

N° d'ordre : 20/2011-M/CH

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

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : Melle CHERFINI Meriem

Thème

**PREPARATION, CARACTERISATION ET REACTIVITE DES
CATALYSEURS MONOMETALLIQUES SUPPORTES DANS LA
REDUCTION DE LA FONCTION CARBONYLE**

Soutenu publiquement le 30/01/2011, devant le jury composé de :

Mme A. TAZEROUTI
Mme Z. FERHAT
Mr A.SAADI
Mme F. BALI
Mme F. SADI

Professeur à l'USTHB
Maître de conférences/A à l'ENSA
Maître de conférences/A à l'USTHB
Maître de conférences/A à l'USTHB
Maître de conférences/A à l'USTHB

Président
Directeur de thèse
Examinateur
Examinatrice
Examinatrice

Je délice ce travail :

- *A ma douce maman et à mon gentil papa, auxquels je dois tout le respect et une grande considération pour leur soutien et leurs encouragements continus. Je vous aime et que dieu vous garde pour moi.*
- *A ma soeur adorée et son mari*
- *A mes chers frères bien aimés*
- *A toute ma famille*
- *A tous mes amis (es)*

Merci pour votre soutien

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie du Gaz Naturel (Faculté de Chimie) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

*Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mme C. RABIA**, professeur à l'USTHB et Directrice du Laboratoire de chimie du Gaz Naturel (C.G.N), pour ses encouragements et son soutien moral qu'elle m'a témoignés tout au long de ce travail. Je lui suis très reconnaissante de s'être souscrit à ses occupations pour collaborer dans l'élaboration de cette thèse.*

*J'exprime ma profonde gratitude et ma reconnaissance à **Mme Z. FERHAT**, Maître de conférences à L'E.N.S.A. de m'avoir suivie, dirigée et encouragée tout au long de mon travail.*

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

*Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mr A. SAADI**, Maître de conférences à l'USTHB pour son aide, ses encouragements et son soutien moral qu'il m'a témoignés tout au long de la réalisation de ce travail. Je le remercie vivement de participer à mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier également **Mme F. SADI**, Maître de Conférences à USTHB pour sa participation à ce jury.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à **Mme F. BALI**, Maître de conférences à l'USTHB pour sa patience, sa disponibilité, son importante contribution à la réalisation de cette thèse. Je la remercie également d'avoir accepté d'être membre de mon jury.*

*Je souhaiterai remercier très chaleureusement Melle **K. LANASRI**, Melle **A. BOUDJAMAA** et Melle **S. BOUMAAZA**, de s'être souscrites à leurs occupations et de m'avoir aidée et encouragée tout au long de la réalisation de cette thèse.*

Je ne saurai oublier de remercier tous les membres du laboratoire, pour leur amitié et leur disponibilité ainsi que tous mes amis et collègues de la faculté de chimie.

Sommaire

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

Chapitre I : Etude bibliographique

PARTIE I : Etude des catalyseurs

I. Etude des oxydes métalliques	3
I.1. Etude de la surface	3
I.1.1. Propriétés acido-basiques	3
I.1.2. Propriétés physico-chimiques	4
a. Le dioxyde de titane	4
b. La cérine	7
II. Les catalyseurs	8
- Caractérisation des catalyseurs	8
II.1. Les catalyseurs à base de cuivre	9
II.2. Les catalyseurs à base de nickel	9
II.3. Les catalyseurs à base de cobalt	10

PARTIE II : Hydrogénation catalytique du benzaldéhyde

Introduction	11
I. Etude de l'adsorption	11
II. Hydrogénation du benzaldéhyde	14
III. Activité des catalyseurs	16
III.1. Influence de la nature du métal	17
III.2. Influence du support	17
III.3. Effet de la taille des particules métalliques	19
III.5. Influence de la température de réaction	21
Références bibliographiques	25

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Origine des supports, des précurseurs et des réactifs	28
I.1. Les supports	28
I.2. Les précurseurs	28
I.3. Réactif	28
II. Propriétés acido-basiques et redox	29
II.1 Les supports	29
II.2 Les précurseurs	29
III. Préparation des catalyseurs	29
IV. Test catalytique	32
IV.1. Dispositif général	32
IV.2. Conditions de prétraitement	32
IV.3. Conditions de test	32
IV.4. Analyses chromatographiques	34
IV.5. Identification des produits de réaction	35
IV.6. Exploitation des résultats	35
V. Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs	36
V.1. Analyse pondérale des métaux par absorption atomique	36
- Principe et description de l'appareillage	36
V.2. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R)	37
- Principe	38
- Appareillage et mode opératoire	38
V.3. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X	39
- Principe	39
- Descriptif de l'appareillage	40
V.4. Mesure des surfaces (BET)	41
Références bibliographiques	42

Chapitre III : Caractérisation des catalyseurs

I. Analyse élémentaire des catalyseurs par absorption atomique	43
II. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (F.T.I.R)	44
- Catalyseurs non calcinés	44
- Catalyseurs calcinés	44
III. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X	47
III.1. Influence de la température de calcination	51
IV. Détermination des aires spécifiques par la méthode BET	52
Conclusion	54
Références bibliographiques	55

Chapitre IV : Hydrogénation du benzaldéhyde

Introduction	56
I. Mise en œuvre de la réaction	57
II. Résultats	58
II.1. Etude des catalyseurs à base de nickel	58
II.1.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps	58
II.1.2. Evolution de la conversion en fonction de la température de réaction	61
II.1.3. Evolution des sélectivités en fonction de la température de réaction	62
II.2. Etude des catalyseurs à base de cuivre	63
II.2.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps	63
II.2.2. Effet de la température de réaction sur la conversion	66
II.2.3. Effet de la température de réaction sur les sélectivités	67
II.3. Etude des catalyseurs à base de cobalt	69
II.3.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps	69
II.3.2. Effet de la température de réaction sur l'activité	72
II.3.3. Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Co/TiO ₂ et Co/CeO ₂	73

III. Discussion	75
III.1. Etude des catalyseurs supportés sur TiO ₂	75
III.2. Etude des catalyseurs supportés sur CeO ₂	75
III.3. Activité catalytique	76
III.4. Sélectivité	77
III.4.1. Formation de l'alcool benzylique	77
III.4.2. Formation du toluène	78
III.4.3. Formation du benzène	80
III.4.4. Formation du méthylcyclohexane	80
Conclusion	81
Références bibliographiques	82
Conclusion générale	84

Annexes

Caractérisations	86
Hydrogénation du benzaldéhyde	89

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'hydrogénation sélective des composés organiques contenant un certain nombre de groupements fonctionnels insaturés, présente beaucoup d'intérêt pour la recherche fondamentale en catalyse.

La réduction des composés carbonyles α , β insaturés en alcools insaturés est une réaction de grande importance dans l'industrie de la chimie fine. La production d'alcool insaturé, est une étape clé pour la fabrication de produits pharmaceutiques (vitamine A, ...) et autres chimie de spécialité (agro-alimentaires, colorants, parfums, cosmétiques....etc).

Les catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt, Pd, Ru et Rh, ont été largement étudiés pour l'hydrogénation des aldéhydes α , β insaturés.

L'utilisation des métaux non nobles en hydrogénation sélective des aldéhydes α , β insaturés a été aussi rapportée dans la littérature. Le nickel et le cuivre ont montré des caractéristiques intéressantes en chimio-, régio-, et stéréosélectivité pour les réactions d'hydrogénation mais ne présentent pas une sélectivité élevée en alcool insaturé.

L'alcool benzylique est utilisé comme produit de base ou intermédiaire réactionnel dans différentes synthèses organiques. En catalyse homogène l'alcool benzylique peut être obtenu par hydrogénation directe du benzaldéhyde en présence de réducteurs puissants tels que (LiAlH_4 , NaBH_4) ou suivant une réaction de type Cannizaro. En milieu basique, la dismutation du benzaldéhyde suivant la réaction de Cannizaro, conduit à la formation de l'alcool benzylique et d'ion benzoate.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation du benzaldéhyde en alcool benzylique sur des catalyseurs à base de cuivre, nickel et de cobalt supportés.

Le chapitre I sera consacré à l'étude bibliographique portant sur la caractérisation des oxydes métalliques, et sur une étude mécanistique de la réaction de transformation du benzaldéhyde sur différents catalyseurs.

Dans le chapitre II, nous exposerons la partie expérimentale dans laquelle nous parlerons de la préparation des catalyseurs, et la description des conditions expérimentales en test catalytique et des différentes techniques expérimentales de caractérisation.

Le chapitre III sera consacré aux résultats de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.

Le chapitre IV fera l'objet d'une présentation des résultats de la réactivité des catalyseurs métal/oxyde métallique vis-à-vis de la réaction de transformation du benzaldéhyde, ainsi que l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la distribution des produits de réaction.

Une discussion des résultats obtenus fera également l'objet d'une conclusion générale.

Chapitre I
Etude Bibliographique

PARTIE I : ETUDE DES CATALYSEURS

I. ETUDE DES OXYDES METALLIQUES

Les oxydes métalliques ont en général une structure cristalline, bien que certains soient amorphes. Dans les oxydes cristallisés, les liaisons entre les atomes sont partiellement, ioniques, covalentes et métalliques.

I.1. Etude de la surface

La surface d'un matériau peut être le siège de réactions chimiques procédant par des mécanismes complexes. Comprendre ces mécanismes est cependant nécessaire pour expliquer les propriétés de ces matériaux.

I.1.1. Propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques des surfaces des oxydes métalliques ont fait l'objet de diverses recherches. Ces travaux permettent d'expliquer la nature des sites acides et basiques existant à la surface des oxydes. La description de ces propriétés nécessite l'utilisation d'une théorie classique de Lewis. Admettant que la surface de l'oxyde métallique se compose des cations du métal et des anions de l'oxygène, d'après cette théorie les cations de surface doivent être considérés comme sites acides et les anions comme sites basiques [1].

Une échelle de basicité peut être établie à partir des points de charge nulle (PCN) de la surface, qui permet d'estimer la charge non compensée à la surface du grain. Elle représente le pH de la solution capable de neutraliser les charges qui apparaissent à l'interface eau-oxyde pour un système hétérogène. Dans la pratique, le PCN des oxydes se confond avec leur point isoélectrique (PIE) qui correspond au pH pour lequel, globalement, le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives [2]. Les valeurs de pH sont représentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1: pH de quelques oxydes métalliques.

<i>Oxydes</i>	CeO₂	ZrO₂	TiO₂	SiO₂
<i>pH</i>	6,8	6,7	6,1	2,2



Augmentation de la basicité

Ce classement ne correspond pas à celui établi à partir de la position des éléments dans le tableau périodique, par contre il est très proche de celui obtenu à partir des valeurs de l'électronégativité χ - calculées selon les hypothèses de Tanaka [3]. Les valeurs de χ - sont représentées dans le tableau I.2.

Tableau I.2: Electronégativité de quelques oxydes métalliques.

<i>Oxydes</i>	CeO₂	ZrO₂	TiO₂	SiO₂
χ -	10,8	11,6	13,9	17,1



Augmentation de l'électronégativité

I.1.2. Propriétés physico-chimiques

L'étude des propriétés physico-chimiques des oxydes métalliques a fait l'objet de nombreuses études.

a. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est souvent employé en catalyse hétérogène, comme catalyseur pour la purification de l'environnement, par exemple. C'est un système cristallin simple, il existe sous deux principales formes cristallines distinctes :

La forte enthalpie libre de la formation de TiO₂ ($\Delta G = - 593 \text{ KJ/mol}$ à 1900 K) empêche la réduction directe de l'oxyde ; l'oxyde commence à se décomposer seulement à une température supérieure à 5000 K [4].

➤ **Le rutile :**

Le dioxyde de titane de type rutile est un oxyde à caractère faiblement acide. Sa densité est élevée ($d = 4,3$). Il cristallise dans le réseau quadratique D_{4h}^{14} (tétraгонаle) (figure I.1) avec les paramètres suivants : $a=b= 4,584 \text{ \AA}$, $c= 2,953 \text{ \AA}$. Le rapport ionique $r+/r- = 0,591$ favorise la structure suivante : Les ions O^{2-} s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions Ti^{4+} occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte [5].

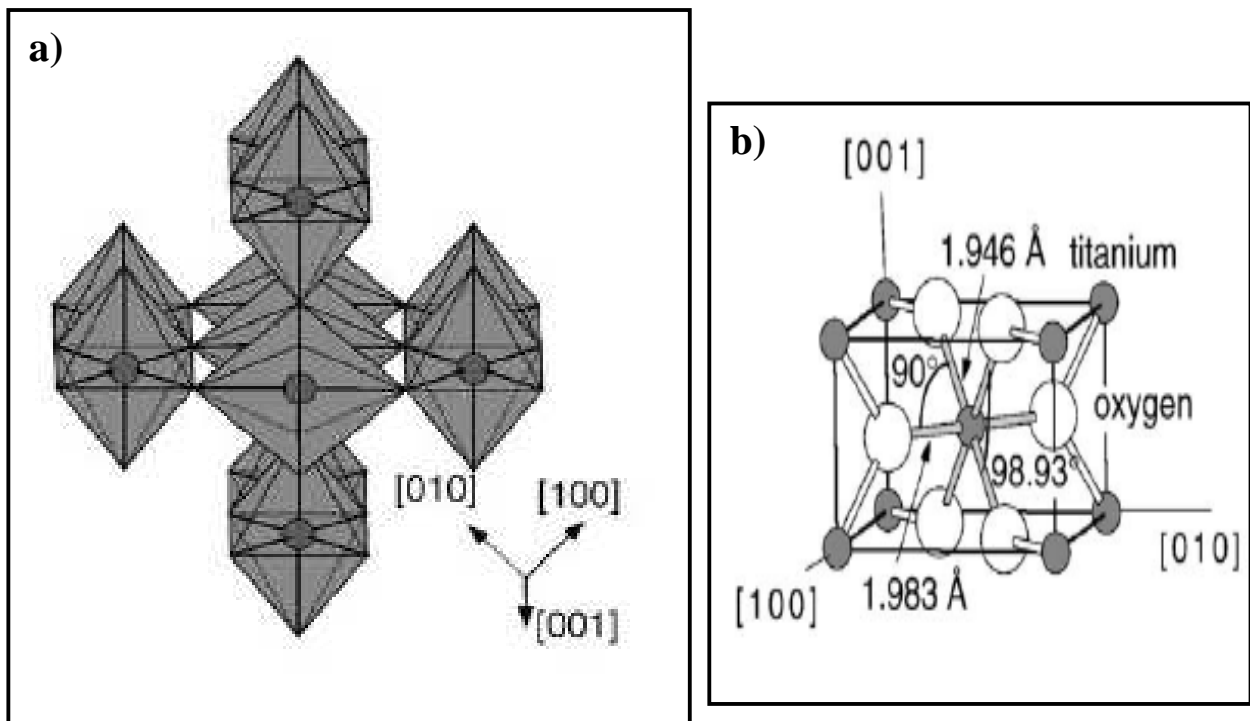


Figure I.1 : a) Structure de **TiO₂** (rutile) projetée suivant les directions [100], [010] et [001].
b) Maille élémentaire de **TiO₂** (rutile) [5].

L'adsorption des molécules organiques sur l'oxyde de titane de type rutile, a été étudiée par plusieurs auteurs. Dans une étude liée à l'adsorption du formaldéhyde, Idriss et al. [6] ont montré que l'existence du site actif Ti^{3+} catalyse la formation du méthanol, et dans une autre étude Lu et al. [7] ont montré que le formaldéhyde s'adsorbe et forme à la surface de TiO_2 du méthanol et du CO.

D'autre part, dans une autre étude liée à l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO_2 de type rutile, il a été montré la formation de deux molécules, le crotonaldéhyde et l'alcool crotylique par la réaction d'aldolisation [8,9].

Par microcalorimétrie et adsorption de CO, Monterra [10] et Bolis et al. [11] ont étudié la force des sites acides de Lewis et ont montré que parmi les deux bandes ν (CO) observées à 2208 et 2188 cm^{-1} , la première correspondait à des sites acides forts attribués aux cations Ti^{4+} situés sur des arêtes ou des plans.

➤ *L'anatase :*

Le dioxyde de titane de type anatase est faiblement basique. Il montre une activité photo catalytique supérieure à celle du rutile ; il cristallise également dans le réseau quadratique D_{4h}^{19} (tétragonale) (figure I.2) avec les paramètres suivants : $a=b=3,782\text{Å}$, $c=9,502\text{Å}$. Le rutile se présente sous forme de longs prismes, par contre l'anatase se présente sous forme d'octaèdres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile [5].

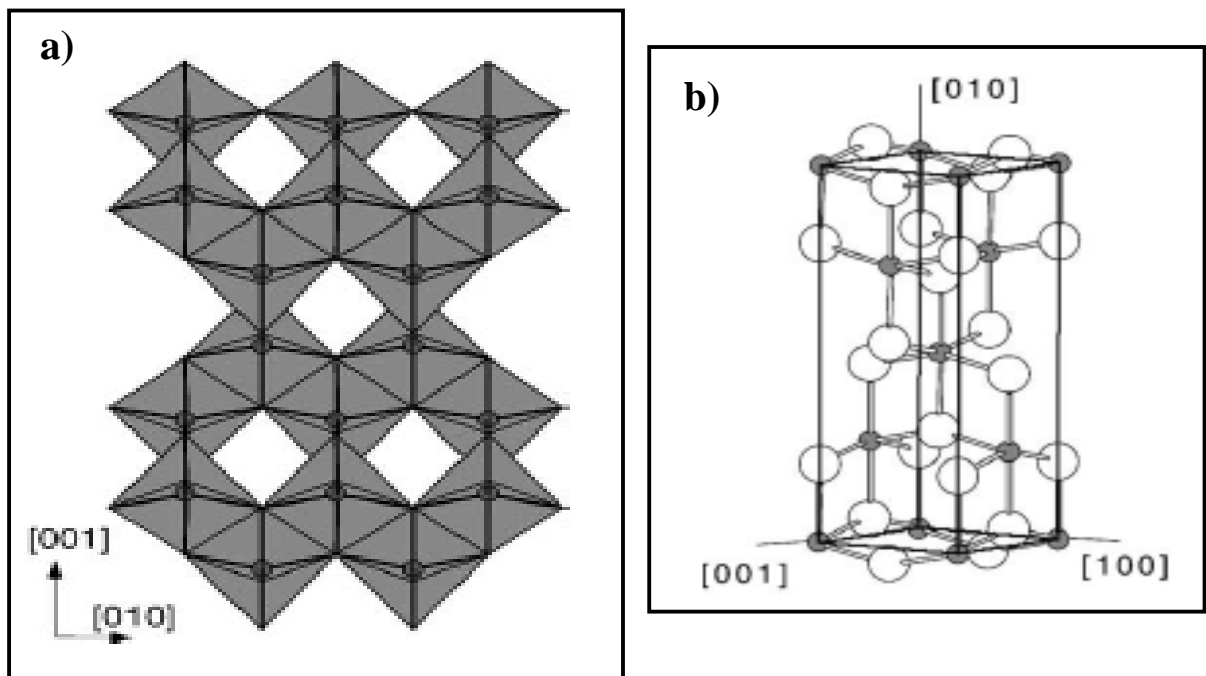


Figure I.2 : a) Structure de TiO_2 (anatase) projetée suivant les directions [010] et [001].
b) Maille élémentaire de TiO_2 (anatase) [5].

La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile.

L'étude IR de l'adsorption de CO₂ sur le TiO₂ de type anatase a mis en évidence les bandes suivantes :

- ❖ 1580, 1340 et 1060 cm⁻¹ attribuées à la présence des carbonates bidentés.
- ❖ 1430 et 1220 cm⁻¹ attribuées à la présence des espèces hydrogénocarbonates [12].

b. La cérine

- La cérine est un oxyde présentant à la fois le caractère basique et redox. Il est connu pour exercer un rôle tampon pour l'oxygène dans des réactions d'oxydation [11].

La cérine a été largement employée comme support des différents catalyseurs, car sa réductibilité et sa basicité favorisent les réactions de réduction et d'aldolisation, on peut citer par exemple, les travaux de Nakagagawa et al. [13], relatifs à la synthèse du méthanol à partir de CO + H₂ sur des catalyseurs au platine supportés sur la cérine. Ainsi, le cation Ce (IV) peut se réduire facilement en cation Ce (III) [14].

Par ailleurs, la plupart des oxydes de cérium préparés présentent une surface spécifique qui décroît rapidement pour des températures de calcination supérieures à 400°C. Ainsi, Otsuka et al. [15] ont obtenu à partir du cérinitrate d'ammonium, un oxyde de cérium présentant après calcination à une température de 600°C, une surface spécifique de 29 m²/g.

L'analyse par diffraction de rayons X montre que la cérine présente une phase cristalline de type CeO₂ ayant un paramètre de maille variant de 0,542 à 0,544 nm et des taux de cristallisation élevés, supérieurs à 80 et 90 % pour des oxydes obtenus après calcination à différentes températures 350, 450 et 800°C [15].

L'étude de la réactivité de CO sur la cérine réduite à 550°C révèle la formation d'espèces formiates interprétée en terme de réactivité de CO avec du dihydrogène adsorbé [16] ou par l'intervention de groupements hydroxyles de surface [17].

II. LES CATALYSEURS

En catalyse hétérogène, la plupart des études sont concentrées sur le comportement des catalyseurs utilisés et sur l'effet du support [18]. L'objectif de ces études est d'augmenter les performances des catalyseurs industriels. De nouveaux types de catalyseurs ont été préparés pour lesquels, l'activité, la sélectivité, la stabilité et la sensibilité au poison sont améliorées. Les catalyseurs à base de nickel, de palladium ou de platine sont des catalyseurs actifs pour la réaction d'hydrogénation en raison de leur capacité élevée de dissocier l'hydrogène [19,20].

Les catalyseurs performants pour l'hydrogénation des aldéhydes α , β insaturés sont généralement à base de métaux nobles (Rh, Ru, Ir, Pt et Pd) [21]. Par ailleurs, les catalyseurs à base de nickel, palladium et rhodium sont sélectifs en aldéhydes saturés [22], par contre les catalyseurs à base de ruthénium, d'osmium, d'iridium, et de platine sont sélectifs en alcools insaturés [23].

Si le choix du métal est primordial, celui du support a également une grande importance. Les supports les plus appropriés sont ceux qui présentent une bonne stabilité thermique comme γ -Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, et ZrO₂ [24].

