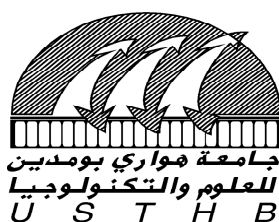


N° d'ordre : 16/2010-M/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI  
BOUMEDIENE**



**FACULTE DE CHIMIE**

**MEMOIRE**

***Présenté pour l'obtention du diplôme de :***

**MAGISTER EN CHIMIE**

***Spécialité : Chimie Organique Appliquée***

***Par : Melle ZAZOUA Hanene***

***Thème***

**SYNTHESE DE MATERIAUX DE TYPE HYDROTALCITE  
Mg-X-HDL ET Cu-X-HDL (X : Al, Fe, Cr). APPLICATION  
DANS LA REACTION D'HYDROGENATION DU  
BENZALDEHYDE**

**Soutenu publiquement le 21/04/2010, devant le jury composé de :**

Mme C. RABIA	Professeur à l'USTHB	Président
Mr A.SAADI	Maître de conférence/ Classe A à l'USTHB	Directeur de mémoire
Mme B. BOUTEMEUR	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mr Y. FOUJIL - CHERIF	Maître de conférence/ Classe A à l'USTHB	Examinatrice
Mme D.HALLICHE	Maître de conférence/ Classe A à l'USTHB	Examinatrice

***Je dédie ce travail***

*A mes chers parents, pour leur grand amour, leur encouragement et soutien.*

*A mes adorables sœurs ISMA et WISSEM, pour leur amour, leur soutien et patience.*

*A mon frère, pour son amour.*

*A mes amis, pour leur soutien et encouragement.*

## **AVANT PROPOS**

*Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie de Gaz Naturel de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Je remercie Mme C. RABIA, professeur (U.S.T.H.B) de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de m'avoir très honorée d'accepter de juger ce travail et de présider ce jury.*

*J'exprime ma grande gratitude à Mr SAADI Adel, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B d'avoir accepté d'être mon Directeur de thèse et pour la qualité de son encadrement, sa compétence, ses conseils, sa disponibilité et sa qualité humaine qui ma permis de mener à bien ce travail.*

*Je suis honorée que Mme B. BOUTEMEUR, Professeur à l'USTHB, accepte de juger ce travail.*

*Je suis particulièrement reconnaissante à Mr Y. FOUJIL-CHERIF Maître de conférences à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.*

*Je remercie très respectueusement Mme D. HALLICHE Maître de conférences à l'USTHB qui a bien accepté d'être membre de ce jury.*

*Un grand merci à Mr K. BACHARI, Maître de recherche (CRAPC), pour son aide et ses précieux conseils.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à Mr J. ISSAD Directeur de laboratoire de contrôle qualité SAIDAL EL HARRACH, Mr R. ZAOUANI ex-DG du groupe SAIDAL, Mr K. HAICHEUR Responsable DRH et Mr M. NOUAS Pharmacien Directeur de L'usine EL HARRACH, pour leur soutien et encouragement.*

*Je souhaiterais remercier très chaleureusement Melle K. LANASRI, d'avoir été toujours disponible pour répondre à mes besoins et partager ces connaissances.*

*Mes remerciements s'adressent également à mes collègues du Laboratoire de Contrôle Qualité, Nacima, Badia, Houda, Salim, Djamel, Soumia, Mohamed, Nabil, Naima, Khadija, Wassila, Radia, Fatiha, Fatma, Meriem, Malika, pour leur amitié et leur soutien.*

*J'adresse mes remerciements amicaux aux membres de l'équipe de Laboratoire du Gaz Naturel, Amel, Lamine, Souhila, Nadia, Fouzia, Mounia, Sabrina, Meriem, que j'ai beaucoup de plaisir à côtoyer.*

# *Sommaire*

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

### *Chapitre I : Eléments bibliographiques*

I- Historique.....	5
II- Description structurale.....	7
II-1- Le feuillet : nature de $M^{2+}$ et $M^{3+}$ .....	9
II-2- L'espace interfeuillet.....	9
II-3- Les valeurs de x.....	10
II-4- Les valeurs de m.....	10
III- Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires.....	10
IV- Synthèse des matériaux.....	12
IV-1- Co-précipitation directe.....	13
IV-2- Echange anionique.....	13
V- Différentes domaines d'applications des HDL.....	14
V-1- Catalyse.....	14
V-1-1- Catalyse basique.....	14
V-1-2- Catalyse redox.....	14
V-1-3- Support de catalyseurs.....	14
V-2- Environnement.....	14
V-3- Pharmaceutique.....	14
V-4- Electrochimie.....	15
VI- Hydrogénation du benzaldéhyde.....	16
VI-1- Hydrogénation en phase homogène.....	18
VI-2- Hydrogénation en phase hétérogène.....	20
Références bibliographiques.....	22

### *Chapitre II : Techniques expérimentales*

I- Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	27
I-1- Analyse chimique élémentaire.....	27
I-2- Surface spécifique par la méthode B.E.T.....	27
I-3- Diffraction des rayons X (DRX).....	28
II-4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	29
II- Test catalytique.....	30
II-1- Description du système réactionnel.....	30
II-2- Conditions de prétraitement.....	30
II-3- Conditions du test.....	30
II-4- Analyse chromatographique.....	32
II-5- Identification des produits de la réaction.....	33
II-6- Exploitation des données chromatographiques.....	33
II-6-1- Taux de conversion.....	33
II-6-2- Sélectivité.....	34
Références bibliographiques.....	35

### *Chapitre III : Préparation et caractérisation des hydrotalcites*

<b>I- Synthèse des catalyseurs .....</b>	<b>37</b>
<b>I-1- Conditions de synthèse des catalyseurs.....</b>	<b>37</b>
<b>I-2- Préparation des catalyseurs.....</b>	<b>39</b>
<b>II- Caractérisation physico-chimique de solides.....</b>	<b>41</b>
<b>II-1- Analyse chimique par absorption atomique.....</b>	<b>41</b>
<b>II-2- Détermination des surfaces spécifiques par la méthode BET.....</b>	<b>42</b>
<b>II-3- Analyse structurale du solide par diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>43</b>
<b>II-4- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)...</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>51</b>

### *Chapitre IV : Réduction du benzaldéhyde*

<b>Introduction.....</b>	<b>53</b>
<b>I- Résultats catalytiques.....</b>	<b>53</b>
<b>I-1- Mise en régime des matériaux catalytiques.....</b>	<b>53</b>
<b>I-1-1- Catalyseurs hydrotalcite non calcinés.....</b>	<b>54</b>
<b>I-1-2- Catalyseurs hydrotalcite calcinés.....</b>	<b>57</b>
<b>I-2- Evolution de la réaction en fonction de la température.....</b>	<b>57</b>
<b>I-2-1- Catalyseurs hydrotalcite non calcinés.....</b>	<b>60</b>
<b>I-2-2- Catalyseurs hydrotalcite calcinés.....</b>	<b>63</b>
<b>I-3- Effet de la calcination.....</b>	<b>67</b>
<b>I-4- Influence de la nature du métal.....</b>	<b>69</b>
<b>I-4-1- Influence des Métaux divalents.....</b>	<b>69</b>
<b>I-4-2- Influence des Métaux trivalents.....</b>	<b>70</b>
<b>I-5- Effet du mode de prétraitement.....</b>	<b>71</b>
<b>II- Discussion des résultats.....</b>	<b>74</b>
<b>II-1- Activité catalytique des hydrotalcites.....</b>	<b>74</b>
<b>II-2- Sélectivité.....</b>	<b>74</b>
<b>II-2-1-Formation de l'alcool benzylique.....</b>	<b>75</b>
<b>II-2-2- Formation du toluène.....</b>	<b>76</b>
<b>II-2-3- Formation du benzène.....</b>	<b>77</b>
<b>II-3- Effet de la calcination.....</b>	<b>77</b>
<b>II-4- Effet du mode de prétraitement.....</b>	<b>78</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>80</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>82</b>

*Introduction*  
*Générale*

Les possibilités ouvertes par la catalyse, pierre angulaire de l'industrie chimique, sont grandes. Ainsi, plus de 80% des procédés la mette en œuvre, notamment en système hétérogène. La catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles en améliorant la vitesse des transformations chimiques et la sélectivité de la réaction vers le (s) produit (s) recherché (s). Par ailleurs, des procédés photo-catalytiques ont connu un essor considérable dans l'obtention de sources d'énergie alternatives et dans la protection de notre environnement.

L'utilisation de catalyseurs bimétalliques est de plus en plus répandue, notamment dans les réactions d'hydrogénation et/ou d'oxydation. Leur intérêt réside dans le fait qu'ils sont souvent plus actifs et/ou plus sélectifs que chacun des métaux pris séparément. Aussi, de nombreuses études expérimentales et théoriques, notamment dans la science des surfaces, visent à essayer à mieux comprendre la nature des mécanismes mis en jeu par ces systèmes.

Les argiles sont divisées en deux grandes classes : les argiles cationiques qui se trouvent abondamment dans la nature et les argiles anioniques qui sont plutôt rares mais simples à préparer au laboratoire et relativement peu coûteuses. Les argiles anioniques, composés bimétalliques, les plus étudiées sont les hydrotalcites qui sont également connues sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Leurs applications s'avèrent être très vastes et variées, en raison de leurs propriétés électrochimiques, d'échanges anioniques et d'adsorbants. Dans le domaine pharmaceutique, ils sont utilisés comme support des principes actifs des médicaments. En catalyse, ces solides peuvent être utilisés tels quels ou comme précurseurs.

Dans le cadre de ce travail de recherche, des hydrotalcites de formule ont été testés comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse. L'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques en alcools correspondant est une réaction d'une grande importance industrielle. L'alcool benzylique, produit issu de l'hydrogénation directe du benzaldéhyde est utilisé comme flaveur dans les aliments, antimicrobien dans les préparations pharmaceutiques, composants de synthèse organique, de parfum, conservateur, solvant et agent réducteur de la viscosité dans plusieurs produits cosmétiques.

Le manuscrit sera organisé en quatre chapitres :

- le premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques éléments bibliographiques portant sur la structure et les propriétés des hydrotalcites. Une deuxième partie de ce chapitre, concernera la réaction d'hydrogénation catalytique, en particulier l'hydrogénation du benzaldéhyde.
- le second chapitre fera l'objet d'une présentation des différentes techniques expérimentales utilisées.
- le chapitre trois s'intéressera à la méthode de préparation des hydrotalcites et aux résultats de leurs caractérisations par différentes techniques physico-chimiques d'analyse.
- le quatrième chapitre sera consacré aux résultats de la réactivité des hydrotalcites vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde.

Une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

# *Chapitre I*

## *Eléments Bibliographiques*

## I- HISTORIQUE

Le premier composé hydrotalcite a été découvert en suède autour de 1842. Il s'agissait d'un minéral qu'on pouvait facilement réduire en poudre blanche semblable au talc (Fig.I-1). C'est aussi un hydroxycarbonate de magnésium et d'aluminium qu'on trouve dans la nature sous forme de plaquettes feuilletées, masses fibreuses ou tordues [1].

A la même période que l'hydrotalcite fut découverte, un autre mélange d'hydroxycarbonate de magnésium et de fer a été trouvé, appelé pyroaurite à cause d'une ressemblance à l'or lors du chauffage (Fig.I-2). Ce composé était isostructural de l'hydrotalcite.

La première formule de l'hydrotalcite,  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , a été établies et présentées en 1915 par E. Manasse [2]. Les résultats de la diffraction des rayons X réalisés par G. Aminoff et al [3] ont montré l'existence de polytypes d'hydrotalcite : l'un ayant une structure rhomboédrique et l'autre une symétrie hexagonale appelée manasseite pour honorer Manasse.

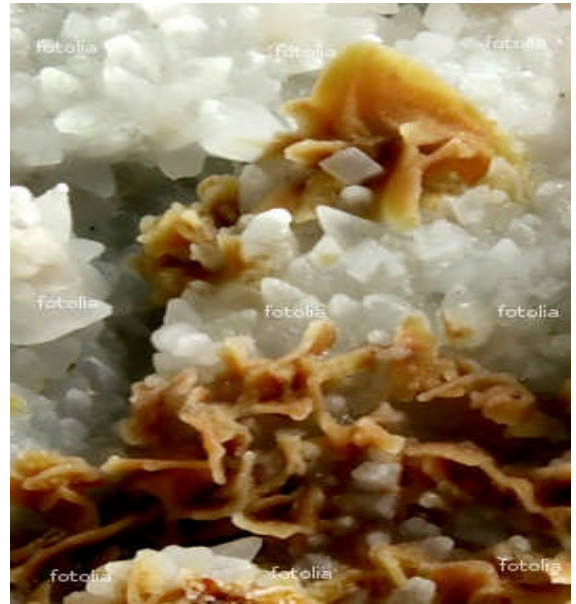
Une étude réalisée par C. Frondel [4] a permis d'expliquer les inter-relations entre les différents minéraux ainsi que leurs constitutions réelles. La confusion, l'incertitude ainsi que la divergence des opinions des chercheurs à cette époque étaient dues au manque de données cristallographiques adéquates qui à leur tour étaient dues à la composition complexe et inhabituelle de ces matériaux neufs.

En 1942, W. Feitknecht [5,6] synthétisa une série de composés ayant la structure de l'hydrotalcite et leur donna le nom "structure à double couche". L'idée de ce chercheur était que ces composés synthétiques étaient formés d'une couche d'hydroxyde d'un cation, intercalée avec une couche de l'autre cation. Cette hypothèse a été refusée catégoriquement par R. Allmann [7] et H.F.W. Taylor [8] après avoir effectué une étude cristallographique sur un monocristal. Ils constatèrent que les deux cations étaient localisés dans la même couche et que les ions carbonates et les molécules d'eau étaient logés entre les couches.

A cause du caractère non-stœchiométrique et de la non disponibilité de monocristaux assez larges pour des analyses structurales par rayons X, il a fallu attendre longtemps pour découvrir la structure de l'hydrotalcite.



**Figure I-1 : Hydrotalcite**



**Figure I-2 : Pyroaurite**

L'ère de la détermination structurale fut chevauchée par l'exploration de ces nouveaux matériaux. Il a été reconnu par certains chercheurs [9,10] que des catalyseurs à base de Ni et Al, préparés par co-précipitation montraient une grande activité catalytique et une stabilité thermique importante. Les catalyseurs en question ont été définitivement attribués au groupe des hydroxydes doubles lamellaires. Ces découvertes ont ouvert la voie sur la possibilité d'utilisation de ces composées dans différents domaines.

Les argiles anioniques en générale et les hydrotalcites en particulier peuvent être définies par leur composition chimique, espacement basique et ordre d'empilement. Le tableau I-1 représente la composition chimique, les paramètres cristallographiques et symétriques des argiles anioniques type hydrotalcite [11].

**Tableau I-1** : Polytypes naturels des hydrotalcites

Minerai	Composition chimique	a (nm)	c (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3054	2,281	3R <sup>b</sup>
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H <sup>d</sup>
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3109	2,341	3R
Sjögrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3113	1,561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,34	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{18}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0,312	3,75	3R

a,c : Paramètre de maille.

<sup>b</sup> : Structure Rhomboédrique<sup>d</sup> : Structure Hexagonale

## II- DESCRIPTION STRUCTURALE

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), appelés aussi argiles anioniques (s'apparentant à l'hydrotalcite naturelle  $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)4H_2O$ ) sont des matériaux composés de feuillets empilés, selon une structure de type brucite  $Mg(OH)_2$  (Fig.I-3). Les cations divalents sont placés au centre d'octaèdres d'ions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) et les unités octaédriques forment un nombre infini de feuillets en partageant leurs arêtes. Les feuillets s'empilent les uns sur les autres par l'intermédiaire des liens hydrogénés [12,13].

La formule générale d'un HDL est :  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$  dans laquelle la substitution partielle des cations trivalents  $M^{3+}$  par des cations divalents  $M^{2+}$  induit une charge positive dans les feuillets. La densité de charge étant proportionnelle au rapport  $x = n(M^{3+})/n(M^{2+}+M^{3+})$  avec  $n(M^{y+})$  représente le nombre de moles des cations di et trivalents. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, des espèces anioniques ( $A^{n-}$ ) sont alors intercalées dans l'espace interfeuillelet conjointement aux molécules d'eau (Fig.I-4). La cohésion de la structure résulte d'une part, d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions et d'autre part, d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxydes des feuillets [12-15].

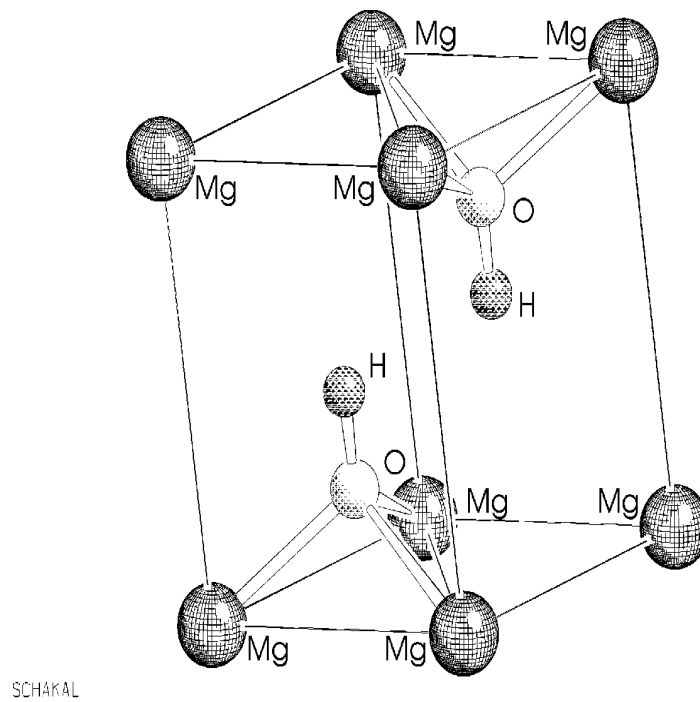


Figure I-3 : Représentation schématique de la Brucite

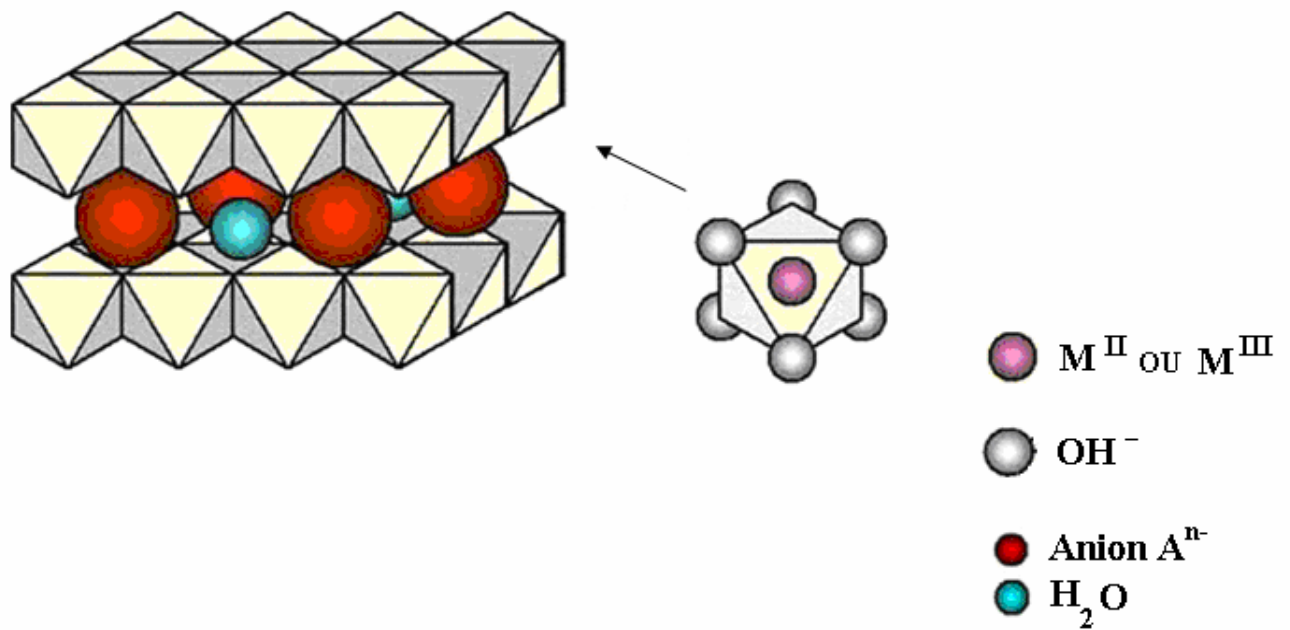


Figure I-4 : Représentation de la structure de l'hydrotalcite

## II-1- Le feuillet : nature de $M^{2+}$ et $M^{3+}$

Un grand nombre de HDL a déjà été synthétisé avec des cations divalents tels que Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Ca, et des cations trivalents tels que Al, Cr, Mn, Fe, Co, La et Y. Cependant l'obtention de la structure de l'hydrotalcite est limitée par les rayons ioniques des cations divalents qui devraient être proches de la valeur de celui de  $Mg^{2+}$  ( $r_i=0.65\text{Å}$ ) caractéristique de l'hydrotalcite naturelle ; qui ont la possibilité d'occuper les sites octaédrique et former la structure double lamellaire. Le rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  détermine le nombre et l'arrangement d'anions d'équilibrage de charge. Ce rapport s'étend typiquement entre 2 et 5 [12,13,14]. Le tableau I-2 rapporte les rayons ioniques de quelques cations divalents et trivalents permettant l'obtention de la structure hydrotalcite.

**Tableau I-2** : rayons ioniques de quelques cations (Å)

<b><i>M (II)</i></b>	<i>Mg</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Zn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>
<b><i>r (i)</i></b>	0.65	0.69	0.72	0.74	0.74	0.76	0.80
<b><i>M (III)</i></b>	<i>Al</i>	<i>Ga</i>	<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>
<b><i>r (i)</i></b>	0.50	0.62	0.62	0.63	0.64	0.66	0.69

## II-2- L'espace interfeuillet :

Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont définies par la nature des anions qui le constituent. A priori, il n'existe aucune condition quant à la nature de ces derniers. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Les anions interlamellaires peuvent avoir des tailles très différentes et des charges multiples.

Les anions qui ont été incorporés dans l'espace interfeuillet [12] :

- Anions simples:  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ...etc.
- Halocomplexes :  $(NiCl_4)^-$ ,  $(CoCl_4)^-$ ,  $(IrCl_6)^{2-}$ ...etc.
- Cyanocomplexes :  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$ ...etc.
- Ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...etc.
- Oxométallates :  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$ ...etc.
- Hétéropolyoxométallates : chromate, vanadate, molybdate...etc.
- Anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...etc.

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuille, ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que généralement, l'espace interfeuille est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonates ou chlorures, les anions occupent statiquement des sites bien définis [16,17].

On peut noter que la distance de l'espace interfeuille ne dépasse pas  $15\text{Å}$  [13], l'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

### **II-3- Les valeurs de x :**

La valeur de x représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches d'hydroxydes ; elle est définie par le rapport  $x = nM^{3+}/n(M^{2+}+M^{3+})$ . L'obtention d'une structure hydrotalcite est possible pour des valeurs de x comprises entre 0.2 et 0.35 [18].

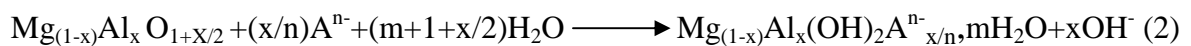
### **II-4- Les valeurs de m :**

Les molécules d'eau sont localisées dans l'intercalaire, dans les sites qui ne sont pas occupés par les anions. Généralement, la quantité d'eau (m) est déterminée par l'analyse thermogravimétrie en mesurant la perte de poids. Toutefois, il est possible de calculer la quantité maximale d'eau sur la base du nombre de sites présents dans l'intercalaire [19].

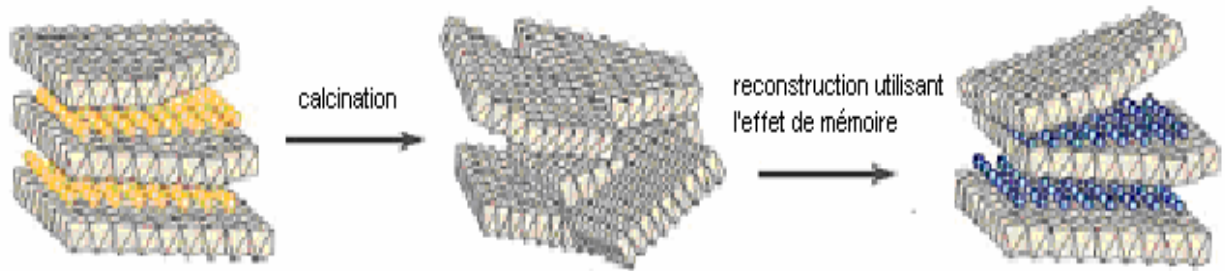
## **III- PROPRIETES DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES :**

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [20,21] ou d'échange anionique [22]. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques, afin de jouer sur les propriétés et la réactivité du matériau. Néanmoins, ces liaisons faibles dans l'espace interfeuille entraînent une stabilité relativement médiocre du matériau et un traitement thermique approprié permet de remédier à ce problème, en greffant les anions intercalés aux feuillets et leurs apporter de nouvelles propriétés [12,23-27] :

- Formation d'un mélange d'oxydes et d'oxydes mixtes homogènes avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée (100-300 m<sup>2</sup>/g) et une bonne dispersion de la phase active. Ils sont également stables en traitement thermique.
- Non stœchiométrie des phases spinelles obtenues après traitement thermique de la phase HDL de départ. Cette propriété est due à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle idéal M(+II)M<sub>2</sub>(+III)O<sub>4</sub>.
- Basicité de la phase décomposée, largement étudié sur le système Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Il a été montré qu'il était dû à la présence de trois sortes de sites basiques : des sites fortement basiques O<sup>2-</sup> présents à la surface, des sites de force moyenne O<sup>-</sup> situés à côté des groupements hydroxyles et enfin des sites de faible basicité représentés par les groupements OH<sup>-</sup>.
- La paracrystallinité est décrite comme un état entre l'état cristallin et l'état amorphe. Elle résulte de la présence de défauts qui vont inhiber la recristallisation. D'autre part, ces défauts sont le résultat de l'emprisonnement de certains métaux par d'autres, ce qui donne lieu à des centres ayant une activité inhabituelle. Par ailleurs, il a été observé qu'il existait une réactivité élevée pour les centres qui sont situés sur les sites paracrystallins.
- La nature de la décomposition thermique des composés de type hydrotalcite est d'un intérêt très important car elle aboutit à des oxydes métalliques de structure irrégulière et très actifs en catalyse. Lorsqu'on chauffe, l'hydrotalcite Mg-Al-HDL à environ 200°C, on constate la perte de l'eau interlamellaire. Quand l'hydrotalcite est chauffée sous air à environ 500°C, on a la perte simultanée des groupements hydroxyles et des carbonates. C'est à ce niveau qu'on parle « d'effet mémoire » (Fig.I-5). Dans ce cas, l'hydrotalcite peut être reconstruite par hydratation simple [28].

