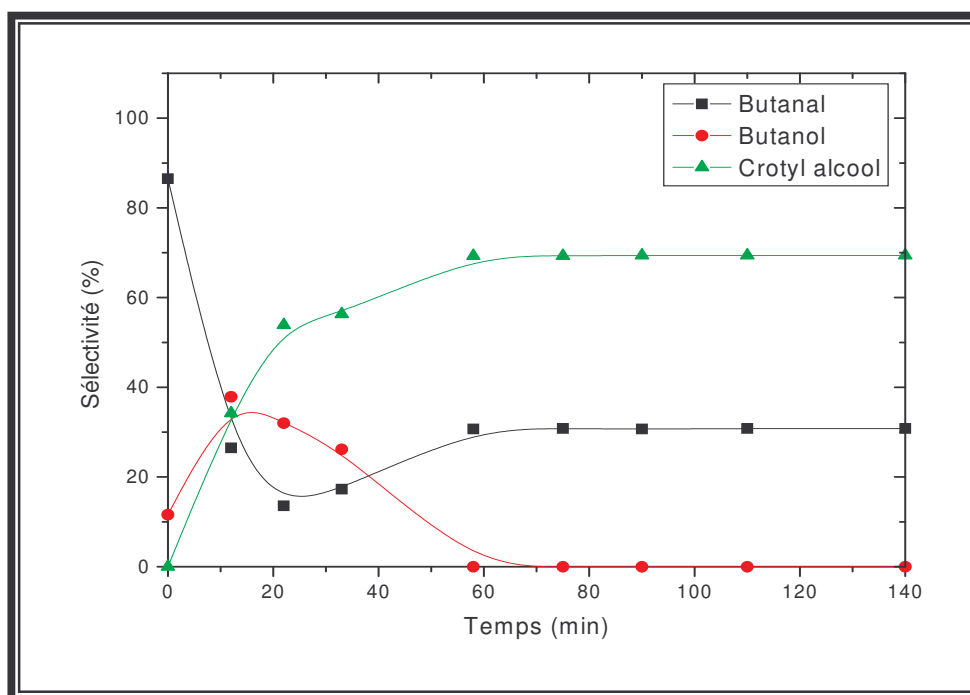


Figure IV-12 : Variation de la sélectivité en fonction du temps sur le catalyseur RZA(Cl), R5.

Discussion :

L'hydrogénation sélective de la liaison C=O lors de l'hydrogénation catalytique des aldéhydes α, β -insaturés est un grand challenge. Les catalyseurs métalliques supportés sur silice (SiO₂) et alumine (Al₂O₃) conduisent essentiellement à formation d'aldéhydes saturés ou seul la liaison oléfinique C = C est hydrogénée [1]. L'alcène s'adsorbe sur le métal de transition grâce à l'interaction entre les électrons Π de la liaison C = C et les orbitales d du métal noble. Nous avons une adsorption dissociative de H₂ sur le métal noble. Les atomes d'hydrogène peuvent migrer du métal vers la surface du support par effet de spillover (Figure IV-13).

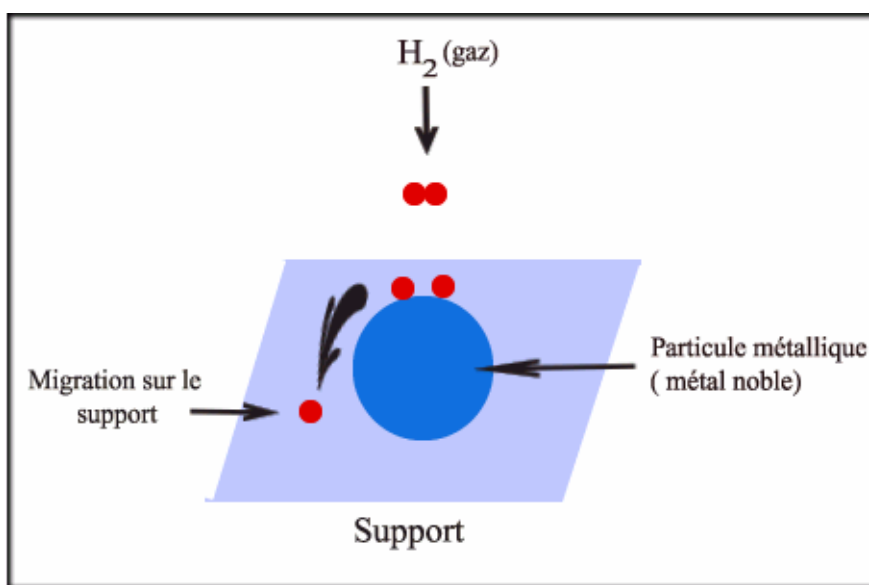


Figure IV-13 :Dissociation de la molécule d'hydrogène sur le métal, transfert et migration des atomes H sur le support.