Le choix du support doit également se faire en fonction des interactions entre le métal et le support. De la nature de ces interactions, dépendent la réductibilité de la phase métallique et la dispersion des espèces actives formées à la surface de la masse catalytique. Un bon support est par conséquent, celui qui permet, à la fois, d'activer le métal et de maintenir une bonne dispersion des espèces réduites et actives dans les réactions d'hydrogénation [25].

- Caractérisations des catalyseurs

La détermination de la nature des phases des différents catalyseurs fait appel à de nombreuses techniques de caractérisation, parmi lesquelles la diffraction des rayons X (DRX) :

II.1. Les catalyseurs à base de cuivre

➤ CuO/CeO₂

L'oxyde de cuivre possède la phase active cubique de type ténorite, par contre pour la cérine, il a été noté la présence de la phase cubique de type fluorite avec la dimension des particules variant de 5 à 7 nanomètres [26].

Dans une autre étude, Marino et al. [27] ont étudié la diffraction des rayons X du catalyseur CuO/CeO₂. Le diffractogramme de rayons X montre l'absence de raies correspondant à CuO et la présence de raies plus intenses caractérisant la structure fluorite de la cérine. Ces résultats indiquent que l'espèce CuO est fortement dispersée sur l'oxyde de cérium, ou amorphe.

➤ CuO/TiO₂

Le diffractogramme de rayons X a montré la présence seulement de raies correspondant à l'anatase de TiO₂ avec l'absence de raies correspondant à Cu, CuO et CuO₂ [28]. D'autre part, Larsson et Andersson [29] ont étudié les catalyseurs de type CuO_x/TiO₂. Le diffractogramme de rayons X montre la présence de la phase anatase pour TiO₂ et l'absence de raies caractérisant le CuO_x.

II.2. Les catalyseurs à base de nickel

➤ NiO/TiO₂

Gomez-Cotés et al. [26] ont étudié l'effet de la température de calcination des catalyseurs NiO/TiO₂ (TiO₂ anatase) et NiO/TiO₂ (TiO₂ rutile), préparés par imprégnation et calcinés à différentes températures : T= 773, 873, 973, 1073 et 1173 K,

- Pour les deux catalyseurs, le diffractogramme de rayons X montre la présence de raies correspondant à la phase NiO. Cependant, les raies caractérisant la phase NiO sont devenues plus fines et mieux localisées avec l'augmentation de la température de

calcination. Les calculs de la dimension particulaire en utilisant l'équation de **Debye Scherrer** montrent que NiO aux températures étudiées sont de 6,0 ; 22,7 ; 27,8 ; 28,3 et 30,3 nm, respectivement.

➤ **NiO/CeO₂**

L'étude de la diffraction des rayons X a montré que le NiO cristallise dans la structure cubique à faces centrées, et pour la cérine l'analyse du spectre a montré la présence de raies caractérisant la présence d'une phase bien cristallisée de type fluorite [30].

II.3. Les catalyseurs à base de cobalt

➤ **Co₃O₄/CeO₂**

Le catalyseur Co₃O₄/CeO₂ a été préparé par coprécipitation et calciné pendant 5 h à 650°C. L'analyse par la diffraction des rayons X montre deux structures de type spinelle et fluorite correspondant respectivement au cobalt et à la cérine [31].

➤ **CoO/CeO₂**

Le diffractogramme de rayons X a montré la présence seulement de raies correspondant à CeO₂ avec une très forte raie à $2\theta = 28,58^\circ$ indiquant la présence de la structure de fluorite (structure cubique à faces centrées (FCC)), avec l'absence de raies correspondant à CoO [39]. Ces résultats sont attribués à la formation d'un solide de type Co-Ce-O où l'oxyde de cobalt est bien dispersé sur la surface de la cerine d'après la littérature de [32].

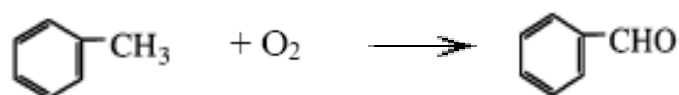
PARTIE II : HYDROGENATION CATALYTIQUE DU BENZALDEHYDE

Introduction

Le benzaldéhyde comme tous les aldéhydes aromatiques est largement utilisé comme réactif, produit de base ou intermédiaire, dans les industries de parfums, de produits pharmaceutiques et agro-alimentaires [33]. C'est également un intermédiaire dans la fabrication d'alcools aromatiques, d'acide benzoïque.

Sa préparation se fait :

- ❖ Soit par oxydation directe du toluène en milieu acide [34] :



- ❖ Soit par l'hydrogénolyse de l'acide benzoïque ou des benzoates d'alkyle en utilisant des oxydes métalliques comme catalyseurs, ou par hydrogénation du benzoate de méthyle [35] :



Par ailleurs, l'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques en alcools correspondants, est une réaction d'une grande importance industrielle. Ces alcools peuvent être utilisés dans plusieurs domaines comme la fabrication des détergents liquides, des produits cosmétiques et pharmaceutiques [36].

I. Etude de l'adsorption

Les réactions d'adsorption du benzaldéhyde ont été étudiées par plusieurs auteurs. Lichtenberger et al. [37], ont étudié par spectrométrie infrarouge à 300 K l'adsorption du

benzaldéhyde sur MgO. Ils montrent la formation de deux types de benzoates : bidentaté et complexe (figure I.3).

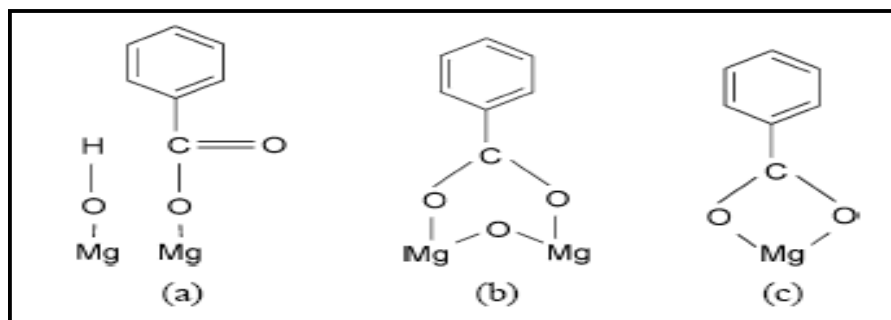
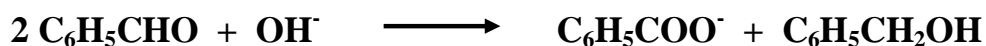


Figure I.3 : Réaction d'adsorption du benzaldéhyde [37].

- a) intermédiaire
- b) benzoate bidentaté
- c) benzoate complexe

En milieu hétérogène, Haffad et al. [38] ont étudié par spectroscopie infrarouge, l'adsorption du benzaldéhyde sur une série d'oxydes :

- En l'absence d'hydrogène, l'alcool benzylique est sélectivement formé sur les oxydes MgO, ZrO₂, et CeO₂, selon la réaction de **Cannizzaro** :



Le mécanisme de cette transformation montre que la première étape est une addition nucléophile d'un groupement hydroxyle sur une molécule de benzaldéhyde, alors que la seconde est une réaction d'addition nucléophile d'espèces hydrures provenant de la forme intermédiaire sur la deuxième molécule du benzaldéhyde (figure I.4).

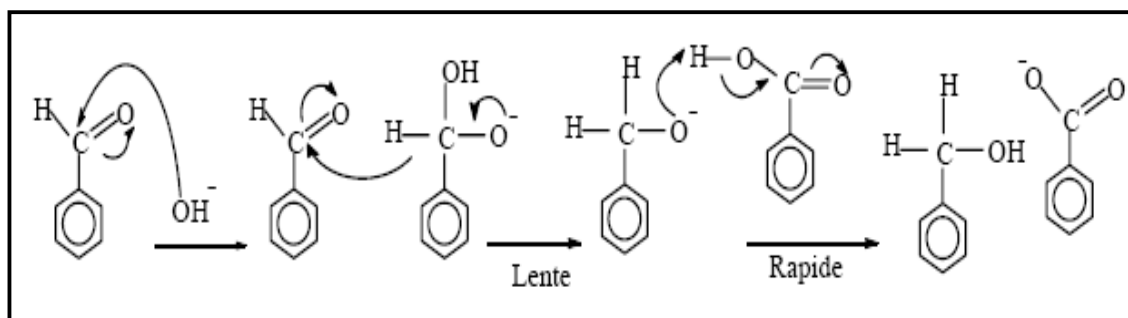


Figure I.4 : Réaction d'adsorption du benzaldéhyde [38].

En l'absence d'atmosphère réductrice [39,40], l'ensemble de ces travaux suggère que l'adsorption du benzaldéhyde doit être liée à l'existence de paires acide-base à la surface des catalyseurs. Aucune des interprétations proposées ne prend en considération l'état d'oxydation ou le caractère oxydo-réducteur des surfaces au moment de la réaction. La transformation du benzaldéhyde pourrait être utilisée comme une réaction test traduisant non seulement certaines propriétés acido-basiques de la surface mais également leur caractère redox.

Dans une autre étude, Marchi et al. [41] ont étudié l'adsorption du cinnamaldéhyde sur Cu/SiO_2 , ils ont montré que l'adsorption de la liaison carbonyle $\text{C}=\text{O}$ favorise la formation de l'alcool insaturé, l'adsorption de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ favorise la formation de l'aldéhyde saturé et que l'adsorption du $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ favorise la formation de l'alcool saturé (figure I.6).

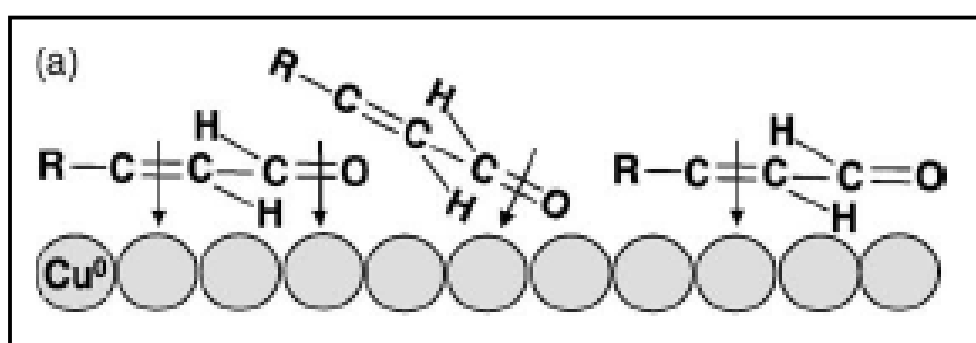


Figure I.6 : Mode d'adsorption du cinnamaldehyde sur Cu/SiO_2 [41].

II. hydrogénation du benzaldéhyde

En catalyse hétérogène, plusieurs chercheurs ont publié des travaux concernant l'hydrogénation du benzaldéhyde. Saadi et al. [39], ont montré que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de nickel déposés sur Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et CeO_2 dans un domaine de températures variant de 70-140°C conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène, du benzène et du méthylcyclohexane.

Dans une autre étude, Saadi et al. [42] ont étudié l'hydrogénation du benzaldéhyde sur une série d'oxydes métalliques. Ils ont proposé deux mécanismes différents :

- En l'absence d'hydrogène : l'alcool benzylique est sélectivement formé sur MgO selon un mécanisme type Cannizzaro, par contre le toluène et le benzène sont sélectivement formés sur CaO, SrO et BaO.
- En présence d'hydrogène : le benzoate et le benzylate sont sélectivement formés sur CaO (figure I.7), par contre l'alcool benzylique, le toluène et le benzène sont sélectivement formés sur SrO et BaO.

- Mécanisme de l'obtention du benzoate et du benzylate

Le benzaldéhyde réagit avec les sites basiques O^{2-} du CaO pour former l'intermédiaire (I) (réaction 1), tandis qu'il réagit avec les sites acides de Lewis Ca^{2+} pour former l'intermédiaire (II) (réaction 2). Les Benzoates de calcium et du benzylate sont formés par le transfert d'ion d'hydrure à partir de (I) à (II) (réaction 3) (figure I.7) [43].

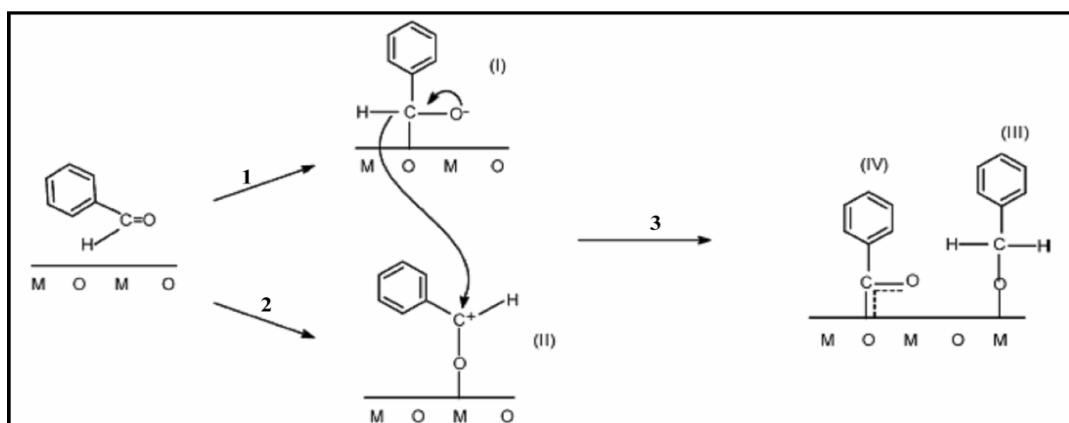


Figure I.7 : Mécanisme de la formation du benzoate et du benzylate sur CaO [43].

Dans une autre étude, Saadi [44] a montré que la réaction de transformation du benzaldéhyde sur des oxydes métalliques conduit à la formation de l'alcool benzylique, du toluène et du benzène. Il a proposé deux mécanismes :

- En l'absence d'hydrogène : la dismutation du benzaldéhyde ne se produit que sur les oxydes possédant des hydroxyles basiques forts (MgO , ZrO_2 , CeO_2). Sur ces oxydes métalliques, la disparition des groupements hydroxyles les plus basiques accompagne la formation de benzoate de surface selon un mécanisme type Cannizzaro avec l'existence possible d'intermédiaires 'hémiacétal' et 'alcoolate'.
- En présence d'hydrogène : la réduction du benzaldéhyde en alcool benzylique ne se produit que sur les oxydes à caractère réductible (TiO_2 , CeO_2) ou sur les oxydes activant la dissociation de l'hydrogène moléculaire en surface (CaO , SrO , BaO).

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont étudié l'hydrogénation du benzaldéhyde en phase liquide. Prochazkova et al. [45] ont étudié cette réaction sur des catalyseurs à base de palladium supportés sur zéolite et charbon actif. Les produits de la réaction obtenus sont : l'alcool benzylique, le toluène, l'acétal diméthyle benzyle, et l'éther méthyle benzyle. Ils ont proposé un mécanisme réactionnel représenté sur la (figure I.8). Ce mécanisme reste lié aux conditions expérimentales utilisées.

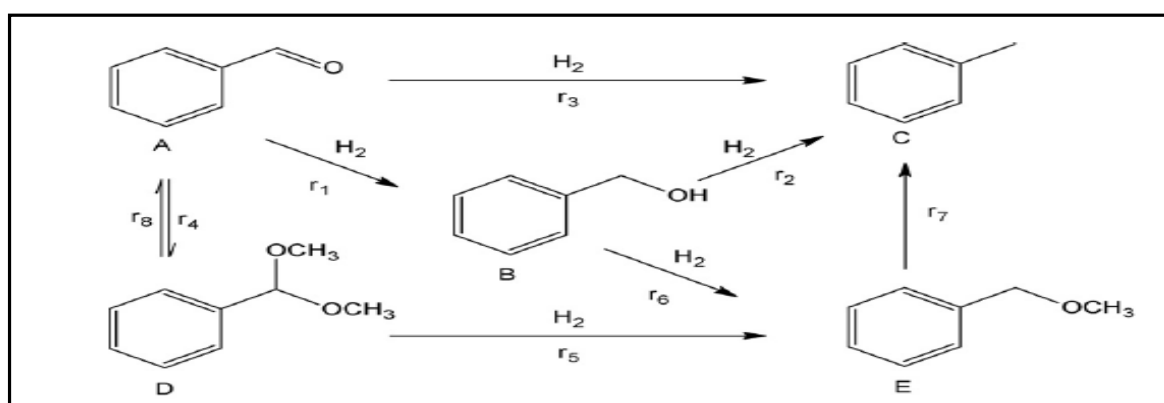


Figure I.8 : Mécanisme d'hydrogénation de l'aldéhyde benzylique en phase liquide [45].

Dans leur étude, Ausavasukhi et al. [46] ont proposé deux mécanismes différents (figure I.9) pour la désoxygénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de gallium supportés sur les zéolites :

- En l'absence d'hydrogène: la décarbonylation directe du benzaldéhyde produit principalement du benzène en présence des sites acides de Bronsted.
- En présence d'hydrogène: l'hydrogénation du benzaldéhyde donne du toluène.

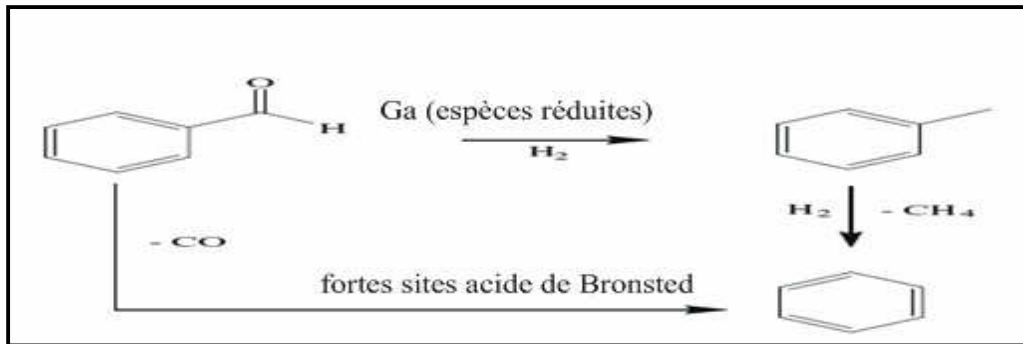


Figure I.9 : Mécanisme de la désoxygénation de l'aldéhyde benzylique [46].

Dans leur étude de l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de cuivre déposés sur SiO₂ et ZrO₂, dans un domaine de températures variant de 100 à 350°C, Lanasri et al. [47] ont montré que l'alcool benzylique a été formé à basses températures en présence du Cu/SiO₂ (1%-20% en Cu), et des traces de ce produit ont été détectées pour Cu/ZrO₂ (10% en Cu).

III. Activité des catalyseurs

Un des principaux problèmes de la catalyse hétérogène est la désactivation du système catalytique au cours de la réaction qui pourrait être dûe à :

- La nature et la teneur en métal,
- La nature du support,
- Aux conditions opératoires : températures de la réaction et du prétraitement, la composition du mélange réactionnel, etc....

III.1. Influence de la nature du métal

L'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques dépend fortement de la nature du métal utilisé. Brühne et Wright [48] ont étudié l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des métaux nobles (Pd, Pt, Rh ou Ru) supportés par le charbon. Ils ont montré que le palladium est le métal le plus actif et le plus sélectif en alcool benzylique. Tandis qu'Adkins et Bilica [49] ont montré que sur le nickel de Raney, la vitesse d'hydrogénation du benzaldéhyde est plus importante que sur les catalyseurs à base de platine ou de palladium.

Keane [50,51] a montré qu'à températures inférieures à 160°C, la réduction du benzaldéhyde et du o-tolualdéhyde en présence de Ni/SiO₂ donne comme seuls produits d'hydrogénation l'alcool benzylique et le 2-méthylalcoolbenzylique respectivement. Au-delà de 200°C, l'hydrogénolyse des liaisons C=O et C-C (aryle) donne les produits toluène/o-xylène et benzène/toluène respectivement. De plus, le noyau aromatique n'étant pas réduit, ceci laisse à supposer que l'aldéhyde aromatique réagit principalement avec les catalyseurs par la fonction carbonyle.

Freidlin et al. [52] ont montré également que le catalyseur Co/Al₂O₃ est plus actif et sélectif en alcool benzylique que le catalyseur Rh/Al₂O₃ dans l'hydrogénation du benzaldéhyde.

D'autre part, Benkmann et al. [53] ont étudié l'hydrogénation du benzaldéhyde sur différents métaux déposés sur TiO₂. Ils ont montré que le palladium supporté par TiO₂ favorise la formation de l'alcool benzylique.

III.2. Influence du support

La nature du matériau qui supporte la phase active conditionne fortement les propriétés texturales du catalyseur (aire spécifique, porosité) mais influe aussi sur les propriétés chimiques globales du système telles que : l'acido-basicité ou l'hydrophobicité. Cependant, l'activité et la sélectivité des catalyseurs supportés peuvent aussi être modifiées par la création d'interaction métal support de type électronique ou simplement chimique (liaison forte). Dans

ce cas et par analogie à la catalyse homogène le support est considéré comme un macroligand en intime interaction avec le métal de transition.

Ainsi, Gallezot et al. ont montré que le graphite pouvait modifier l'état électronique des particules de platine par transfert d'électrons du support vers le métal [54]. Ce résultat permet d'expliquer les écarts importants de sélectivité en alcool insaturé observés entre les différents supports carbonés (charbon actif, noir de carbone, graphite). De fait un support réducteur tel que le graphite contribue à augmenter la densité électronique des atomes de platine diminuant ainsi l'aptitude de ce métal à hydrogéner la liaison C=C du cinnamaldéhyde. En outre, ce transfert électronique est plus marqué quand les particules métalliques sont localisées sur les marches du graphite (figure I.10) [55].

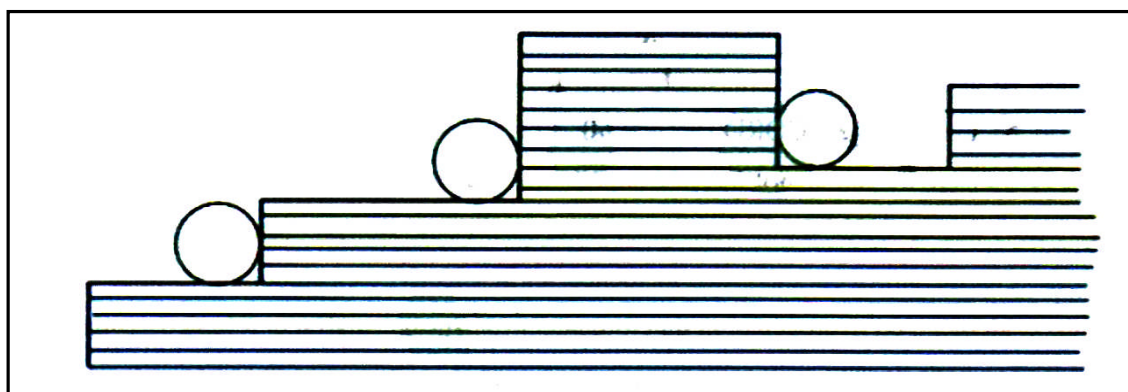


Figure I.10 : Localisation des particules métalliques sur les marches de graphite [55].