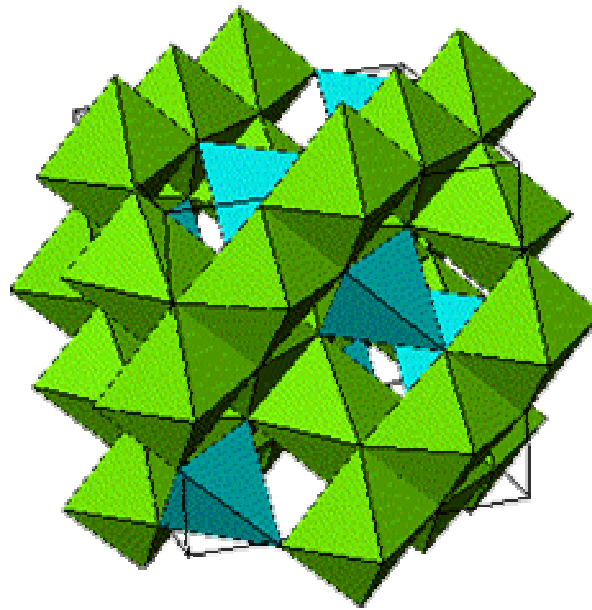


Pour la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub>, S. Carlino [29] préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonates, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.



**Figure I-5 :** *Processus de régénération des hydrotalcites*

Aux températures supérieures à 500°C, nous avons la formation de l'oxyde de magnésium MgO et le spinelle  $MgAl_2O_4$ . Si l'hydrotalcite est thermiquement traitée à des températures encore plus élevées (800°C), la reconstruction n'est plus possible et le composé principal s'avère être un spinelle (Fig. I-6).



**Figure I-6 :** *La structure spinelle  $MgAl_2O_4$*

#### IV- SYNTHÈSE DES MATERIAUX :

Les argiles anioniques sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. Les travaux réalisés par S. Miyata [30], notamment sur la synthèse par "chimie-douce" des HDL, a permis leur développement. Les principales méthodes de synthèse les plus utilisées sont au nombre de deux : la co-précipitation directe et l'échange anionique.

#### IV-1- Co-précipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un hydroxyde double lamellaire synthétisé (noté HDL<sub>S</sub>). Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique (généralement la soude et le bicarbonate de sodium) de façon à maintenir le pH à une valeur constante (pH=10); une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [31].

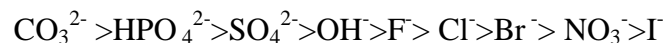
La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains HDL<sub>S</sub> ne peuvent être obtenus par co-précipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [32]. La préparation se fait alors par d'autres voies, comme l'échange anionique.

#### IV-2- Echange anionique :

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation. Dans ces conditions et opérant à l'abri du CO<sub>2</sub> de l'air, les anions carbonates s'intercalent préférentiellement [33,34].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> pour la matrice est moindre que celles des ions Cl<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [35]. Cette affinité diminue dans la série :



Il existe d'autres méthodes moins utilisées que celles décrites précédemment comme la synthèse hydrothermique, les méthodes d'hydrolyse, d'électrochimies, de précipitation, de sol-gel et d'imprégnation.

**V- DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATIONS DES HDL :**

Les HDL, tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles et peuvent être élargis à d'autres domaines encore inexplorés (Fig. I-7) :

**V-1- Catalyse :****V-1-1- Catalyse basique :**

Les oxydes obtenus après traitement thermique (500°C) des hydrotalcites ont montré une activité intéressante, grâce à l'existence des sites  $O^{2-}$  très basiques en surface. Ces matériaux interviennent dans des réactions de polymérisation, condensation, déshydrogénation, alkylation et aldolisation [36-40].

**V-1-2- Catalyse redox :**

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, hydrogénation du nitrobenzène, réaction de méthanation de CO (à partir d'HDL à base de nickel), synthèse du méthanol à basse et haute pression ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydation [12,38,40].

**V-1-3- Support de catalyseurs :**

Les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type Ziegler-Natta [41,42].

**V-2- Environnement :**

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être utilisés pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, en raison de leur capacité d'échange parmi les plus fortes chez les échangeurs anioniques [43]. L'utilisation des HDL<sub>S</sub> calcinés pour éliminer les ions bichromate a été étudiée et a donné de bons résultats [44].

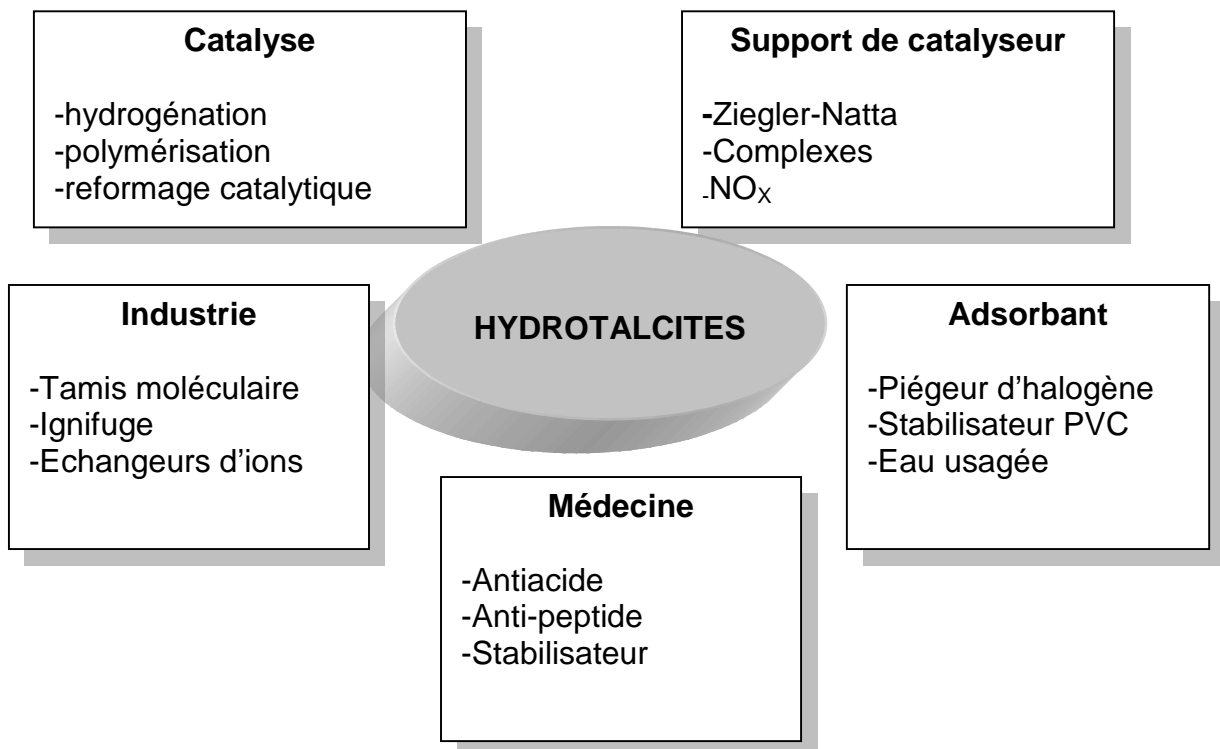
**V-3- Pharmaceutique :**

La médecine a montré aussi son intérêt envers ces produits en les utilisant comme des antiacides lors des traitements des ulcères gastriques tout en montrant un faible taux d'absorption intestinal de l'aluminium [45]. Par ailleurs, la capacité d'absorption de ces composés a été mise à profit pour fabriquer des produits anti-inflammatoires et l'utilisation d'hydroxydes doubles contenant du fer a aidé à traiter les insuffisances en fer.

Les principes actifs des médicaments intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires sont pour la plupart des agents cardiovasculaires et anti-inflammatoires. Les études réalisées suggèrent qu'on peut utiliser ces matériaux dans la libération contrôlée des principes actifs [46,47]. Le principal avantage d'intercaler les principes actifs dans des hydroxydes doubles lamellaires est de réduire la quantité de médicament administré ainsi que les variations de la concentration, ce qui conduit à la diminution de la toxicité et à la réduction de la dose administrée [48].

#### V-4- Electrochimie :

Le domaine de l'électrochimie s'est beaucoup intéressé aux composés de type hydrotalcite. Ces derniers ont été utilisés pour modifier les électrodes afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques [49].



*Figure I-7 : Divers domaines d'applications des hydrotalcites*

## VI- HYDROGENATION DU BENZALDEHYDE

Les catalyseurs hétérogènes classiques d'hydrogénation les plus fréquemment utilisés sont les métaux nobles comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, le nickel et le cuivre supportés ainsi que le nickel de Raney [50]. Par contre, très peu d'études ont été réalisées en utilisant des argiles anioniques comme le cas des hydrotalcites. Pour choisir un catalyseur d'hydrogénation hétérogène, un grand nombre de paramètres entrent en jeu et il est possible d'en isoler les plus importants :

- La nature de métal : ce sont ceux que nous venons de mentionner. Chacun a son propre profil d'activité et de sélectivité.
- Le type de catalyseur : habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudres fines (noir de Pd, de Pt ou PtO<sub>2</sub>), le nickel sous forme massique ou supporté sur silice et le cuivre supporté sur chromite,...etc.
- La teneur en métal : pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse mais pour le nickel sur la silice les teneurs variant de 20 à 50%.
- Le type de support : c'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, silices ainsi que CaCO<sub>3</sub> et BaSO<sub>4</sub> peuvent être utilisés.

Notons aussi que dans le cas d'un procédé industriel [50-52], le solvant le plus fréquemment employé est un alcool et les paramètres affectant les performances du procédé sont la pression d'hydrogène, la température, la concentration en substrat, le rapport substrat sur catalyseur, l'agitation et l'éventuelle nécessité de prétraiter le catalyseur. Le tableau I-3 récapitule la nature des métaux et quelques paramètres réactionnels généraux à utiliser pour effectuer l'hydrogénation de groupements fonctionnels organiques catalysée par les métaux sus-cités.

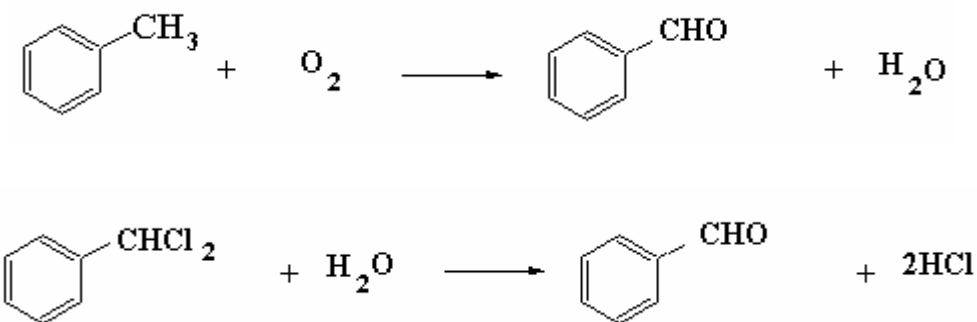
Les aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde, vanilline, cinnamaldéhyde, citral...etc) sont des produits indispensables pour la synthèse d'intermédiaires ou de produits finis à haute valeur ajoutée, notamment dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et de la parfumerie. L'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques en alcools correspondant est une réaction d'une grande importance industrielle puisque ses produits servent à la fabrication des détergents liquides, des produits cosmétiques et pharmaceutiques [53].

**Tableau I-3 :** choix du métal et du type de solvant pour l'hydrogénation catalytique hétérogène de groupements fonctionnels [52].

Fonction	Réaction	Catalyseur	Solvant
Azide	$RN_3 \longrightarrow RNH_2$	Pd	Polaire
Groupes nitro-aromatiques	$ArNO_2 \longrightarrow ArNH_2$	Ni, Pd, Pt	
Débenzylation	$ArCH_2X \longrightarrow ArCH_3$ (X= OH, OR, OCOR, NHR, halogéne)	Pd	Protique, ou acide ou basique
Alcènes	$R_2C=CR_2 \longrightarrow R_2CH-CHR_2$	Pd, Pt, Rh	
Alcynes	$RC\equiv CR \longrightarrow RCH=CHR$	Pd /Pb	Peu polaire
Cétones et aldéhydes Aliphatiques	$R_2CO \longrightarrow R_2CHOH$	Ni, Ru, Pt Rh	Polaire <sup>a</sup>
Cétones et aldéhydes Aromatiques	$ArCOR \longrightarrow ArCH(OH)R$	Pd, Pt	Polaire
Nitriles	$RCN \longrightarrow RCH_2NH_2$ $RCN \longrightarrow (RCH_2)_2NH$	Ni, Rh Pd, Pt, Rh	Basique <sup>a</sup> Acide
Halogénures aromatiques	$ArX \longrightarrow ArH$ (X=Cl,Br,I)	Pd	Basique
Chlorures d'acyle	$RCOCl \longrightarrow RCHO$	Pd	Basique
Oximes	$R_2C=NOR \longrightarrow R_2CHNH_2$	Ni Pt, Pd	Basique <sup>a</sup> Acide
Imines	$R_2C=NR \longrightarrow R_2CHNHR$	Pd, Pt	
Cycles (hétéro) aromatiques		Rh, Ru, Pt	<sup>a</sup>
Furanes		Pd, Rh	
Pyrroles		Pt, Rh	Acide <sup>a</sup>

Conditions réactionnelles : 20 à 150°C ; 1 à 4 bar (ou supérieure pour <sup>a</sup>).

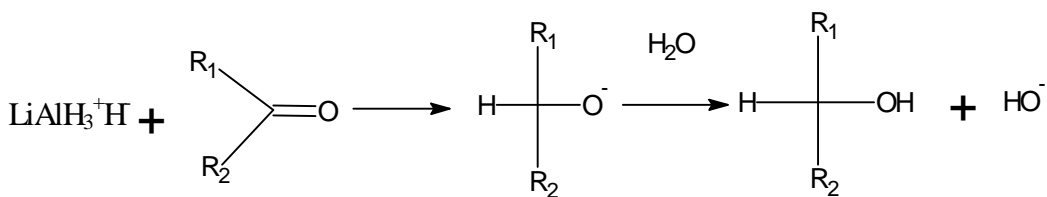
Le benzaldéhyde est présent dans diverses plantes et fruits tels que les pêches, les raisins, les fraises, les framboises. Il est largement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des produits odoriférants, aromatisants et produits pharmaceutiques (chloramphénicol, éphédrine, ampicilline, diphenylhydantoïne,...etc). Il est également un intermédiaire chimique dans la fabrication d'alcools aromatiques, d'acide benzoïque, de produits chimiques utilisés en photographie. Industriellement, sa préparation faisait appel à des processus coûteux, peu sélectifs et polluants, elle est basée sur une oxydation directe du toluène en milieu acide ou une hydrolyse de dichlorométhylbenzène [54] :



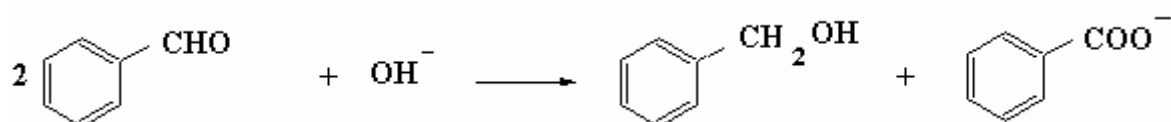
L'alcool benzylique est produit industriellement par hydrolyse du chlorure de benzyle, par oxydation du toluène ou par hydrogénation du benzaldéhyde. Il est présent naturellement dans plusieurs végétaux et aliments. Il est utilisé notamment comme flaveur dans les aliments, antimicrobien dans les préparations pharmaceutiques, intermédiaire de synthèse organique, composant de parfum, conservateur, solvant et agent réducteur de la viscosité dans plusieurs produits cosmétiques [54].

#### VI-1- Hydrogénation en phase homogène :

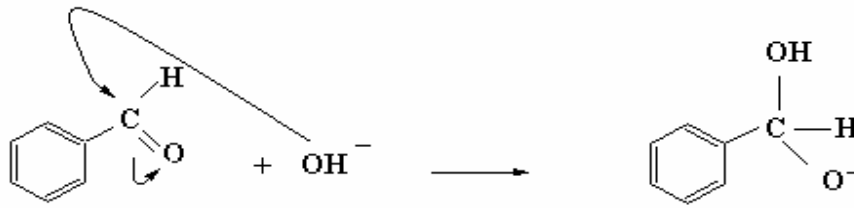
Les alcools insaturés sont des produits d'accès souvent difficiles et coûteux car ils sont généralement synthétisés par réduction de composés carbonyles à l'aide de réducteurs puissants, tels que les hydrures ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ) ou l'emploi de réactifs spécifiques, tels que l'isopropylate d'aluminium [55]. Ce dernier, réduit efficacement et rapidement les groupements carbonyles des aldéhydes et cétones en alcools correspondants en fournissant les ions hydrures  $\text{H}^-$  capable d'attaquer le carbone selon le mécanisme suivant :



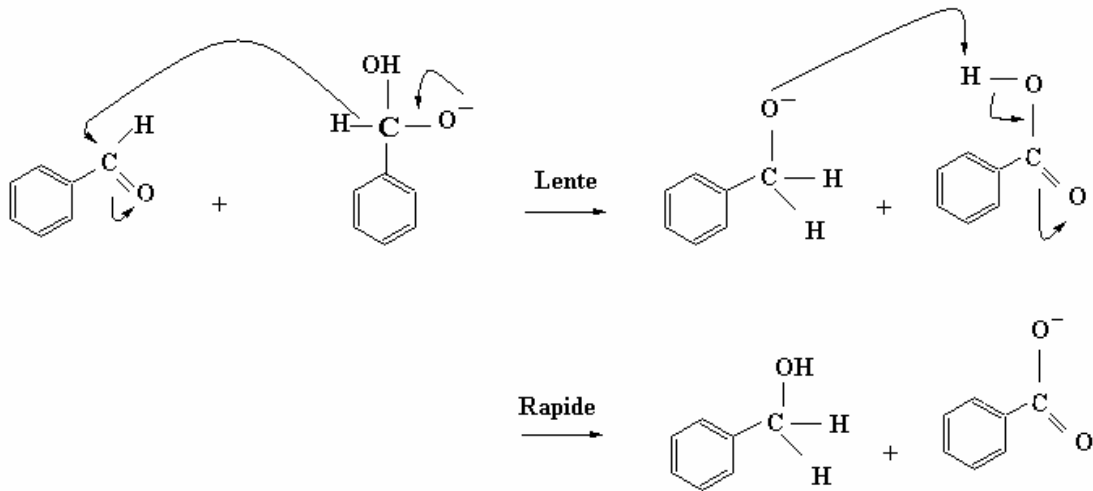
En milieu basique, la dismutation du benzaldéhyde suivant la réaction de Cannizzaro conduit à la formation de l'alcool benzylique et d'ion benzoate selon le schéma suivant :



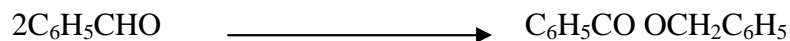
La première étape est l'addition nucléophile de l'ion hydroxyle sur la première molécule du benzaldéhyde :



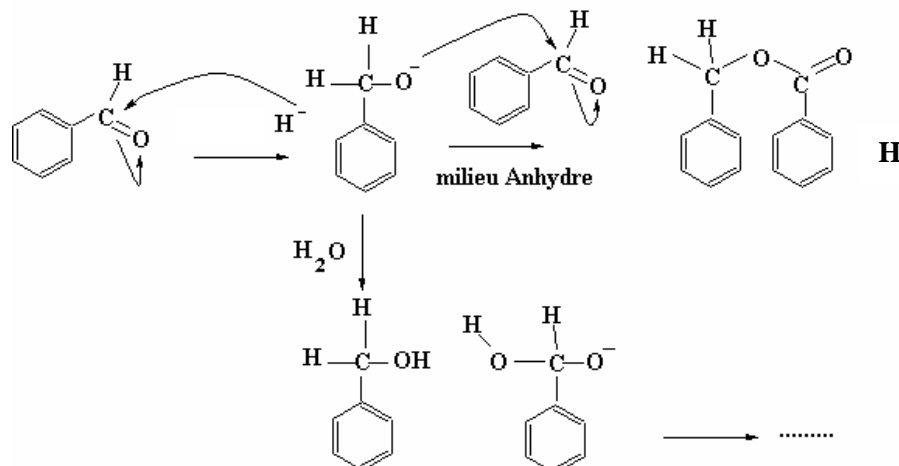
La seconde étape est un transfert d'hydrure provenant de la forme intermédiaire sur la seconde molécule du benzaldéhyde :



La transformation de type Tichtchenko [56] est réalisée en milieu anhydre en présence d'alcoolate d'aluminium ou de magnésium qui joue le rôle d'acide de Lewis. Cette réaction comme celle de Cannizzaro est interprétée par un transfert d'hydrure et elle conduit au benzoate de benzyle.



Le mécanisme suivant décrit les différentes étapes de la réaction de formation d'alcool qui nécessite la présence d'ions hydrures  $\text{H}^-$  capables d'attaquer le carbone de l'aldéhyde :

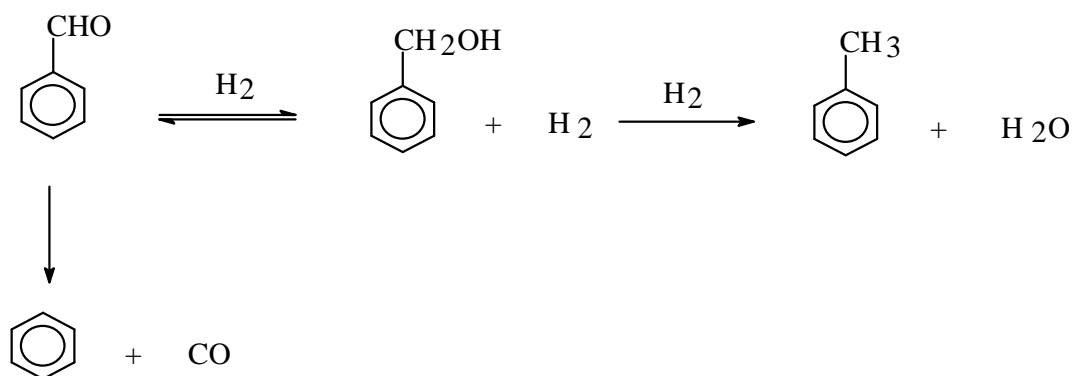


## VI-2- Hydrogénation en phase hétérogène :

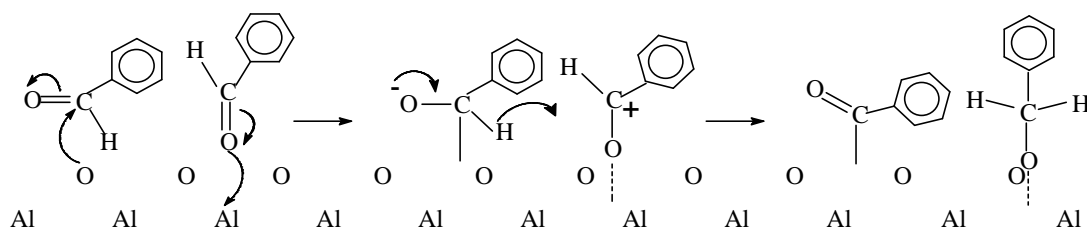
En catalyse hétérogène, les sélectivités en produits de réaction obtenues lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde dépendent principalement de la nature des catalyseurs utilisés, des conditions expérimentales [57,58], de la nature du couple acido-basique, de la réductibilité des catalyseurs [59,60], du support utilisé [61] et du mode de prétraitement [62].

Vannice et Poondi [60] ont montré que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de platine supporté dans un domaine de température 60-220°C conduit à la formation de l'alcool benzylique comme produit principal, et que l'augmentation de la température de la réaction favorise la formation du toluène et du benzène. Ils ont également montré que l'hydrogénation de l'alcool benzylique sur les mêmes catalyseurs et sous différentes conditions réactionnelles permet d'obtenir seulement du toluène qui est issu par une réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-OH de l'alcool benzylique et non à partir du benzaldéhyde.

Dans un autre travail [62], les mêmes auteurs ont proposé un mécanisme réactionnel faisant appel à des réactions successives et parallèles. Ce mécanisme reste naturellement lié aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du solide ou des ajouts parfois nécessaires afin d'accroître le rendement en alcool.



Kuiper et al [57] ont étudié par spectroscopie infrarouge et Raman l'adsorption du benzaldéhyde sur l'alumine. Ils montrent la formation de deux espèces, benzoate et alcoolate. Ils relient l'existence des espèces benzoates aux propriétés oxydo-réductrices de l'oxyde et celle des espèces alcoolates à ses propriétés basiques. La formation des espèces benzoates et la proposition du mécanisme réactionnel de dismutation impliquent à la fois des groupements oxo basiques, des sites acides de Lewis et un transfert d'hydrure à partir du benzaldéhyde adsorbé :

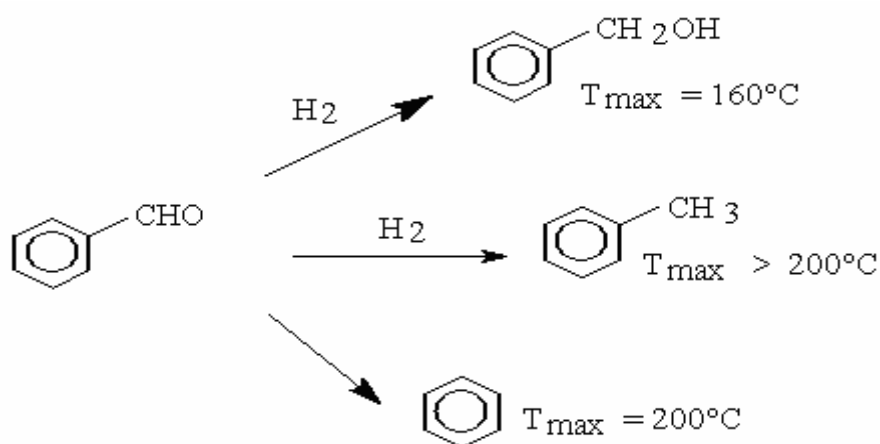


Dans une étude liée à la transformation du benzaldéhyde sur les alcalino-terreux (MgO, CaO, SrO, BaO), la réaction conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène [63] :

- Sous atmosphère neutre (azote), la dismutation du benzaldéhyde ne se produit que sur les oxydes possédant des hydroxyles basiques forts. Seul MgO produit sélectivement l'alcool benzylique, les autres oxydes alcalino-terreux sont très productifs en benzène et toluène à une température de réaction élevée. Le mécanisme suggéré pour la réduction du benzaldéhyde à l'alcool benzylique est que ces types d'hydroxyles sont consommés au cours de la réaction de transformation et seules les conversions initiales peuvent rendre compte du nombre de sites actifs présents initialement sur la surface du catalyseur. La disparition des groupements hydroxyles les plus basiques accompagne la formation de benzoate de surface selon un mécanisme type Cannizzaro.
- Sous atmosphère réductrice (hydrogène), la réduction du benzaldéhyde en alcool benzylique ne se produit que sur les oxydes activant la dissociation de l'hydrogène moléculaire en surface (CaO, SrO, BaO). Cependant, l'hydrogénation directe de la fonction carbonyle apparaît comme étant le chemin réactionnel le plus probable pour expliquer la formation d'alcool benzylique.