L'hydrogénation de la liaison C = C est une cis addition [7]. Après adsorption des deux réactifs sur le catalyseur et réaction entre les deux espèces adsorbées, l'aldéhyde saturé se désorbe de la surface du catalyseur.

Pour améliorer la sélectivité en alcool insaturé, on utilise des additifs (promoteurs), des catalyseurs bimétalliques ou des supports facilement réductibles tels que TiO₂, CeO₂, ZnO etc [8]. Pour ce dernier cas, il est à croire que les interactions

fortes métal-support peuvent jouer un rôle décisif dans la création de nouveaux sites catalytiques favorables et responsables de l'hydrogénation sélective de C = O.

Il ressort de nos résultats que le support alumine utilisé seul n'est pas actif en hydrogénation du crotonaldéhyde. Le seul produit formé est le butanal et le crotyl alcool ne se forme pas. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par AMMAR et coll [1]. L'ajout du zinc au support Al_2O_3 améliore considérablement l'activité mais pas la sélectivité en crotyl alcool (=100%).

Nos résultats montrent clairement que la modification de l'alumine par le zinc apporte des changements dans les propriétés physico-chimiques et les propriétés catalytiques (activité, stabilité et sélectivité) en hydrogénation du crotonaldéhyde.

A l'exception du catalyseur R1, l'augmentation du rapport Zn/Rh de 2 à 5 améliore l'activité catalytique initiale par rapport à celle observée sur RA. Tous les catalyseurs se désactivent relativement assez rapidement. Cette désactivation ne varie pas linéairement avec le rapport atomique Zn/Rh comme le montrent les figures IV-14 à IV-16. Après stabilisation des catalyseurs, R3 est le plus actif mais le moins sélectif en alcool insaturé par rapport à R2 et R5.

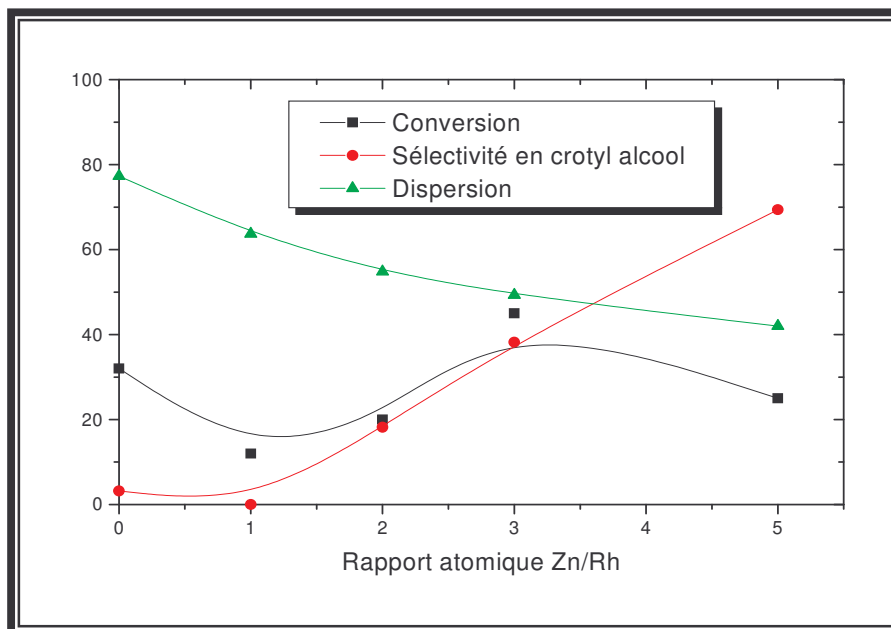


Figure IV-14: Variation de la sélectivité en crotyl alcool, de la dispersion et de la conversion en fonction du rapport atomique Zn/Rh.