Pour les catalyseurs supportés, l'activité catalytique d'un métal dépend fortement de la nature du support. De nombreux travaux ont été consacrés à l'influence du support sur l'activité catalytique dans les réactions d'hydrogénation. Ainsi, Pinna et al. [56] ont étudié dans l'hydrogénation du benzaldéhyde, l'activité du palladium déposé sur différents supports (carbone, Al_2O_3 et SiO_2). Ils ont montré que le catalyseur Pd/C révèle une sélectivité élevée en alcool benzylique.

Saadi et al. [39] ont testé des catalyseurs à base de nickel supportés sur Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et CeO_2 dans l'hydrogénation du benzaldéhyde, ils ont montré que le catalyseur Ni/ TiO_2 est le plus actif et sélectif en alcool benzylique.

Dans une autre étude, Saadi et al. [40] ont montré que la réduction du benzaldéhyde sur une série de catalyseurs Cu/supports (SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3) produit compétitivement de

l'alcool benzylique, du toluène et du benzène dont les proportions dépendent de la nature du support et des propriétés acido-basiques. L'alcool benzylique est obtenu sélectivement (83 %) sur le catalyseur Cu/ SiO₂ à T=100°C.

Vannice et Poondi [57] ont montré que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur les catalyseurs Pt/ γ Al₂O₃, Pt/SiO₂ et Pt/TiO₂ donne de l'alcool benzylique comme produit, excepté dans le cas du catalyseur Pt/ SiO₂-TiO₂ où le benzène est le seul produit détecté.

L'hydrogénation de l'alcool benzylique sur ces catalyseurs a montré que le toluène est le seul produit formé et que le benzène est formé seulement par hydrogénolyse du benzaldéhyde. Ce résultat va à l'encontre de celui de Keane [50], qui a montré que le toluène est issu par hydrogénolyse de la liaison C=O du benzaldéhyde et non à partir de l'alcool benzylique.

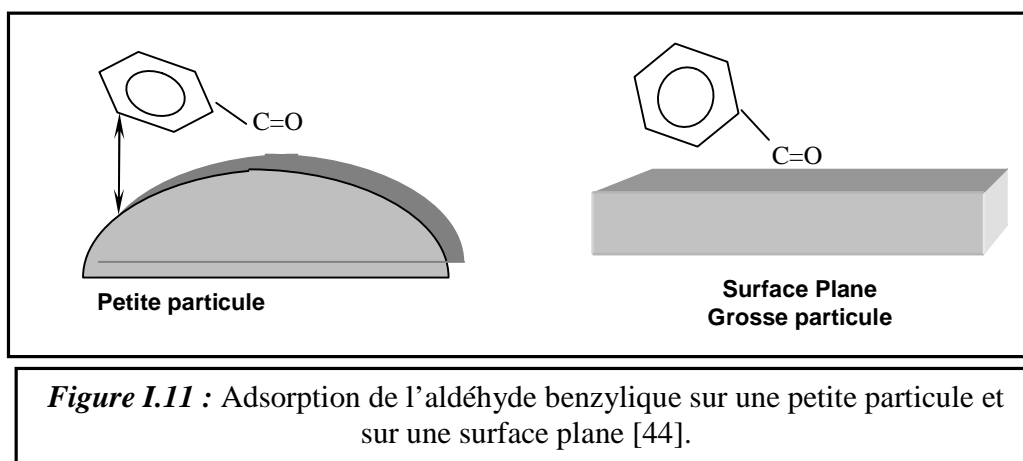
Ainsi, Szöllösi et al. [58] ont étudié l'activité du ruthénium déposé sur différents supports (β zeolite, Al₂O₃ et SiO₂) dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde, ils ont établi le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support utilisé :

$$\beta \text{ zeolite} < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2$$

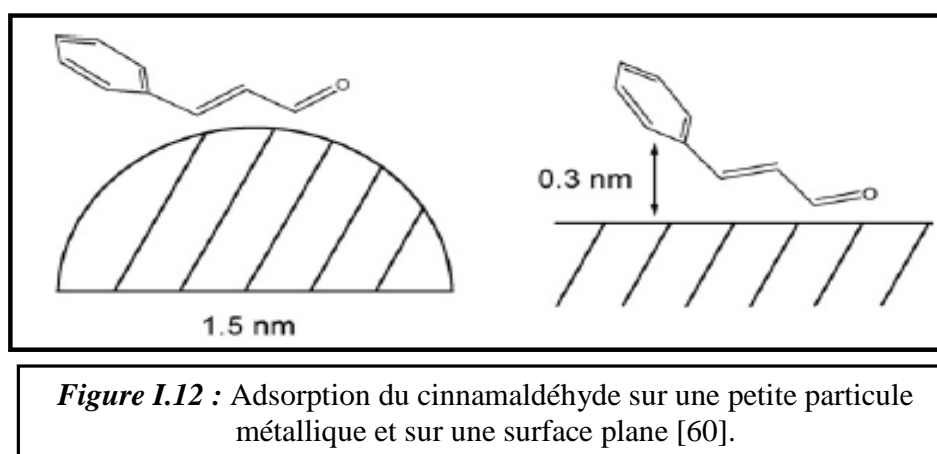
III.3. Effet de la taille des particules métalliques

La morphologie des particules métalliques est un paramètre fondamental en catalyse hétérogène. En effet le nombre d'atomes accessibles à la surface sera d'autant plus grand que la taille des cristallites sera plus petite.

En hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques, de nombreux auteurs ont tenté de corrélérer la sélectivité en alcool aromatique à la taille des particules. Ainsi en hydrogénation du benzaldéhyde sur Cu/SiO₂ à 1 et 10 % en métal, il a été montré qu'à 10% en cuivre, l'alcool benzylique atteint les taux de transformation les plus élevés [44]. Cette différence a été liée à la présence de cristallites de taille moyenne et bien dispersées sur les catalyseurs facilitant ainsi la dissociation du dihydrogène du prétraitement. Ainsi, le cycle aromatique de l'aldéhyde benzylique contraint la molécule de s'approcher des petites particules par le carbonyle (figure I.11). Cette fonction est donc préférentiellement adsorbée à la surface et sera plus facilement hydrogénée en alcool aromatique :



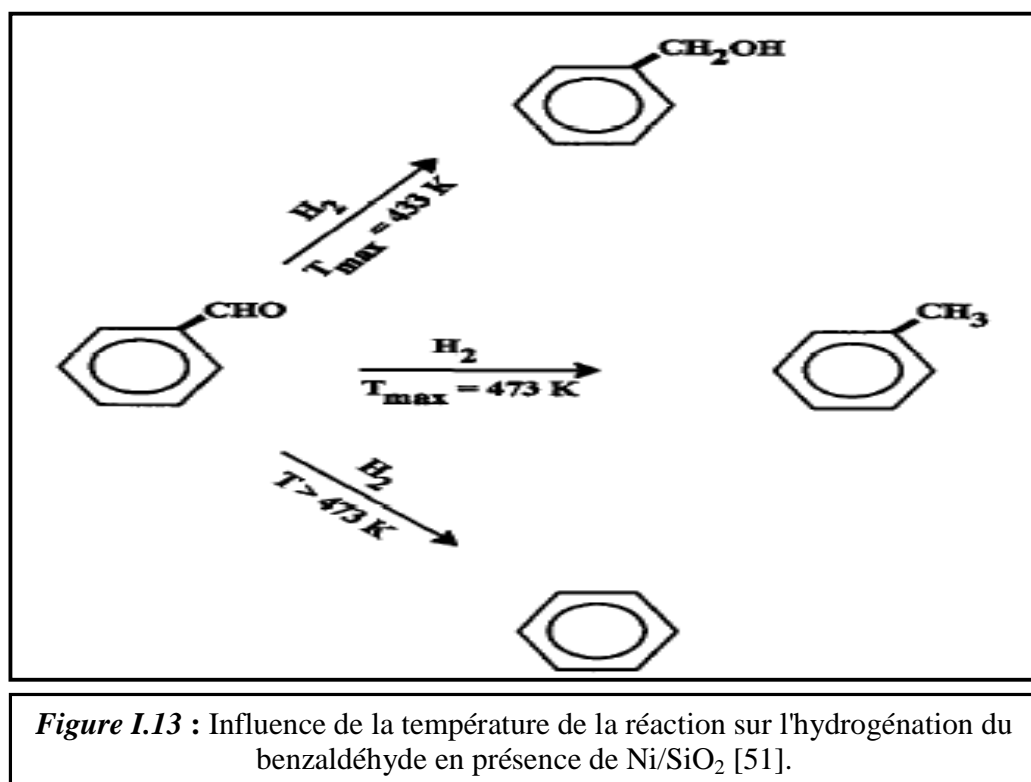
Ainsi en hydrogénation du cinnamaldéhyde en présence du Pt/charbon actif, Plomp et al. [59] montrent que l'accroissement de la sélectivité en alcool cinnamique de 0 à 32 % est fonction de l'augmentation de la taille des particules de 1,3 à 8 nm. D'autre part, la sélectivité en l'alcool cinnamique croît avec l'augmentation de la taille des particules en présence de catalyseurs à base de platine et de ruthénium. Giroir-Fendler et al. [60] ont attribué cet effet de dimension particulaire à un effet dirigeant du groupement phényle. Aussi ce groupement contraint le cinnamaldéhyde à une approche inclinée par rapport à la surface, favorisant ainsi l'adsorption du carbonyle sur une surface plane. Au contraire, lors de l'approche de l'aldéhyde sur de petites particules, le groupement aromatique est naturellement éloigné de la surface, et l'adsorption peut alors se faire indifféremment par la fonction carbonyle ou la liaison éthylénique (figure I.12) .



III.5. Influence de la température de réaction

L'étude de l'hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse sur un catalyseur à base 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.

Keane [50,51] 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 haute température de réaction (figure I.13).



Dans la même étude, Keane [51] a étudié l'hydrogénation de 2-carboxybenzaldéhyde sur le même catalyseur (Ni/SiO₂) dans le domaine de températures $140^{\circ}\text{C} \leq T \leq 250^{\circ}\text{C}$. Dans

ce cas, aucune formation d'alcool n'a été observée tandis que le toluène et le benzène se forment à des températures supérieures à 210°C.

Dans une autre étude Vannice et Poondi [57] ont montré que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de platine supportés 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 proposé un mécanisme réactionnel faisant appel à des réactions successives et parallèles (figure I.14).

Ce mécanisme reste naturellement lié aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du solide ou aux ajouts métalliques parfois nécessaires afin d'accroître le rendement en alcool.

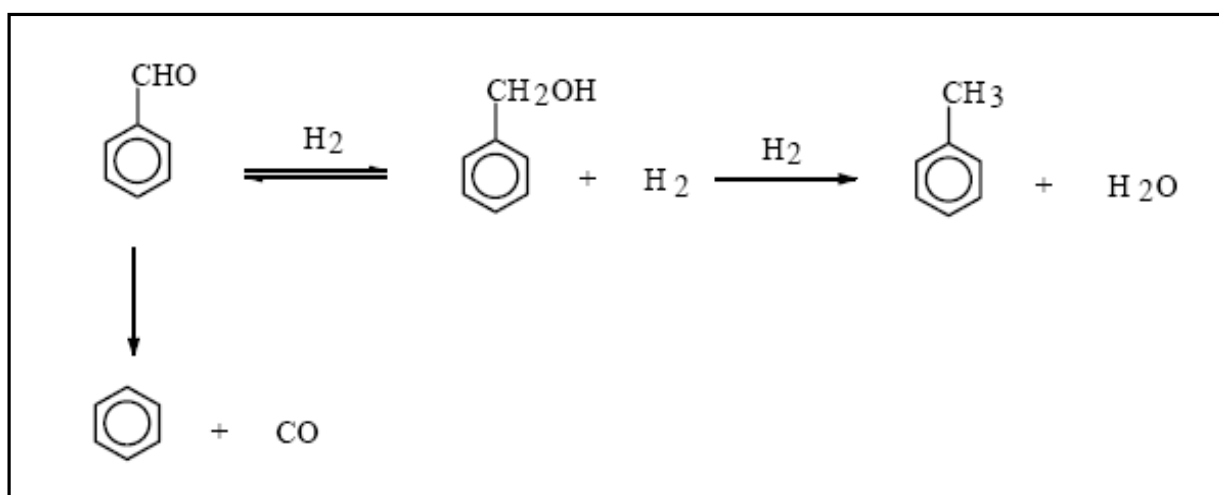
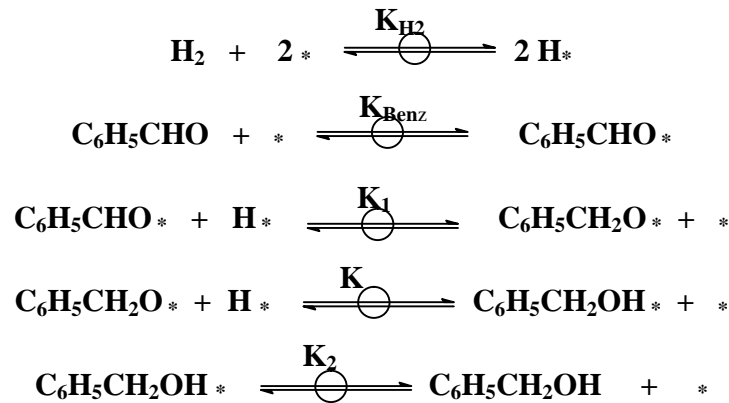


Figure I.14 Mécanisme d'hydrogénation du benzaldéhyde [57].

Dans la même étude, Poondi [61] a proposé plusieurs mécanismes pour expliquer l'obtention des alcools à partir des aldéhydes aromatiques. Il a montré que le plus simple de ces mécanismes fait apparaître la séquence de Langmuir-Hinshelwood avec une adsorption compétitive et l'addition d'un second atome d'hydrogène est l'étape déterminante de la vitesse :



(* représente le site actif)

D'où l'expression de la vitesse peut s'écrire :

$$\Gamma = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Benz}}}{1 + K_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{Benz}} \cdot P_{\text{Benz}}}$$

Avec: K_{Benz} et K_{H_2} sont des constantes d'adsorption à l'équilibre.

Lanasri [62] a étudié également l'hydrogénation du benzaldéhyde dans un domaine de températures compris entre 120°C et 240°C sur des matériaux HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), dopés par des éléments de transition (Cu, Ni, Fe, Zn, Mn). L'étude de l'évolution des produits de la réaction en fonction de la température révèle que l'alcool benzylique est un produit de basses températures de réaction alors que le toluène et le benzène se forment préférentiellement à de plus hautes températures de réaction.

Merabti [63] a étudié également l'hydrogénation du benzaldéhyde dans un domaine de températures compris entre 60 °C et 200°C sur des catalyseurs à base de nickel déposés sur différents oxydes métalliques. L'étude de l'évolution des produits de la réaction en fonction de

la température révèle que l'alcool benzylique et le méthylcyclohexane sont des produits de basses températures de réaction alors que le méthane, le toluène et le benzène se forment préférentiellement à de plus hautes températures de réaction.

Zazoua [64] a étudié également l'hydrogénation du benzaldéhyde dans un domaine de températures variant entre 80 et 200°C sur des catalyseurs hydrotalcite non calcinés et calcinés. Elle a montré que 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 réaction sur certains solides hydrotalcites à base de magnésium non calcinés et calcinés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Israel, Wachs, *Catal. Today*. 100 (2005) 79.
- [2] T. Hamieh, *Surf. Chem. Catal.* 325 (1997) 353.
- [3] K. Tanaka et A. Ozaki, *J. Catal.* 8 (1967) 1.
- [4] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53.
- [5] A. Fujishima, et X. Zhang, *J. Catal.* 9 (2006) 750.
- [6] H. Idriss, K.S. Kim, M.A. Barteau, *Surf. Sci.* 262 (1992) 113.
- [7] G. Lu, A. Linsebigler, J.T. Yates, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 117.
- [8] H. Idriss, K. G. Pierce, M. A. Barteau, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3063.
- [9] A. B. Sherrill, V. Lusvardi, J. Eng, J. G. Chen, M. A. Barteau, *J. Catal.* 63 (2000) 43.
- [10] C. Monterra., *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 84 (1988) 1617.
- [11] V. Bolis, B. Fubini, E. Garonne, C. Monterra et P. Ugliendo, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 88 (1992) 391.
- [12] J. Saussey., O. Saur., J.C. Lavalley., *J. Phys. Chem.* 81 (1984) 261.
- [13] K. Nakagagawa. N. Ikenaga. T. Suzutki. T. Kobayashi, M. Haruta, *Appl. Catal.* 169 (1998) 281.
- [14] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, A. Kiennemann, and M. A. Barteau. *J. Catal.* 155 (1995) 219.
- [15] K. Otsuka, T. Komatsu, Y. Shimizu, *Catal. Today*, 44 (1989) 43.
- [16] C. Binet, A. Jadi et J.C Lavalley., *J. Chem. Phys.*, 89 (1992) 1779.
- [17] C. Li, Y. Sakata, T. Arai, Domen K., K. Maruya et T. Onishi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 85(1989) 1451.
- [18] C. Richoz, "Hydrogénation catalytique du CO" 1459 (1995).
- [19] M. Gerloch., *Transition Met. Chem.* New York, Tokyo, (2000), 211.
- [20] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, et R. Touroude., *App Catal A: Gen* 223 (2002) 183.
- [21] M. Englisch, V.S. Ranade, J.A. Lercher, *J. Mol. Catal. A: Chem* 121 (1997) 69.
- [22] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (1998) 81.
- [23] J. Hajek, N. Kumar, P. Maki-Arvela, T. Salmi, D.Y. Murzin, *J. Mol. Catal. A: Chem* 217 (2004) 145.

- [24] T. Takeguchi, T. Okanishi, S. Aoyama, J. Ueda, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. A: Gen.* 252 (2003) 205.
- [25] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J. –F. Lamonier, A. Aboukas, *J. Catal.* 119 (2007) 317.
- [26] A.Gomez-Cotés., Y.Marquez., J.Arenas-Alatorre.,G.Diaz , *Catal Today*, 133 (2008) 743
- [27] F. Marino, B. Schonbrod, M. Moreno, M. Jobbagy, G. Baronetti, M. Laborde, *Catal. Today*, 133 (2008) 735.
- [28] E. Vigil, F.A. Fernandez-Lima, J.A. Ayllon, E. Pedrero, I. Zumeta, B. Gonza, *Appl. Catal. A: Gen.* 109 (2008) 560.
- [29] P.O Larsson et A. Andersson, *J. Catal.* 179 (1998) 72.
- [30] R.Wojcieszak, S. Monteverdi, M.M. Bettahar. *Colloids Surf., A.* 317 (2008) 116.
- [31] L.F. Liotta , G.Di Carlo, G. Pantaleo , G. Deganello, *Appl. Catal. A: Genl.* 70 (2007) 314.
- [32] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu , A. Duan ,G. Jiang , Q. Yang, *J. Catal.* xxx (2008) Xxx..
- [33] C. Babiuk, W.H. Steinhagen and C.S. Barrowm, *J. Catal.* 79 (1985) 143.
- [34] K.T. Venkateswara Rao, P.S.N. Rao, P. Nagaraju, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah *J. Catal. A: Chem.* 303 (2009) 84.
- [35] W. Lu, G. Lu, X. Liu, Y. Guo, J. Wang, Y. Guo, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 120.
- [36] A.J. Kaufmann et R.J. rue bush, *Proceedings of word conference on Oleochemicals into 21st Centry*, A.O.C.S, T.H. Applewhite Ed. 10 (1990) 25.
- [37] J. Lichtenberger, S. C. Hargrove-Leak, M. D. Amiridis, *J.Catal.* 238 (2006) 165.
- [38] D. Haffad, U. Kameswari, M.M. Bettahar. A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Catal.* 172 (1997) 92.
- [39] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul , M.M. Bettahar, , *J. Catal. Chem.* 253 (2006) 79.
- [40] A. Saadi, M.M. Bettahar, Z. Rassoul, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2261.
- [41] A. J. Marchi, D. A. Gordo, A. F. Trasarti, C. R. Apesteguia. *Appl. Catal. A: Gen.* 249 (2003) 53.
- [42] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, , *J. Catal Chem.* 258 (2006) 59.
- [43] K. Tanabe, K. Saito, *J. Catal.* 35 (1974) 247.
- [44] A. Saadi, thèse de Doctorat, U.S.T.H.B. Alger (2004).
- [45] D. Prochazkova, P. Zamostny, M. Bejblova, L. Cerveny, J. Cejkam, *J. Catal. Chem.* 332 (2007) 56.

- [46] A. Ausavasukhi , T. Sooknoi , D.E. Resasco, J. Catal. 268 (2009) 68.
- [47] K. Lanasri, A. Saadi, K. Bachari, D. Halliche, O. Cherifi, Stud. Surf. Sci. Catal.174 (2008) 1279.
- [48] F. Brühne, E. Wright, (Electronic release (Benzaldehyde entry)), Ullmann, 6th Edit., (1998).
- [49] H. Adkins, and H. R. Billica, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 695.
- [50] M. A. Keane , J. Mol. Catal. A: Chem, 138 (1999) 197.
- [51] M. A. Keane , J. Mol. Cata. A: Chem. 18 (1997) 261.
- [52] L. Kh. Freidlin, N. V. Borunova,S. S. Danlelova, S.I. Shcherbakova, J. Am. Chem. Soc. 45 (1973) 10.
- [53] M. Benkmann., R. Brand, A. Frund. T. Take, Heter. Catal. Fine Chem. III, Poitiers, (1993).
- [54] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler et D. Richard, "Heterogeneous Catalysis and fine Chemical", M. Guisnetand al. (editor), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1988) 171.
- [55] P. Gallezot, A. Giroir-Fendler et D. Richard, " Catalysisof Organique Reaction " , W. Pascoe (editor) M. Dekker, New York (1991)1.
- [56] F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoreto, P. Canton, G. Fagherazzi, N. Pernicone, J. Catal. A: Chem. 219 (2001) 195.
- [57] M. A. Vannice and D. Poondi, J. Mol. Catal. A: Chem. 169 (1997) 166.
- [58] G. Szöllösi, B. Török, G. Szakonyi, I. Kun, M. Bartok, Appl. Catal. A: Gen. 172 (1998) 225.
- [59] A. J. Plomp, H. Vuori, A. Outi I. Krause, K. P. de Jong, J. H. Bitter Appl. Catal. A: Gen. 351 (2008) 9.
- [60] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, Catal. Lett. 5 (1990) 175 .
- [61] D. Poondi, Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, 1996.
- [62] K. Lanasri, thèse de magister, U.S.T.H.B. Alger (2008).
- [63] R. Merabti, thèse de magister, U.S.T.H.B. Alger (2001).
- [64] H. Zazoua, thèse de magister, U.S.T.H.B. Alger (2010).