Dans un travail lié à l'influence des ajouts métalliques (Ni, Co ou Fe) au catalyseur Cu/SiO<sub>2</sub>, la conversion du benzaldéhyde a été nettement améliorée tandis que la sélectivité en alcool benzylique a diminué[64]. La sélectivité en alcool benzylique des catalyseurs Cu/SiO<sub>2</sub>, Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> est sensiblement améliorée par la modification du support par la magnésie. La magnésie est supposée conduire à la formation des particules métalliques riches en électrons capables d'activer le carbone de la fonction C=O. Le toluène et le benzène sont issus respectivement par le clivage des liaisons C=O et C-C du benzaldéhyde.

M.A. Keane [65,66] a publié plusieurs travaux concernant l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques sur des catalyseurs à base de nickel. Il a montré que l'alcool benzylique est le seul produit issu de l'hydrogénation et que le toluène et le benzène sont des produits d'hydrogénolyse de la liaison C=O et C-C obtenus à hautes températures de réaction. L'étude de cette réaction en phase gazeuse sur un catalyseur à base de nickel supporté, a montré que sur le plan mécanistique, l'interaction électronique du benzaldéhyde avec le catalyseur se situe particulièrement au niveau du groupement carbonyle, ce qui se traduit par l'absence de la réaction d'hydrogénation du noyau aromatique.



A travers le mécanisme de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, il évoque l'interaction de l'aldéhyde aromatique avec la surface catalytique par le doublet non liant de l'oxygène où l'hydrogène dissocié sur le métal est attaqué par l'oxygène du carbonyle. Il propose également que le noyau aromatique est parallèlement adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui rend le groupement carbonyle plus accessible aux sites actifs.

#### Références bibliographiques :

- [1] J.H. Thomassin, J.C. Touray, *Bull. Miner.* 105 (1982) 312 .
- [2] E. Manasse, "*The International Catalogue of Scientific Literature*". 92 (1915) 24.
- [3] G. Aminoff, B. Broome, *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.* 9,3,5 (1930) 23.
- [4] C. Frondel, *Amer. Miner.* 26 (1941) 295.
- [5] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta.* 25 (1942) 131.
- [6] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta.* 25 (1942) 555.
- [7] R. Allmann, *Acta Cryst.* B24 (1968) 972.
- [8] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.* 37 (1969) 338.

- [9] W.O. Milligan, T.J. Richardson, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 831.
- [10] W. Langenbech, *Angew. Chem. Int. Ed.* 68 (1956) 453.
- [11] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161.
- [12] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- [13] V. Rives, M.A. Ulibarri, *Coord. Chem. Rev.* 181 (1999) 61.
- [14] A. Vaccari, *Catal. Today.* 41 (1998) 53.
- [15] D.P. Das, J. Das and K. Parida, *J. Colloid. Interf. Sci.* 261 (2003) 213.
- [16] S.A. Solim, D.R. Hiness, G.T. Seidler and M.M.J. Treacy, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1043.
- [17] M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J.P. Besse, *Mat. Res. Bull.* 33 (1998) 1835.
- [18] D. Kishore, S. Kannan, *J. Mol. Catal. A : Chemical.* 223 (2004) 225.
- [19] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal Today.* 11 (1991) 173.
- [20] C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, *J. Power Sources.* 36 (1991) 497.
- [21] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 713.
- [22] M. Lakraimi, A. Lgrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.P. Besse, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1007.
- [23] C.S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, *In Main Group Elements and Their Compounds. Narosa Puplicshins House.* New Delhi (1996).
- [24] F. Rey, V. Fornes, J.M. Rojo, *J. Chem. Soc. Farad Trans.* 88 (1992) 2233.
- [25] E. Alvarez-Ayuso, H.W. Nugrerem, *Water Res.* 39 (2005) 2535.
- [26] O.P. Ferreira, S.G. De Moraes, N. Duran, L. Cornejo, O.L. Alves, *Chemosphere.* 62 (2006) 80.
- [27] S. Martinez-Gallegos, H. Pfeiffer, E. Lima, M. Espinosa, P. Bosh, S. Bulbulian, *Micro and Mesoporous Materials.* 94 (2006) 237.
- [28] D. Wan, H. Liu, X. Zhao, J. Qu, S. Xiao, Y. Hou, *J. Colloid. Sci.* 332 (2009) 151.
- [29] S. Carlino, *Solid State Ionics.* 98 (1997) 173.
- [30] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals.* 23 (1975) 369.
- [31] A. De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 (1998) 173.
- [32] B.I. Intorre and A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 358.
- [33] A. Mendiboure and R. Schöllhom, *Rev. Chim. Miner.* 23 (1986) 819.
- [34] M.R. Kang, H.M. Lim, S.C. Lee, S.H. Lee, K.J. Kim. *Azo. J. Mat. Onl.* 1 (2005) 1.
- [35] R.P. Bontchev, S. Liu, J.L. Krumhansl, J. Voigt, T.M. Nenoff. *Chem. Mater.* 15 (2003) 3669.

- [36] V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalia, S. Sivasankar, V.T. Sathe, *Tetrah.* 55 (1999) 9325.
- [37] J.C.A.A. Roelofs, A.J. Van Dillen and K.P. De Jong, *Catal Today.* 60 (2000) 474.
- [38] T. Shishido, M. Sukenolu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, *Catal Lett.* 73 (2001) 21.
- [39] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra and A. Vetty, *Green Chem.* 4 (2002) 474.
- [40] A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehir, T. Hayakawa. *J. Catal.* 213 (2003) 191.
- [41] B.M. Choudary, S. Madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 47.
- [42] A. Mastalir and Z. Kiraly, *J. Catal.* 220 (2003) 372.
- [43] S.P. Newman, W. Jones, *Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable inter-layer anions. J. Solid State Chem.* 148 (1999) 26.
- [44] A. Bakheti, M.S. Ouali, *Can. Water Qual. Res. J.* 40 (2005) 177.
- [45] B. Hepburn and B. Goldlust, *Brevet Wo Patent* 2004-US 5170 (2004).
- [46] M.L. Vueba, M.E. Pima, F. Sousa, *J. Pharm.* 307 (2006) 56.
- [47] M.Frunza, M.I.Popa, G.Carja, *Scientific Study & Research.* VI(2) (2005) 173.
- [48] G.L. Drusano, H.C. Standiford, K. Plaisance, A. Forrest, J. Leslie. *Antimicrobial Agents Chemother.* 30 (1986) 444.
- [49] Z. Ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H. Yu, C.P. Fang, D.Li. *J. Chem. Phys.* 19 (2006) 3.
- [50] M. Beller, C. Bolm, *Transition metals for organic synthesis; Building blocks and Fine Chemicals, 2nd Rev and Enl Ed, Wiley- VCH, Weinhiem.* (2004).
- [51] P.N. Rylander, *Hydrogenation methods, Academic Press, New-York.* (1990).
- [52] S. Nishimura, *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis ( Wiley), New-York.* (2001).
- [53] A.J. Kaufmann et R.J.Rue Bush, *Proceedings of word conference on Oleochemicals into 21<sup>st</sup> Centry, A.O.C.S, T.H.Applewhite Ed.* 10 (1990) 25.
- [54] A. Pichard, *(INERIS) fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.* VN°2 (2005) 18.
- [55] A. Saadi, *Thèse de Magister.* USTHB (1998).
- [56] K.P.C. Vollhardt, *Organic Chemistry, W.H. Freeman Edit, N.Y.* (1987).
- [57] A.E.T. Kuiper, J. Medma, J.J.G.M. Vankhoven, *J. Catal.* 29 (1973) 40.
- [58] M. Deflin, I.M. Eltanntawy et M. Bavarez, *J. Catal.* 54 (1982) 354.

- [59] D. Haffad, M.M. Bettahar, A. Chambellan, J. Lamotte et J.C. Lavalley, *Actes de 4<sup>ème</sup> Colloque Franco-Magrebin de la catalyse.Lille.T1.* (1996) 82.
- [60] D. Haffad, U. Kameswari, M.M. Bettahar, A. Chambellan et J.C. Laalley, *J. Catal.* 172 (1997) 85.
- [61] M.A. Vannice, D. Poondi, *J. Catal.* 178 (1998) 386.
- [62] M.A. Vannice, D. Poondi, *J. Catal.* 169 (1997) 166.
- [63] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A : Chemical .* 258 (2006) 56.
- [64] R. Merabti, *Thèse de Magister.* USTHB (2000).
- [65] M.A. Keane, P.M. Patterson, *J. Chem. Soc. Farad. Tran. I.* 92 (1996) 1413.
- [66] M.A. Keane, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 138 (1999) 197.

# *Chapitre II*

## *Techniques Expérimentales*

## I- Techniques de caractérisation des catalyseurs

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides catalytiques ont été développées pour tenter d'expliquer les changements d'activités et des sélectivités des catalyseurs. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que : l'analyse chimique élémentaire par absorption atomique, la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la méthode BET, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

### I-1- Analyse chimique élémentaire

Cette méthode de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et de proposer une formulation du catalyseur. Les atomes ayant subi une excitation ont la propriété d'absorber les radiations de longueurs d'ondes bien définies. Chaque élément étudié peut absorber uniquement sa propre radiation [1]. L'intensité de cette radiation est liée directement à la concentration de cet élément.

$$A = \log ( P_0 / P ) = \epsilon b C$$

A : Absorbance du rayonnement qui traverse l'échantillon.

P : Puissance finale des radiations.

P<sub>0</sub> : Puissance initiale des radiations.

$\epsilon$  : Absorptivité molaire (l. mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>).

b : Largeur du porte échantillon (cm).

C : Concentration (mol/l).

### I-2- Surface spécifique par la méthode B.E.T

La surface spécifique représente la surface accessible par unité de masse. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. La surface d'une poudre peut être déterminée à partir des isothermes d'adsorption de l'azote. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà adsorbées sur la surface du catalyseur, un flux gazeux constitué d'azote est envoyé à pression atmosphérique sur l'échantillon. Les molécules d'azote adsorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, l'équation de Brunauer-Emmet-Teller [2] est vérifiée :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C \cdot (P/P_0)}$$

P : Pression d'équilibre d'adsorption.

V : Volume adsorbé à une pression P et une température T.

P<sub>0</sub> : Pression de vapeur du gaz à la température T.

V<sub>m</sub> : Volume de gaz nécessaire au recouvrement d'une monocouche.

C : Constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

En portant P/ V (P<sub>0</sub>-P) en fonction de P/P<sub>0</sub>, on obtient une droite où la connaissance de la pente et de l'ordonné à l'origine permet de calculer V<sub>m</sub> (P/P<sub>0</sub> doit être compris entre 0.05 et 0.35). La valeur de V<sub>m</sub> est directement proportionnelle à la surface spécifique [3].

$$S = \sigma \cdot (V_m \mathcal{N} / V_M)$$

S : Surface spécifique (m<sup>2</sup>/ g).

V<sub>m</sub> : Volume de la monocouche par gramme de solide.

V<sub>M</sub> : Volume molaire de l'adsorbant.

$\mathcal{N}$  : Nombre d'Avogadro.

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $\sigma = 16.2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub> à 77 K).

### I-3- Diffraction des rayons X (DRX)

Depuis la découverte de Max Von Laue (prix Nobel, en 1914), on sait que les rayons X sont diffractés par les réseaux cristallins des solides. Suivant l'angle d'incidence d'un faisceau de rayon X et la nature cristallographique du solide étudié, les rayons X diffractés viennent ensuite interférer de manière constructive ou destructive. Les interférences constructives sont caractérisées par des pics d'intensités de rayon X qui suivent la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad [4]$$

d<sub>hkl</sub> : Distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

$\theta$  : Demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et le direction du détecteur).

n : Ordre de réflexion (nombre entier).

$\lambda$  : Angle d'onde de la radiation utilisée ( $\lambda = 0.154184$  nm).

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X et à retenir l'intensité des rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles de Bragg  $\theta$  ainsi que l'intensité des pics permettent alors d'obtenir une série de valeurs  $d$  {h, k, l} qui constitue la signature d'un solide cristallisé.

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

#### **I-4- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation dont la fréquence est égale à celle de l'un de ses modes de vibration, celle-ci va entrer en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. Les modes actifs en IR correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Le spectre IR caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence [5].

En raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la richesse des informations qu'elle fournit, la spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse. En effet, elle permet de caractériser ou d'identifier les fonctions d'un produit catalytique et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

## II- Test catalytique

Les propriétés catalytiques de nos catalyseurs ont été déterminées en réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse et à pression atmosphérique. Cette réaction a été réalisée en utilisant un montage fonctionnant en régime dynamique (Fig. II-1).

### II-1- Description du système réactionnel

Le montage expérimental fonctionne en régime dynamique. Il se compose de deux parties :

**Partie "A"** : est composée d'un saturateur ( $S_1$ ) rempli du réactif (benzaldéhyde) qu'on plonge dans un bain d'huile thermostaté maintenu à 50°C. La vapeur saturante du réactif ( $P_0 = 4,8$  torrs) est entraînée par l'azote ( $N_2$ ).

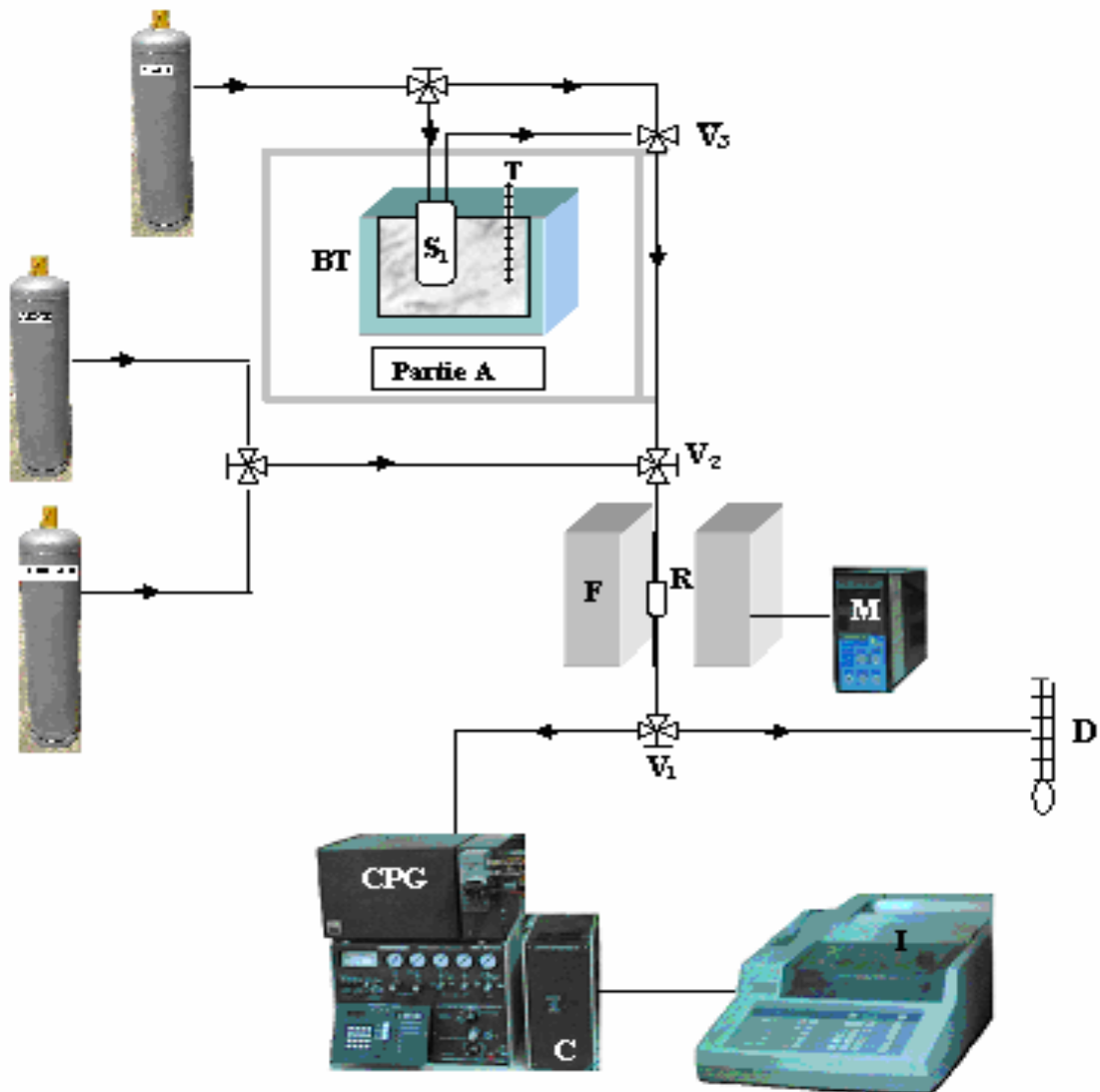
**Partie "B"** : est composée d'un réacteur tubulaire en verre pyrex à lit fixe sur lequel est déposé une masse de catalyseur. Ce réacteur est placé verticalement dans un four cylindrique relié à un régulateur programmeur de température MINICOR à sonde de platine.

### II-2- Conditions de prétraitement

Avant chaque réaction, les solides catalytiques subissent un prétraitement sous atmosphère d'hydrogène ou d'azote. Les conditions du prétraitement sont comparables pour tous les catalyseurs. La programmation de température utilisée est la même quelque soit le gaz de prétraitement (hydrogène ou azote). Elle comporte une montée en température ( $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) de l'ambiante jusqu'à 350°C suivie d'un palier isotherme de 2 heures. Le débit du gaz vecteur de prétraitement est maintenu constant ( $1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et la masse du catalyseur est égale à 0.1g.

### II-3- Conditions du test

Une fois le catalyseur prétraité dans les conditions expérimentales préalablement citées dans le paragraphe précédent, le réactif est entraîné par l'azote avec un débit de  $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  sous une pression fixe  $P_0$  obtenue en traversant un saturateur maintenu à une température constante (50°C). La température de la réaction varie entre 80 et 200°C. Le réactif passe par une vanne à trois voies qui sélectionne le passage soit directement vers le chromatographe (injections à blanc), soit vers le réacteur (pendant la réaction) puis vers le chromatographe. Les canalisations sont suffisamment chauffées à l'aide des cordons chauffants pour éviter la condensation du réactif et des produits formés.



T : Thermomètre

F : Four

D : Débit mètre à bulle de savon

CPG : Chromatographe en phase gazeuse

Muni d'un détecteur FID

C : Coffret d'injection automatique

M : Minicor

S<sub>1</sub> : Saturateur

R : Réacteur

V<sub>i</sub> : Vannes à 3 voies

I : Intégrateur

BT : Bain thermostaté

*Figure II-1 : Montage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique*

## II-4- Analyse chromatographique

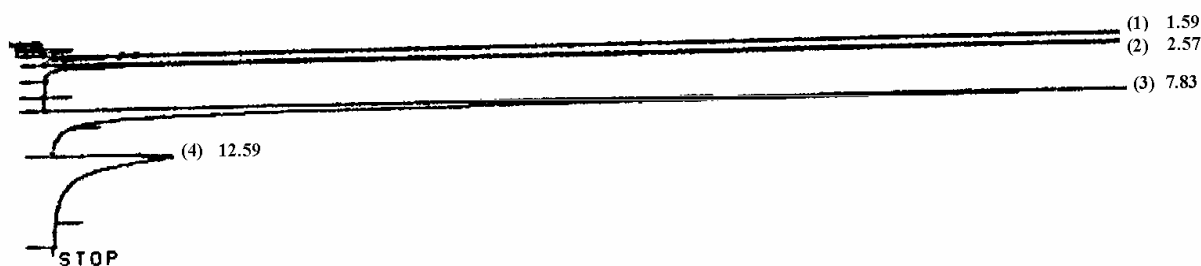
Les produits de la réaction sont détectés sur un chromatographe (DELDI type GC-121-DFL) à ionisation de flamme équipé d'une colonne classique en acier inoxydable de 3 mètres de longueur et d'un diamètre de 30 mm, contenant une phase stationnaire 10 % CP-SIL8CB/Chromosorb WAW (granulométrie 80-100 mesh) pour la séparation des produits aromatiques (Benzaldéhyde, alcool benzylique, toluène et benzène).

### Conditions d'analyse

- Température du four : 100°C
- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 250°C
- Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse 1,5 L.h<sup>-1</sup>

Les surfaces des pics et les temps de rétention du réactif et des produits formés sont donnés à l'aide d'un intégrateur de type HEWLETT-PACKRD « HP-3394 ».

Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits est représenté dans la figure II-2.



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

**Figure II-2 :** Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde sous flux d'hydrogène.

## II-5- Identification des produits de la réaction

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne et l'injection directe des produits purs. Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse  $K_i$  est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (le réactif et les produits) avec différentes fractions. Les valeurs des  $K_i$  obtenues sont comparables aux résultats obtenus par Tranchant et Dietz [6].

Selon la littérature, les produits secondaires peuvent être obtenus à l'état de traces mais ne peuvent être détectés sur un chromatographe muni d'une colonne classique. Dans notre travail, il nous a été impossible de les identifier par manque d'appareillage spécifique tel que GC-MS (appareil couplage chromatographie- spectrométrie de masse).

**Tableau II-1 :** Facteurs de réponses du réactif et des produits.

Composé	Benzaldéhyde	Alcool benzylique	Toluène	Benzène
$K_i$	1,0	1,0	0,9	1,7
Temps de rétention	7,83	12,59	2,57	1,59

## II-6- Exploitation des données chromatographiques

Dans le cas de la réaction de transformation de benzaldéhyde, les conversions peuvent être calculées en établissant un bilan des différents produits de la réaction. Au cours de la réaction de transformation du benzaldéhyde, l'hydrogénation et l'ouverture du cycle aromatique ne sont pas observées dans les conditions opératoires que nous avons fixées.

### II-6-1- Taux de conversion

La conversion ou le taux de transformation global (TTG) est le rapport du nombre total de moles des produits formés sur le nombre total de moles de réactif introduit.

$$\text{TTG} = \frac{\sum n_i}{n(\text{total})} = \frac{n(\text{réactif consommé})}{n(\text{total})}$$

$$\text{TTG}(\%) = \frac{\sum S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

R : Réactif n'ayant pas réagi (Benzaldéhyde).

i : Produit aromatique différent de R (Alcool benzylique, Toluène, Benzène).

$x_i$  : Nombre de molécules aromatiques dans i ( $x_i = 1$ ).

$K_i$  : Coefficient de sensibilité ou facteur de réponse.

$S_i$  : Surface du pic chromatographique.

Le taux de transformation du produit (TTi), appelé aussi la productivité ou le rendement des différents produits obtenus, est donné par le rapport du nombre de moles de produit formé sur le nombre de moles total de réactif introduit.

$$\text{TTi}(\%) = \frac{n_i}{n_{\text{(réactif total)}}} = \frac{S_i \cdot K_i \cdot x_i}{S_R \cdot K_R + \sum S_i \cdot K_i \cdot x_i} \cdot 100$$

### II-6-2- Sélectivité

La sélectivité du produit i (notée  $\text{Sel}_i$ ) est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Sel}_i = \frac{\text{nombre de moles du produit (i)}}{\text{nombre de moles du réactif ayant réagi}}$$

$$\text{Sel}_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i \cdot x_i}{\sum S_i \cdot k_i \cdot x_i} \cdot 100$$

**Références bibliographiques**

- [1] G. Leofanti, M. Padoan, G. Tozzola, B. Venturell, *Catal. Today*. 41 (1998) 207.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [3] M..Pinta, « *Spectrométrie d'adsorption atomique* ». Tome 1 (1971).
- [4 ] A. Guinier, *Théorie et techniques de la Radiocristallographie*, Dunod. 462 (1956).
- [5] K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 71.
- [6] W.A.Dietz, *J. Gaz.Chrom.* 5 (1967) 68.

# *Chapitre III*

## *Préparation et Caractérisation des Hydrotaalcites*

## I- SYNTHÈSE DES CATALYSEURS

La performance des catalyseurs hydrotalcite est fortement liée aux conditions de leur préparation, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, la nature des anions intercalés, le pH des solutions et le rapport molaire ( $M^{2+}/M^{3+}$ ).

Pour rappel, la formule générale d'un HDL est :  $[M^{+2}_{1-x}M^{+3}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons le protocole de synthèse de nos matériaux catalytiques. Dans la seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations obtenues par les différentes techniques physico-chimiques d'analyses.

### I-1- Conditions de synthèse des catalyseurs

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments en milieu aqueux. Le premier élément doit être divalent ( $M^{2+}$ ) et le second un élément trivalent ( $M^{3+}$ ). Il faut d'abord choisir le rapport molaire 'x' entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final. La valeur de ce rapport  $[x = n(M^{3+})/n(M^{2+}+M^{3+})]$  doit satisfaire l'exigence :

$$0,2 \leq x \leq 0,35$$

Par la suite, il faut sélectionner un anion et fixer sa quantité à introduire dans l'espace interlamellaire, en se basant sur la relation :

$$1/y \leq A^{y-} / M^{3+} \leq 1$$

Lorsque ces deux choix sont effectués, on doit déterminer le domaine du pH de précipitation. Ce critère est très important dans la synthèse de ces composés. En effet, on doit opérer à un pH supérieur ou égal au pH de précipitation du métal le plus soluble. D'autre part, il est parfois nécessaire de procéder par une précipitation séquentielle lorsqu'il s'agit des métaux précipitant à des pH différents comme c'est le cas du système Cu-Zn-Al [1]. On peut constater d'après le tableau III-1 que la plupart des métaux formant les hydroxydes de base des composés lamellaires de type hydrotalcite précipitent à des pH variant généralement entre 8 et 10 et qu'à pH plus élevé une re-dissolution d'un métal pourrait avoir lieu comme c'est le cas de Al, Cr et Zn [1].

**Tableau III-1** : pH de précipitation de quelques hydroxydes

Cation	pH à $[10^{-2}]$ M	pH à $[10^{-4}]$ M	pH de re-dissolution
$Al^{3+}$	3,9	8	9-12
$Cr^{3+}$	5	9,5	12,5
$Cu^{2+}$	5	6,5	---
$Zn^{2+}$	6,5	8	14
$Ni^{2+}$	7	8,5	---
$Fe^{2+}$	7,5	9	---
$Co^{2+}$	7,5	9	---
$Mn^{2+}$	8,5	10	---

La précipitation peut se faire de deux manières différentes :

- Dans un domaine de pH entre 7 et 10, les réactifs sont de faibles concentrations et la température entre 60°C et 80°C. La précipitation est effectuée pendant une période de temps variant entre 2 et 4 heures. La température de séchage est d'environ 100°C pendant 24 heures.
- Dans le cas où les réactifs sont à concentration élevée, l'addition des réactifs à la solution basique se fait à très grande vitesse (pendant 3 à 10 minutes). La température est maintenue à 60°C pendant une période de temps de 30 minutes. Le séchage du précipité se fait généralement à 100-125°C pendant 24 heures.

La première méthode donne lieu à des précipités qui sont cristallins que ceux qui sont obtenus avec la deuxième. La cristallinité des produits étant fonction de la vitesse d'addition des réactifs, la précipitation rapide conduirait alors à des composés moins cristallins car la vitesse d'addition des réactifs, dans ce cas, est plus rapide que celle de la croissance du cristal. Beaucoup de chercheurs ont d'ailleurs obtenus des composés totalement amorphes en adoptant la deuxième technique [2].