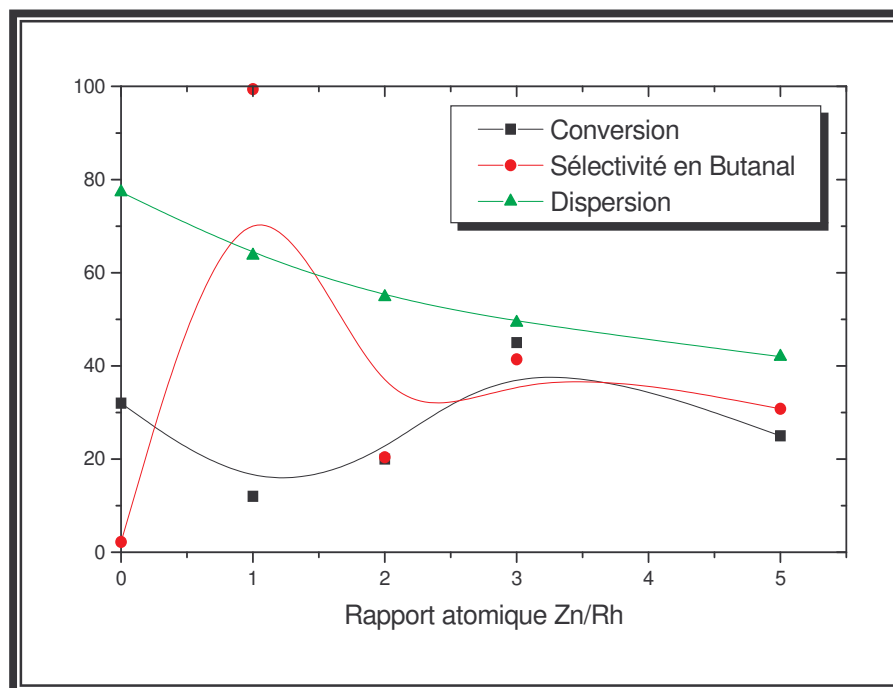


Figure IV-15: Variation de la sélectivité en butanal, de la dispersion et de la conversion en fonction du rapport atomique Zn/Rh.

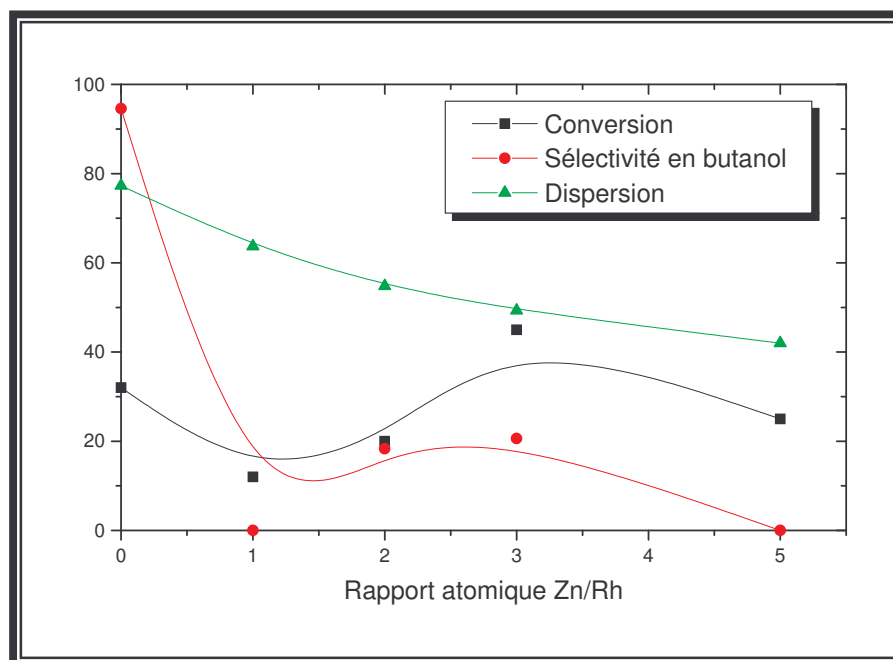


Figure IV-16: Variation de la sélectivité en butanol, de la dispersion et de la conversion en fonction du rapport atomique Zn/Rh.

La désactivation est liée à la formation de coke et /ou à une adsorption irréversible du réactif ou des produits secondaires de la réaction tels que les alcènes, le CO issu de la décarbonylation du crotonaldéhyde qui conduit aux produits en C₃.