Chapitre II
Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrirons, les caractéristiques des supports utilisés et des précurseurs des éléments imprégnés, la préparation et les modes de prétraitements. Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les mesures d'activités sont également rapportées ainsi que les différentes analyses et méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des solides.

I. Origine des supports, des précurseurs et des réactifs

I.1. Les supports

Les supports que nous avons utilisés pour la préparation de nos catalyseurs sont présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Origine des supports utilisés.

Supports	Origines	Pureté (%)
TiO ₂	MERCK	98,0
CeO ₂	ALDRICH	99,5

I.2. Les précurseurs

Les sels, précurseurs des métaux utilisés sont reportés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Précurseurs des éléments imprégnés.

Eléments	Sels	Origine	Pureté (%)
Cu	Cu (NO ₃) ₂ .3 (H ₂ O)	MERCK	99,0
Ni	Ni (NO ₃) ₂ .6 (H ₂ O)	MERCK	99,0
Co	Co (NO ₃) ₂ .6H ₂ O	MERCK	98,0

I.3. Réactif

Le réactif organique utilisé est un produit commercial :

- Benzaldéhyde : Aldrich 99,5 %.

Les effluents gazeux (H₂, N₂, ...) sont des gaz purs conditionnés par l'Entreprise Nationale de Gaz Industriels 'ENGI', El-Harrach.

II. Propriétés acido-basiques et redox

II.1. Les supports

Les propriétés acido-basiques et redox des supports catalytiques sont reportées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés acido-basiques et redox des supports catalytiques déduites du "Handbook " [1].

Supports	Propriétés acido-basiques	Potentiel redox (volts)
TiO ₂	acide	Ti ⁺⁴ /Ti ⁺³ = 0,06
CeO ₂	basique	Ce ⁺⁴ /Ce ⁺³ = 1,443

II.2. Les précurseurs

Les propriétés redox des éléments métalliques sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Propriétés acido-basiques et redox des éléments métalliques catalytiques déduites du "Handbook " [1].

Eléments métalliques	Potentiel redox (volts)
Co	Co ⁺² /Co = -2,28
	Co ⁺³ /Co ⁺² = 1,842
Ni	Ni ⁺² /Ni = -0,230
Cu	Cu ⁺² /Cu = 0,3402
	Cu ⁺ /Cu = 0,522

III. Préparation des catalyseurs

Les oxydes métalliques et notamment les catalyseurs métalliques supportés font partie d'une classe particulièrement importante, leurs performances catalytiques sont étroitement liées aux conditions de leurs préparations [2] et dépendent largement des précurseurs utilisés [3-6].

L'obtention des catalyseurs possédant une grande résistance mécanique et une meilleure dispersion de la phase active nécessite une bonne préparation [7,8] et des conditions opératoires bien définies [température, etc...].

Le mode de préparation d'un catalyseur peut influencer sur son activité et sur l'orientation d'un mécanisme. Ainsi, Shimomura et al. [9] ont préparé une série de catalyseurs suivant le mode de précipitation et de malaxage dans le but de comparer l'activité catalytique aux propriétés physiques. Ils ont montré que les catalyseurs précipités sont plus actifs que les catalyseurs mélangés mécaniquement. Par ailleurs, d'autres auteurs [10] ont montré que les catalyseurs imprégnés sont moins actifs que les précipités et que cela pouvait être lié à la présence de faibles interactions entre les différents constituants.

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi [11,12].

Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs. Elle comporte les étapes suivantes : *dissolution, agitation, vaporisation, séchage, et calcination*. La figure II.1 résume les différentes étapes de la préparation.

Une solution aqueuse de sel métallique (nitrate de Ni, Cu ou Co) de concentration 0,1 M est ajoutée au support (TiO₂ ou CeO₂) préalablement mouillé dans un minimum d'eau. La suspension est mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant une heure et demie. L'évaporation à sec du mélange est effectuée au bain de sable en agitant constamment pendant 6 heures. La poudre résultante une fois séchée à l'étuve à 80°C pendant 16 heures puis broyée, est calcinée à 350°C sous un débit constant d'air durant 3 heures.

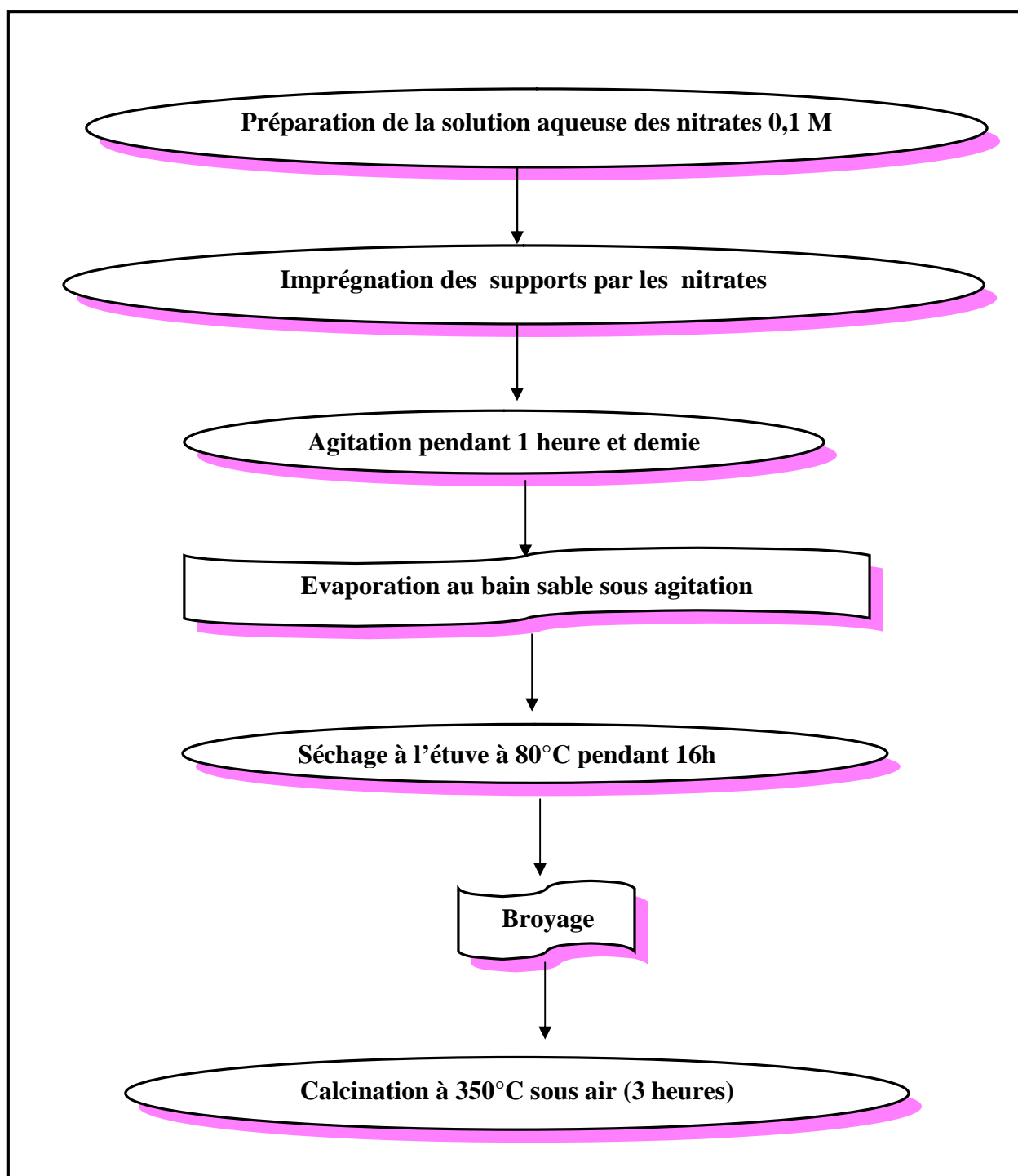


Figure II.1 : Les étapes de préparation des catalyseurs.

IV. Test catalytique

IV.1. dispositif expérimental

Le montage catalytique est schématisé par la figure II.2.

Le test catalytique ainsi que le prétraitement des solides catalytiques sont réalisés sous un flux de gaz (dihydrogène) à pression atmosphérique. Le montage est composé de deux parties (Figure II.2) :

- ❖ **La première partie (partie A)** est composée d'un saturateur rempli du réactif (benzaldéhyde) et placé dans un bain d'huile thermostaté maintenue à 50°C (température du saturateur S_1) sous une pression de vapeur saturante P_0 (Benzaldéhyde) = 4,8 torrs.
- ❖ **La deuxième partie** est composée d'un réacteur tubulaire en verre pyrex **R** disposé verticalement dans un four **F** de forme cylindrique. Un régulateur programmeur de température **MINICOR M** à sonde en platine relié au four affiche les températures de travail.

IV.2. Conditions de prétraitement

Les conditions de prétraitement sont identiques pour tous les catalyseurs. La programmation de température utilisée comporte une montée en température de $\beta=4^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante jusqu'à la température du prétraitement (350°C) suivie d'un palier de 2 heures. Le débit du gaz de prétraitement est maintenu constant : 1 L.h^{-1}

IV.3. Conditions de test

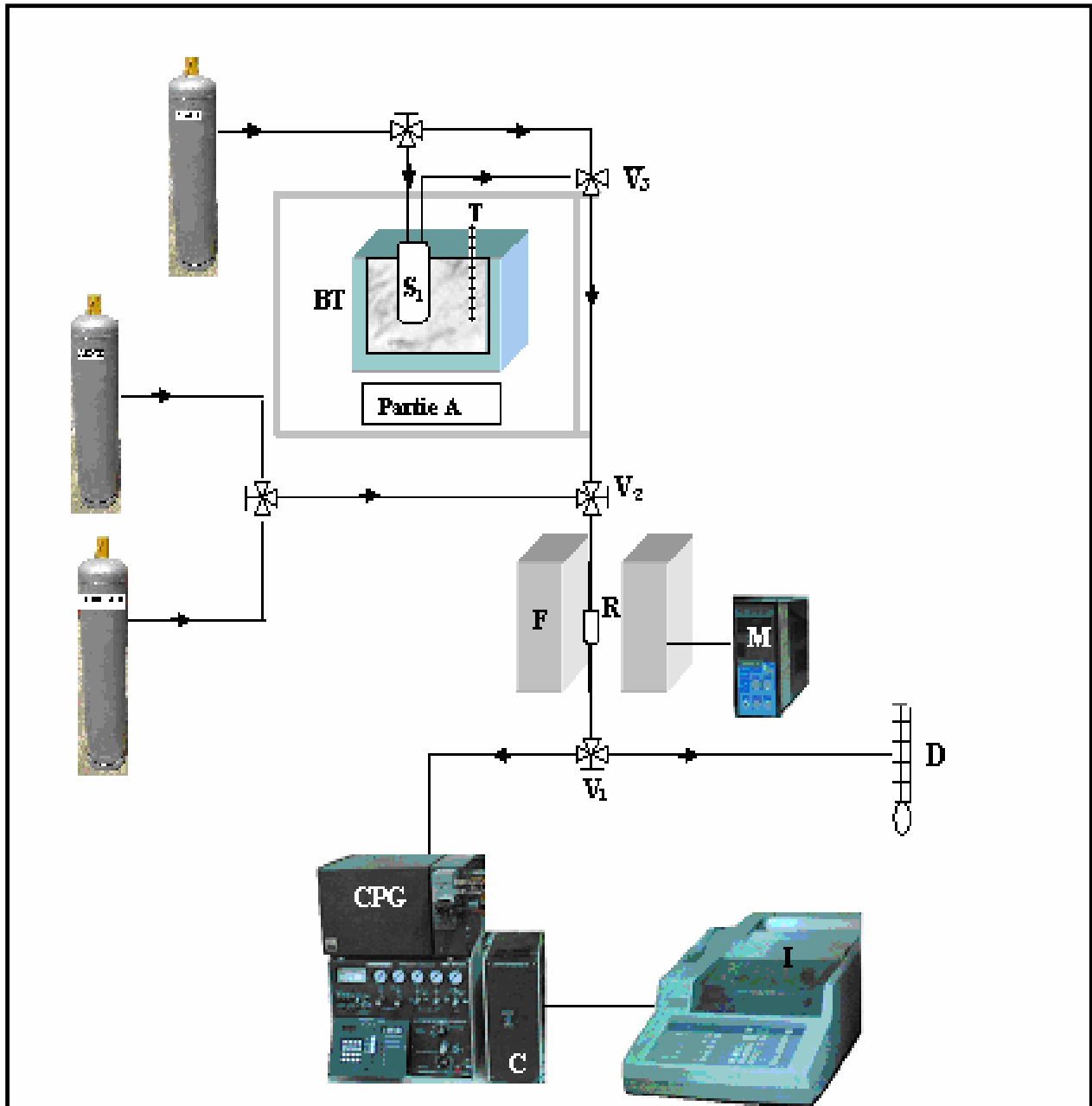
Après traitement du catalyseur dans les conditions expérimentales préalablement citées dans le paragraphe précédent, le réactif est entraîné par le gaz vecteur N_2 sous une pression fixe P_0 obtenue en traversant un saturateur maintenu à une température constante.

La transformation du benzaldéhyde est réalisée sous les conditions opératoires suivantes : - débit du gaz vecteur est de 2 L.h^{-1}

- charge catalytique est de 0,1 g

- température de réaction varie entre 100 et 250°C.

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



T : Thermomètre	M : Minicor
F : Four	S₁ : Saturateur
D : Débit mètre à bulle de savon	R : Réacteur
CPG : Chromatographe en phase gazeuse Muni d'un détecteur FID	V_i : Vannes à 3 voies
C : Coffret d'injection automatique	I : Intégrateur
	BT : Bain thermostaté

Figure II.2 : Montage du test catalytique fonctionnant en régime dynamique.

IV.4. Analyses chromatographiques

Les produits de la réaction sont détectés sur un chromatographe (DELSI type GC121 DFL) à ionisation de flamme. La séparation des produits aromatiques (Benzaldéhyde, alcool benzylique, toluène, benzène et méthylcyclohexane) est effectuée sur une colonne classique en acier inoxydable de 3 mètres, contenant une phase **10% CP-SIL8CB/Chromosorb WAW (granulométrie 80-100 mesh)** utilisée en isotherme à 80°C.

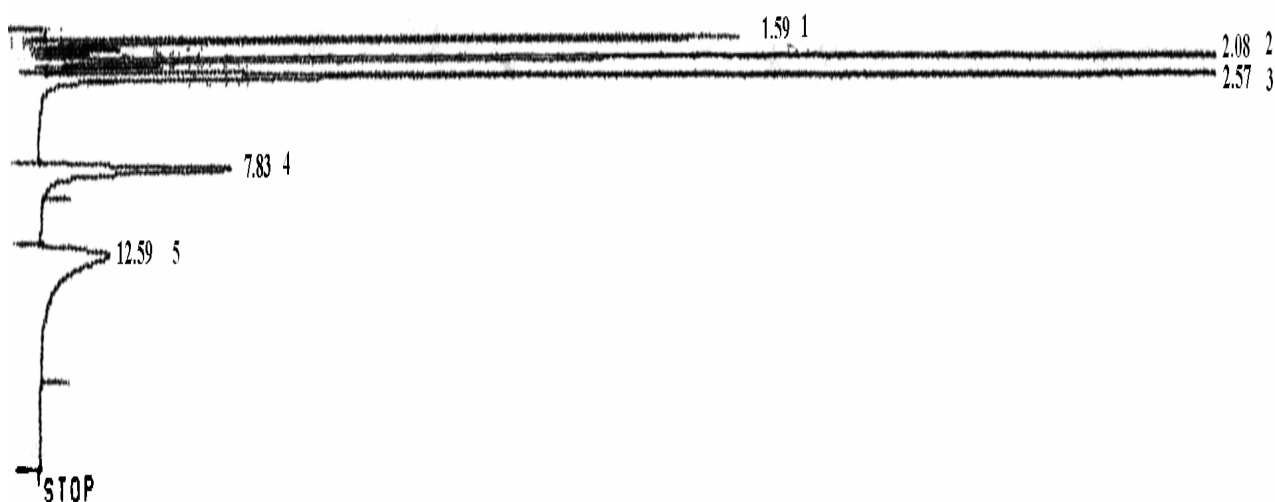
Température du four : 100°C

Température de l'injecteur : 90°C

Température du détecteur : 250°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 1 L.h⁻¹.

Un exemple de chromatogramme du réactif et des produits de réaction est donné dans la figure II.3.



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

Figure II.3 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'hydrogénation du benzaldéhyde en régime dynamique sur le catalyseur Co/TiO₂.

IV.5. Identification des produits de 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 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 (des réactifs et des produits) avec différentes fractions. Les valeurs des K_i obtenues sont comparables aux résultats obtenus par Dietz [13]:

Tableau II.5 : Facteurs de réponse des composés issus de l'hydrogénation du benzaldéhyde.

Composé	Benzaldéhyde	Alcool benzylique	Toluène	Benzène	Méthyl- cyclohexane
K_i	1	1	0,9	1,7	1

Selon la littérature, des 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 - spectrographie de masse).

IV.6. Exploitation des résultats

Dans la réaction de transformation du benzaldéhyde, les conversions peuvent être calculées en faisant le bilan des différents produits de la réaction. Au cours de la réaction de transformation du benzaldéhyde, l'hydrogénation du cycle aromatique a été observée dans les conditions opératoires que nous avons fixées. La conversion totale TTG du réactif est donnée par la relation suivante :

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

Avec :

R : Réactif n'ayant pas réagi,

i : Produit aromatique différent de R,

n_i : Nombre de molécules aromatiques dans i,

K_i : Coefficient de sensibilité,

S_i : Surface du pic chromatographique

La sélectivité **Se_i** et le taux de transformation **TT_i**, appelé aussi productivité ou rendement des différents produits obtenus sont donnés par les relations suivantes :

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

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

V. Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la composition, la texture et la structure des catalyseurs étudiés. Une bonne connaissance des différentes propriétés des solides peut expliquer les changements dans le comportement de ces derniers dans diverses réactions d'hydrogénation ou de fonctionnalisation. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses telles que l'absorption atomique, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.) , la diffraction des rayons X (DRX) et la mesure de la surface spécifique des catalyseurs par la technique BET.

V.1. Analyse pondérale des métaux par absorption atomique

❖ Principe et description de l'appareillage

L'absorption atomique est une technique qui permet de quantifier la composition du catalyseur. Elle est basée sur la propriété qu'ont les particules gazeuses d'absorber dans la

région de la lumière visible et dans l'ultraviolet. En mesurant la quantité de lumière absorbée il est possible de déterminer la teneur d'un élément dans un échantillon [14]. Le spectromètre calcule l'absorbance (**A**) qui est une mesure de l'atténuation du rayonnement qui traverse l'échantillon :

$$\mathbf{A} = \log (I_0/I) = \epsilon.b.C$$

I₀ : Intensité initiale des radiations

I : Intensité finale des radiations

ε : l'absorptivité molaire (l.mol⁻¹.cm⁻¹)

b : la largeur du porte échantillon (cm)

C : la concentration (mol.l⁻¹)

Les compositions chimiques des catalyseurs ont été déterminées par absorption atomique sur un spectrophotomètre **Perkin-Elmer 2380** muni d'une lampe à cathode creuse au cuivre. Le mélange air-acétylène est le gaz utilisé pour entretenir la flamme. La longueur d'onde du cuivre est de 325,8 nm.

Le principe de cette méthode consiste à faire dissoudre 0,1 g du catalyseur dans 20 ml d'eau régale (HCl/HNO₃ = 3/1), la dissolution est suivie d'une évaporation à sec. L'échantillon est ensuite attaqué par 20 ml du HCl concentré puis transvasé dans une fiole jaugée à 100 ml d'eau bidistillée.

V.2. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse spectrale. Elle est couramment utilisée pour la caractérisation dans le domaine de la catalyse. Elle s'applique largement à tous les composés cristallisés ou amorphes. Cette technique apporte également un complément d'informations concernant les espèces adsorbées sur les catalyseurs. Elle a été utilisée pour étudier les modifications de l'état des catalyseurs avant les tests catalytiques et détecter la présence des composés qui pourraient polluer les échantillons (présence de carbonates, d'hydroxydes, etc.) [15]. Elle permet d'identifier et de caractériser le solide catalytique et de vérifier sa pureté par l'absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

❖ Principe

Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation infrarouge 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 I.R. correspondent aux transitions associées aux modes de vibration induisant une variation du moment dipolaire de la molécule. Le spectre I.R. caractéristique du produit analysé est obtenu par la mesure de la quantité d'énergie absorbée en fonction de la fréquence [16].

❖ Appareillage et mode opératoire

Pour analyser les catalyseurs, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier type **PERKIN-ELMER (Spectrum One)**, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le traitement des données (figure II.4). Les échantillons ont été pastillés dans du KBr anhydre à raison de 1 mg de l'échantillon pour 150 mg de KBr.

Les échantillons (catalyseur et KBr) sont broyés dans un mortier en agate, matériau dur et inerte, une fois que le catalyseur est complètement dispersé dans le KBr, le mélange est soumis à une pression de 10 tonnes pendant 5 minutes. Après démoulage, les pastilles résultantes sont déshydratées à l'étuve à 50°C pendant 2 heures.