Après la phase de la précipitation, vient celle du traitement hydrothermique. Cette partie de synthèse vient compléter la précédente et permet d'améliorer la taille des cristaux obtenus lors de la précipitation et de transformer les phases amorphes en des formes plus cristallines.

Il existe deux manières d'effectuer le traitement hydrothermique :

- l'une requiert des températures assez élevées (plus de 100°C) et se fait dans un autoclave sous pression d'eau (13 à 130 Mpa). Il a été montré que la taille des cristaux est améliorée avec le temps et la température [3].
- l'autre méthode du traitement hydrothermique est réalisée en opérant à des températures allant de 65 à 80°C pendant une nuit jusqu'à une semaine à pression atmosphérique. Le résultat d'un tel traitement a révélé aussi une amélioration de la cristallinité des produits.

### **I-2- Préparation des catalyseurs :**

Concernant notre travail, nous avons préparé deux séries de catalyseurs à base de métaux :

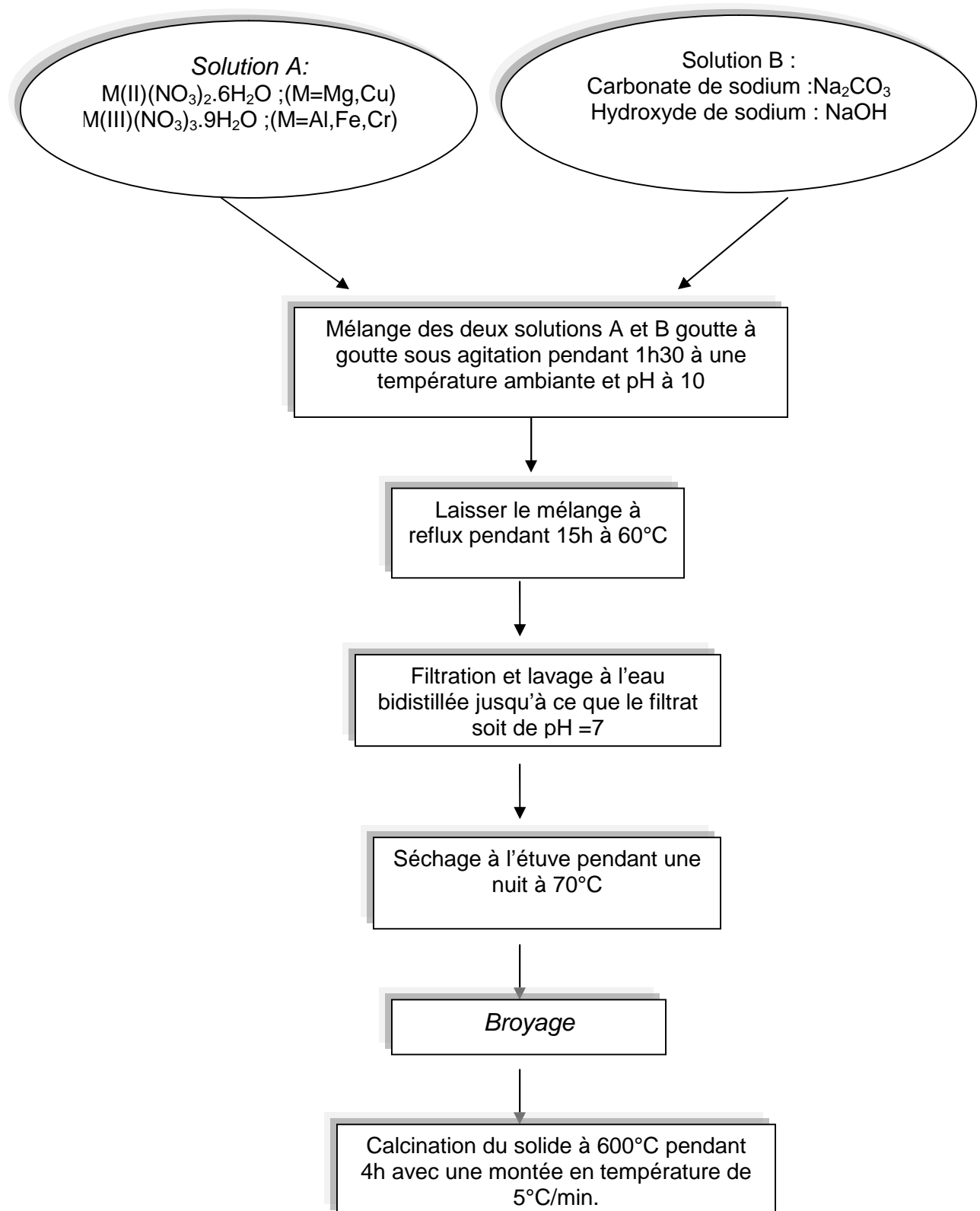
- Mg-M-HDL ( $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ) avec un rapport molaire  $Mg^{2+}/M^{3+} = 2$  ;
- Cu-M-HDL ( $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ) avec un rapport molaire  $Cu^{2+}/M^{3+} = 2$ .

Les solides Mg-M-HDL et Cu-M-HDL ( $M = Al, Cr, Fe$ ) ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant ( $pH \approx 10$ ) [4]. Cette méthode consiste à mélanger deux solutions (Fig.III-2) :

- **Une solution (A)** : contient un mélange de sels de nitrates d'un métal divalent  $M(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Cu^{2+}$ ) et de sels de nitrates d'un métal trivalent  $M(III)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ( $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$ ), définie par un **rapport molaire**  $M^{2+}/M^{3+}$  égale à 2, dissous dans 50 mL d'eau bi-distillée (tableau III-2 et 3).
- **Une solution (B)** : contenant du carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ ) dissous dans 50 mL d'eau bi-distillée (tableau III-4).

Le mélange ainsi obtenu subit une agitation mécanique pendant 90 minutes environ à température ambiante. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60-70°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré, lavé plusieurs fois avec l'eau bi-distillée (jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide :  $NO_3^-$ ,  $Na^+$ ,...etc) puis séché à l'étuve (à 70°C) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, qui doit être broyé dans un mortier, ce qui donne une poudre très fine ressemblant au talc. Enfin, la calcination des catalyseurs est effectuée à 600°C dans un four avec une entrée d'air pendant quatre heures et une montée en température de 5°C/min.



**Figure III-1 :** Etapes de préparation des catalyseurs par la méthode de co-précipitation.

**Tableau III-2** : les réactifs utilisés dans la solution A pour la série du magnésium

Nom de sels	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de magnésium	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Panreac	99,00	10
Nitrates de fer	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Panreac	98,00	7,878
Nitrates de chrome	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Analyticals	99,8	7,803
Nitrates d'aluminium	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Merck	99,00	7,315

**Tableau III-3** : les réactifs utilisés dans la solution A pour la série du cuivre

Nom de sels	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de cuivre	Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	99,00	10
Nitrates de fer	Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Panreac	98,00	8,360
Nitrates de chrome	Cr (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Analyticals	99,8	8,281
Nitrates d'aluminium	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	Merck	99,00	7,765

**Tableau III-4** : les réactifs utilisés dans la solution B

Nom	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Carbonates de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	99,5	5,8
Hydroxydes de sodium	NaOH	Panreac	98,00	1,7

## II- CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLIDES

### II-1- Analyse chimique par absorption atomique

Afin de déterminer la teneur en métal de nos catalyseurs, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à dissolution totale. Le tableau III-5 regroupe les résultats obtenus.

Les résultats de l'analyse élémentaire par absorption atomique montrent que les rapports molaires  $M^{2+}/M^{3+}$  des matériaux sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique  $M^{2+}/M^{3+} = 2$ ). De plus, les valeurs de « x » obtenues (comprises entre 0,27 et 0,36) sont relativement proches des valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite [5,6].

**Tableau III-5 : Analyse chimique par absorption atomique.**

$M^{2+}$	$M^{3+}$	Rapport théorique $M^{2+}/M^{3+}$	Rapport expérimental $M^{2+}/M^{3+}$	x	Formules chimiques proposées
$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	2	1,96	0,270	$Mg_{0,730}Al_{0,270}(OH)_2(CO_3)_{0,135}$
	$Cr^{3+}$	2	2,02	0,305	$Mg_{0,695}Cr_{0,305}(OH)_2(CO_3)_{0,173}$
	$Fe^{3+}$	2	2,03	0,330	$Mg_{0,670}Fe_{0,330}(OH)_2(CO_3)_{0,165}$
$Cu^{2+}$	$Al^{3+}$	2	2,27	0,305	$Cu_{0,695}Al_{0,305}(OH)_2(CO_3)_{0,173}$
	$Cr^{3+}$	2	2,49	0,286	$Cu_{0,714}Cr_{0,286}(OH)_2(CO_3)_{0,143}$
	$Fe^{3+}$	2	2,01	0,357	$Cu_{0,643}Fe_{0,357}(OH)_2(CO_3)_{0,143}$

Sur la base de la valeur de « x » déterminée expérimentalement, des formules chimiques de l'hydrotalcite ont été proposées pour chaque association entre un élément divalent  $M^{2+}$  et un trivalent  $M^{3+}$ .

### II-2- Détermination des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques des solides étudiés ont été obtenues par la méthode dite 'B.E.T' [7] dont l'application est recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [8]. Dans notre travail, nous avons utilisé cette méthode du point unique pour la détermination des aires spécifiques de nos échantillons et le volume poreux.

Les résultats regroupés dans le tableau III-6 font apparaître que la surface spécifique des hydrotalcites non calcinés de chaque série est relativement comparable. Dans l'ensemble, elle varie entre 60 et 70  $m^2/g$  pour la série Mg et entre 30 et 40  $m^2/g$  pour la série Cu. Le volume poreux des hydrotalcites à base de Mg est deux à trois fois plus important que celui obtenu sur la série Cu.

**Tableau III-6 : Surface spécifique des hydrotalcites non calcinés et calcinés.**

Catalyseurs	$S_{BET}$ des catalyseurs non calcinés ( $m^2/g$ )	Volume total poreux non calcinés ( $cm^3/g$ )	$S_{BET}$ des catalyseurs calcinés à 600°C ( $m^2/g$ )
Mg-Al-HDL	68	0,369	117
Mg-Cr-HDL	65	0,337	112
Mg-Fe-HDL	59	0,236	110
Cu-Al-HDL	38	0,189	79
Cu-Cr-HDL	36	0,112	81
Cu-Fe-HDL	33	0,103	75

Après l'étape de la calcination, on remarque une augmentation sensible de l'aire spécifique. Pour les hydrotalcites au magnésium, les surfaces varient entre 110 et 120 m<sup>2</sup>/g comparativement aux hydrotalcites au cuivre (70 – 80 m<sup>2</sup>/g). Ce résultat peut être expliqué par le fait que durant l'étape de la calcination, les solides subissent des phénomènes de déshydroxylation, de déshydratation et de décarboxylation de la structure HDL.

### II-3- Analyse structurale du solide par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide. Dans notre cas, cette technique permet de vérifier l'obtention de la structure hydrotalcite et d'avoir des renseignements sur la présence de feuillets et de l'espace interfeuillets.

Les diffractogrammes des différents échantillons **non calcinés** sont représentés dans les figures III-2 et III-3. L'allure générale des spectres est typique des composés hydrotalcite [10,11] et révèle une bonne cristallinité de ces matériaux. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence de pics intenses, symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  et de pics moins intenses, asymétriques généralement, aux valeurs angulaires plus élevées.

Selon la loi de Bragg, le premier pic situé à  $2\theta \approx 11^\circ$  a été indexé comme étant le plan (003) et correspond à  $d_{003} \approx 7,8 \text{ \AA}$ . Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillet qui permet de calculer le paramètre de la maille 'c' ( $c = 3 \cdot d_{003}$ ). La valeur de ce paramètre dépend de la nature de l'anion et de sa teneur, de la valeur du rapport « x » et pour certains anions du degré d'hydratation [11].

La réflexion obtenue aux environs de  $2\theta \approx 60^\circ$  a été indexée comme étant le plan (110) qui correspond à  $d_{110} \approx 1,54 \text{ \AA}$ . Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire [12]. Elle est utilisée pour le calcul du paramètre « a » de la maille unitaire ( $a = 2 \cdot d_{110}$ ). La valeur de ce dernier paramètre dépend par contre de la nature du cation  $M^{2+}$  et aussi du taux de substitution du métal divalent par le métal trivalent [12,13]. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

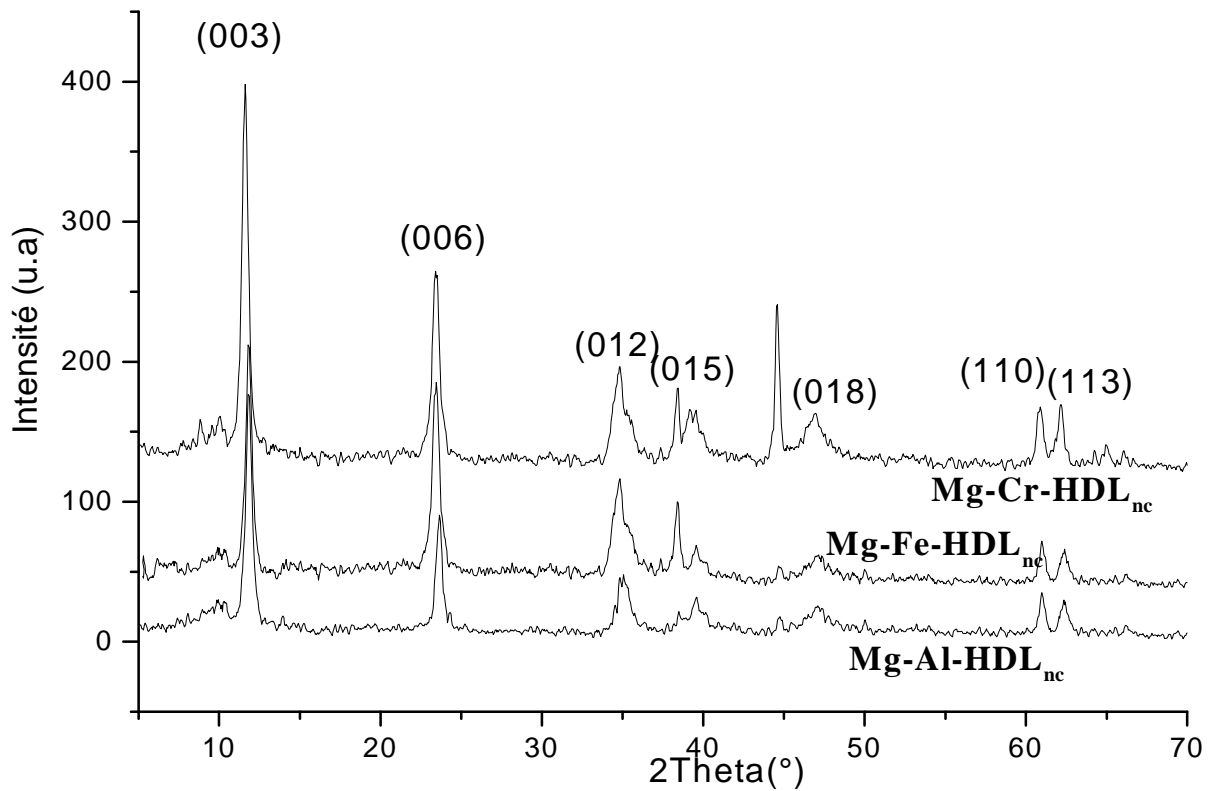


Figure III-2 : Diffractogrammes des hydrotalcites à base de magnésium non calcinés

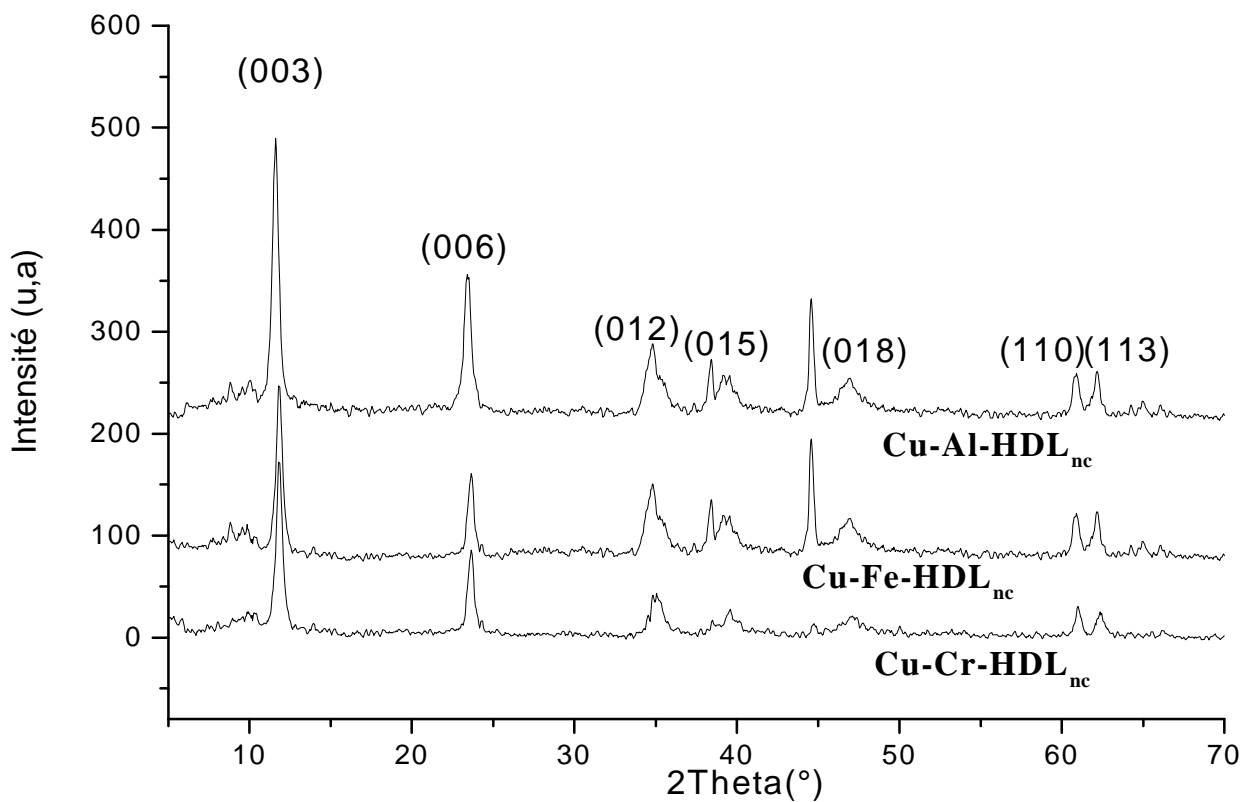


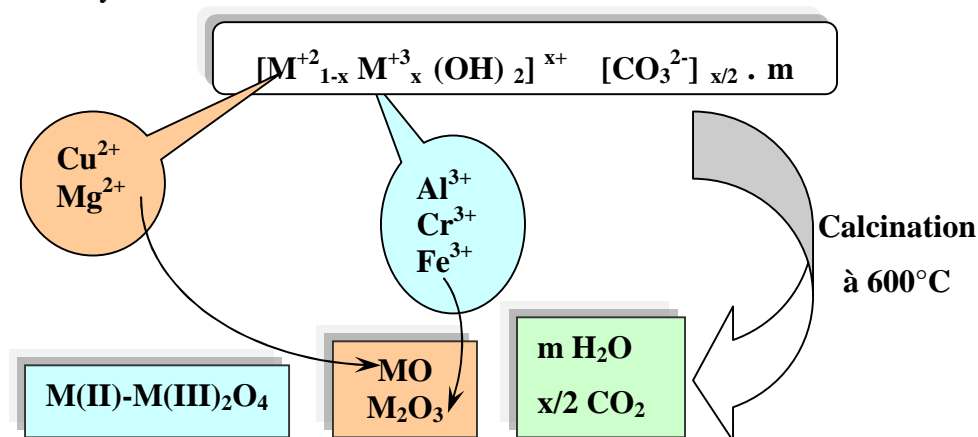
Figure III-3 : Diffractogrammes des hydrotalcites à base de cuivre non calcinés

D'après nos spectres, nous constatons deux types de pics importants permettant l'identification de la structure hydrotalcite [11-13]. Ces pics sont effectivement retrouvés sur les spectres de nos solides :

- Des pics intenses et symétriques : (003), (006), (110) et (113).
- Des pics larges asymétriques : (012), (015) et (018).

Les diffractogrammes des hydrotalcites calcinés sont regroupés dans les figures III-4 et III-5. A l'exception du catalyseur Mg-Fe-HDL<sub>LC600</sub>, les résultats obtenus révèlent la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite. Cette dernière s'est totalement décomposée pour former des oxydes métalliques. Sur les solides étudiés, certains auteurs ont confirmés par DRX, la formation dès 400°C des oxydes métalliques MgO, CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et également la présence des oxydes mixtes sous forme de spinelle comme MgM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Al, Cr, Fe) [9,14-15]. Ils ont montré que l'intensité des pics correspondant aux différents oxydes formés dépend de la température de la calcination. Plus la température augmente et plus les pics sont symétriques et intenses conduisant à l'accroissement de la taille des particules.

On peut supposer un schéma qui montre l'obtention des oxydes susceptibles d'être formés à partir de l'hydrotalcite :



L'analyse des diffractogrammes obtenus sur les solides calcinés a permis d'identifier certaines phases d'oxydes métalliques comme MgO et CuO ainsi que la formation de spinelles sur la série Cu. L'intensité des pics obtenus diffère d'un catalyseur à l'autre. En effet, les résultats obtenus sur la série Mg révèlent la présence de pics de faibles intensités correspondants à la formation probables de petites cristallites d'oxydes métalliques.

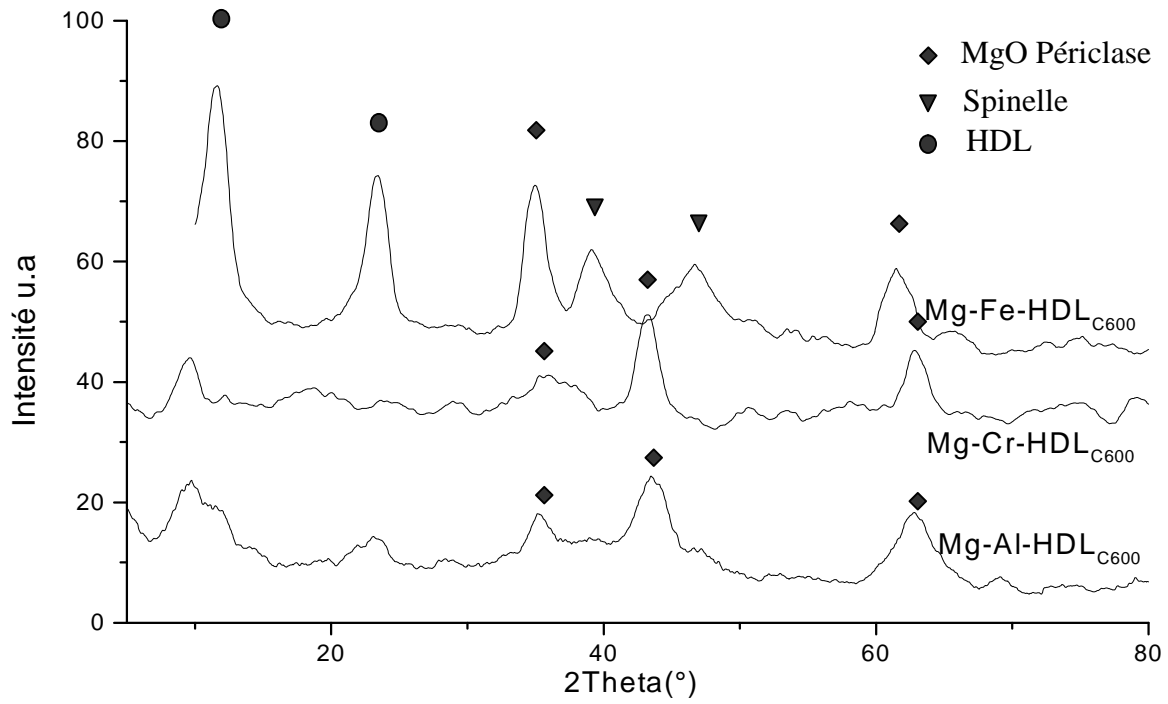


Figure III-4 : Diffractogrammes des hydrotalcites à base de magnésium calcinés

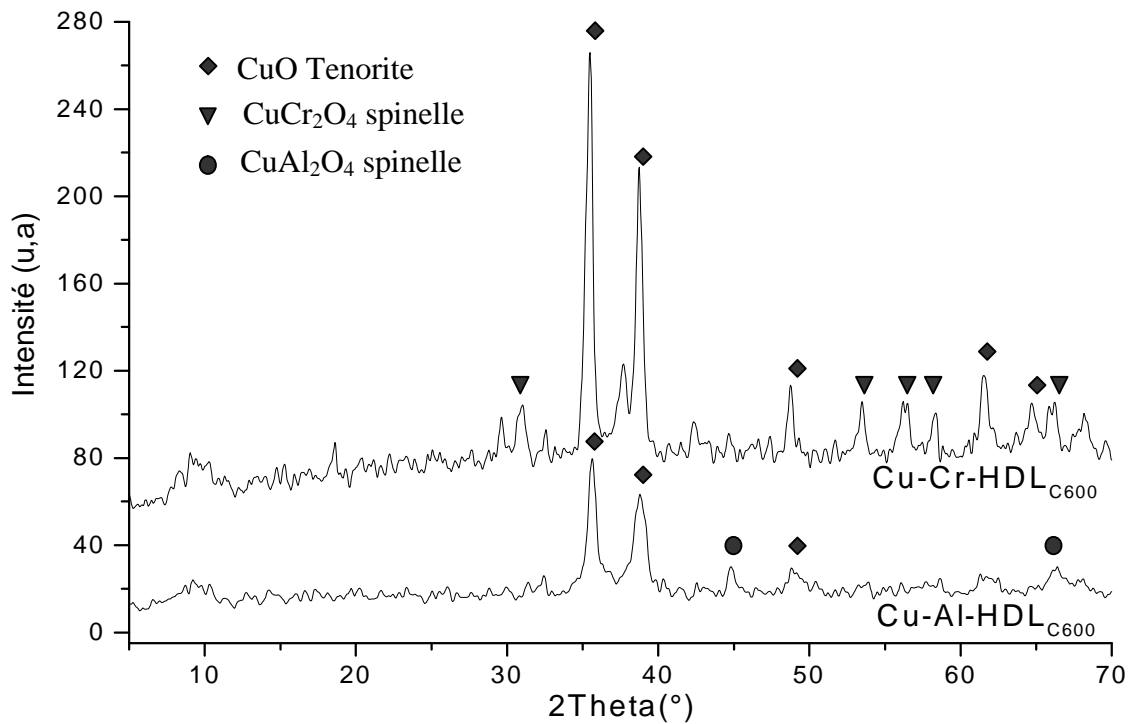


Figure III-5 : Diffractogrammes des hydrotalcites à base de cuivre calcinés

#### II-4- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations du nombre d'ondes entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet [5,16]. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique  $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$  aux alentours de  $1360 \text{ cm}^{-1}$  [16].