L'activité des catalyseurs varie dans le sens suivant :

$$R1 < RA < R2 < R5 < R3$$

Cependant l'activité intrinsèque des catalyseurs avant stabilisation est d'autant plus grande que le rapport Zn/Rh est élevé. Les figures IV-14 à IV-16 montrent une diminution de la dispersion du métal (quantité d'hydrogène chimisorbée diminue). Cette diminution peut être expliquée par des interactions fortes métal – support (SMSI) d'autant plus importantes que la quantité de Zn introduite est grande à haute température de réduction.

La modification du catalyseur Rh/Al₂O₃ par le zinc apporte des modifications dans la sélectivité en crotylalcool. La sélectivité est d'autant plus importante que le rapport atomique Zn/Rh est élevé. Une sélectivité de 70% en alcool insaturé est obtenue pour le rapport Zn/Rh égale à 5. La meilleure sélectivité en alcool insaturé peut être expliquée par l'existence de différentes phases à la surface du catalyseur détectées par diffraction aux rayons X et par microscopie électronique à balayage. Sur le catalyseur R5 ou le métal rhodium est le moins dispersé. La dispersion du rhodium diminue avec l'augmentation du rapport atomique Zn/Rh. Ces résultats sont analogues à ceux trouvés par J. Silvester- Alberto et coll [3] sur les catalyseurs Pt/TiO₂ modifiés par le zinc. Ces auteurs ont noté une diminution de la capacité de ces catalyseurs à chimisorber l'hydrogène. Cet effet a été attribué aux interactions fortes métal-support et à la diminution du nombre de sites à l'interface Pt- Titane qui diminue la dispersion du métal et augmente la taille des particules. Ces auteurs ont noté une sélectivité de 60% sur PtZn/TiO₂ après réduction à 200°C. Ces résultats sont expliqués par la formation d'alliage Pt-Zn. Des résultats analogues ont été observés sur Pd/ZnO par I. Nobuhino et coll [9]

Dans un autre travail, B. Bachiller-Baeza et coll [10] ont montré que la sélectivité est supérieure sur le catalyseur Ru-Ce/Al₂O₃ qui est moins dispersé que le catalyseur

monométallique Ru/Al₂O₃. Il est suggéré que l'effet positif de Ce est relié à la présence de nouveaux sites sur le promoteur qui active l'aldéhyde et favorise son hydrogénation.

Sur les catalyseurs Rh-Sn/SiO₂, M.D.C Aguire et coll [11] ont montré que les sélectivités en crotyl alcool augmentent avec le rapport atomique Sn/Rh avec une diminution de l'activité catalytique. Cette sélectivité en alcool insaturé peut être expliquée par l'effet électronique produit par les espèces oxydées de l'étain et la phase intermétallique Rh_x Sn_x qui polarise le groupement carbonyle et inhibe l'hydrogénation de la liaison C=C. La présence de ces espèces modifie la nature des sites actifs qui contribuent à une augmentation de la sélectivité en crotyl alcool. De plus la différence d'électronégativité dans la phase métallique contribue fortement à la polarisation du groupement carbonyle et favorise la formation de l'alcool insaturé. Ces résultats sont compatibles à ceux observés par J.L.Margitfalvi et coll [12-14].

Les données expérimentales sur l'hydrogénation du crotonaldéhyde montrent une très forte influence du support et du promoteur sur la sélectivité de la réaction. L'effet de promotion effectuée dans l'hydrogénation des aldéhydes insaturés a été analysé par Ponc et coll [15]. Selon ces auteurs les promoteurs peuvent activer le groupement carbonyle. Nous retrouvons les mêmes conclusions. L'explication la plus probable est que les sites cationiques chargés positivement du second métal mènent à la formation des espèces de la figure IV-17.