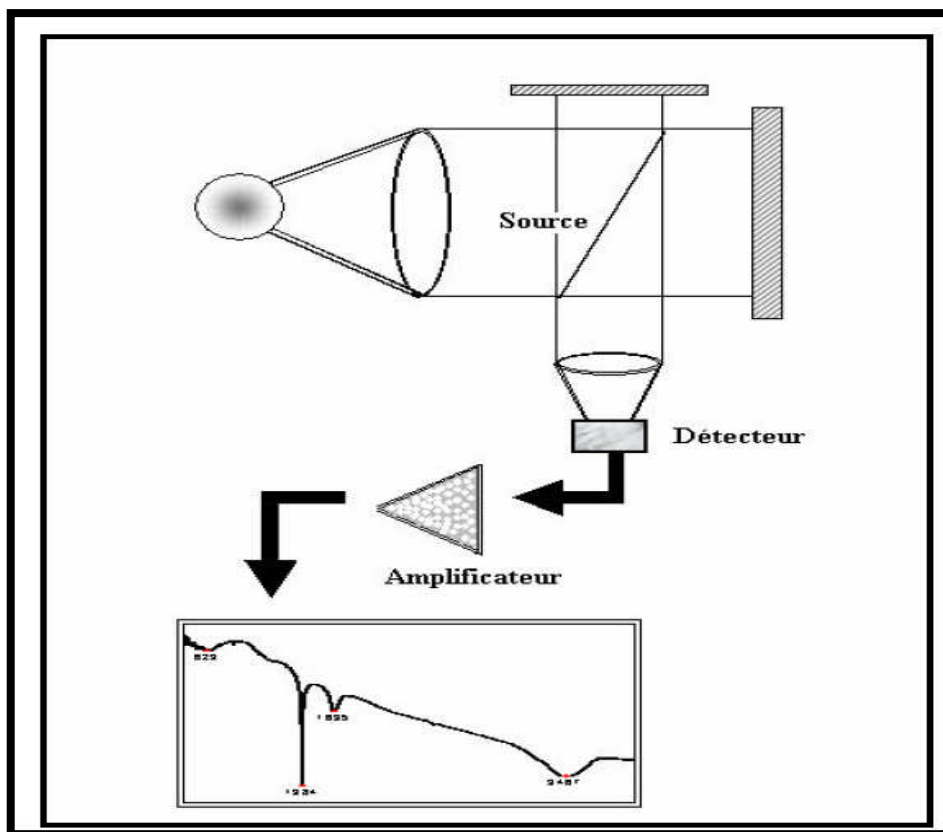


Figure II.4 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier F.T.I.R.

V.3. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X des composés réduits en poudre (dite "*diffraction X sur poudre*") est utilisée pour la caractérisation des solides. Elle 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.

❖ *Principe*

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatiques et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet; de la valeur θ_{hkl} de chaque raie, on tire la distance inter - réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (*Relation de Bragg*) :

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

Où :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

hkl : indice de Bragg

d_{hkl} : distance inter-réticulaire (\AA).

θ_{hkl} : angle de diffraction.

Le spectre de diffraction des rayons X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

❖ *Descriptif de l'appareillage*

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un appareil de type **X' PERT PRO MPD** (figure II.5). Le solide à analyser est finement broyé, puis déposé en fine couche uniforme sur une plaque de verre que nous plaçons ensuite sur le porte échantillon.

L'exploitation des résultats des enregistrements se fait avec un logiciel **DJARGP. DQL**.

Les positions et les intensités des raies de diffraction observées sont comparées à celles données par les fiches de références **JCPDS** (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

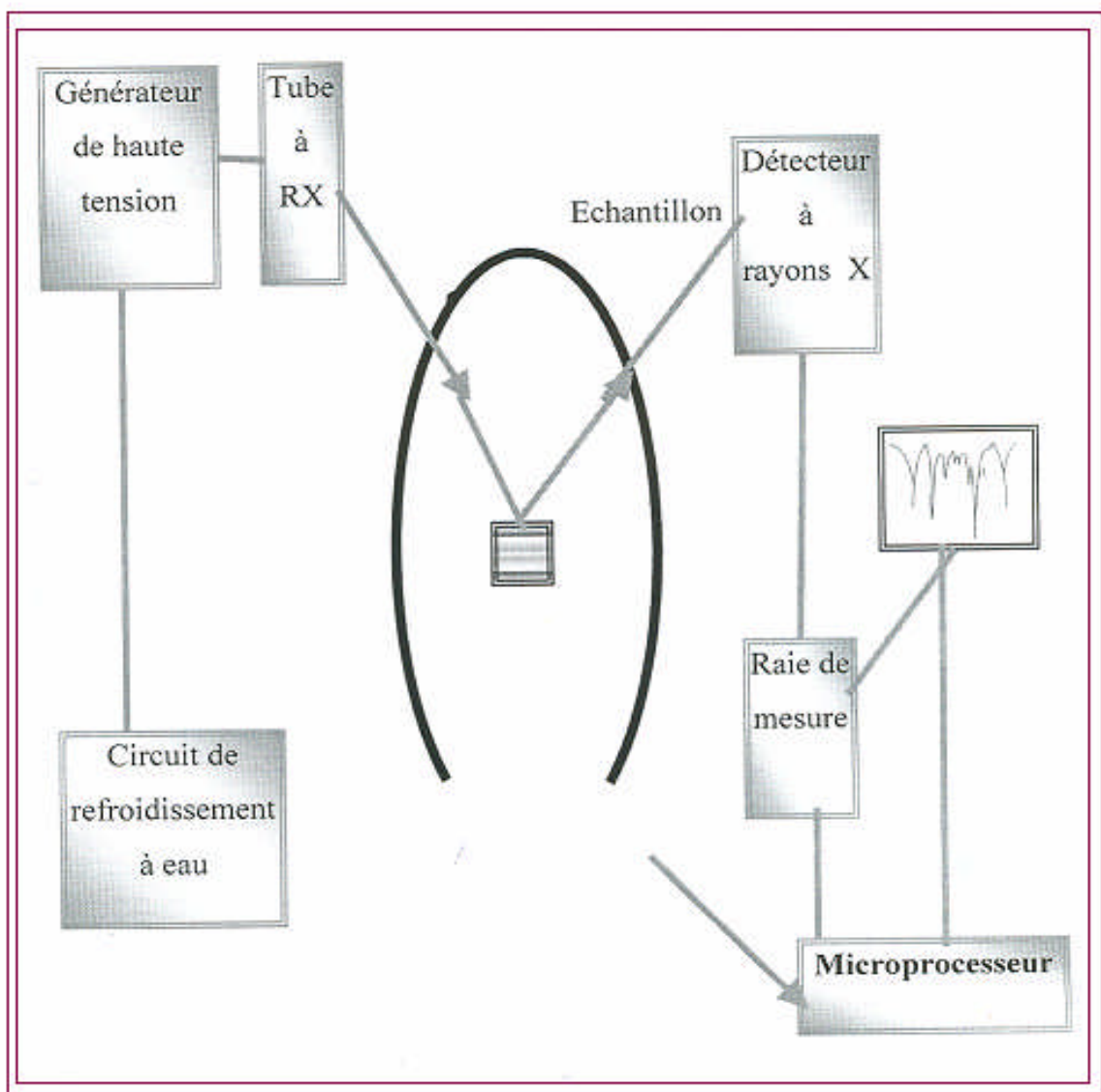


Figure II.5 : Schéma simplifié du principe de la méthode de diffraction des rayons X.

V.4. Mesure des surfaces (BET)

Le modèle B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller) [17] permet la détermination des aires spécifiques des solides par adsorption d'azote à -196°C . Les molécules adsorbées sont continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, sous une pression donnée lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales, la surface du solide est partiellement ou complètement recouverte de molécules adsorbées. Cette adsorption est régie par la loi:

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

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression P .

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

La droite obtenue en portant $P / V (P_0 - P)$ en fonction de P / P_0 permet l'accès à C et V_m . Connaissant V_m et l'aire (σ) occupée par une molécule d'azote. L'aire spécifique s'obtient de l'expression suivante :

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

Avec :

S : Surface spécifique (m^2 / g).

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

V_M : Volume molaire de l'adsorbant.

N : Nombre d'Avogadro.

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbant.

La surface spécifique est calculée en déterminant la quantité d'azote nécessaire à la formation d'une monocouche en considérant qu'une molécule d'azote occupe une surface de $16,2 \text{ \AA}^2$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and physics", 58th Edition, (1978).
- [2] C., Marcilly Act. 2^{ème} Coll. Fran. Magh. Catal. Alger, 1 (1992) 34.
- [3] M. Reinikainen, M.K. Niemelä, N. Kakuta et S. Suhonen, Appl. Catal. A: Chem. 174 (1998) 61.
- [4] C. Guzzi, « New trends in CO activation », Stud. Sur. Sci. Catal. 64 (1991) 394.
- [5] Kadansha, « Progress in C₁ chemistry », Tokyo, (1989) 394.
- [6] M.K. Niemelä, A.O.I. Krause, T. Vaara, J.J. Kiviaho, M. Reinikainen, Appl. Catal. A: Chem. 147 (1996) 325.
- [7] B. Denise et R.P.A. Sneeden, Appl. Catal. 28 (1986) 235.
- [8] G.J.J. Bartley et R. Burch, Appl. Catal. 43 (1988) 141.
- [9] K. Shimomura, K. Ogawa, M. Oba et Y. Kotera, J. Catal. 52 (1978) 191.
- [10] Y. Okamoto, F. Fukino, T. Imanaka et S. Teranashi, J. Phys. Chem. 87(1983) 3740.
- [11] Z. Ferhat, Thèse de Doctorat, USTHB (2006).
- [12] A. Sugier (I.F.P), « U.S. Patent », 4 (1978) 122.
- [13] W.A. Dietz , J. Gaz Chrom., 5 (1967) 68.
- [14] M. Pinta, Spectroscopie d'absorption atomique, Tome 1 (1971).
- [15] J. N. Onmura, T. Tagawa, S. Goto. App. Catal. A: Gen 166 (1998) 321.
- [16] K. I. Hadjiivanov, Catal. Rev. Sci. Eng. 42 (2000) 71
- [17] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

Chapitre III
Caractérisations
des Catalyseurs

I. Analyse élémentaire des catalyseurs par absorption atomique

L'analyse pondérale des métaux est réalisée par absorption atomique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Teneur en nickel, cuivre et cobalt des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	Teneur théorique en métal (% massique)	Teneur réelle en métal (% massique)
NiO/TiO ₂	5	4,1
NiO/CeO ₂	5	4,6
CuO/TiO ₂	5	4,1
CuO/CeO ₂	5	4,3
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	5	5,1
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	5	4,2

Ce tableau fait apparaître que les teneurs des métaux supportés restent relativement proches des teneurs théoriques ce qui signifie que la quasi-totalité du précurseur a imprégné le support. On notera cependant une légère différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale pour les catalyseurs NiO/TiO₂ et CuO/TiO₂. Ces écarts pourraient être dus à la perte de produits au cours de la préparation des catalyseurs (erreur de pesée, perte en masse du précurseur qui reste collé sur les parois du bécher,...).

II. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infra-rouge est une technique de plus en plus utilisée en catalyse hétérogène pour caractériser et identifier la pureté des solides par l'absence de bandes caractéristiques des composés étrangers.

- Catalyseurs non calcinés

Nous constatons que les spectres présentés sur les figures III.1 et III.2 des solides catalytiques montrent le même type de bandes de vibration, à savoir une large bande au voisinage de 3120 cm^{-1} correspondant aux vibrations des groupements hydroxyles de surface comme l'a reporté la littérature [1], accompagnée de bandes de vibration au voisinage de $1384 - 1377\text{ cm}^{-1}$ que l'on pourrait attribuer à la présence des carbonates CO_3^{2-} . Ce résultat est confirmé par les travaux de Theo Kloprogge et al. [2]. Nous avons observé également des bandes entre 800 et 400 cm^{-1} correspondant à la vibration des liaisons O-M-O et M-O-M (M = Ni ou Cu) dans la structure du solide, ce qui corrobore les résultats de Wang et al. [3].

- Catalyseurs calcinés

Suite à la calcination à 350°C des solides, les bandes de vibration entre 800 et 400 cm^{-1} sont maintenues ; il a été observé la disparition de la bande à 3120 cm^{-1} qui correspond à une déshydratation des solides (figures III.1 et III.2). On note, une augmentation des bandes à 1384 cm^{-1} à l'exception du catalyseur Cu/TiO₂.

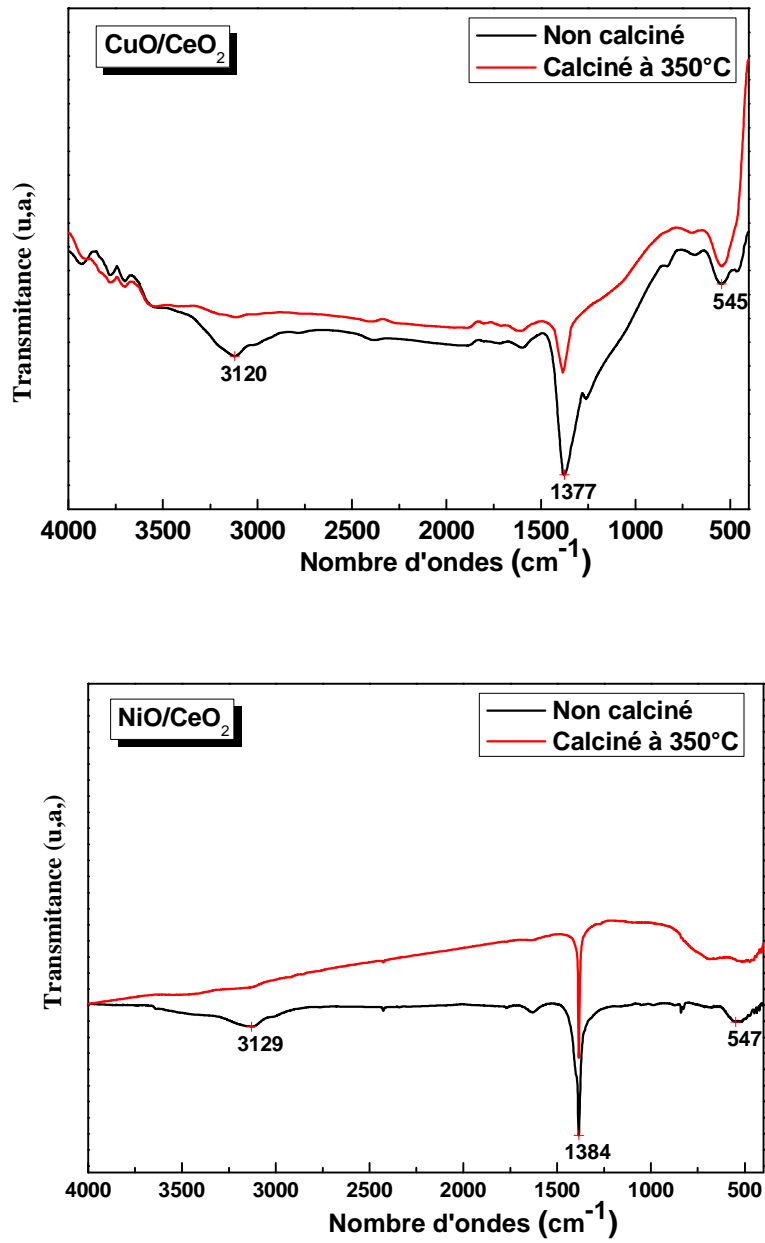


Figure III.1 : Spectres infra-rouges obtenu sur des catalyseurs supportés par CeO₂

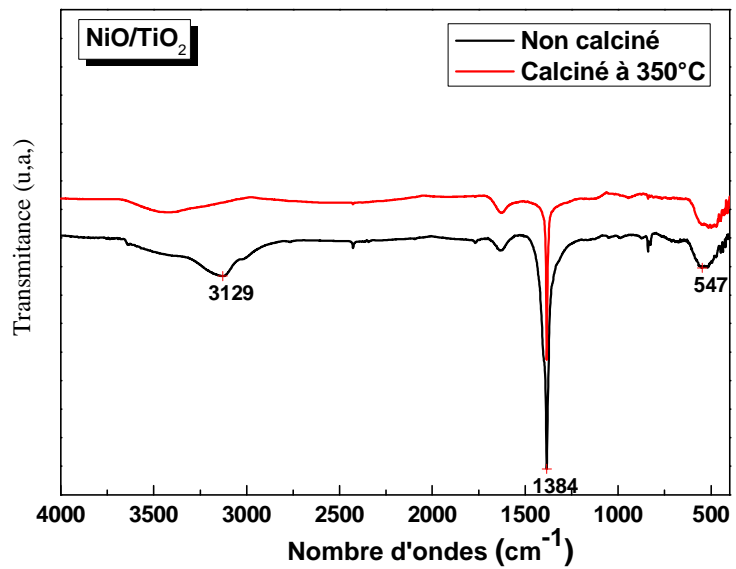
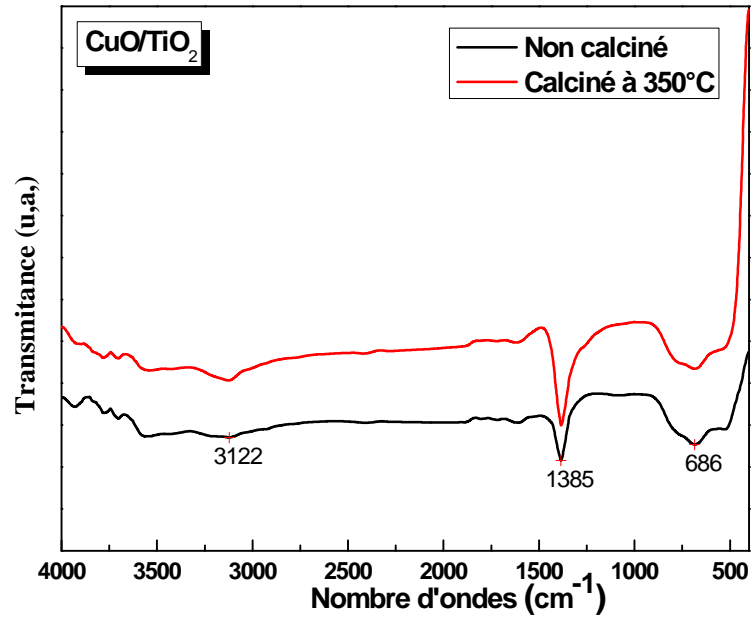


Figure III.2 : Spectres infra-rouges obtenu sur des catalyseurs supportés par TiO₂

Les bandes d'absorption infra-rouge de nos oxydes métalliques sont rassemblées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Identification des espèces présentes dans les catalyseurs par spectroscopie infrarouge.

Catalyseurs	Bandes présentes (cm ⁻¹)	Attribution	Nature des espèces
CuO/CeO ₂	3120	M-OH	Hydroxyles liés
	1377	CO ₃ ⁻²	Carbonates
	545	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-oxyde
CuO/TiO ₂	3122	M-OH	Hydroxyles liés
	1385	CO ₃ ⁻²	Carbonates
	686	O-M-O, M-O-M	métal-oxyde
NiO/CeO ₂	3129	M-OH	Hydroxyles liés
	1384	CO ₃ ⁻²	Carbonates
	547	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-oxyde
NiO/TiO ₂	3125	M-OH	Hydroxyles liés
	1384	CO ₃ ⁻²	Carbonates
	547	O-M-O, M-O-M	Vibration métal-oxyde

III. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X

Nos solides ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.3. Cette étude nous a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans nos matériaux. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison des fiches de références *JCPDS* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme de raies de diffraction de ce dernier.

Les diffractogrammes de rayons X regroupés dans les figures : III.5 à III.10, révèlent que les phases d'oxydes métalliques sont identifiées : NiO, CuO et Co₃O₄ pour les phases imprégnées ainsi que les phases correspondant aux supports TiO₂ et CeO₂.

L'ensemble des catalyseurs étudiés montre que les solides supportés par la cérine sont mieux cristallisés comparativement à ceux supportés par le titane. Les raies caractéristiques des phases d'oxydes CuO (Ténorite, monoclinique), NiO (Bunsenite, cubique) et Co₃O₄ (hexagonal) sont peu intenses, ce qui peut être lié à la présence de la

faible taille des particules. On note cependant la présence des raies intenses attribuées aux supports utilisés.

Tableau III.3 : Identification des différentes phases par diffraction des RX.

Catalyseurs	Identification de la nature des phases	Identification du type de phases
NiO/TiO ₂	NiO (m) TiO ₂ (F)	Bunsenite Anatase
NiO/CeO ₂	NiO (f) CeO ₂ (F)	Bunsenite Cerianite
CuO/TiO ₂	CuO (f) TiO ₂ (F)	Ténorite Anatase
Cu/OCeO ₂	CuO (f) CeO ₂ (F)	Ténorite Cerianite
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	Co ₃ O ₄ (f) TiO ₂ (F)	Co ₃ O ₄ Anatase
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	Co ₃ O ₄ (f) CeO ₂ (F)	Co ₃ O ₄ Cerianite

Intensité des pics : f (faible), m (moyen), F (fort).

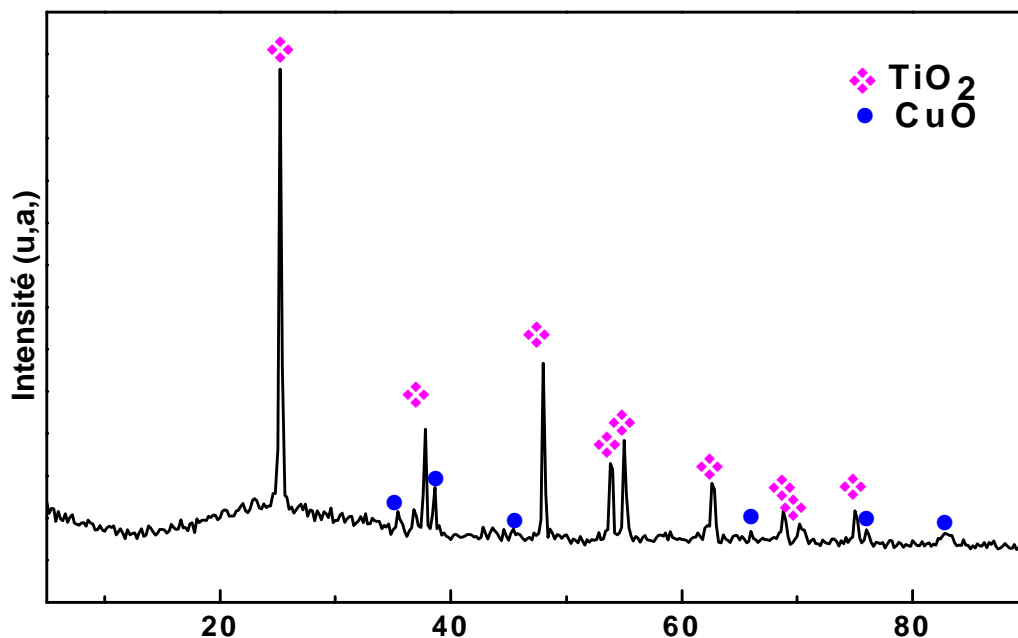


Figure III.5 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur CuO/TiO₂ calciné à 350°C.