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  sur un appareil «Perkin-Elmer». Les matériaux sont dispersés dans une poudre de bromure de potassium (KBr) séchée à l'étuve et les pastilles obtenues sont analysées.

Les spectres infrarouges des échantillons non calcinés sont présentés dans les figures III-6 et III-7. L'allure des spectres est similaire à celle des hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions carbonates intercalés [5,16-18]. Les bandes d'absorption de nos échantillons sont les suivantes :

- Une bande large aux environs de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration-élongation des groupements hydroxyles lamellaires liés aux différents métaux  $\text{M}(\text{Cu}, \text{Mg})\text{-OH}$  et  $\text{M}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe})\text{-OH}$  [5,19] ainsi qu'aux molécules d'eau insérées dans l'espace interlamellaire ou physisorbées à la surface [14].
- Une bande de vibration observée au voisinage de  $1630 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [5,19]. D'après la littérature [5], l'apparition de cette bande sur les spectres IR pourrait indiquer que les molécules d'eau sont fortement liées par les atomes d'hydrogène aux ions carbonates  $\text{HO-H} \cdots (\text{CO}_3)^{2-}$  et également aux hydroxyles de surfaces.
- Une bande de vibration observée au voisinage de  $1380 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires  $(\text{CO}_3^{2-})$  [5,19].

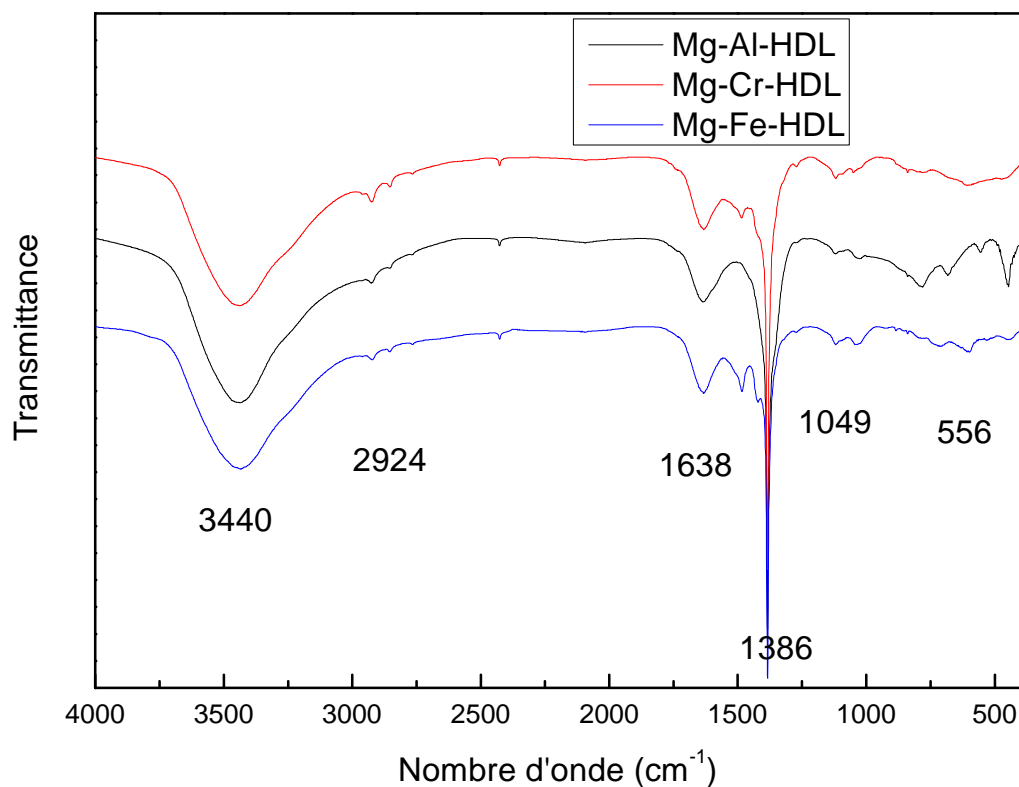


Figure III-6 : Spectres IR des hydrotalcites à base de magnésium non calcinés

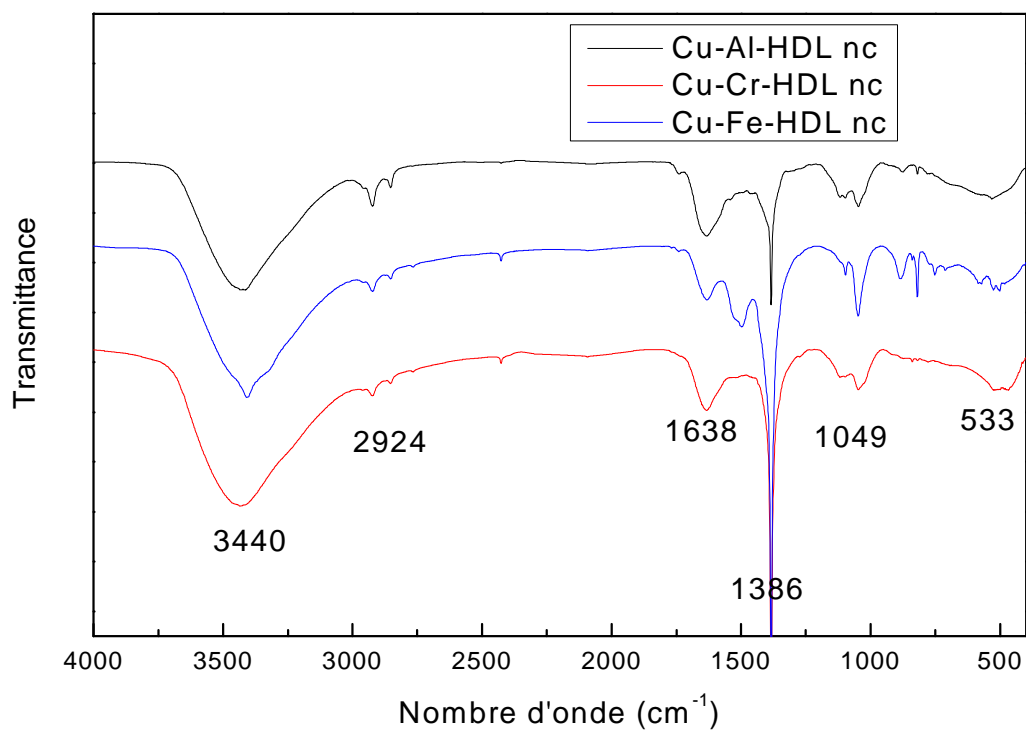


Figure III-7 : Spectres IR des hydrotalcites à base de cuivre non calcinés

La calcination de nos matériaux peut conduire à la modification partielle ou totale de la structure hydrotalcite. Elle entraîne essentiellement une déshydroxylation, déshydratation, et décarboxylation partielle et la formation des oxydes métalliques si la température de calcination dépasse 350°C [20,21].

Les figures III-8 et III-9 représentent les spectres IR des hydrotalcites calcinés à 600°C. L'analyse des profils révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3400 cm<sup>-1</sup> et 1630 cm<sup>-1</sup> qui correspond à une déshydroxylation et une déshydratation des catalyseurs ainsi que la disparition des pics aux environs de 3000 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup> liée probablement à une décarboxylation de la surface. Ce phénomène conduit à la destruction de la structure hydrotalcite.

D'autre part, on observe l'apparition d'une nouvelle bande plus ou moins intense autour de 500 cm<sup>-1</sup> obtenue sur les catalyseurs à base de Mg et Cu. Cette bande peut indiquer la formation probable d'oxyde mixte sous forme de spinelle comme MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> une structure déjà décrite par certains auteurs [22] qui peut se former dès 400°C. Une bande apparaît également autour de 800 cm<sup>-1</sup>, qui pourrait être attribuée à la formation de MgO après une déshydroxylation de l'hydrotalcite [23].

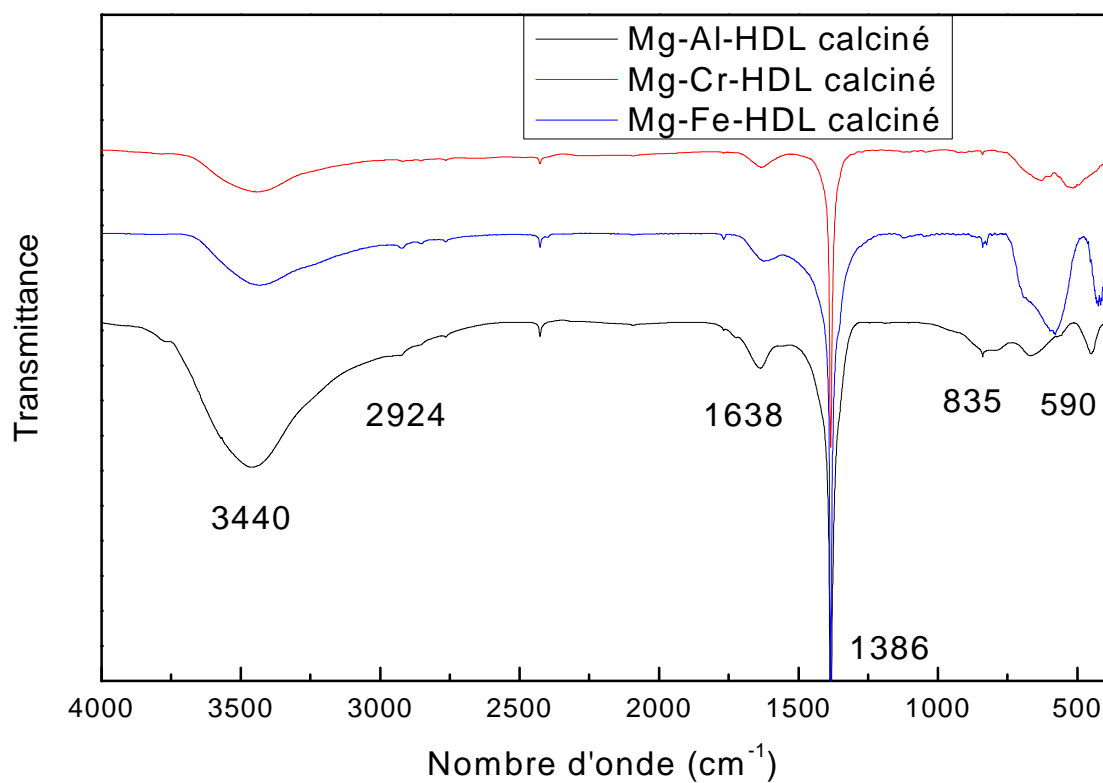


Figure III-8 : Spectres IR des hydrotalcites à base de magnésium calcinés

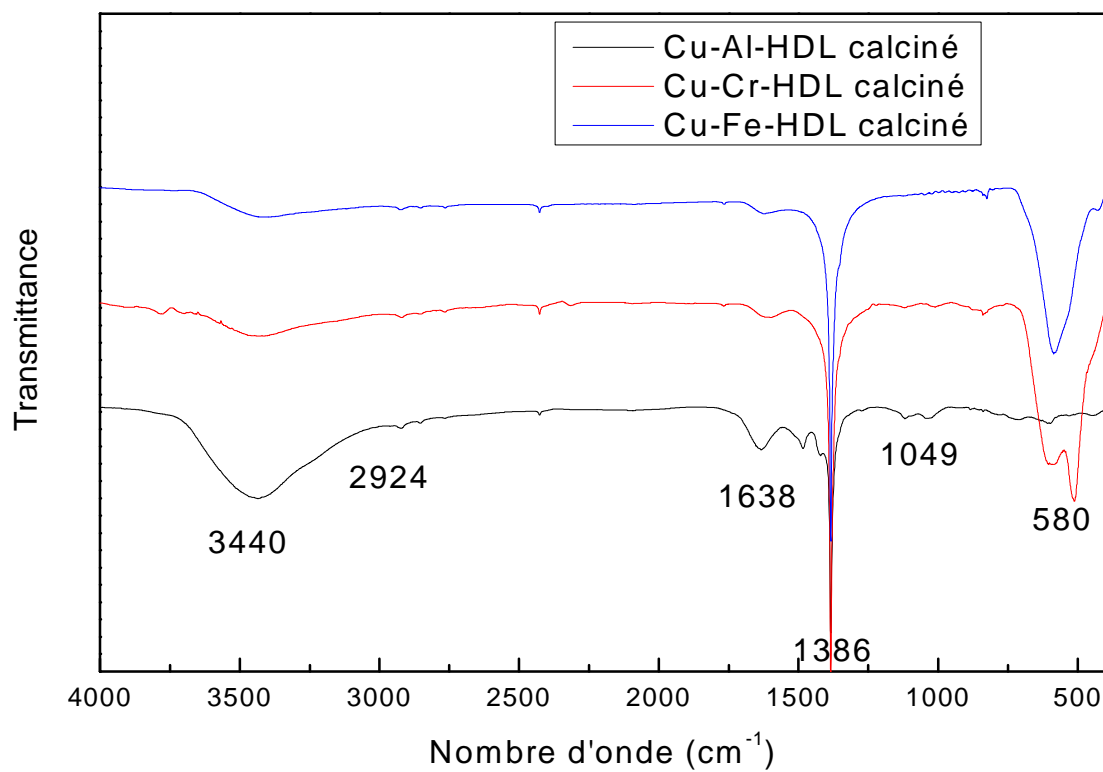


Figure III-9 : Spectre IR des hydrotalcites à base de cuivre calcinés.

**Références bibliographiques**

- [1] F. Trifirio, A. Vaccari, G. Del-Piero, "In Characterization of Porous Solids"; K.K.Unger et al. Ed; Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam. (1988) 571.
- [2] N. Tahir, *Mémoire de Magister. USTHB* (2008).
- [3] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50.
- [4] W. T. Reichle, *J. Catal.* 94 (1985) 547.
- [5] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- [6] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305.
- [7] S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [8] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquarol et T. Siemienniewska, *Pure and Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [9] F. Kovanda, K. Jiratova, J. Rymes, D. Kolousek, *Appl. Clay Sci.* 18 (2001) 71.
- [10] M. Criello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. R. Castellon, *Appl. Catal. A: General.* 317 (2007) 11.
- [11] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr.* 72 (2009) 984.
- [12] I. Pausch, H. H. Lohse, K. Schurmann, R. Allmann, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 5.
- [13] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.* 37 (1989) 396.
- [14] S. Albertazzi, F. Basile, P. Benito, P. Del Gallo, G. Fornasari, D. Gary, V. Rosetti, A. Vaccari, *Catal. Today.* 128 (2007) 258.
- [15] Z. Yu, D. Chen, M. Ronning, T. Vralstad, E. Ochoa-Fernandez, A. Holmen, *Appl. Catal. A: General.* 338 (2008) 136.
- [16] J. M. Fernandez, M.A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2507.
- [17] O. P. Ferreira, O. L. Alves, D. X. Goueia, A. G. Souza Filho, J. A. C. de Paiva, and J. M. Filho, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3058.
- [18] J. Das, D. Das, G. P. Dash and K. M. Parida, *J. Colloid and Interface Sci.* 251(2002) 26.
- [19] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, *J. Li, Solid State Sci.* 11 (2009) 376.
- [20] J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Appl. Catal. A: General.* 184 (1999) 61.
- [21] B. M. Choudary, M. L. Kantam, A. Rahman, C. R. V. Reddy, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 206 (2003) 145.
- [22] J. A. Gadsden, *Infrared Spectra of Minerals and Related Compounds, Butterworths, London,* (1975) 277.
- [23] S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, UK* (1972) 414.

# *Chapitre IV*

## *Réduction du Benzaldéhyde*

## Introduction

En général, les catalyseurs bimétalliques trouvent une vaste application dans le domaine de la chimie fine, en offrant une meilleure activité catalytique et une bonne sélectivité et durée de vie. Nous rapportons dans ce chapitre, l'évaluation des performances catalytiques des hydrotalcites Mg-M-HDL et Cu-M-HDL (M : Al, Fe, Cr) dans la réduction de la fonction carbonyle du benzaldéhyde et les mécanismes réactionnels qui peuvent avoir lieu lors de ce processus.

La réaction de transformation du benzaldéhyde sur les catalyseurs hydrotalcite non calcinés et calcinés produit de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène. Selon les conditions expérimentales choisies, nous n'observons pas l'ouverture du cycle aromatique de l'aldéhyde benzylique.

Après l'étape du prétraitement (soit **réducteur** en présence d'hydrogène (noté R) soit **neutre** en présence d'azote (noté N)), le catalyseur est porté à la température de la réaction. Le domaine de température étant fixé entre 80°C et 200°C. Le mélange réactionnel benzaldéhyde/H<sub>2</sub> (mode R-R) ou benzaldéhyde/N<sub>2</sub> (mode N-N) est envoyé vers le réacteur puis vers l'analyse chromatographique CPG-FID (R-R : pré-réduction sous hydrogène - réaction sous flux d'hydrogène). Les chromatogrammes obtenus nous permettent de calculer le taux de transformation global (TTG) et les sélectivités en produits (Sel<sub>i</sub>).

## I- RESULTATS CATALYTIQUES

### I-1- Mise en régime des matériaux catalytiques

Avant chaque réaction, l'échantillon (0,1g) est pré-réduit in situ à 350°C sous atmosphère réductrice en présence d'hydrogène (noté R) pendant 2 heures sous un débit de 1 L.h<sup>-1</sup>.

Nous avons suivi l'évolution de la réaction de réduction du benzaldéhyde en fonction du temps de travail sur les catalyseurs non calcinés et calcinés. La température de la réaction est maintenue constante tout au long de la manipulation jusqu'à atteindre ce qu'on appelle le régime stationnaire. La réaction d'hydrogénation est réalisée dans un domaine de température variant entre 80 et 200°C. Durant cette étape de la réaction, les catalyseurs deviennent stables grâce à l'équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption du réactif et des produits de la réaction.

### *I-1-1- Catalyseurs hydrotalcite non calcinés*

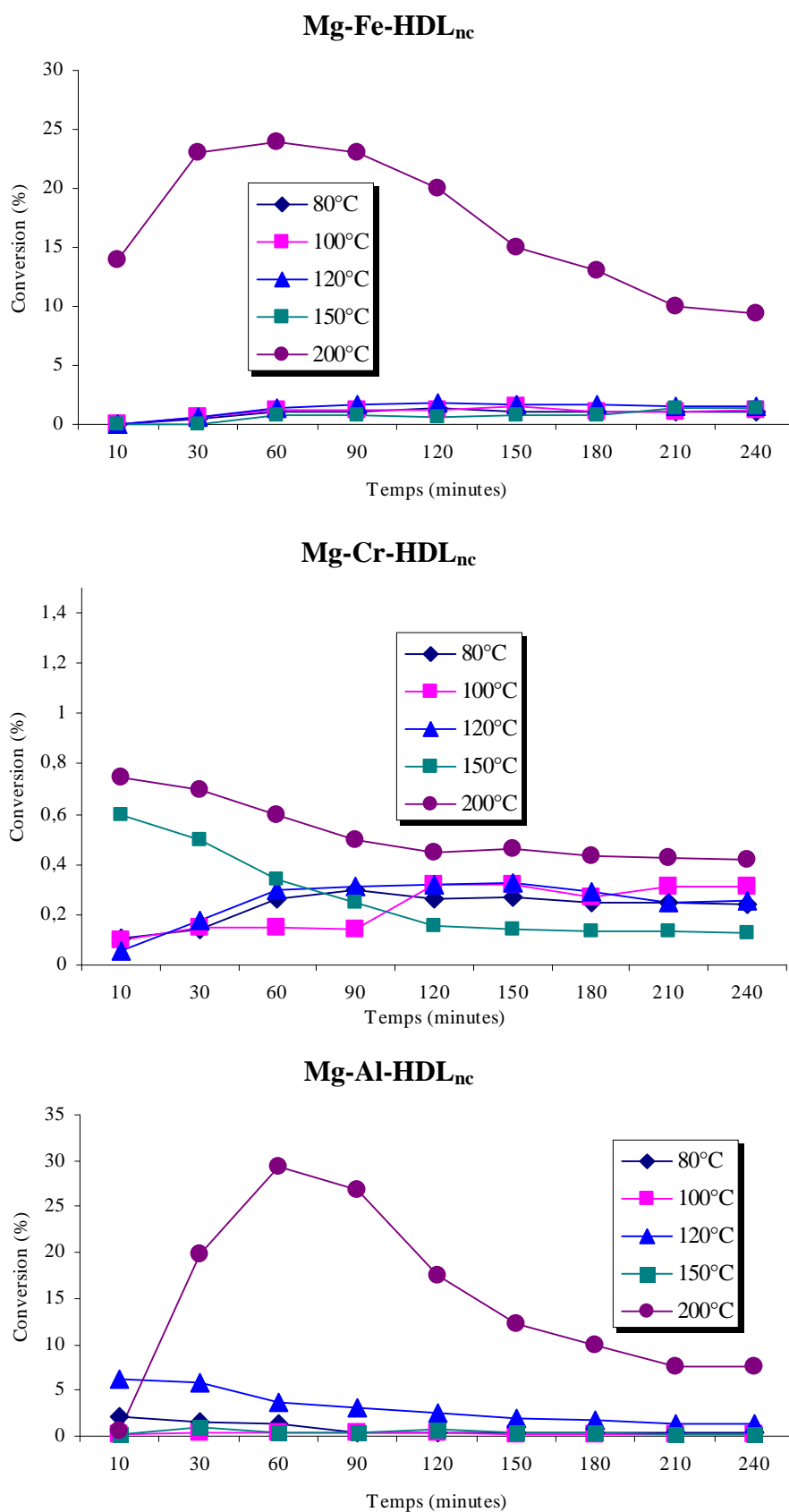
L'évolution de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde au cours du temps de travail est obtenue sur deux séries d'hydrotalcite non calcinées Cu-M-HDL<sub>nc</sub> et Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M : Al, Fe, Cr).

Les résultats regroupés dans la figure IV-1 révèlent que les catalyseurs Mg-Al-HDL<sub>nc</sub>, Mg-Fe-HDL<sub>nc</sub> et Mg-Cr-HDL<sub>nc</sub> sont dans l'ensemble stables et l'état stationnaire est atteint dès le début de la réaction :

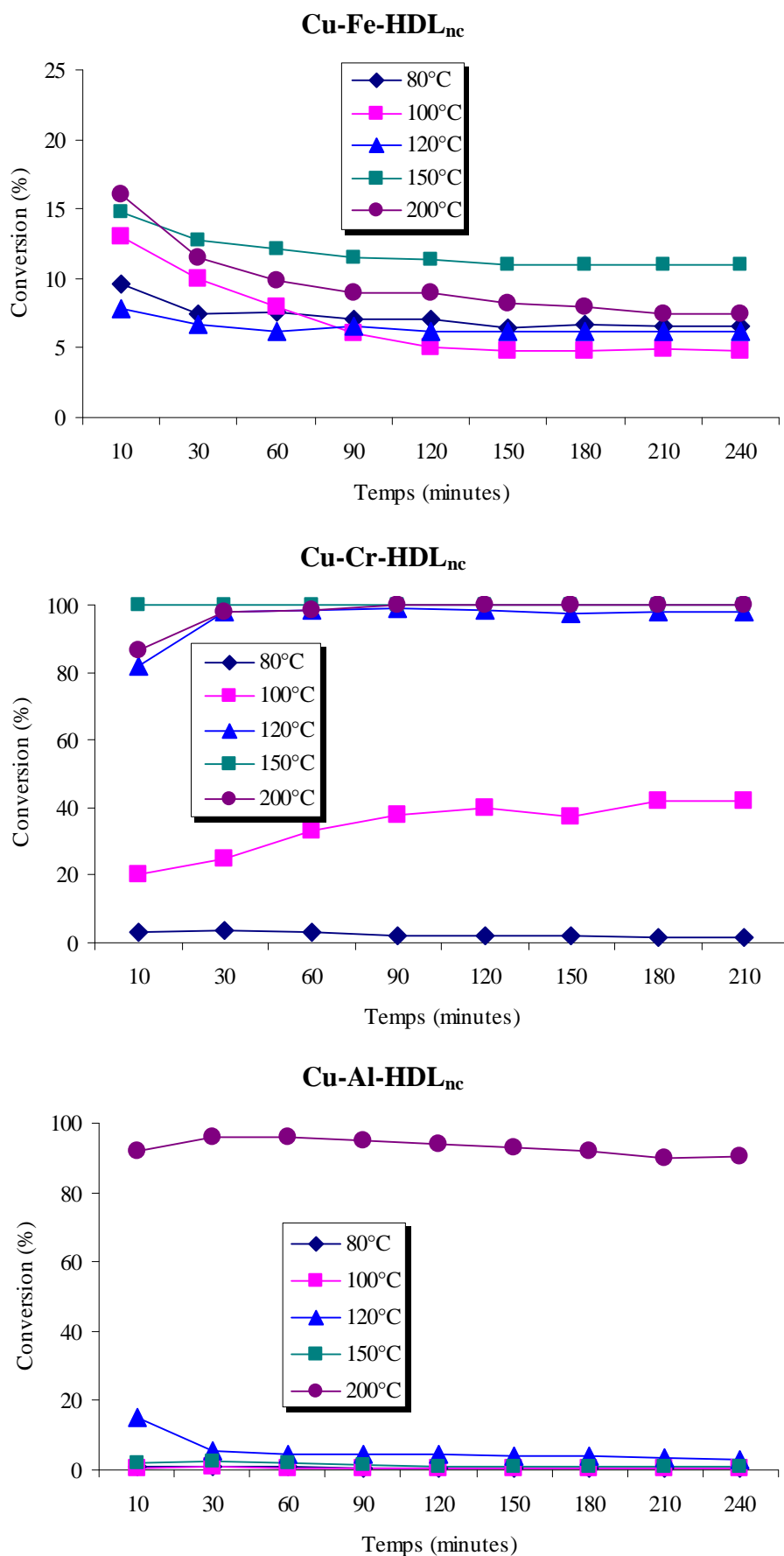
- Entre 80°C et 150°C, les catalyseurs Mg-Cr-HDL<sub>nc</sub> et Mg-Al-HDL<sub>nc</sub> subissent une faible désactivation en début de la réaction puis se stabilisent après deux heures de travail. Dans le domaine de faibles températures, le siège de la réaction est purement cinétique et le phénomène de désactivation peut s'expliquer par le fait que l'équilibre de la vitesse d'adsorption-désorption dépend du temps de travail.
- A haute température de la réaction (200°C), un phénomène assez particulier est obtenu sur les catalyseurs Mg-Fe-HDL<sub>nc</sub> et Mg-Al-HDL<sub>nc</sub>. La conversion du benzaldéhyde tend à augmenter au début de la réaction pour atteindre un maximum puis les solides subissent une désactivation plus ou moins importante et deviennent stables au bout de 3 heures environs.

La figure IV-2 regroupe les résultats obtenus lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde sur les hydrotalcites Cu-M-HDL<sub>nc</sub> non calcinés. La série du cuivre est plus stable et plus active que celle du magnésium et le régime stationnaire est obtenu dès le début de la réaction :

- Les solides Cu-Fe-HDL<sub>nc</sub> et Cu-Al-HDL<sub>nc</sub> subissent une faible désactivation dans tout le domaine de température étudié pour atteindre l'état stationnaire au bout d'une heure de réaction.
- A l'inverse des résultats obtenus sur les solides cités précédemment, l'hydrotalcite Cu-Cr-HDL<sub>nc</sub> subit une faible activation au début de la réaction avant d'atteindre son régime. La faible augmentation de la conversion pourrait être liée à la présence des sites actifs de nature différente.