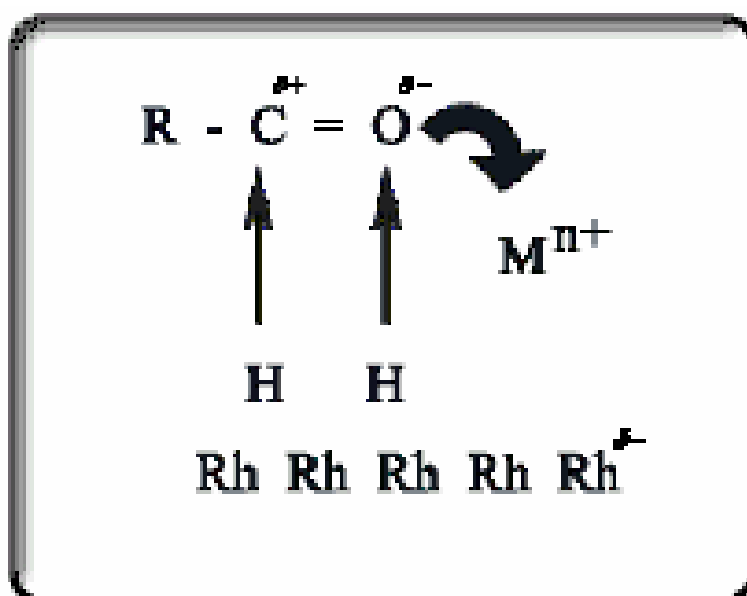
Si le second métal est réduit, il peut former un alliage avec le métal, les entités polaires Rh^{δ-} - Zn^{δ+} se forment. Ces entités n'adsorbent pas le crotonaldéhyde par la double liaison C=C mais plutôt par la liaison C=O.

En fait, si l'atome de Rh est riche en électrons, il repousse les électrons de la liaison oléfinique tandis qu'il attire la charge positive du carbone de la liaison C^{δ+} = O^{δ-} et l'atome d'oxygène électro-négatif se lie à l'atome de Zn électro-positif. Les composés ioniques influencent la composition de la surface du support. Il apparaît des changements dans la morphologie et la dimension des particules sur le support. Nos analyses de caractérisation confirment la formation d'alliages Zn₆Al₂O, ZnAl₂O₄,

Al_9Rh_2 et $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ sur le catalyseur le plus actif et de grossissement de particules (voir chapitre III).

Sur le catalyseur RA, l'alliage Rh-Al ne se forme pas. Nous n'avons pas pu identifié clairement l'alliage Rh-Zn. Une analyse plus poussée de la surface par XPS s'avère nécessaire. La quantité formée est peut être trop faible pour être détectée par DRX.

La formation du crotyl alcool peut être schématisé par le mécanisme de la figure suivante :



M^{n+} : sites cationiques du zinc ou de Al. Le même mécanisme peut être expliqué à l'alliage Rh-Al.

Selon F. Ammari et coll [1], les ions Cl^- provenant de la décomposition des sels précurseurs métalliques augmenteraient la polarisation des ions $\text{Zn}^{\delta+}$ augmentant aussi l'adsorption du crotonaldéhyde via la liaison $\text{C}=\text{O}$.

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons comparé le comportement catalytique des catalyseurs Rh/Al₂O₃ et Rh/ZnO-Al₂O₃ lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz.

Dans un premier temps, nous avons étudié cette réaction sur les supports Al₂O₃ et ZnO-Al₂O₃. Les résultats ont montrés que le support alumine utilisé n'est pas actif ni sélectif pour hydrogénation du crotonaldéhyde.

L'ajout du zinc au support Al₂O₃ améliore considérablement l'activité du support ZnO-Al₂O₃ mais pas la s électivité en alcool insaturé.

Nos résultats montrent que la modification du support alumine par le zinc avant imprégnation par le sel rhodium apporte des modifications dans les propriétés physico-chimiques et les propriétés catalytiques en hydrogénation sélective du crotonaldéhyde. Une meilleure sélectivité en crotyl alcool est trouvée pour le rapport Zn/Rh de 5 qui explique par la formation de nouvelles phases d'alliages à la surface du catalyseur.