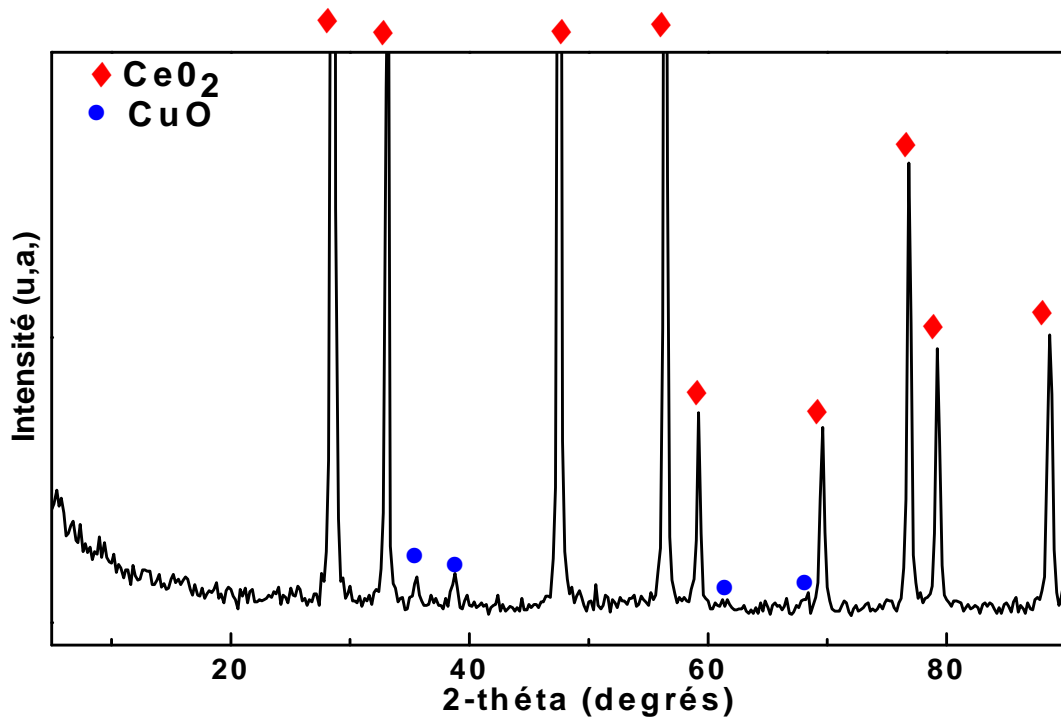


Figure III.6 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur CuO/CeO₂ calciné à 350°C.

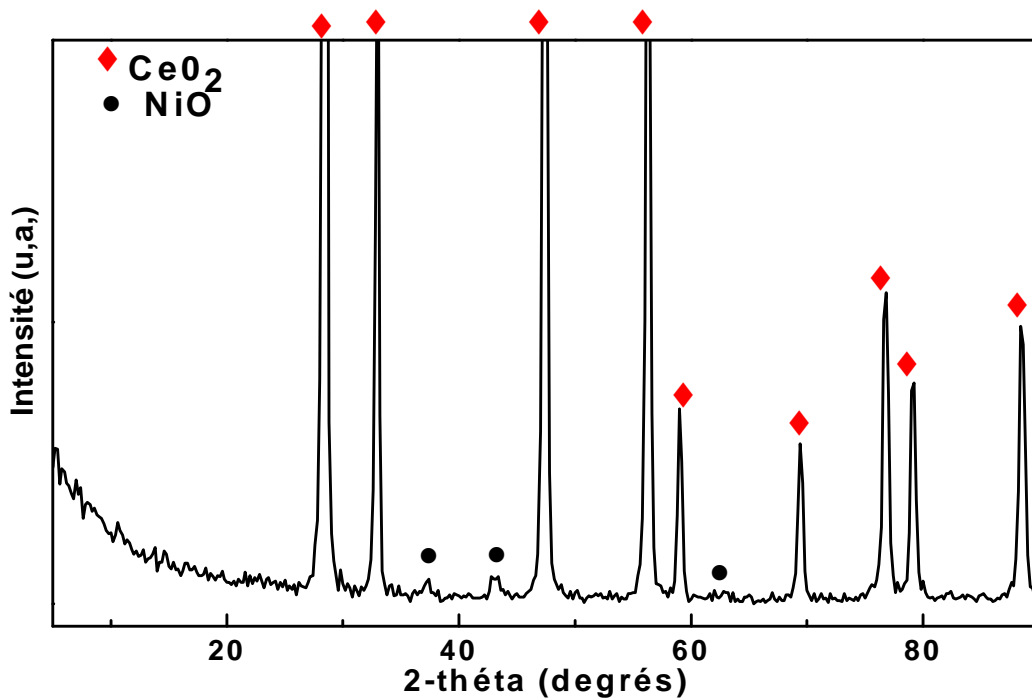


Figure III.7 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur NiO/CeO₂ calciné à 350°C.

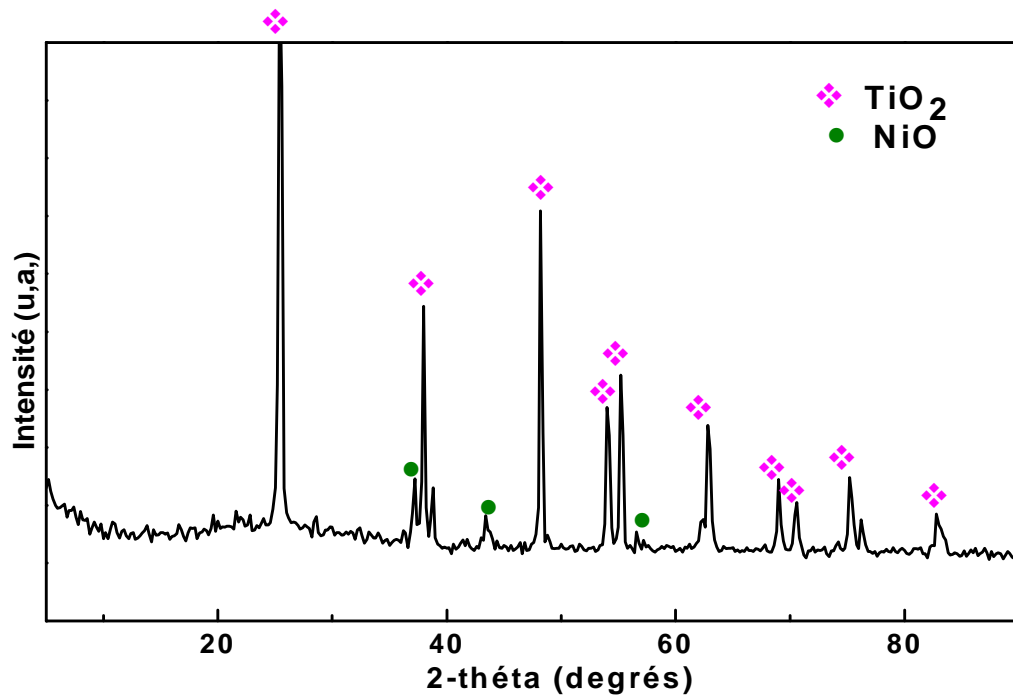


Figure III.8 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur NiO/TiO₂ calciné à 350°C.

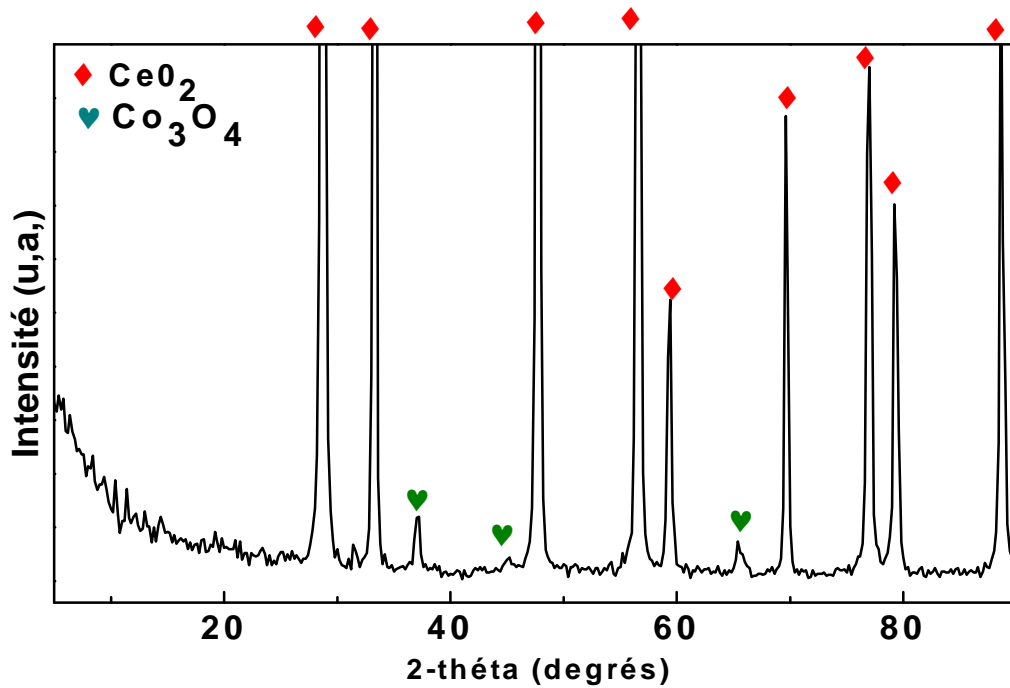


Figure III.9 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur Co₃O₄/CeO₂ calciné à 350°C.

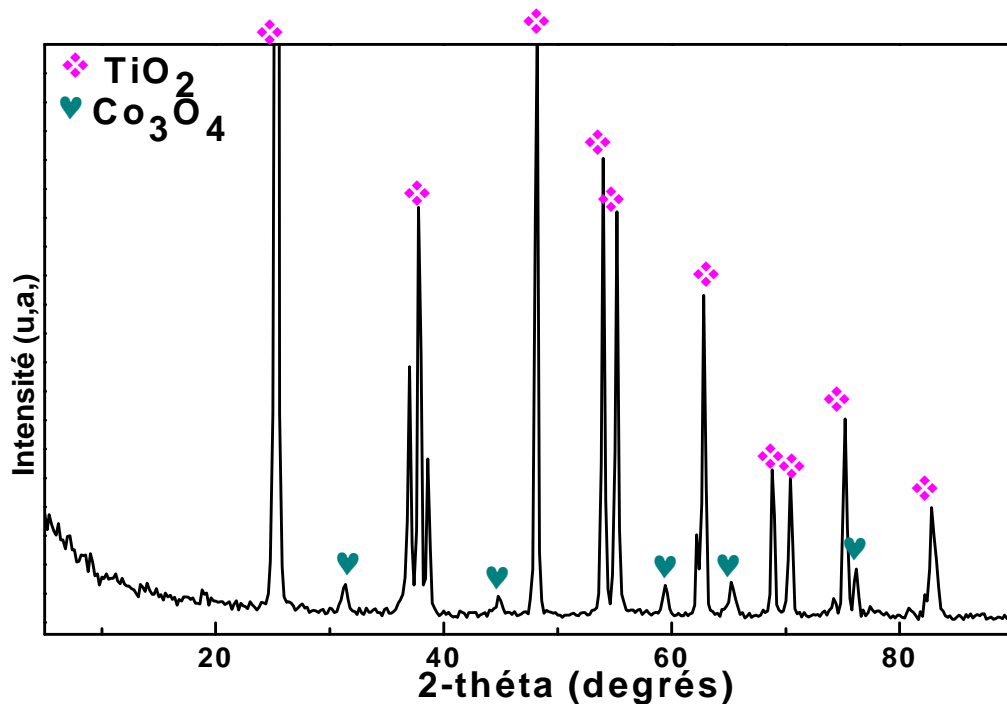


Figure III.10 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ calciné à 350°C .

III.1 Influence de la température de calcination

La figure III.11 révèle une juxtaposition des diffractogrammes de rayons X du catalyseur à base de cuivre supporté par la cérine et calciné à différentes températures:

- Dans le diffractogramme de la figure III. 11 a, du composé calciné à 350°C , les raies correspondant à l'oxyde CeO_2 sont bien évidentes, celles correspondant à l'oxyde CuO , sont très faibles.
- Dans les diffractogrammes du composé calciné à 500°C et 650°C (figure III.11 b et c), les raies de CuO , sont bien présentes. Ce résultat peut être expliqué par une augmentation probable de la taille des particules de cuivre en lien avec l'augmentation de la température de calcination.

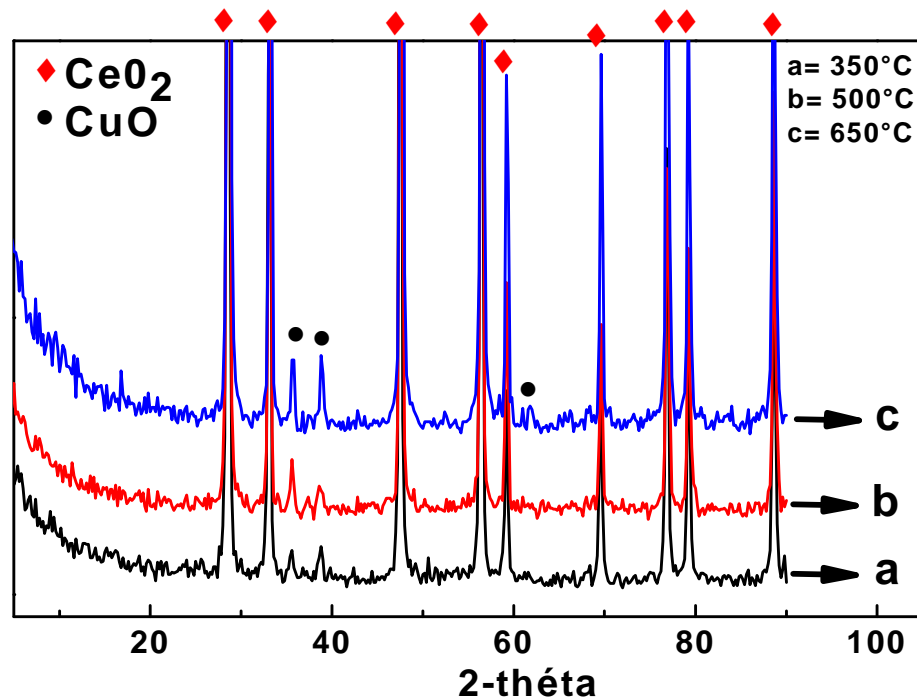


Figure III.11 : Diffractogramme de rayons X du catalyseur CuO/CeO₂ calciné à différentes températures.

IV. Détermination des aires spécifiques par la méthode BET

Dans notre travail, la méthode BET a été utilisée pour la détermination des aires spécifiques de nos échantillons. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4.

La surface spécifique d'un adsorbat est sa caractéristique la plus importante. C'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide. Nous avons utilisé l'azote comme gaz d'adsorption pour la détermination des aires spécifiques. Les échantillons subissent un traitement thermique à 250 °C sous un flux d'azote avant la mesure, puis l'adsorption s'effectue à la température de l'azote liquide (-196°C).

Tableau III.4 : Surface spécifique des catalyseurs supportés.

Catalyseurs	Teneur en métal (%) massique	Surface spécifique du support ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique des catalyseurs ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CuO/CeO ₂	4,2	90	40
NiO/CeO ₂	4,6	90	38
Co ₃ O ₄ /CeO ₂	4,2	90	32
CuO/TiO ₂	4,3	80	58
NiO/TiO ₂	4,1	80	51
Co ₃ O ₄ /TiO ₂	5,1	80	45

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons que la surface spécifique des catalyseurs est dans tous les cas plus faible que celle des supports correspondants quel que soit le métal. Cette diminution pourrait être attribuée à l'encombrement des pores par le métal, ce qui est en accord avec les résultats de Jiang et al. [4].

Il est à noter que l'imprégnation d'un métal à la surface des supports entraîne généralement une diminution de l'aire spécifique. Ce résultat pourrait être expliqué également par le fait que durant l'étape de préparation des catalyseurs, les groupements hydroxyles de surface ($\text{OH}_{\text{surface}}$) des supports ont été consommés par la phase active du précurseur [5].

Conclusion

- Nous avons préparé des catalyseurs de types MO/CeO₂ et MO/TiO₂ (M=Cu, Ni et Co) par la méthode d'imprégnation.
- Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques: l'analyse élémentaire par absorption atomique, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse texturale (les mesures de surface par la méthode BET), et l'analyse structurale par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (F.T.I.R.).
- L'analyse pondérale des métaux supportés fait apparaître que les teneurs réelles restent relativement proches des teneurs théoriques.
- Les diffractogrammes des rayons X de nos solides ont révélé la présence des phases d'oxydes métalliques suivantes : NiO, CuO et Co₃O₄ pour les phases imprégnées ainsi que les supports TiO₂ et CeO₂.
- L'analyse par spectrométrie infra-rouge (F.T.I.R.) fait apparaître la présence des bandes caractéristiques des oxydes O-M-O ou M-O-M (M= Ni ou Cu), des espèces CO₃²⁻ et des groupements hydroxyles de surface (OH liés). La calcination de nos solides a révélé une disparition des bandes caractéristiques, ce qui correspond à une déshydratation des catalyseurs.
- L'analyse texturale par la méthode BET a montré que la surface spécifique des catalyseurs dans tous les cas est plus faible que celle des supports correspondants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. Odier, Y. Nigara, J. Coutures, M. Sayer, J. Solid State Chem., 56 (1985) 32.
- [2] J. Theo Kloprogge, L. Hickey, R. L. Frost. Mater. Chem., 89 (2005) 99.
- [3] Z. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, J. Solid State Chem., 178 (2005) 736.
- [4] X. Y. Jiang , R. X. Zhou, P. Pan, B. Zhu, X. Yuan, X M. Zheng, Appl. Catal. A: Chem. 150 (1997) 131.
- [5] A. Saadi, Z. Rassoul et M. Bettahar, J. Mol. Catal. A: Chem. 164 (2000) 207.

Chapitre IV
Hydrogénation
du Benzaldéhyde

Introduction

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'obtention des alcools aromatiques à partir des aldéhydes. Ces réactions restent liées aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du catalyseur.

En catalyse hétérogène, la présence d'un support contribue souvent à accroître l'activité du métal et la résistance mécanique des catalyseurs. Vannice et Poondi [1] ont montré en hydrogénation du benzaldéhyde, qu'un choix judicieux et approprié du support catalytique peut favoriser une grande conversion et une bonne sélectivité en alcool benzylique.

L'influence de la nature du métal de transition dans l'hydrogénation des aldéhydes aromatiques, a fait l'objet de plusieurs études en particulier celle faite par Keane [2,3]. Afin de rechercher le métal possédant les propriétés catalytiques optimales, sélectif en alcool aromatique et ayant une activité convenable, nous avons testé des catalyseurs à base de nickel, de cuivre et de cobalt dans l'hydrogénation du benzaldéhyde.

Les catalyseurs à base de nickel, de cuivre et de cobalt ont été étudiés depuis de nombreuses années. Il a été montré que le nickel possède des propriétés particulières vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène ou d'autres réactifs comme : les oxydes de carbone (CO, CO₂), l'eau... et est donc attractif pour les réactions l'hydrogénation sélective ou de fonctionnalisation.

Le nickel présente également des propriétés catalytiques qui sont modifiées lorsqu'il est supporté par des oxydes réductibles tels que certains oxydes de terres rares [4-8], modifiés par ces mêmes éléments et supporté par un solide conventionnel tels que l'alumine, la silice ou le carbone [4,7-10].

Quand au cuivre, malgré sa faible activité pour les transformations chimiques, il présente une remarquable sélectivité. Ainsi par exemple, il peut être utilisé pour hydrogéner la liaison éthylénique de l'acrylonitrile (H₂C=CHCN) sans que l'hydrogène ne se fixe simultanément sur la liaison nitrile [11]. Il est aussi connu pour sa grande sélectivité dans l'activation des liaisons (C=O) et en particulier leur hydrogénation sélective [12].

Le cobalt fait partie des métaux les plus couramment utilisés dans le reformage du méthane, il reste l'élément privilégié des catalyseurs industriels, pour des raisons économiques [13]. Par ailleurs, peu de travaux ont été consacrés aux catalyseurs à base de cobalt pour les réactions d'hydrogénation, on peut citer par exemple les travaux de Chen et al. [14] pour

l'hydrogénation du cinnamaldéhyde et de Freidlin et al. [15] pour l'hydrogénation du benzaldéhyde.

Au cours de ce travail, nous avons testé des catalyseurs à base de nickel, de cuivre et de cobalt déposés sur la cérine (CeO_2) et le titane (TiO_2), afin d'évaluer l'influence de ces derniers sur les propriétés catalytiques en réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Les effets du temps et de la température de réaction sur les performances catalytiques ont été également examinés.

Les propriétés catalytiques des matériaux, M/CeO_2 et M/TiO_2 avec $\text{M} : \text{Ni}, \text{Cu}$ et Co sont sensibles à la température de réaction, à la nature du métal et à celle du support.

I. Mise en oeuvre de la réaction

Nous rapportons dans ce chapitre, l'étude de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse en présence de catalyseurs au nickel, au cuivre et au cobalt. Avant toute réaction catalytique, les solides subissent une préréduction à 350°C sous flux d'hydrogène pendant 2 heures. Par la suite, le catalyseur est porté à la température de la réaction. Le mélange réactionnel benzaldéhyde/ H_2 est envoyé vers le réacteur avec un débit de 1 L/h puis analysé en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Nous avons étudié l'effet de la température de réaction, l'effet de la nature du métal, de la nature du support sur le processus réactionnel.

Les produits de réaction attendus sont rapportés sur le schéma IV.1 : l'alcool benzylique, le toluène, le benzène et le méthylcyclohexane.