**Figure IV-1 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail : série Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M=Al ; Cr ; Fe) non calcinée (procédure R-R).



**Figure IV-2 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail : série Cu-M-HDL<sub>nc</sub> (M=Al ; Cr ; Fe) non calcinée (procédure R-R).

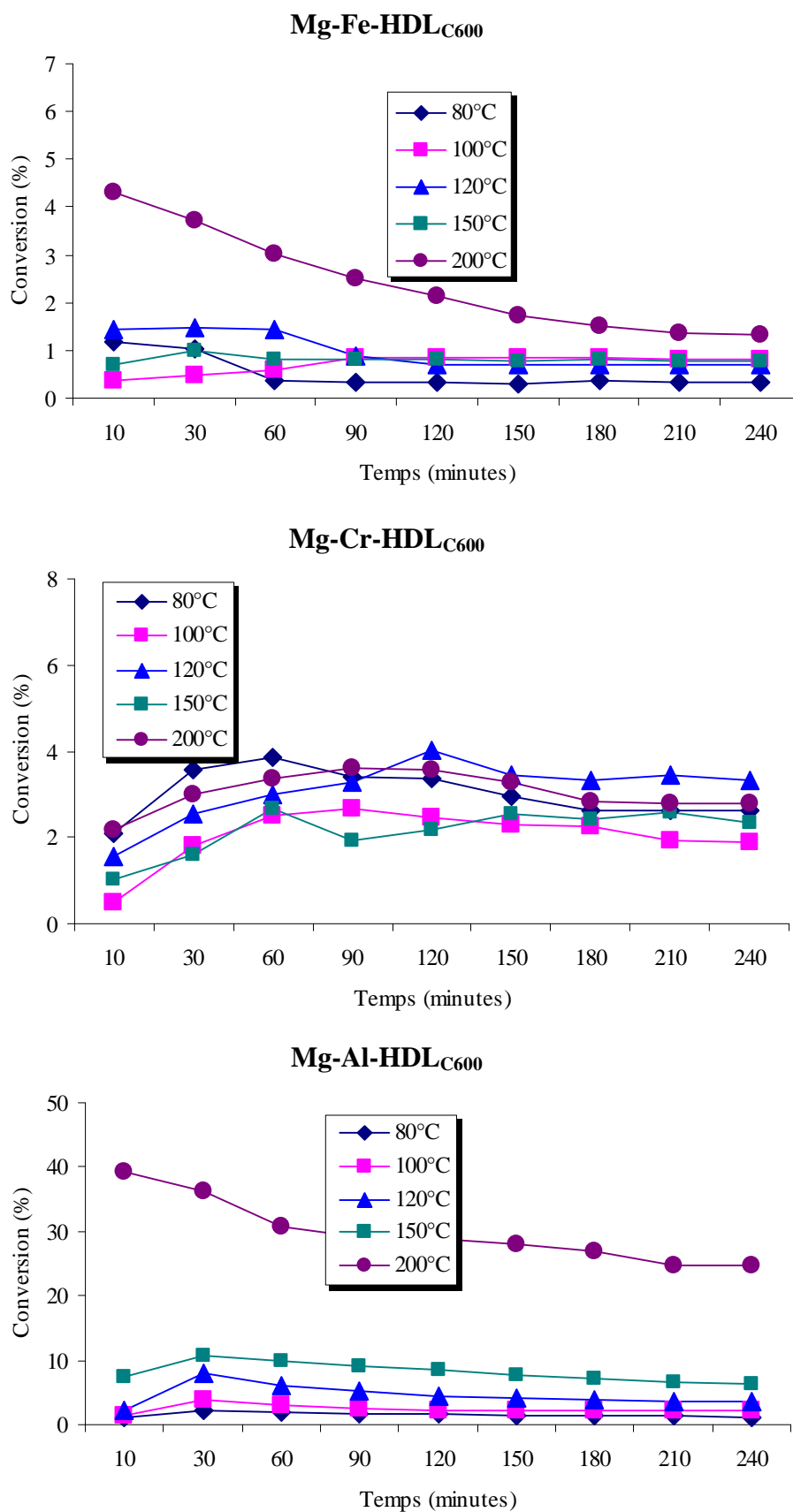
### ***I-1-2- Catalyseurs hydrotalcite calcinés***

Pour la plupart des catalyseurs hydrotalcite calcinés à 600°C, les résultats rapportés dans les figures IV-3 et IV-4 montrent que le régime stationnaire est généralement atteint au bout de deux heures de réaction. Les solides calcinés restent stables durant toute la réaction dans le domaine de la température étudié :

- Concernant la série du magnésium, le catalyseur Mg-Al-HDL<sub>C600</sub> est le plus stable avec des conversions variant entre 5% et 30% tandis que la conversion ne dépasse pas 4% sur les solides Mg-Fe-HDL<sub>C600</sub> et Mg-Cr-HDL<sub>C600</sub> (Fig.VI-3).
- La série basée sur le cuivre est également stable mais beaucoup plus active comparativement aux solides à base de magnésium (Fig.IV-4). En effet, la conversion du benzaldéhyde atteint 100% sur l'ensemble des hydrotalcites Cu-M-HDL<sub>C600</sub> (M : Fe, Cr, Al). Le solide Cu-Fe- HDL<sub>C600</sub> est le plus actif de la série (entre 30% et 100%).

### **I-2- Evolution de la réaction en fonction de la température**

L'étude de l'influence de la température de la réaction sur les propriétés catalytiques est réalisée par une méthode dite « créneaux » afin d'estimer à la fois l'effet des variables opératoires et la stabilité des solides étudiés. Les activités et les sélectivités obtenues sont étudiées en fonction de la température dans l'ordre suivant : 200°C, 120°C, 150°C, 80°C, 100°C.



**Figure IV-3 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail : série Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (M=Al ; Cr ; Fe) calcinée (procédure R-R).

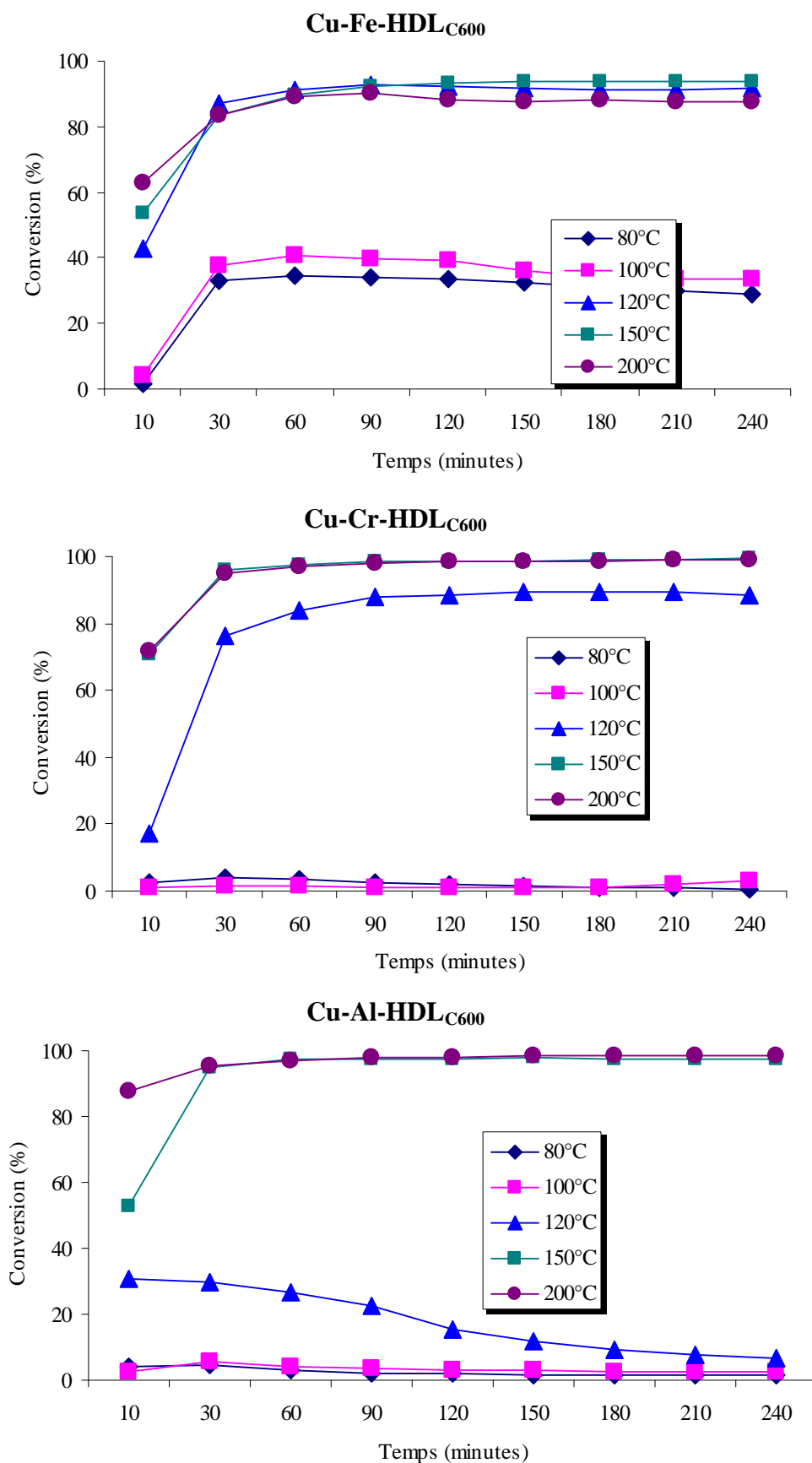
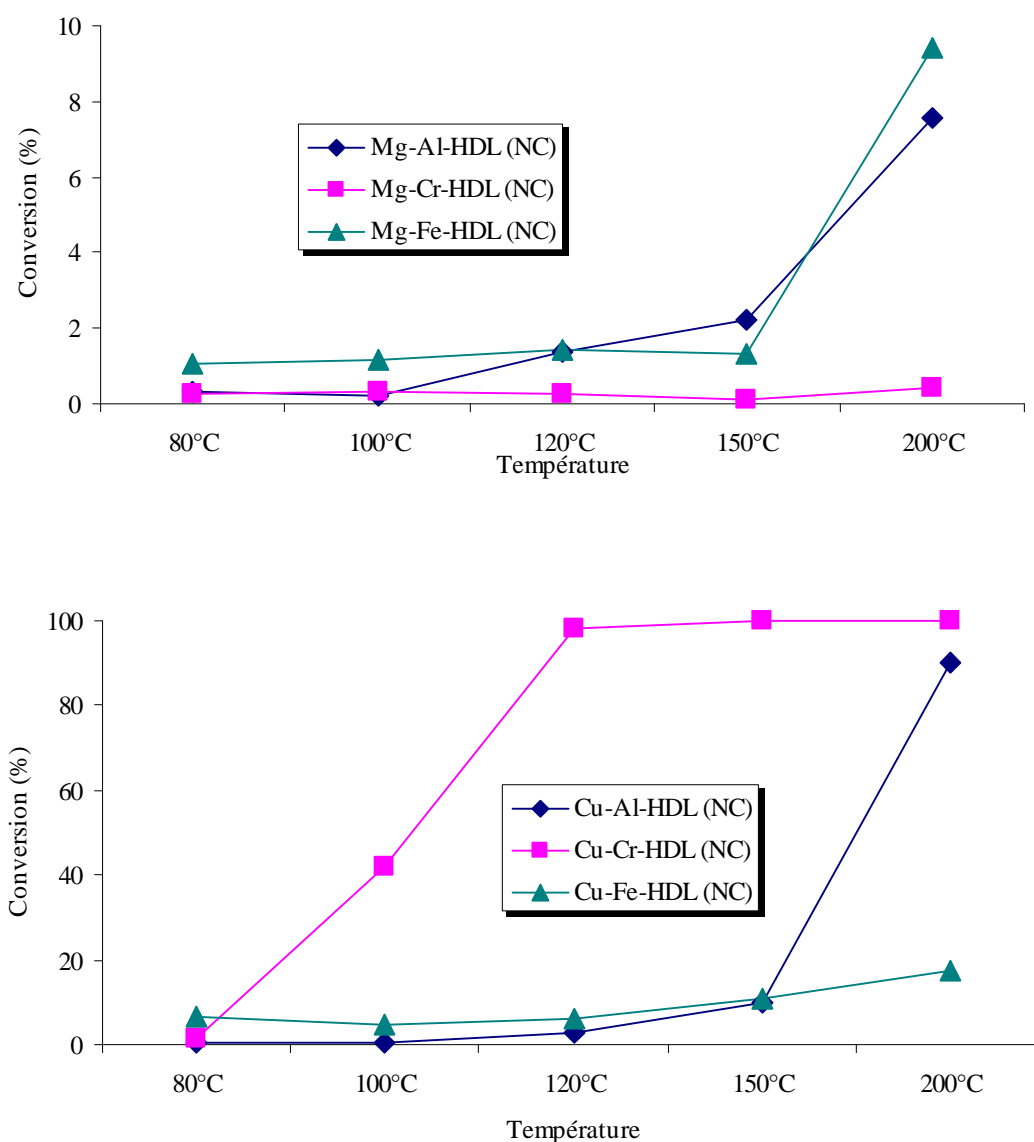


Figure IV-4 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail : série Cu-M-HDL<sub>C600</sub> (M=Al ; Cr ; Fe) calcinée (procédure R-R).

### I-2-1- Catalyseurs hydrotalcite non calcinés

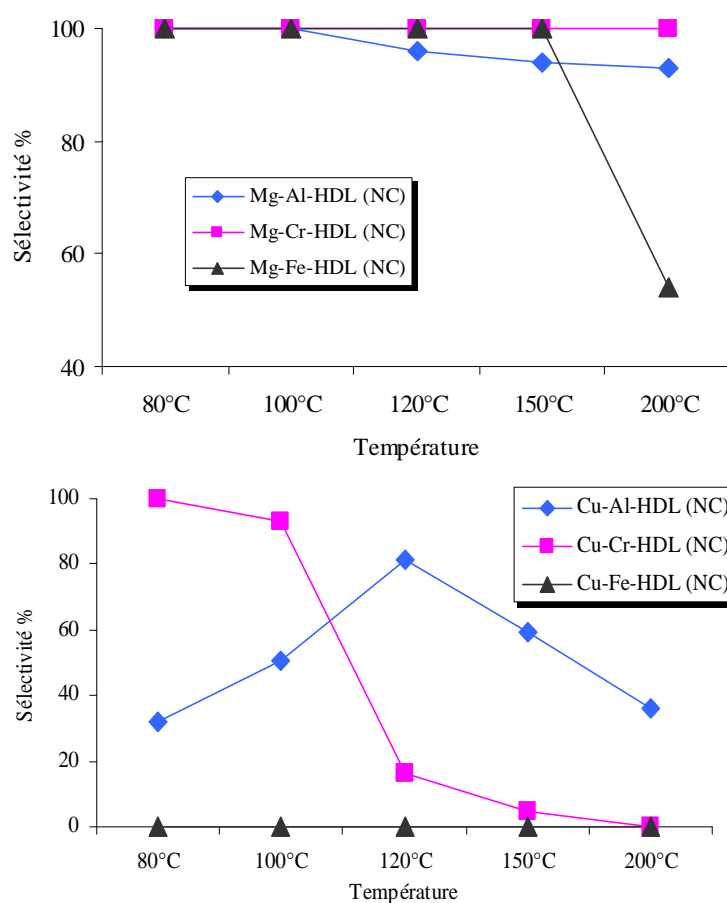
Les résultats illustrés dans la figure IV-5 montrent que l'activité des catalyseurs croît avec la température de la réaction pour atteindre à 200°C des valeurs maximales. Des activités importantes sont obtenues entre 120°C et 200°C sur les catalyseurs Cu-Cr-HDL<sub>nc</sub> et Cu-Al-HDL<sub>nc</sub>. Sur les catalyseurs Mg-M-HDL<sub>nc</sub>, les conversions sont moins importantes dans le domaine de température 80-200°C. A 200°C, elles varient entre 0,5% et 10% et le catalyseur Mg-Cr-HDL<sub>nc</sub> est le moins actif (Fig.IV-5).



**Figure IV-5 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs non calcinés de Cu-M-HDL<sub>nc</sub> et Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R).

L'étude de l'évolution des produits de la réaction en fonction de la température (Fig.IV-6) montre que l'alcool benzylique est formé dans tout le domaine de température étudié alors que le toluène et le benzène se forment préférentiellement à plus haute température de réaction :

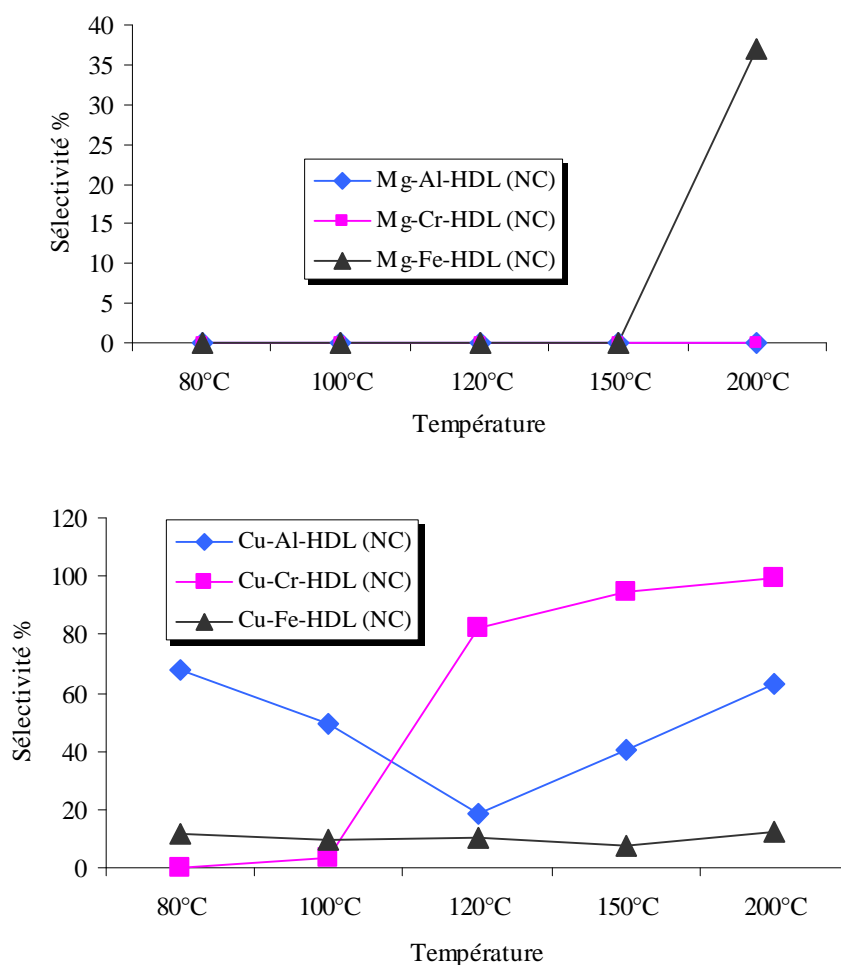
- A l'exception de l'hydrotalcite Cu-Fe-HDL<sub>nc</sub>, l'alcool benzylique est produit sélectivement sur tous les catalyseurs non calcinés. A basse température de réaction (80°C), l'alcool apparaît comme le seul produit de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde avec une sélectivité de 100% sur toute la série Mg-M-HDL<sub>nc</sub> et sur le catalyseur Cu-Cr-HDL<sub>nc</sub>. L'augmentation de la température de réaction conduit généralement à une diminution voire disparition de ce produit, ce qui n'est pas le cas avec certains catalyseurs étudiés. En effet, on remarque que la sélectivité de l'alcool benzylique est constante (100% dans tout le domaine de température) sur le catalyseur Mg-Cr-HDL<sub>nc</sub>, diminue faiblement sur Mg-Al-HDL<sub>nc</sub> (de 100% à 93%) tandis qu'au delà de 150°C, une chute brutale de la sélectivité apparaît sur le catalyseur Mg-Fe-HDL<sub>nc</sub> (de 100% à 54%).



**Figure IV-6 :** Evolution de la sélectivité en alcool benzylique en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs non calcinés de Cu-M-HDL<sub>nc</sub> et Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R)

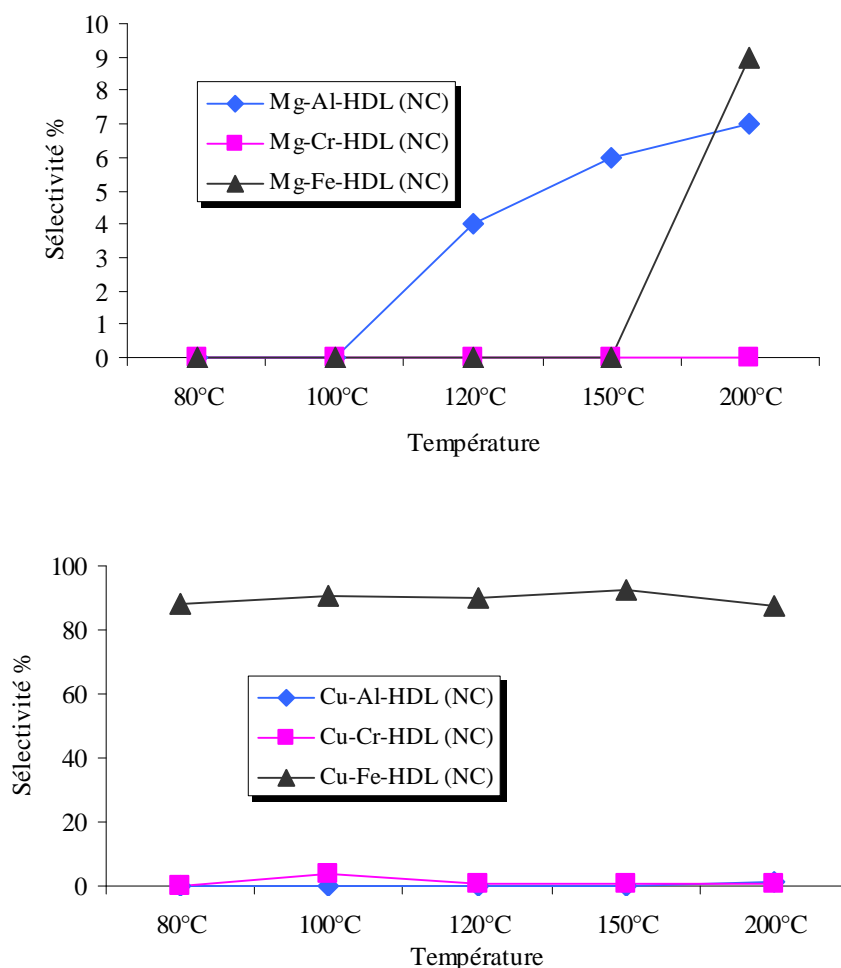
D'autre part, l'analyse des résultats obtenus sur les hydrotalcites à base de cuivre (Fig.IV-6) révèle que l'augmentation de la température de la réaction inhibe totalement la formation de ce produit. A l'exception du catalyseur Cu-Al-HDL<sub>nc</sub>, nous remarquons à 200°C la disparition de l'alcool benzylique au profit des autres produits de la réaction.

- Le toluène (Fig.IV-7) est sélectivement obtenu sur toute la série d'hydrotalcite à base de cuivre et seulement sur Mg-Fe-HDL<sub>nc</sub> pour la série à base de magnésium. Des quantités importantes apparaissent à plus haute température sur les solides Cu-Al (63%), Cu-Cr (99%) et Mg-Fe (37%) et un faible rendement est obtenu sur le solide Cu-Fe (12,3%). L'analyse des résultats obtenus révèle que l'augmentation de la température de la réaction favorise l'apparition de ce produit seulement si la conversion du benzaldéhyde est élevée, comme le cas des hydrotalcites à base de cuivre.



**Figure IV-7 :** Evolution de la sélectivité en toluène en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs non calcinés de Cu-M-HDL<sub>nc</sub> et Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R)

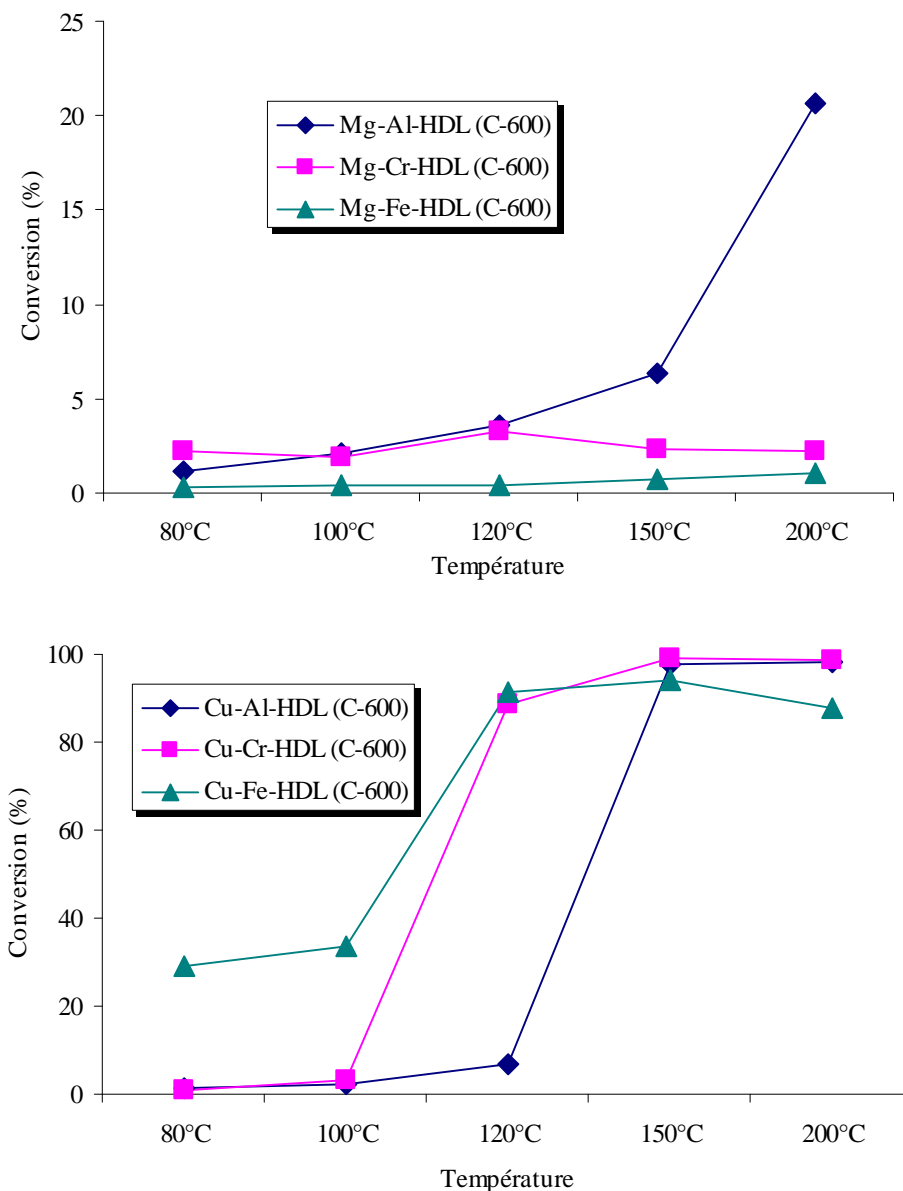
- Le benzène (Fig.IV-8) est obtenu sur les solides les moins actifs. En effet, il apparaît dès 80°C sur les solides Cu-Fe (88%), à 120°C sur Mg-Al et à 200°C sur Mg-Fe. On notera l'inexistence de ce produit sur le reste des solides catalytiques.