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] F. Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude, *J. catal* 221 (2004) 32-42.
- [2] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu. Murzin, and R. Touroude. *J. Catalysis* 188 (1999) 165-175.
- [3] J. Silverter- Alberto etcoll. *Journal of catalysis* 223 (2004) 179-190.
- [4] F. Coloma, *phys. Chem. Chem. Phys*, 2 (2000) 3063-3069.
- [5] M. del. C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J. L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 233 (2002) 183-196.
- [6] J. E. Bailie. G. J. Hutching. *J. Mol. Catal. A: chemical* 177 (2002) 209-214.
- [7] Paul Arnau, *Chimie organique*.
- [8] H. Yoshitake., and Iwasawa, Y, *J. Chem. Soc. Faradaaaaay Trans*, 88 (1992) 503.
- [9] I. Nobuhiro, M. Takizawa, Masahiko Arai, *Applied catalysis A. General*. 283 (2005) 255-263.
- [10] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. *Applies Catalysis A: General* 205 (2001) 227-237.
- [11] M. del. C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melian-Cabrera, J. L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 233 (2002) 183-196.
- [12] J. L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon, *J. Catal.* 174 (1998) 246-249.
- [13] J. L. Margitfalvi, Gy, Vanko, I. Borbath, A. Tompos, A. Vertes. *J. Catal*, 190 (2000) 474-477.
- [14] J. L. Margitfalvi ,I. Borbath, M. Hegedus, A. Tompos. *Applied catalysis A: general* 229 (2002) 35-49
- [15] V. Ponec, *Appl. Catal.* 149 (1997) 27.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'améliorer de façon très significative la sélectivité en crotyl alcool lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde. Pour cela, une série de catalyseurs Rh/Al₂O₃ et Rh/ZnO-Al₂O₃. Les catalyseurs ont été caractérisés par diverses techniques. Nous avons essayé de corrélés les propriétés catalytiques (activité, stabilité et sélectivité) aux propriétés physico-chimiques.

L'analyse par diffraction aux rayons X a permis de déterminer les différents alliages formés entre le rhodium et l'alumine et entre le zinc et l'alumine.

L'analyse par microscope électronique à balayage montre égale un grossissement des tailles des particules avec l'augmentation du rapport atomique Zn/Rh. Ce qui confirme les résultats obtenus par chimisorption.

Dans le cas des catalyseurs RA, les mesures de chimisorption ont montré que la dispersion du métal diminue lorsque la température de réduction et la teneur en métal augmentent. Cela peut être expliqué par le phénomène du frittage et par la formation des grosses particules. Sur les supports seuls aucune consommation d'hydrogène et d'oxygène n'est observée.

La présence du zinc influe sur les propriétés de chimisorption. Une diminution des quantités chimisorbées et de la dispersion du métal est observée lorsque le rapport atomique Zn/Rh et la température de réduction augmentent. Ceci peut être expliqué par les interactions métal-support ou par la modification des propriétés électroniques et par conséquent les propriétés de chimisorption et/ou par le recouvrement du rhodium par le zinc.

Ainsi, les résultats d'analyse par thermoréduction en température programmée a montré que la réduction des catalyseurs RA (Cl) a lieu dès 250°C et elle dépend fortement de la nature des catalyseurs utilisés. Les catalyseurs préparés par nitrates se réduisent plus facilement que les catalyseurs préparés par chlorures.

Les résultats montrent que la présence de Zn retarde la réduction de l'oxyde de rhodium. Cela peut être expliqué par les interactions Métal - Support et/ou par la réduction des phases formées entre le zinc et l'alumine (détectées par DRX).

L'analyse par thermodésorption en température programmée montre l'existence d'un seul pic de désorption ce qui confirme les résultats obtenus par chimiosmotique (adsorption sur un seul site).

La modification du support Al_2O_3 seul par le zinc apporte des modifications dans l'activité, la stabilité et les sélectivités en produits de la réaction lors de l'hydrogénation du crotonaldéhyde.

Une désactivation initiale relativement rapide est observée sur les deux supports Al_2O_3 et $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ et sur tous les catalyseurs jusqu'à stabilisation. Sur l'alumine seule, le seul produit formé est le butanol. Sur $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ le butanal est le seul produit formé qui disparaît presque totalement en faveur du butanol.

L'hydrogénation sélective des aldéhydes insaturés est une réaction sensible à la nature (structure) du catalyseur. La sélectivité en alcool insaturé est d'autant plus élevée que le rapport atomique Zn/Rh est élevé.

Avant stabilisation, tous les catalyseurs se désactivent plus ou moins rapidement. La désactivation est fortement liée au rapport atomique Zn/Rh. Elle est probablement due à une formation de coke et / ou à une adsorption irréversible du réactif ou des produits secondaires.

Nos résultats montrent une meilleure activité après stabilisation des catalyseurs RZA, en particulier pour le rapport atomique Zn/Rh de 3. Une meilleure sélectivité en crotyl alcool est trouvée pour le rapport Zn/Rh le plus élevé (5). Ce résultat est probablement dû aux différentes phases d'alliages formés à sa surface.