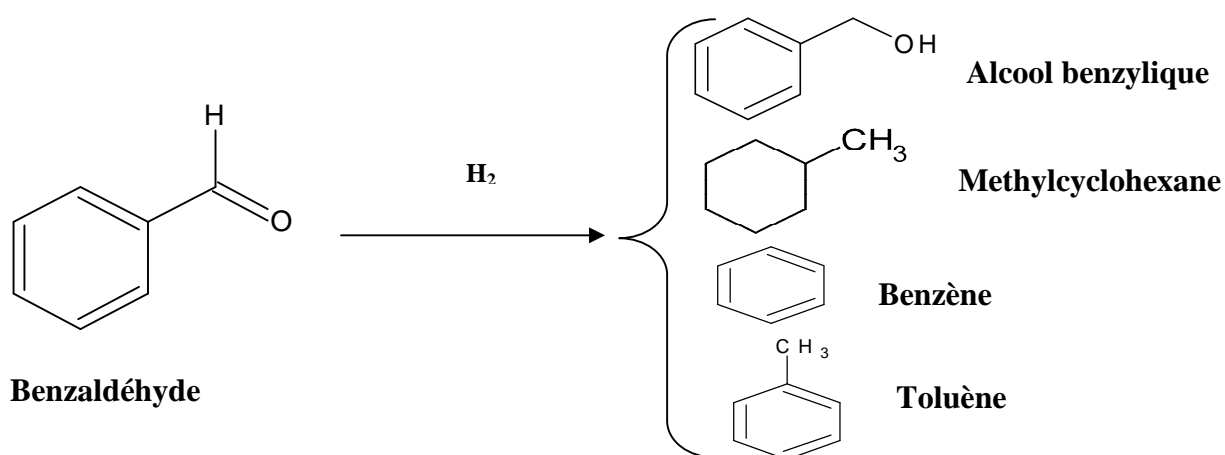


Schéma IV. 1 : Hydrogénation du benzaldéhyde en phase gazeuse.

II. RESULTATS

II.1. Etude des catalyseurs à base de nickel

II.1.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps

L'évolution de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde et des sélectivités des différents produits de la réaction, alcool benzylique, toluène et benzène, au cours du temps de travail a été examinée sur les systèmes Ni/CeO₂ et Ni/TiO₂ pour les différentes températures de réaction (100, 150, 200 et 250°C).

Les résultats rassemblés sur la **figure IV.1** révèlent une mise en régime après 2 heures de travail sur Ni/CeO₂ et dès les premières minutes pour Ni/TiO₂. Une légère désactivation en début de réaction est observée uniquement sur le système catalytique Ni/CeO₂.

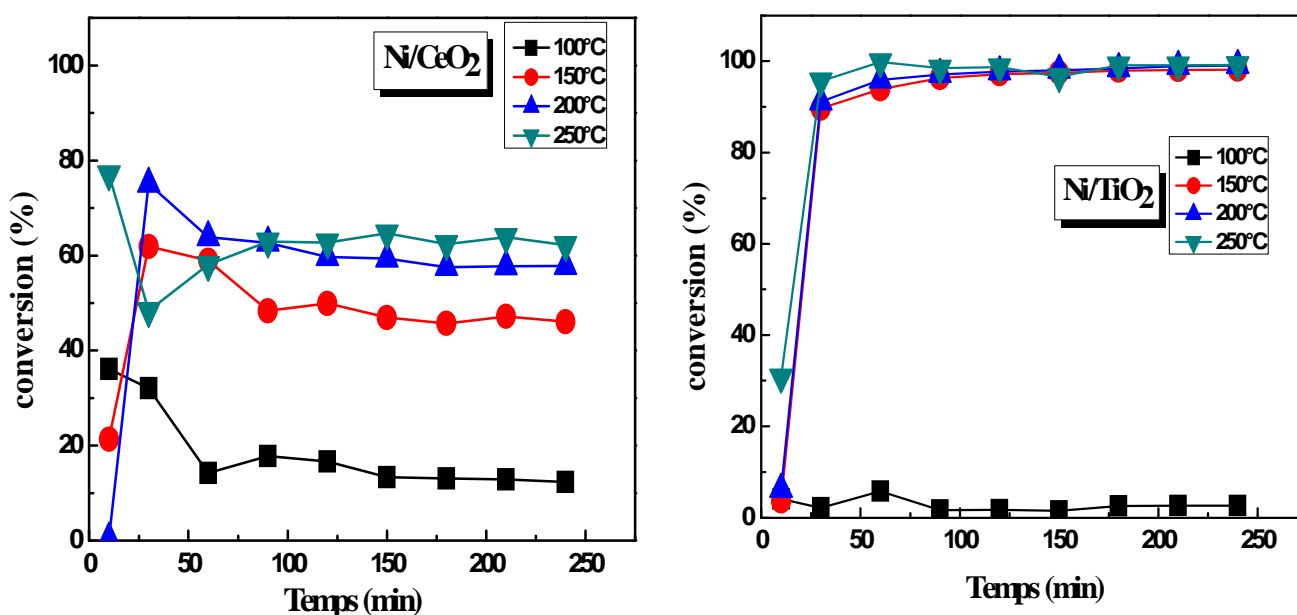


Figure IV.1 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde à différentes températures de réaction en fonction du temps sur les catalyseurs à base de nickel.

Les **figures IV.2** et **IV.3** montrent que pour l'ensemble des températures de réaction, la formation des différents produits de la réaction est relativement stable au cours du temps

suggérant que l'alcool benzylique, le toluène et le benzène font appel à des réactions parallèles de conversion du benzaldéhyde.

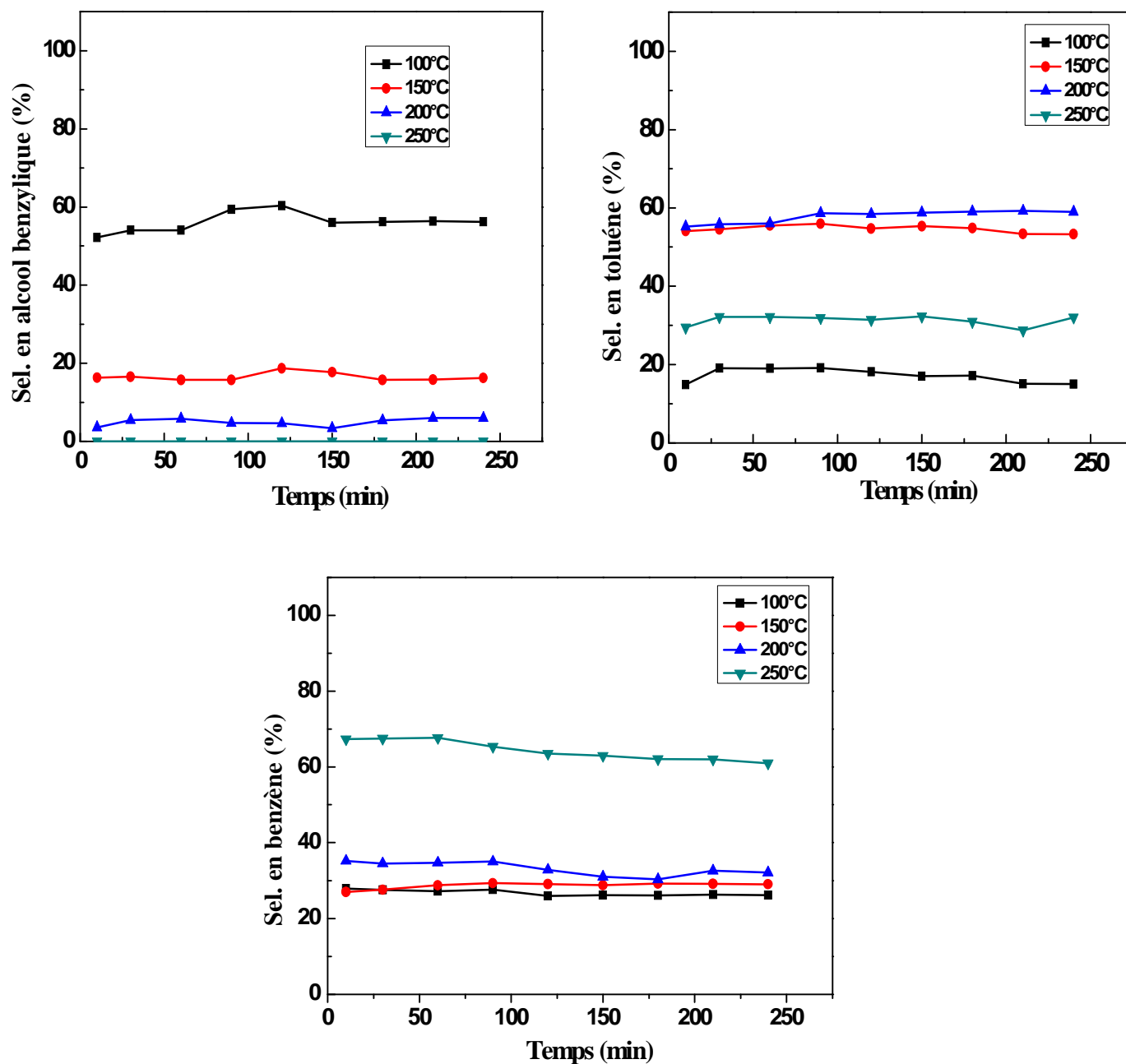


Figure IV.2 : Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Ni/CeO₂.

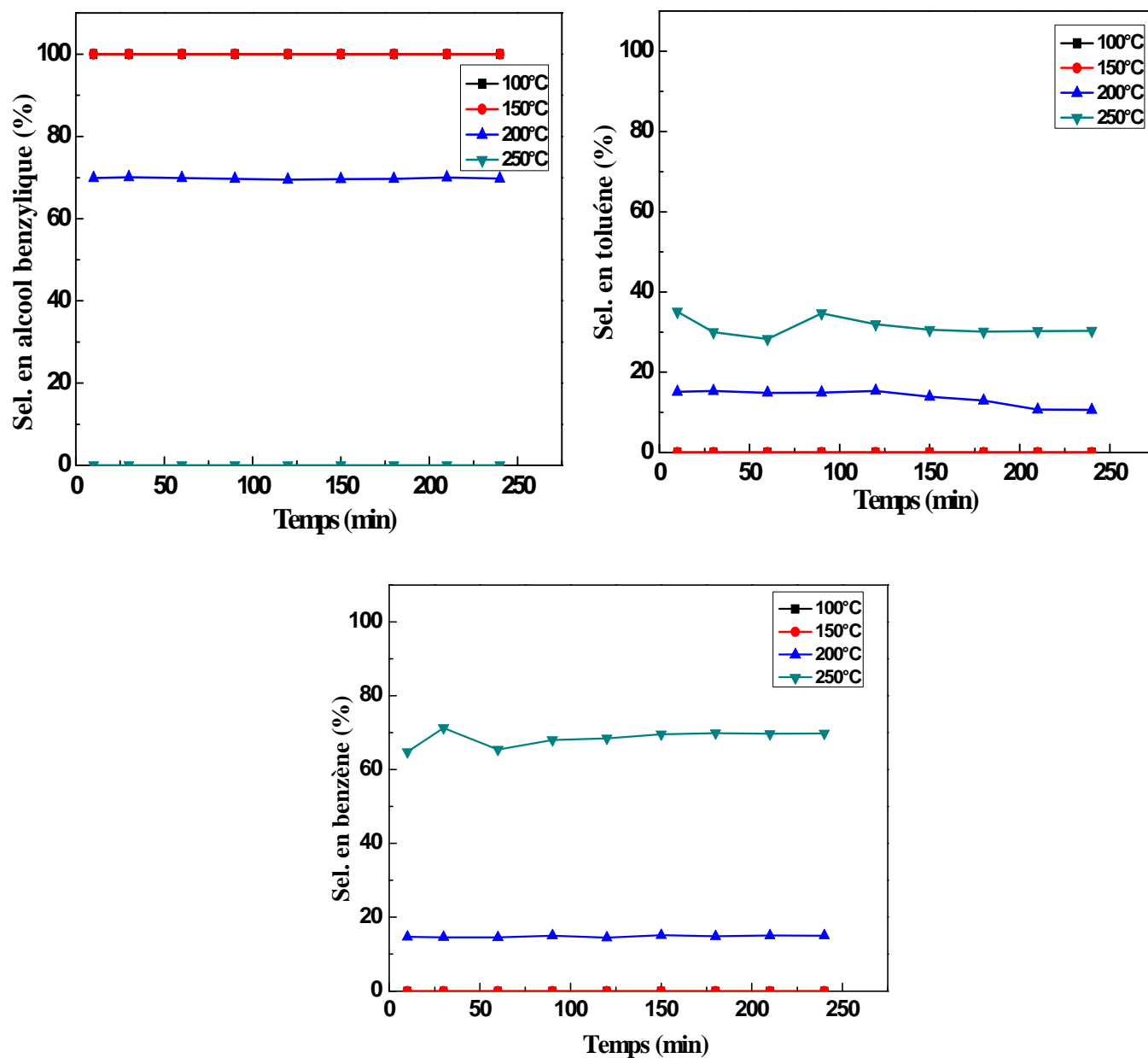


Figure IV.3 : Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Ni/TiO₂.

II.1.2. Evolution de la conversion en fonction de la température de réaction.

Le **tableau IV.1** et la **figure IV.4** montrent l'évolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction des différentes températures de réaction sur les catalyseurs Ni/CeO₂ et Ni/TiO₂. A basse température (100°C), de faibles activités sont observées avec des conversions de 3-13 % pour Ni/TiO₂ et Ni/CeO₂ respectivement. La conversion atteint 99% en présence de Ni/TiO₂ et 62% sur l'autre système Ni/CeO₂ à 250°C.

Tableau IV.1 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction.

Catalyseurs	Température (°C)	Conversion (%)	S.alcool Benzylique (%)	S. toluène (%)	S.benzène (%)	S.méthyl-cyclohexane (%)
Ni/CeO ₂	100	13	56	18	26	0
	150	46	16	55	29	0
	200	58	6	59	35	0
	250	62	0	32	68	0
Ni/TiO ₂	100	03	100	0	0	0
	150	98	100	0	0	0
	200	99	70	15	15	0
	250	99	0	30	70	0

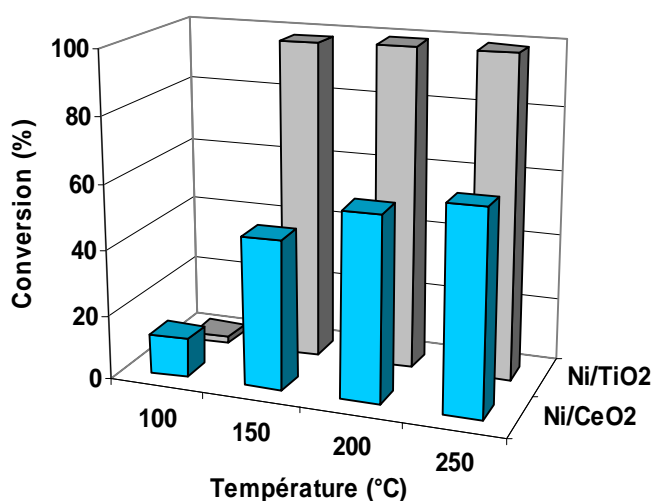


Figure IV.4 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs à base de nickel.

II.1.3. Evolution des sélectivités en fonction de la température de réaction

L'évolution des sélectivités en fonction de la température de réaction (**tableau IV.1**, **figure IV.5**) révèle qu'à basses températures, 100 et 150°C, l'alcool benzylique est le seul produit de réaction observé en présence de Ni/TiO₂. Au delà de 150°C, d'autres produits apparaissent tels que le toluène et le benzène avec des sélectivités de 15 et 15 % respectivement, à 200°C et 30 et 70 % à 250°C. Ces résultats suggèrent que l'alcool benzylique est un produit de basses températures (100-200°C). Contrairement au système, Ni/TiO₂, le solide Ni/CeO₂ semble être moins sélectif en alcool benzylique avec des sélectivités de 56 -6 % contre 100-70% pour des températures de réaction de 100- 200°C.

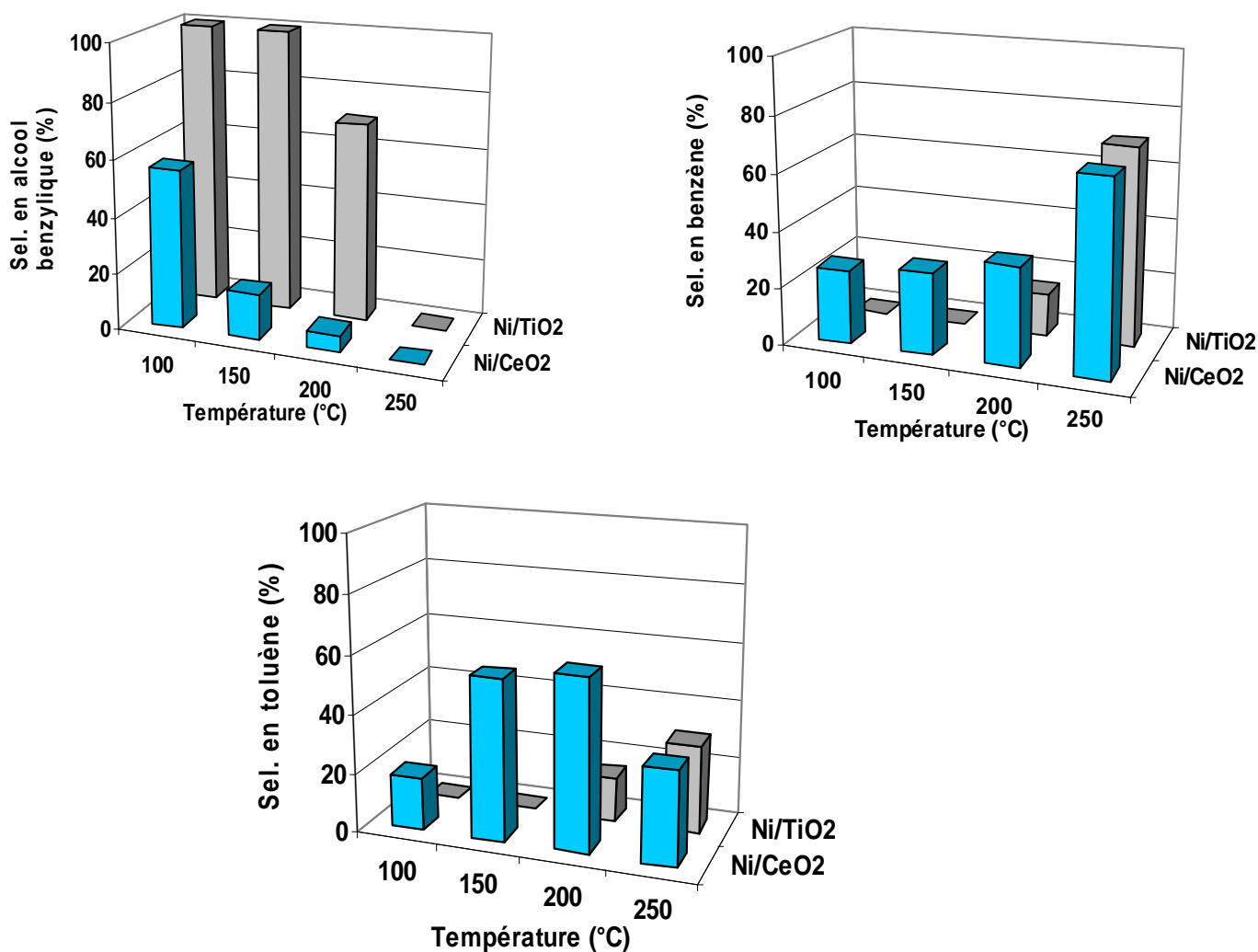


Figure IV.5 : Evolution de la sélectivité en produits en fonction de la température de réaction

II.2. Etude des catalyseurs à base de cuivre

II.2.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps

L'évolution de la conversion du benzaldéhyde et des sélectivités des différents produits de la réaction, alcool benzénique, toluène et benzène, à différentes températures de réaction en fonction du temps sur les catalyseurs Cu/CeO₂ et Cu/TiO₂ est représentée sur les figures IV.6 IV.7 et IV.8. L'analyse des résultats obtenus révèle que le régime stationnaire est atteint après environ 3h de test pour les deux solides. Comme dans le cas des solides à base de nickel, la formation des différents produits n'évolue pas au cours du temps confirmant ainsi que l'alcool benzénique, toluène et benzène se forment suivant des réactions parallèles.

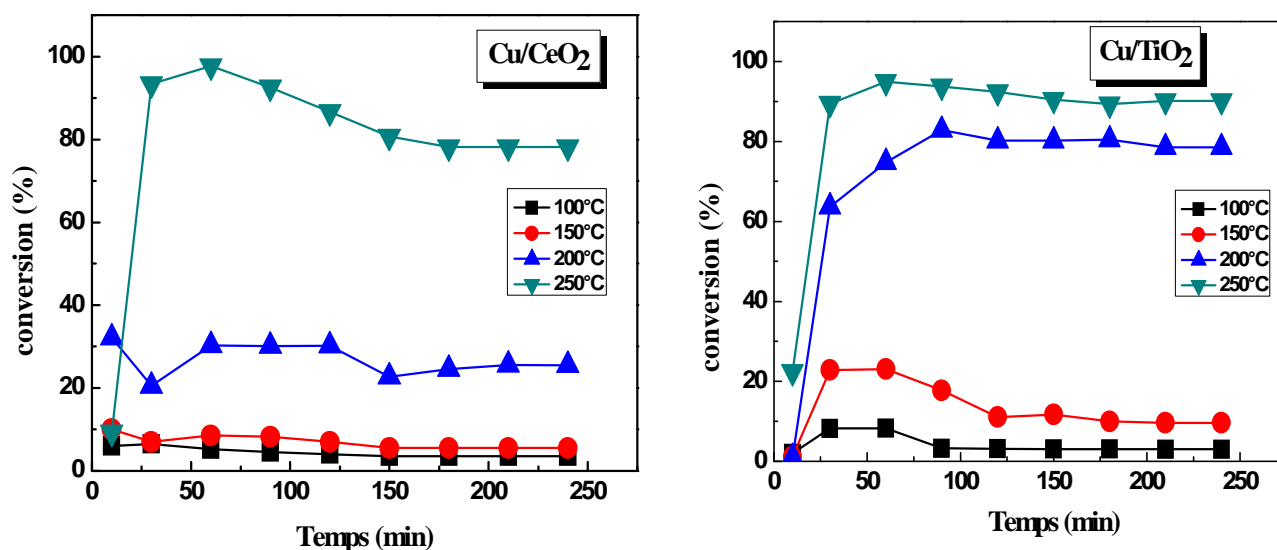


Figure IV.6 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde à différentes températures de réaction en fonction du temps sur les catalyseurs à base cuivre.