**Figure IV-8 :** Evolution de la sélectivité en benzène en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs non calcinés de Cu-M-HDL<sub>nc</sub> et Mg-M-HDL<sub>nc</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R)

### I-2-2- Catalyseurs hydrotalcite calcinés

Dans les mêmes conditions expérimentales, les résultats rassemblés dans la figure IV-9 montrent que la réactivité des catalyseurs calcinés croît avec la température de la réaction et atteint son maximum à 200°C. Des conversions importantes apparaissent sur les hydrotalcites à base de cuivre Cu-Al-HDL<sub>C600</sub> (≈100%), Cu-Cr-HDL<sub>C600</sub> (≈100%) et Cu-Fe-HDL<sub>C600</sub> (≈90%), alors qu'elles ne dépassent pas 20% sur la série à base de magnésium. On signalera que Mg-Fe-HDL<sub>C600</sub> est le moins actif des solides préparés.

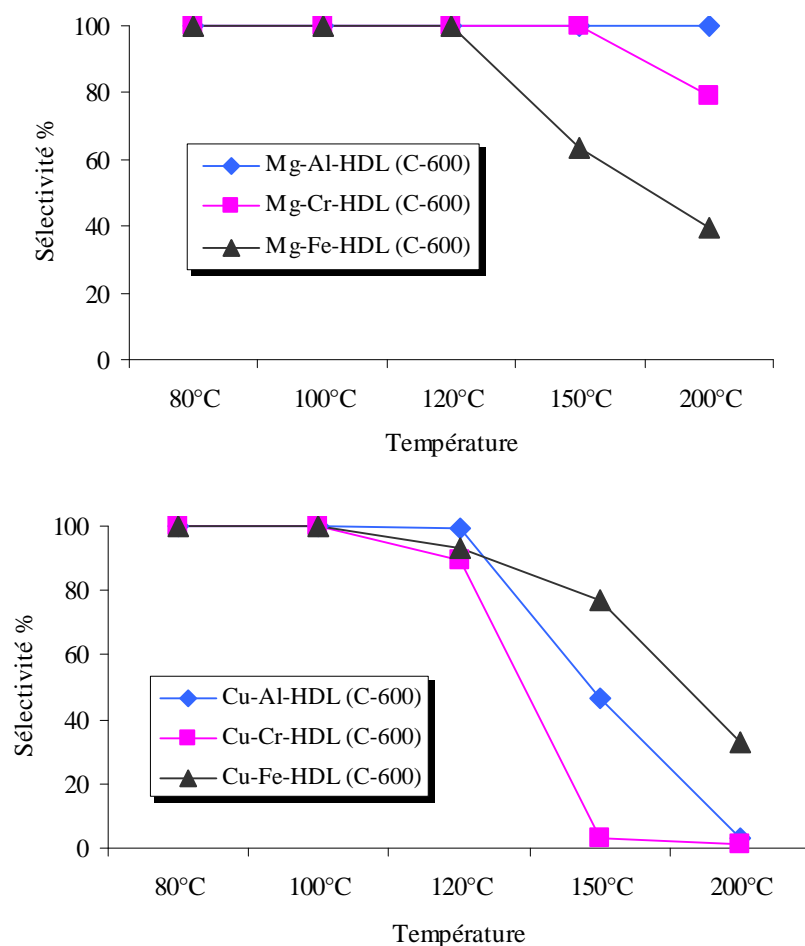


**Figure IV-9 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs calcinés de Cu-M-HDL<sub>C600</sub> et Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (M=Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R).

L'évolution de la sélectivité en produits de la réaction obtenue sur les catalyseurs hydrotalcite montre que :

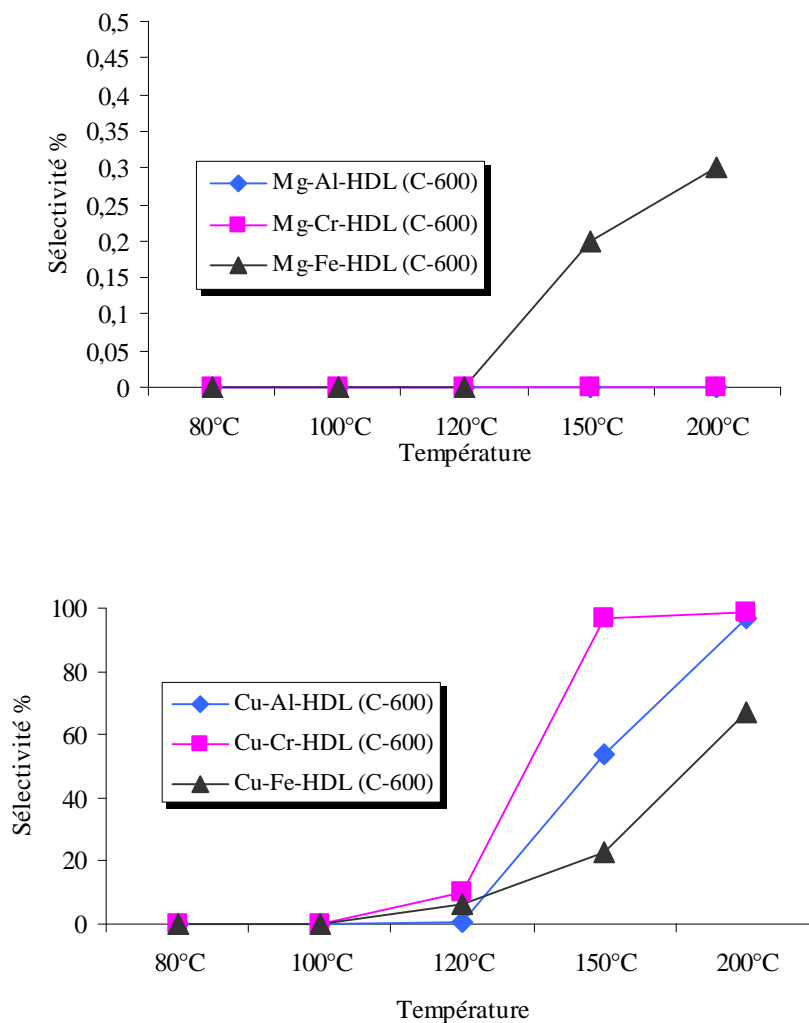
- Dans tout le domaine de la température étudié (figure IV-10), l'alcool benzylique apparaît sur les deux séries de catalyseurs à base de magnésium Mg-M-HDL<sub>C600</sub> et de cuivre Cu-M-HDL<sub>C600</sub>. Entre 80°C et 120°C, la sélectivité est maximale (100%) sur tous les solides étudiés. L'augmentation de la température de la réaction entraîne une diminution plus ou moins importante de la sélectivité pour atteindre à 200°C une sélectivité de 79,2% et 39,4% sur les catalyseurs Mg-Cr et Mg-Fe respectivement.

Même tendance est observée sur la série à base de cuivre avec une diminution de la sélectivité qui passe à 32,8%, 3,4% et 1,2% sur les hydrotalcites Cu-Fe, Cu-Al et Cu-Cr respectivement. On remarquera que la sélectivité est constante dans le domaine de température 80-200°C sur le solide Mg-Al-HDL<sub>C600</sub>.



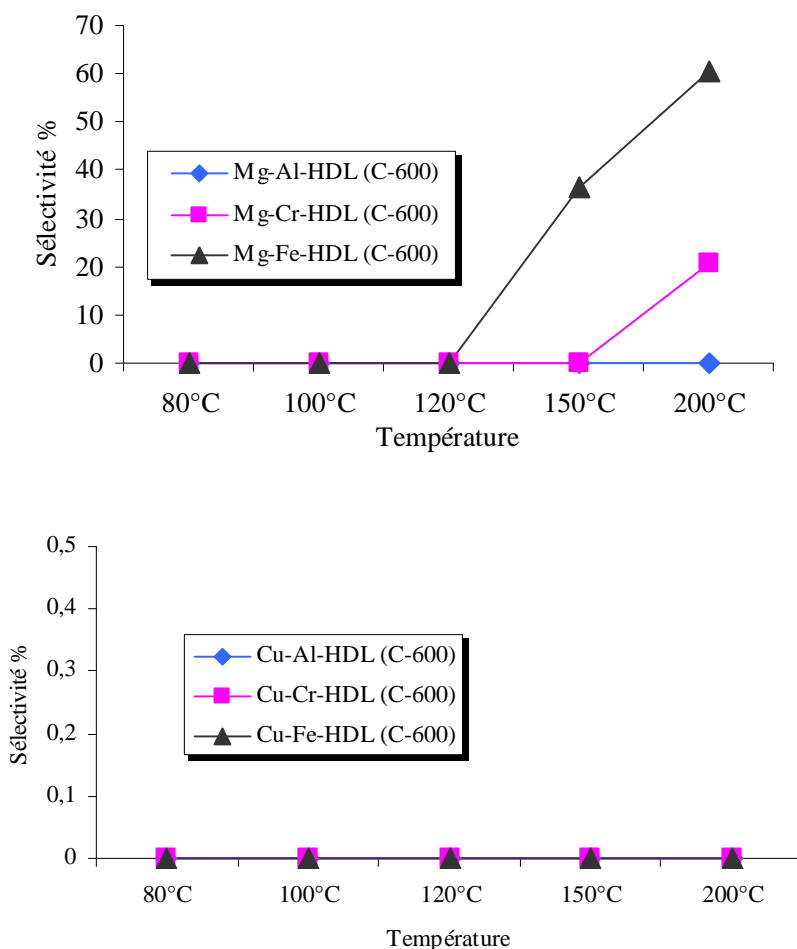
**Figure IV-10 :** Evolution de la sélectivité en alcool benzylique en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs calcinés de Cu-M-HDL<sub>C600</sub> et Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R).

- Dans le domaine de température étudié, le toluène (Fig.IV-11) est pratiquement inexistant sur la série Mg-M-HDL<sub>C600</sub> tandis qu'il apparaît sur les hydrotalcites à base de cuivre. Entre 80°C et 100°C, aucune trace de ce produit n'est obtenue dans le mélange réactionnel et l'augmentation de la température au delà de 100°C entraîne l'apparition et l'accroissement de la sélectivité du toluène pour atteindre, à 200°C, des valeurs maximales sur Cu-Al (96,6%), Cu-Cr (98,8%) et Cu-Fe (67,2%).



**Figure IV-11 :** Evolution de la sélectivité en toluène en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs calcinés de Cu-M-HDL<sub>C600</sub> et Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R).

- Le benzène apparaît seulement entre 120°C et 200°C sur les catalyseurs les moins actifs Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (Fig.IV-12) avec une sélectivité variant entre 20% et 60%. L'augmentation de la température conduit à l'accroissement de la sélectivité pour atteindre à 200°C une sélectivité de 20,8% et 60,3% sur les catalyseurs Mg-Cr et Mg-Fe respectivement. Par contre, aucune trace de ce produit n'est obtenue sur les hydrtalcites à base de cuivre.



**Figure IV-12 :** Evolution de la sélectivité en benzène en fonction de la température de la réaction sur les catalyseurs calcinés de Cu-M-HDL<sub>C600</sub> et Mg-M-HDL<sub>C600</sub> (M = Al ; Cr ; Fe) (procédure R-R).

### I-3- Effet de la calcination

Afin d'examiner l'effet de la calcination sur les propriétés catalytiques, nous avons réalisé une étude comparative entre les résultats obtenus dans l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des hydrotalcites non calcinés et calcinés.

Dans l'ensemble, le tableau IV-1 montre que l'étape de la calcination joue un rôle très important qui peut influencer sur les performances catalytiques. L'analyse des résultats fait apparaître un accroissement plus ou moins important de la conversion du benzaldéhyde sur l'ensemble des solides étudiés à l'exception des hydrotalcites Mg-Fe et Cu-Cr. Dans tout le domaine de température étudié, l'écart le plus important dans la conversion du benzaldéhyde est observé sur le catalyseur Cu-Fe non calciné et calciné qui passe de 6,6%-7,4% à 29%-87,8% (80°C-200°C). Par contre, l'écart le plus faible est obtenu sur les catalyseurs Cu-Al et Cu-Cr.

**Tableau IV-1 :** Etude comparative de la conversion du benzaldéhyde (sélectivité en alcool benzylique) sur des hydrotalcites non calcinés et calcinés.

	T Réaction °C	80	100	120	150	200
Conversion % (Sélectivité en alcool %)	Mg-Al (NC)	0,3 (81,3* )	0,3 ( 100)	1,4 (96 )	2,2 (94 )	7,6 (93,0 )
	Mg-Al (C)	<b>1,2 (100)</b>	<b>2,2 (100)</b>	<b>3,6 (100)</b>	<b>6,4 (100)</b>	<b>20,7 (100)</b>
	Mg-Cr (NC)	0,2 (100)	0,3 (100)	0,30 (100)	0,20 (100)	0,4 (100)
	Mg-Cr (C)	<b>2,3 (100)</b>	<b>1,9 (100)</b>	<b>3,3 (100)</b>	<b>2,4 (100)</b>	<b>2,2 (79,2)</b>
	Mg-Fe (NC)	1,0 (100)	1,2 (100)	1,40 (100)	1,30 (100)	9,4 (54,0)
	Mg-Fe (C)	0,3 (100)	0,4 (100)	0,4 (100)	0,8 (63,5)	1,1 (39,4)
Conversion % (Sélectivité en alcool %)	Cu-Al (NC)	0,4 (32,1)	0,3 (50,6)	2,9 (81,2)	9,8 (59,5)	90,0 (36,0)
	Cu-Al (C)	<b>1,3 (100)</b>	<b>2,4 (100)</b>	<b>6,6 (99,2)</b>	<b>97,6(46,3)</b>	<b>98,3 (3,4)</b>
	Cu-Cr (NC)	1,6 (100)	42,0(93,3)	98,0(16,5)	100 (4,7)	100 (0)
	Cu-Cr (C)	0,7 (100)	3,3 (100)	88,5(89,6)	99,3 (3,0)	98,8 (1,1)
	Cu-Fe (NC)	6,6 (0)	4,8 (0)	6,2 (0)	11,0 (0)	7,4 (0)
	Cu-Fe (C)	<b>29 (100)</b>	<b>33,5 (100)</b>	<b>91,5(93,9)</b>	<b>94 (77,0)</b>	<b>87,8 (32,8)</b>

NC : Non calciné ; C : Calciné ; \* Sélectivité en alcool benzylique.

Sur les catalyseurs Cu-Cr et Mg-Fe, l'effet de la calcination a entraîné une faible diminution de la conversion du benzaldéhyde qui reste comme même, dans le même ordre de grandeur.

Concernant l'évolution de la sélectivité en alcool benzylique, l'étape de la calcination n'a pas beaucoup affectée le rendement en ce produit. Sur l'ensemble des solides étudiés, on constate que l'alcool benzylique est formé sans et avec calcination sauf sur le catalyseur Cu-Fe-HDL. En effet, l'étape de la calcination a conduit d'une part à l'amélioration de la conversion du benzaldéhyde et d'autre part, à l'apparition de l'alcool benzylique avec des sélectivités variant entre 32% et 100%.

## I-4- Influence de la nature du métal

### I-4-1-Influence des Métaux divalents

Dans cette partie, nous avons tenté d'étudier l'influence des métaux divalents sélectionnés pour la préparation des hydrotalcites sur les propriétés catalytiques. Les résultats obtenus sur les **solides calcinés** (tableau IV-2), révèlent que le cuivre associé aux éléments trivalents conduit à des résultats plus intéressants que les hydrotalcites à base de magnésium. Quelque soit la nature du métal trivalent associée, l'analyse comparative entre les deux métaux divalents montre que la conversion du benzaldéhyde est importante sur les hydrotalcites à base de cuivre. On constate également que l'écart de la conversion devient plus important avec l'augmentation de la température de la réaction. A 200°C par exemple, elle passe de 20,7% sur Mg-Al à 98,8% sur Cu-Al, de 2,2% sur Mg-Cr à 98,8% sur Cu-Cr et de 1,1% sur Mg-Fe à 87,8% sur Cu-Fe.

**Tableau IV-2** : Influence des métaux divalents ( $Mg^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ ) sur les propriétés catalytiques.

T (°C)	Conversion % (Sélectivité en Alcool %)					
	Mg-Al <sub>C-600</sub>	Cu-Al <sub>C-600</sub>	Mg-Cr <sub>C-600</sub>	Cu-Cr <sub>C-600</sub>	Mg-Fe <sub>C-600</sub>	Cu-Fe <sub>C-600</sub>
80	1,2 (100)	1,3 (100)	2,3 (100)	0,7 (100)	0,3 (100)	29 (100)
100	2,2 (100)	2,4 (100)	1,9 (100)	3,3 (100)	0,4 (100)	33,5 (100)
120	3,6 (100)	6,6 (99,2)	3,3 (100)	88,5(89,6)	0,4 (100)	91,5(93,9)
150	6,4 (100)	97,6(46,3)	2,4 (100)	99,3 (3,0)	0,8 (63,5)	94 (77,0)
200	20,7 (100)	98,3 (3,2)	2,2 (79,2)	98,8 (1,1)	1,1 (39,4)	87,8 (32)

La nature du métal divalent qu'il faut associer à un autre métal trivalent peut aussi influencer sur la sélectivité en générale et sur la formation de l'alcool benzylique en particulier. Les résultats rassemblés dans le tableau IV-2 montrent que le magnésium est plus favorable à la formation de l'alcool benzylique que le cuivre. En effet, on remarque une diminution très sensible de la sélectivité en alcool sur les hydrotalcites à base de cuivre et qui devient très significative avec l'augmentation de la température de la réaction. Ce résultat est très intéressant pour la suite du travail car il fait apparaître clairement le rôle des propriétés acido-basique et/ou redox d'un élément sur les propriétés catalytiques. On notera également que les conversions élevées du benzaldéhyde ne sont pas favorables à la formation de l'alcool benzylique.

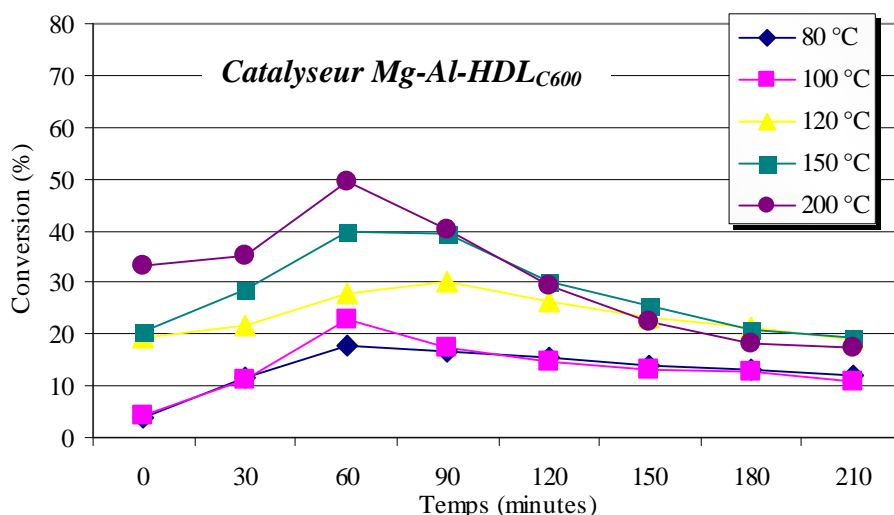
#### **I-4-2- Influence des Métaux trivalents**

De la même façon que la partie précédente, nous avons tenté de réaliser une étude comparative de l'influence des métaux trivalents choisis pour la préparation des **hydrotalcites calcinés** sur les performances catalytiques. Les résultats regroupés dans le tableau IV-2 montrent que l'association des ions trivalents  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  à l'ion divalent  $\text{Mg}^{2+}$  conduit à des conversions très faibles du benzaldéhyde comparativement aux ions trivalents associés au cuivre  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans le domaine de température étudié, l'analyse des résultats de la série Mg montre que la présence de l'ion trivalent  $\text{Al}^{3+}$  conduit à une meilleure performance catalytique. Sur la série Cu, les résultats obtenus révèlent que la présence des trois ions métalliques conduit à une conversion du benzaldéhyde de même ordre de grandeur avec un léger avantage obtenu en présence de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  entre  $80^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ .

Cependant, aucune influence de la nature des ions trivalents n'est observée sur l'évolution de la sélectivité en alcool benzylique (tableau IV-2). A basse température de la réaction ( $80\text{-}120^\circ\text{C}$ ), la sélectivité est identique quelque soit le métal trivalent associé. A haute température de la réaction ( $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ), l'ion  $\text{Al}^{3+}$  associé à  $\text{Mg}^{2+}$  est le plus sélectif de la série alors que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  associé à  $\text{Cu}^{2+}$  conduit à une meilleure sélectivité en alcool de la série à base de cuivre.

#### **I-5- Effet du mode de prétraitement**

Dans le but de mieux cerner le rôle du gaz de prétraitement réducteur ( $\text{H}_2$ ) sur les propriétés catalytiques, nous avons choisi de tester le solide le plus performant dans la production de l'alcool benzylique Mg-Al-HDL<sub>C600</sub>. Dans les mêmes conditions expérimentales, le gaz de prétraitement réducteur ( $\text{H}_2$ ) est remplacé par un gaz de prétraitement neutre (flux  $\text{N}_2$ ). Le solide est prétraité à  $350^\circ\text{C}$  sous azote pendant deux heures puis on fixe la température de la réaction. Ensuite, le mélange benzaldéhyde/ $\text{H}_2$  est envoyé vers le réacteur. Il faut signaler que l'échantillon est remplacé après chaque température de réaction étudiée.



**Figure IV-13 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en alcool benzylique en fonction du temps de travail selon la procédure  $N(350^{\circ}\text{C})-R(\text{Tr}=80-200^{\circ}\text{C})$ .

Quelque soit la température de la réaction, les résultats regroupés dans la figure IV-13 montrent que l'activité catalytique augmente au cours du temps de travail pour atteindre un maximum après une heure de réaction puis tend à diminuer régulièrement pour atteindre le régime stationnaire après trois heures de réaction.

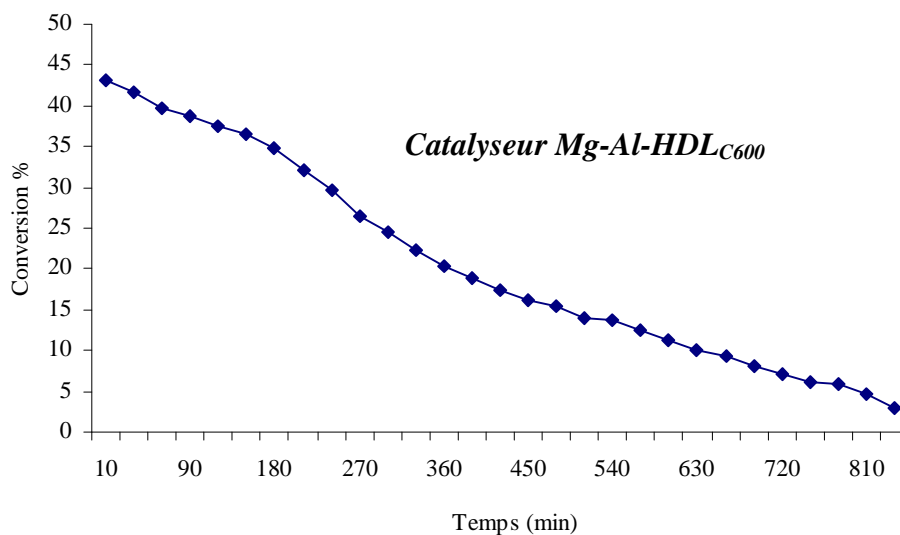
Dans le domaine de température étudié, la comparaison des deux modes de prétraitements (tableau IV-3) montre que l'activité catalytique est sensiblement améliorée. Le passage du prétraitement réducteur (R-R) vers le prétraitement neutre (N-R) a entraîné une augmentation de la conversion du benzaldéhyde entre 80°C et 150°C et reste comparable à 200°C. Ce résultat pourrait indiquer que le prétraitement réducteur a un effet néfaste sur les propriétés de surface de ce catalyseur et que certaines espèces actives de l'hydrotalcite pourraient probablement participer dans la réduction du benzaldéhyde.

**Tableau IV-3 :** Effet du prétraitement sous  $\text{H}_2$  ou  $\text{N}_2$  sur l'activité catalytique à différentes températures de réaction.

Température (°C)	Prétraitement réducteur / $\text{H}_2$ /350°C Réaction $\text{PhCHO}/\text{H}_2/T_R$ (°C)				Prétraitement neutre / $\text{N}_2$ /350°C Réaction $\text{PhCHO}/\text{H}_2/T_R$ (°C)			
	Conv	Sel Alc	Sel Tol	Sel Ben	Conv	Sel Alc	Sel Tol	Sel Ben
80	1,2	100	-	-	11,8	100	-	-
100	2,2	100	-	-	10,8	100	-	-
120	3,6	100	-	-	19,1	100	-	-
150	6,4	100	-	-	19,3	100	-	-
200	20,7	100	-	-	19,2	100	-	-

Afin de vérifier la participation des espèces de surface présentes dans la structure hydrotalcite, nous avons réalisé la réaction de transformation du benzaldéhyde en absence de toute source d'hydrogène sur le même catalyseur Mg-Al-HDL<sub>C600</sub>. Avant réaction, l'échantillon est d'abord prétraité in situ sous atmosphère neutre en présence d'azote (noté N) à 350°C pendant 2 heures sous un débit de 1 l.h<sup>-1</sup>. Après prétraitement, nous avons testé le catalyseur à 200°C en envoyant un mélange benzaldéhyde/N<sub>2</sub> sous atmosphère neutre selon le mode N(350°C)-N(200°C).

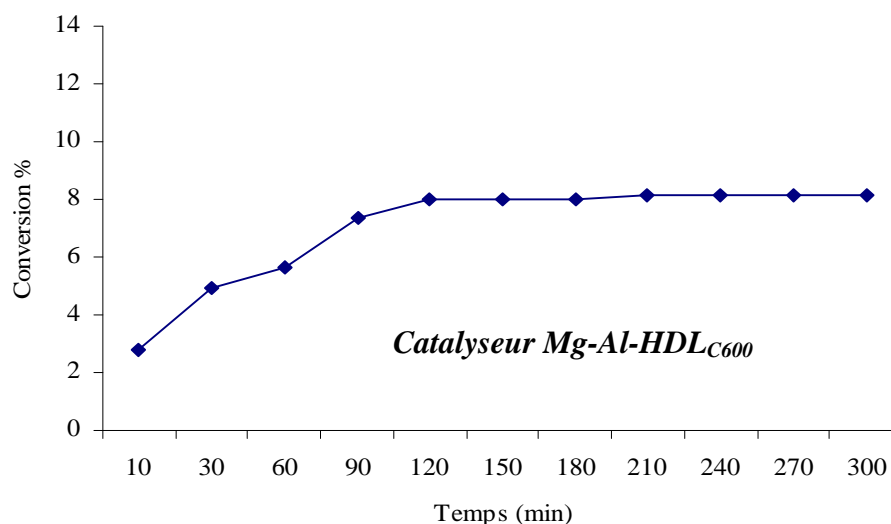
La figure IV-14 montre que même en absence d'hydrogène, le catalyseur Mg-Al-HDL<sub>C600</sub> est actif et la conversion du benzaldéhyde décroît lentement en fonction du temps de travail pour atteindre, au bout de 14 heures de manipulation, une valeur faible. Ce résultat révèle que la réaction n'est pas du tout catalytique et l'état stationnaire ne sera pas atteint si la réaction continue, jusqu'à ce que le solide devienne totalement inactif. Durant ces conditions expérimentales, on constate que l'alcool benzylique est le seul produit de la réaction. La présence et l'intervention des espèces actives de surface sont à l'origine de la réduction du benzaldéhyde en alcool benzylique.



**Figure IV-14 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en alcool benzylique en fonction du temps de travail selon la procédure N(350°C)-N(Tr=200°C).

Suite à cette réaction, nous avons fait subir au même échantillon un prétraitement réducteur (sous hydrogène) pendant 2 heures à 350°C dans les mêmes conditions opératoires. Après pré-réduction, nous avons réalisé la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde à la

même température que l'étape précédentes (200°C) en envoyant un mélange benzaldéhyde/H<sub>2</sub> selon le mode R(350°C)-R(200°C).



**Figure IV-15 :** Evolution de la conversion du benzaldéhyde en alcool benzylique en fonction du temps de travail selon la procédure N-N-R-R\*.

\* N-N-R-R : Prétraitement neutre (350°C)-Réaction neutre (200°C)-Prétraitement sous H<sub>2</sub> (350°C) -réaction sous H<sub>2</sub> (200°C)

Les résultats regroupés dans la figure IV-15, révèlent une reprise dans la conversion du benzaldéhyde qui tend à augmenter au cours du temps pour atteindre l'état stationnaire au bout de 2 heures. En présence d'hydrogène, la réaction devient catalytique et la conversion du benzaldéhyde sur ce catalyseur atteint une valeur de 8,7%. La comparaison de la valeur obtenue avec le même catalyseur calciné frais (voir page 68, tableau IV-1) montre une diminution sensible de la conversion qui passe de 20,7% (solide calciné frais) à 8,7% (solide calciné usé). Ce résultat pourrait indiquer la présence d'au moins deux mécanismes parallèles responsables de la formation de l'alcool benzylique.

## II- DISCUSSION DES RESULTATS

L'objectif de cette section est de trouver une explication aux différentes activités obtenues et au comportement des catalyseurs bimétalliques non calcinés et calcinés, de manière à trouver une corrélation entre les propriétés catalytiques et les propriétés physico-chimiques des solides, ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires afin de déterminer les sites actifs responsables de l'hydrogénation du benzaldéhyde.

### II-1- Activité catalytique des hydrotalcites

Les catalyseurs de la série Mg non calcinée et calcinée sont moins actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. A l'inverse, les activités les plus marquantes sont obtenues sur la série du cuivre non calcinée et calcinée (sauf sur Cu-Fe-HDL non calciné). Le prétraitement réducteur sous un flux d'hydrogène (noté R) réalisé sur ces matériaux n'entraîne pas seulement une hydrogénation directe du benzaldéhyde mais peut modifier les propriétés de surface : augmentation de la basicité due à la réduction probable de la surface et la possibilité de régénération des groupements hydroxyles de surface [1].

Cependant, les activités observées lors de la procédure R-R peuvent être reliées directement à la réductibilité de ces matériaux. Dans nos conditions expérimentales, l'hydrogène pourrait être activé sur les hydrotalcites non calcinés et calcinés. Les faibles conversions obtenues sur la série Mg seraient probablement dues au caractère non réductible de l'ion  $Mg^{+2}$  dans l'hydrotalcite, ce qui rendrait difficile la dissociation et la réaction de l'hydrogène avec le réactif. Sur les hydrotalcites à base de cuivre, la présence de l'ion  $Cu^{2+}$  qui possède un caractère réductible (peut se transformer en  $Cu^{+}$  puis en Cu métallique) pourrait faciliter la dissociation de l'hydrogène à la surface du catalyseur. Ce phénomène pourrait entraîner, soit la régénération des groupements hydroxyles actifs sous hydrogène qui peuvent participer à la réduction du benzaldéhyde (réaction de Cannizzaro), soit permettre la libération des sites actifs occupés probablement par des espèces intermédiaires adsorbées de la surface [2].

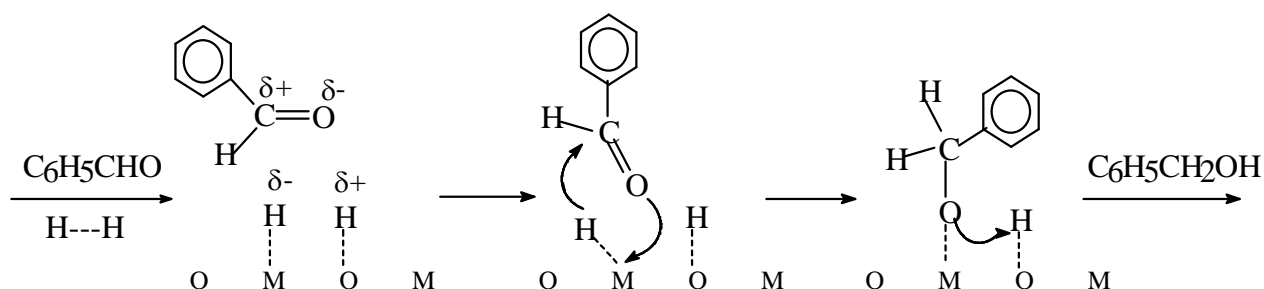
### II-2-Sélectivité

La transformation de l'aldéhyde benzylique sur les hydrotalcites non calcinés et calcinés conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène. Dans nos conditions expérimentales, le noyau aromatique de l'aldéhyde benzylique n'est pas hydrogéné, cela suggère que l'aldéhyde aromatique ne réagit avec le catalyseur que par la fonction carbonyle.

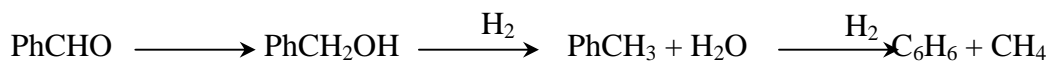
Il est supposé d'une part, que durant l'adsorption du benzaldéhyde, le cycle aromatique et le groupement carbonyle sont parallèles à la surface active [3] et d'autre part, l'hydrogène adsorbé attaque préférentiellement le groupement carbonyle à cause de la barrière énergétique [3,4].

### II-2-1- Formation de l'alcool benzylique

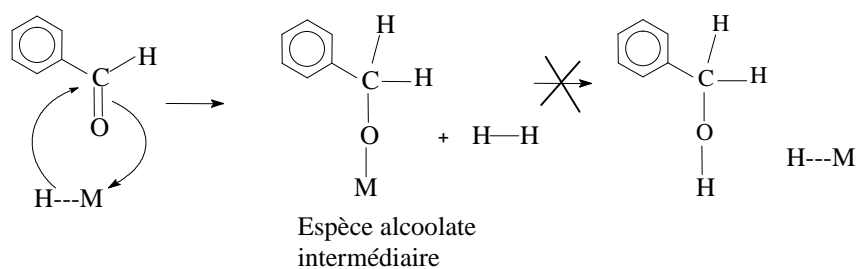
A l'exception du solide Cu-Fe-HDL non calciné, les hydrotalcites étudiés s'avèrent très sélectifs en alcool benzylique. Dans tout le domaine de température étudié, certains solides produisent uniquement de l'alcool benzylique même avec l'augmentation de la température de la réaction. Ce résultat est très important du fait que ce produit est généralement connu comme étant un composé de basse température [1,5] :



Sous atmosphère réductrice, même si les hydrotalcites à base de Mg étaient moins actifs, ils ont été capables de dissocier homolytiquement ou hétérolytiquement les molécules d'hydrogène [6] en formant des espèces d'hydrogène de surface intermédiaires actives dans l'hydrogénation directe du benzaldéhyde en alcool benzylique [5,6]. La réaction peut se poursuivre pour donner, si possible, du toluène et du benzène :



Dans nos conditions expérimentales, le catalyseur Cu-Fe-HDL<sub>nc</sub> dissocié difficilement l'hydrogène moléculaire. Lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, l'apparition probable des espèces alcoolates fortement adsorbées pourrait bloquer le processus catalytique [7] selon le mécanisme suivant :

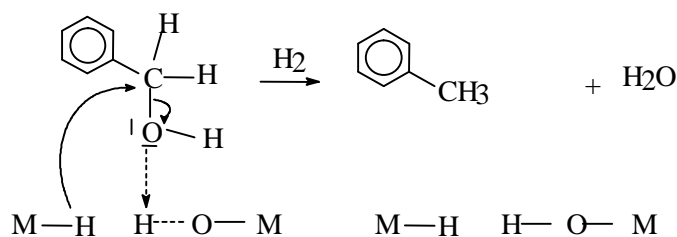


Certains auteurs ont même reliés les faibles activités des catalyseurs monométalliques supportés par la force d'adsorption du réactif ou des produits oxygénés de surface comme les espèces alcoolate ou benzoate de surface [8,9] sur les sites acide-base du support. L'effet inhibiteur stable des produits oxygénés de surface est très évoqué dans l'hydrogénation des composés carbonylés conjugués sur des catalyseurs à base de cuivre [10,11]. La formation des espèces benzoate et alcoolate est aussi évoquée dans l'hydrogénation du benzaldéhyde sur les catalyseurs à base de chromite de cuivre [12].

### II-2-2- Formation du toluène

Le toluène est généralement connu pour être un produit issu, soit d'une réaction consécutive d'hydrogénolyse de la liaison (C-OH) de l'alcool benzylique [3,11,13] soit du benzaldéhyde par clivage de la liaison C=O [3]. Certains auteurs [3,4] ont expliqué la formation de ce produit par la présence de certaines espèces fortement adsorbées à la surface des catalyseurs, qui par augmentation de température, se décompose pour donner soit du toluène soit du benzène. Cependant, l'alcool benzylique est une molécule complexe qui possède plusieurs centres actifs comme le proton acide, l'oxygène basique de la fonction O-H et un hydrogène réducteur de la fonction exocyclique C-H. Différentes suppositions peuvent être envisagées pour la formation du toluène à partir d'alcool benzylique.

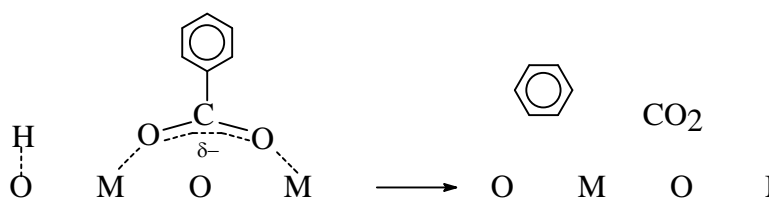
Sur les hydrotalcites non calcinés et calcinés à base de cuivre, l'obtention d'une conversion importante du benzaldéhyde en toluène a lieu au détriment de la formation de l'alcool benzylique. Ce résultat suppose que la formation du toluène est probablement un résultat d'une protonation de la fonction O-H de l'alcool benzylique adsorbé sur un site acide de Brønsted suivie d'une hydrogénolyse de l'espèce protonée du site adjacent :



### II-2-3- Formation du benzène

Dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, le benzène peut être produit par une réaction dite d'hydrogénolyse. C'est une coupure de la liaison C-C externe du benzaldéhyde [14,15]. Une étude cinétique en phase gazeuse sur des catalyseurs au platine [16] ou au nickel [3,17] a montré que le benzène est issu directement du réactif et non de l'alcool benzylique ou du toluène. Le monoxyde de carbone est identifié comme co-produit du benzène [16]. Cependant, aucun mécanisme détaillé n'a été proposé pour cette réaction. D'autres études montrent que le benzène peut être obtenu à partir du toluène par une succession de réaction [16,18].

Dans notre travail, le benzène est produit exclusivement à haute température de réaction sur certains solides hydrotalcite à base de magnésium non calcinés et calcinés. L'augmentation de la température augmente la sélectivité de ce produit. Si on se réfère à la littérature, les espèces benzoates sont omniprésentes sur les catalyseurs fortement basiques [18]. Nos résultats vont dans le même sens grâce à la présence de la phase MgO après calcination (confirmer par DRX). L'intervention du caractère acido-basique des catalyseurs pourrait être à l'origine de la formation du benzène :



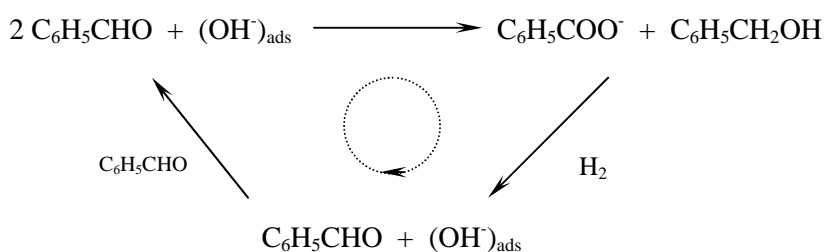
Enfin, à haute température de réaction, le mécanisme de formation du benzène peut être interprété en terme de clivage de la liaison C-C au lieu de la liaison C=O avec formation de CO<sub>2</sub>.

### II-3- Effet de la calcination

L'étude de l'effet de la calcination des catalyseurs sur les performances catalytiques, nous laisse suggérer que l'augmentation de l'activation des catalyseurs hydrotalcite calcinés est due essentiellement à la formation des phases mixtes d'oxydes métalliques après l'étape de la calcination à 600°C. Ce résultat entraîne également la création des sites fortement basiques O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> de surface.

De plus, il est intéressant de relier la réactivité des catalyseurs calcinés à leurs surfaces spécifiques élevées ( $>100 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les oxydes métalliques ayant de très grandes surfaces spécifiques doivent probablement assurer une meilleure dispersion de la phase active.

L'analyse structurale des catalyseurs non calcinés et calcinés par spectroscopie infrarouge a montré la présence des groupements hydroxyles à la surface des catalyseurs. Ces derniers sont très sélectifs en alcool benzylique, ce qui nous laisse suggérer que l'alcool benzylique peut être formé grâce à l'intervention de ces groupements suivant le schéma proposé [19]:

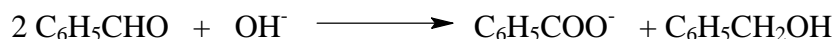


En effet, la dismutation du benzaldéhyde sur les hydrotalcites pourrait être liée à l'existence de paires acide-base à la surface des catalyseurs avec l'intervention des groupements basiques forts, qui résistent au prétraitement réducteur. Ces derniers réagissent avec l'aldéhyde benzylique et l'apparition d'espèces benzoates à la surface des catalyseurs pourrait être à l'origine de la formation d'alcool benzylique. Certains espèces benzoates de surface se réduisent pour former du benzaldéhyde ; on peut supposer un cycle catalytique qui nécessite la présence de benzoates adsorbés actifs capables, en présence d'hydrogène, de redonner l'aldéhyde et un centre hydroxyle basique fort.

#### II-4- Effet du mode de prétraitement

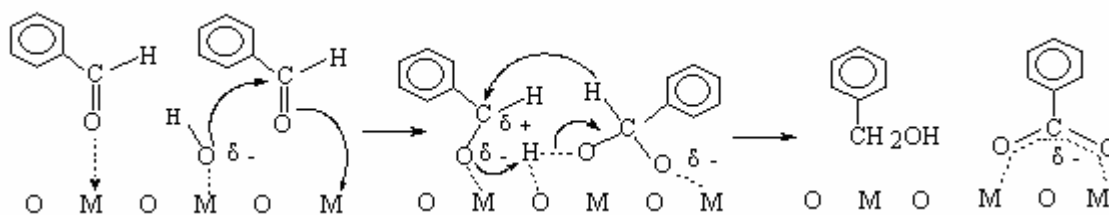
Sous atmosphère neutre et après un prétraitement neutre (procédure N-N), la transformation du benzaldéhyde n'est pas catalytique et le régime stationnaire ne peut être atteint. L'activité catalytique diminue régulièrement en fonction du temps de travail jusqu'à ce que le solide devienne inactif. Ce résultat confirme d'une part, le rôle important de l'hydrogène réducteur qui permet de créer des sites actifs responsables de l'activation de la fonction carbonyle de l'aldéhyde benzylique et d'autre part, l'intervention des espèces de surface, en absence d'hydrogène, dans la réduction de l'aldéhyde en alcool.

En catalyse homogène et en absence d'hydrogène, l'alcool benzylique peut se former à partir du benzaldéhyde en présence des groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> selon la réaction de type Cannizzaro [1,5,18]:



Dans notre cas, les hydrotalcites sont réputés être des solides basiques. Le caractère basique de l'ion divalent Mg<sup>2+</sup> et la présence de plusieurs formes d'espèces hydroxyles basiques de surface (particulièrement les hydroxyles de type I: M-OH) révélée par spectroscopie IR pourrait être à l'origine de la formation de l'alcool benzylique suivant la dismutation de Cannizzaro. Cette réaction nécessite la présence et la consommation des groupements hydroxyles basiques de surface et conduit à la formation de benzoates ioniques fortement adsorbés [18,19]. La désactivation du solide en fonction du temps de travail est due à la consommation de ces groupements hydroxyles de surface jusqu'à l'épuisement.

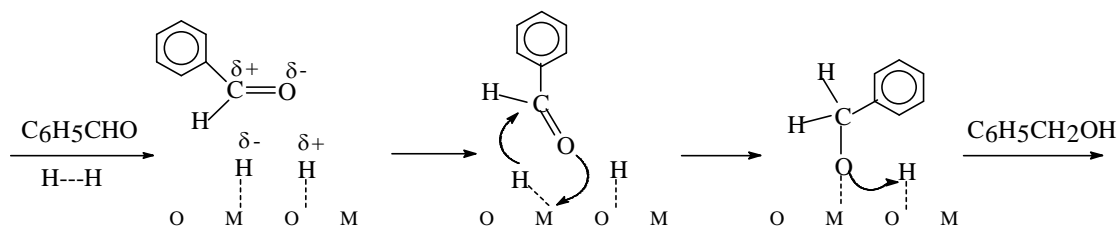
En catalyse hétérogène, le schéma proposé par Haffad et al. [1], suppose l'attaque basique d'un carbonyle et l'intervention probable d'un centre acide de Lewis :



Ce mécanisme montre que la première étape est une addition nucléophile d'un groupement hydroxyle sur une première molécule d'aldéhyde. La seconde étape est aussi une addition nucléophile d'une espèce hydrure intermédiaire sur une seconde molécule d'aldéhyde. Un tel schéma impliquerait la disparition d'un groupement hydroxyle de la surface avec formation d'une espèce benzoate adsorbée. Stœchiométriquement, la formation d'une molécule d'alcool benzylique nécessite la consommation d'un groupement hydroxyle de surface, ce qui explique la diminution de l'activité au cours du temps de réaction (voir fig.IV-14).

Après l'épuisement des groupements hydroxyles basiques de surface, le même échantillon a subi un prétraitement réducteur pendant deux heures suivi par la réaction sous un flux d'hydrogène. Les résultats ont montré que l'activité catalytique reprend faiblement et augmente jusqu'à l'obtention du régime stationnaire. Ce qui révèle que la réaction est

devenue purement catalytique et la formation de l'alcool benzylique laisse suggérer l'intervention d'espèces actives de surface provenant de la dissociation de l'hydrogène et la réaction mise en jeu serait la suivante [18]:



Enfin, le fait que la conversion obtenue est en dessous de la valeur affichée durant la première partie de notre travail (voir le tableau IV-1) laisse supposer que la réduction du benzaldéhyde sur un catalyseur calciné frais fait intervenir les deux mécanismes proposés précédemment.

### Références bibliographiques

- [1] D. Haffad, U. Kameswari, M.M. Bettahar, A. Chambellan et J.C. Lavalley, *J. Catal.* 172 (1997) 91.
- [2] A. Saadi, *Thèse de Doctorat, USTHB* (2004).
- [3] M.A. Keane, *J. Mol. Catal. A : Chemical.* 118 (1997) 261.
- [4] R. Hubault, J.P. Bonnelle, *J. Mol. Catal.* 55 (1989) 170.
- [5] A. Saadi, Z. Rassoul., M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A : Chemical.* 164 (2000) 205.
- [6] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya et T. Onishi, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I.* 85 (1989) 1451.
- [7] D. Haffad, F. Maugé, A. Chambellan et J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 1365.
- [8] S.T. King, E.J. Strojny, *J. Catal.* 76 (1982) 247.
- [9] C.A. Koustal, P.A.J.M. Angeware, V. Ponec, *J. Catal.* 143 (1993) 573.
- [10] R. Hubault, *React. Kinet. Catal. Lett.* 46 (1992) 25.
- [11] J. March, *Adv. Org. Chem., McGraw-Hill, Tokyo.* 507 (1997).
- [12] L. Jalowiescki, G. Wröbel, M. Daage, J.P. Bonnelle, *Appl.Catal.* 107 (1987) 375.
- [13] T.B.L.W. Marinell et V. Ponec, *J. Catal.* 156 (1995) 59.
- [14] M.A. Keane, P.M. Patterson, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 92 (1996) 1413.
- [15] M.A. Keane, *J. Mol. Catal. A : Chemical.* 138 (1999) 197.
- [16] M.A. Vannice, D. Poondi, *J. Catal.* 169 (1997) 166.
- [17] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 253 (2006) 79.
- [18] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 258 (2006) 59.
- [19] D. Haffad, M.M. Bettahar, A. Chambellan, J. Lamotte et J.C. Lavalley, *Act.4<sup>ème</sup>. Coll. Fran-Magh.Catal. (Lille), T1.* 57-82 (1996).

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

Au cours de l'étude présentée dans ce manuscrit, nous avons synthétisé des catalyseurs à base de métaux de type hydrotalcite ( $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ ). Les catalyseurs préparés, Mg-M-HDL et Cu-M-HDL (M= Al, Cr, Fe), par la méthode de co-précipitation (avec pH=10 et un rapport molaire  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=2$ ) sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses :

- L'analyse chimique par absorption atomique (SAA) a permis de vérifier que les rapports molaires  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  des échantillons sont en bon accord avec ceux calculés, compte tenu des concentrations initiales en sels (rapport théorique  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}=2$ ). De plus, confirmer que les valeurs «x» obtenues sont relativement proches aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.
- La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les catalyseurs non calcinés possèdent des surfaces spécifiques variant entre 50 et 70  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la série Mg et entre 30 et 40  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la série Cu. La calcination a entraîné une déshydroxylation, une déshydratation et une décarboxylation de la structure, responsable d'une augmentation sensible de l'aire spécifique des catalyseurs, entre 110 et 120  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les hydrotalcites à base de magnésium calcinés et entre 70 et 80  $\text{m}^2/\text{g}$  pour la série de cuivre calcinée.
- L'analyse structurale par diffraction des rayons X des échantillons non calcinés, confirme l'obtention de la structure hydrotalcite par la présence des pics caractéristiques avec notamment, la raie (003) qui correspond à l'espace interfeuille et la raie (110) qui représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Après calcination à 600°C, la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite révèle l'effondrement de la structure et la formation des oxydes métalliques (MO) et également la présence des oxydes mixtes sous forme de spinelle ( $\text{A B}_2 \text{O}_4$ ).
- La spectroscopie infra-rouge a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite contenant des anions carbonates intercalés, la bande de vibration caractéristique  $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$  aux alentours de 1360  $\text{cm}^{-1}$ . La calcination de nos matériaux a révélé une diminution sensible de l'intensité des bandes caractéristiques, ce qui correspond à une déshydroxylation, déshydratation et décarboxylation partielle et la formation des oxydes métalliques.

Pour évaluer les performances catalytiques des catalyseurs hydrotalcite synthétisés, nous avons opté pour la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse. Pour cela, nous avons cerné les conditions réactionnelles et l'influence de quelques paramètres. La transformation du benzaldéhyde sur les hydrotalcites non calcinés et calcinés conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène. La nature des mécanismes intervenant dans ces réactions est liée à la nature du métal étudié. Les principales conclusions que l'on peut établir sont les suivantes :

- Les catalyseurs de la série Mg non calcinée et calcinée sont moins actifs dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Ces faibles conversions sont probablement dues au caractère non réductible de l'ion  $Mg^{2+}$  dans les hydrotalcites, ce qui rendrait difficile la dissociation et la création de l'hydrogène dissocié avec les réactifs.
- Les activités les plus marquantes sont obtenues sur les hydrotalcites à base de cuivre non calcinés et calcinés. La présence de l'ion  $Cu^{2+}$  qui possède un caractère réductible pourrait faciliter la dissociation de l'hydrogène à la surface du catalyseur.
- Les hydrotalcites étudiés s'avèrent très sélectifs en alcool benzylique et certains solides produisent uniquement de l'alcool benzylique même avec l'augmentation de la température de la réaction. Les catalyseurs les plus sélectifs sont ceux qui possèdent de faibles conversions en benzaldéhyde.
- L'augmentation de la température de la réaction a entraîné une augmentation de la conversion du benzaldéhyde avec l'apparition du toluène. Ce dernier est obtenu avec des sélectivités élevées (au détriment de l'alcool benzylique) sur les catalyseurs de la série Cu non calcinée et calcinée. Le benzène est obtenu à haute température de la réaction sur certains solides hydrotalcite à base de magnésium non calcinés et calcinés.
- La calcination a entraîné une augmentation de l'activité catalytique sans affecter le rendement en alcool benzylique. Ce résultat est dû essentiellement à l'augmentation des surfaces spécifiques des hydrotalcites calcinés, à la formation des phases mixtes métalliques et à la création des sites fortement basiques  $O^{2-}$  et  $OH^-$  de surface.

- L'étude de l'influence des métaux divalents et trivalents (sélectionnés pour la préparation des solides calcinés) sur les propriétés catalytiques a révélé que le cuivre associé aux éléments trivalents conduit à des résultats plus intéressants que les hydrotalcites à base de magnésium et l'écart de la conversion devient plus important avec l'augmentation de la température de la réaction. Le magnésium est plus favorable à la formation de l'alcool benzylique que le cuivre, tandis que, l'association des ions trivalents  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{+3}$  à l'ion divalent  $Cu^{2+}$  conduit à des conversions importantes du benzaldéhyde comparativement aux ions trivalents associés à l'ion  $Mg^{2+}$ .
- L'étude de l'influence du mode de prétraitement réducteur ( $H_2$ ) et neutre ( $N_2$ ), a permis de confirmer l'intervention simultanée de deux types de mécanismes responsables de la formation de l'alcool benzylique : l'hydrogénation directe qui nécessite la dissociation du dihydrogène moléculaire et la dismutation de Cannizzaro qui nécessite la présence des groupements hydroxyles basiques de surface.