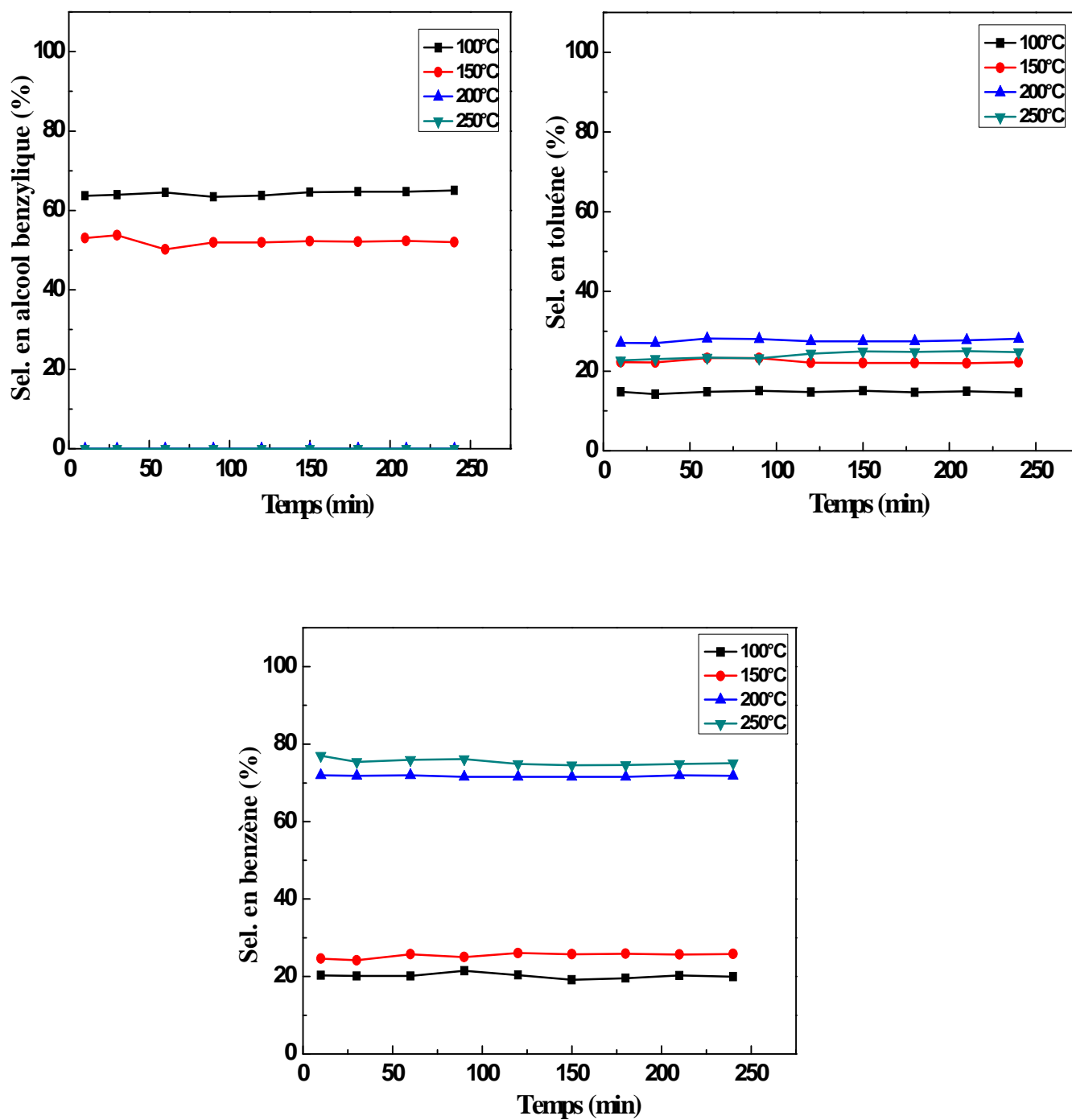


Figure IV.7: Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Cu/CeO₂.

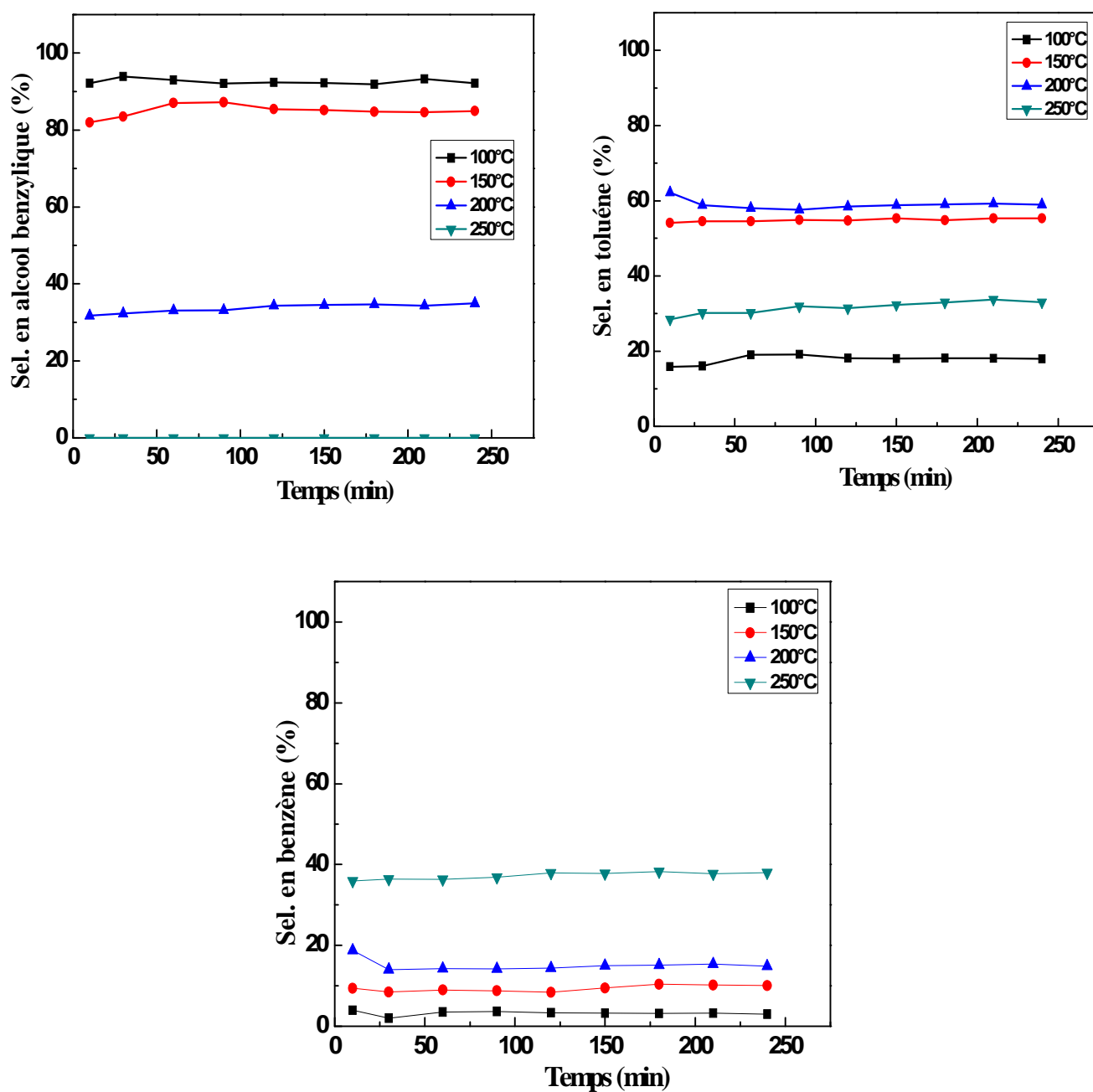


Figure IV.8: Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Cu/TiO₂.

II.2.2. Effet de la température de réaction sur la conversion

Les résultats de l'étude de l'effet de la température de réaction sur la conversion du benzaldéhyde sont portés sur la **figure IV.9** et le **tableau IV.2**. L'activité des systèmes à base de cuivre augmente avec la température de réaction. Ainsi, la conversion passe de 4 à 78% et de 3 à 90% en présence de Cu/CeO₂ et Cu/TiO₂ respectivement, lorsque la température croît de 100 à 250°C. Ces résultats montrent que la nature du support influe sur les propriétés catalytiques du cuivre. Le support TiO₂ pourrait rendre le catalyseur plus actif.

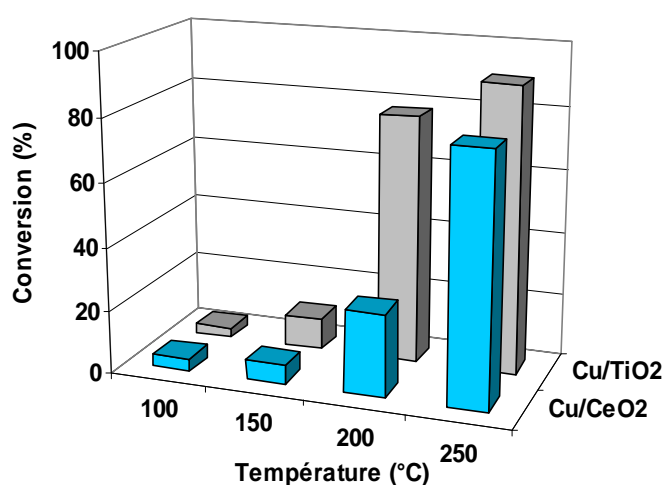


Figure IV.9: Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs à base de cuivre.

Tableau IV.2 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction.

Catalyseurs	Température (°C)	Conversion (%)	S.alcool Benzylique (%)	S. toluène (%)	S.benzène (%)	S.méthyl-cyclohexane (%)
Cu/TiO ₂	100	03	92	5	3	0
	150	10	85	5	10	0
	200	78	35	50	15	0
	250	90	0	62	38	0
Cu/CeO ₂	100	4	65	15	20	0
	150	6	52	22	26	0
	200	26	0	28	72	0
	250	78	0	25	75	0

II.2.3. Effet de la température de réaction sur les sélectivités

La distribution des produits de l'hydrogénation du benzaldéhyde est sensible à la température de réaction, comme le montrent **la figure IV.10 et le tableau IV.2**. Comme dans le cas des systèmes à base de nickel, l'alcool benzylique reste le produit majoritaire à basses températures de réaction, 100 et 150°C, avec des sélectivités respectivement de 92 et 85 % dans le cas de Cu/TiO₂ et de 65 et 52 % dans le cas de Cu/CeO₂.

Une augmentation de la température de réaction défavorise la formation de l'alcool benzylique au profit de celles du toluène et du benzène. En présence du solide Cu/TiO₂, les sélectivités en toluène sont de 50 et 62 % et en benzène de 15 et 38 % contre 35 et 0% en sélectivité en alcool benzylique pour des températures de réaction de 200 et 250 °C respectivement. En présence du solide Cu/CeO₂, les sélectivités en toluène sont de 28 et 25 % et en benzène de 72 et 75 %. Cependant, on note l'absence de la formation de l'alcool benzylique en présence du catalyseur Cu/CeO₂ pour les mêmes températures de réaction, 200 et 250°C (tableau IV.2).

A hautes températures (200 et 250 °C), le support CeO₂ favorise fortement la formation du benzène, produit de craquage, et le support TiO₂ celle du toluène, produit d'hydrogénation. Ces résultats montrent l'importance de la nature du support et des conditions de réaction dans la distribution des produits de la réaction de conversion du benzaldéhyde.

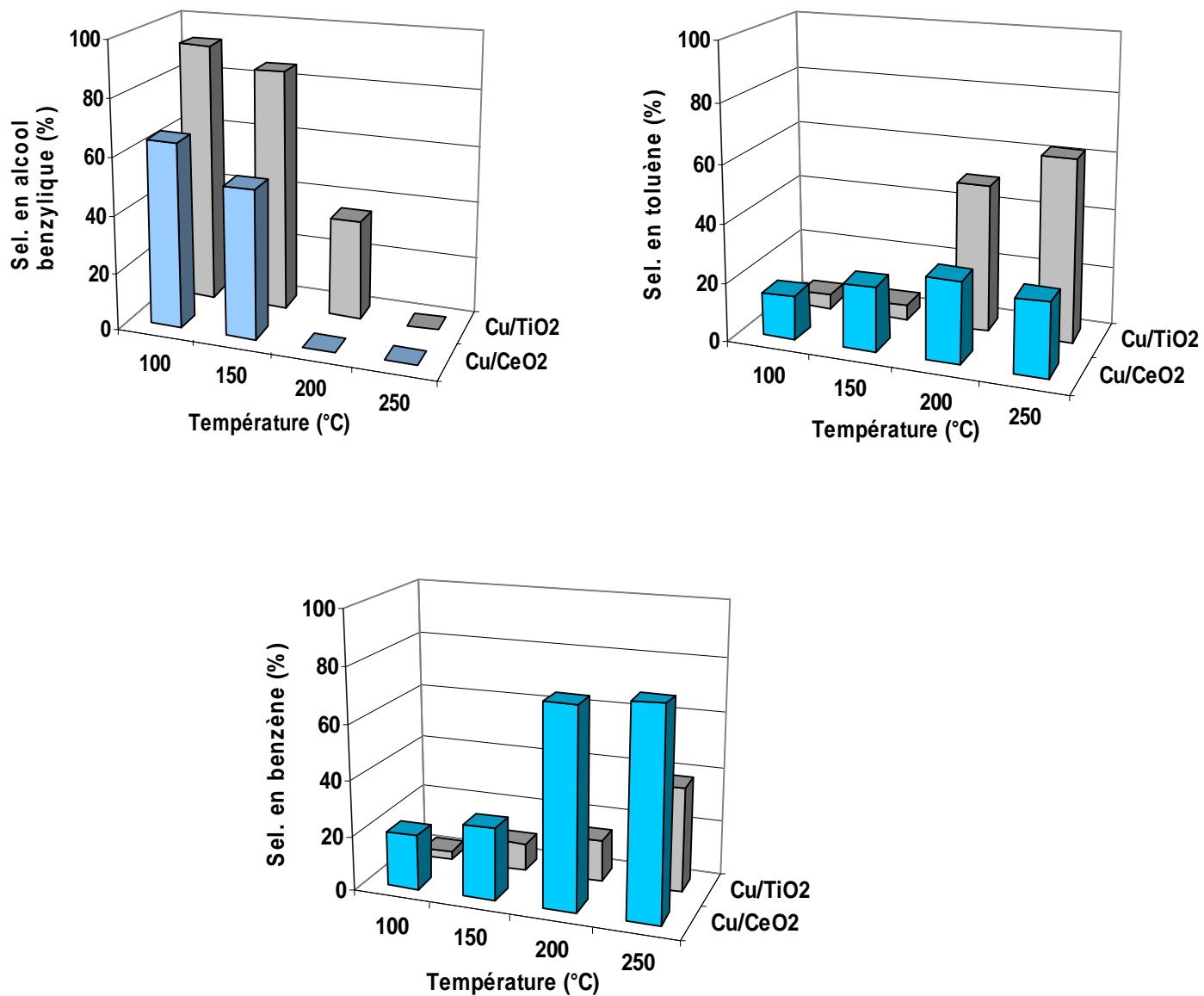


Figure IV.10 : Evolution de la sélectivité en produits en fonction de la température de réaction

II.3. Etude des catalyseurs à base de cobalt

II.3.1. Evolution de la conversion et des sélectivités au cours du temps

La réaction de réduction du benzaldéhyde en présence des systèmes, Co/CeO₂ et Co/TiO₂, a été examinée en fonction du temps de travail pour l'ensemble des températures de réaction. Les résultats rassemblés sur les figures IV.11, IV.12 et IV.13 révèlent une mise en régime après environ 90 minutes de travail et la formation des différents produits est relativement stable au cours du test catalytique. Il est à noter qu'en plus des produits, toluène, benzène et alcool benzylique, le méthylcyclohexane est observé en présence des solides à base de cobalt avec de très faibles sélectivités suggérant que le cobalt est un élément très hydrogénant comparé au cuivre et au nickel.

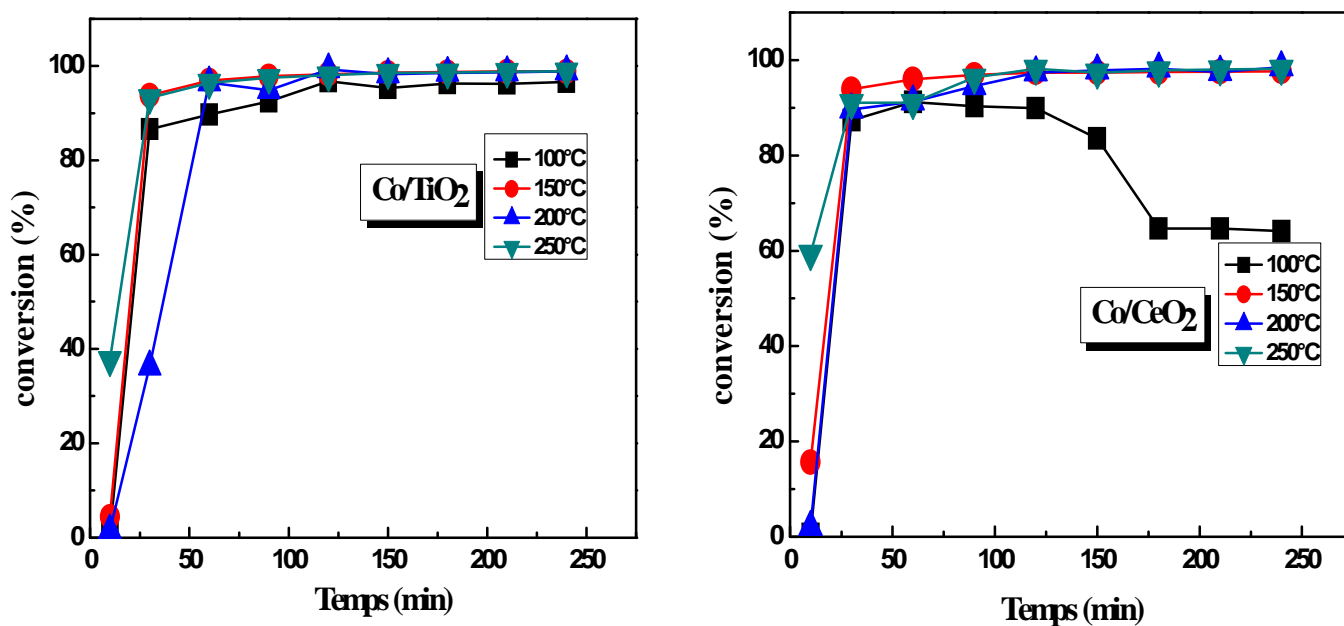


Figure IV.11 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde à différentes températures de réaction en fonction du temps sur les catalyseurs à base de cobalt.

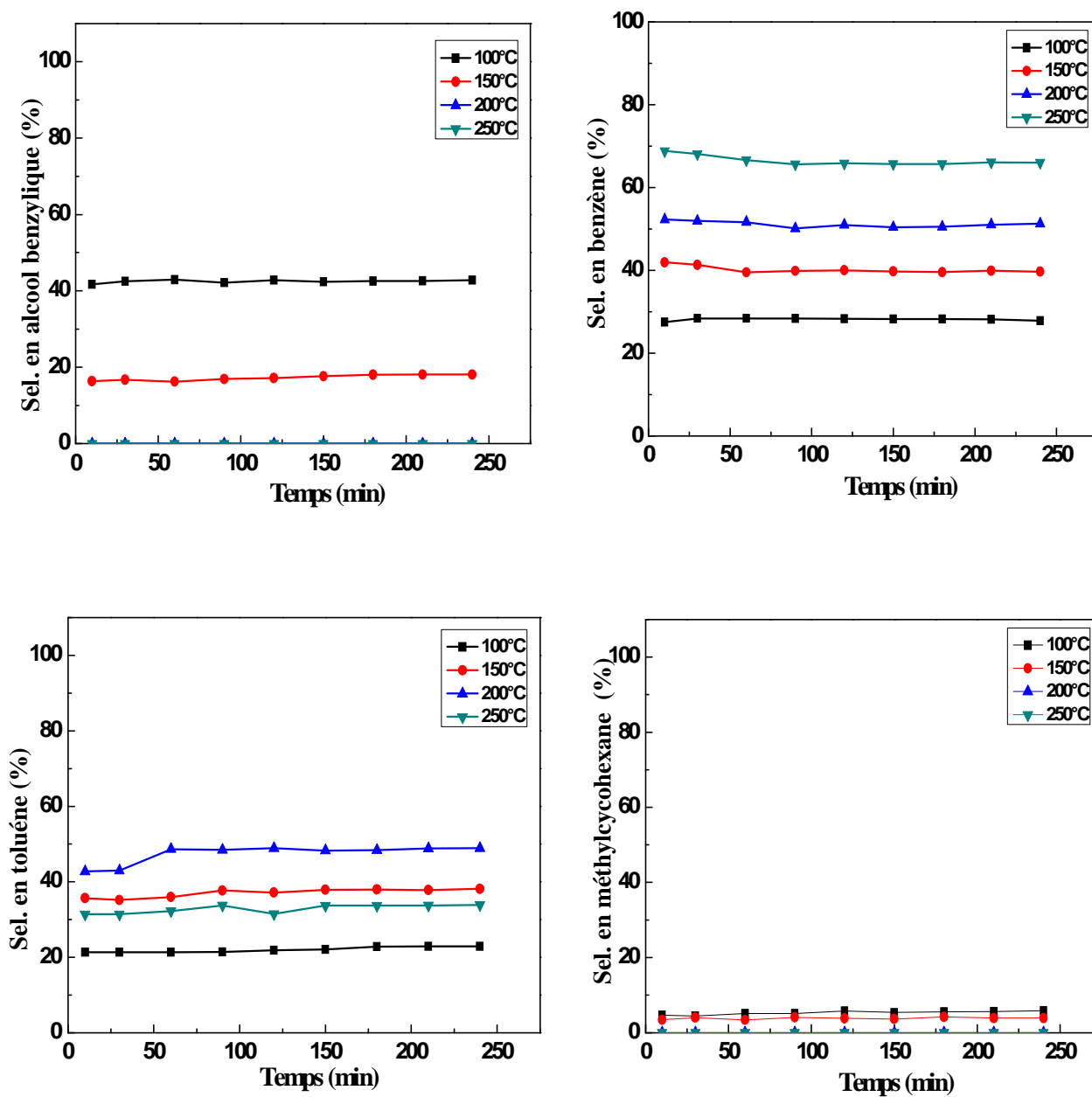


Figure IV.12 : Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Co/CeO₂.

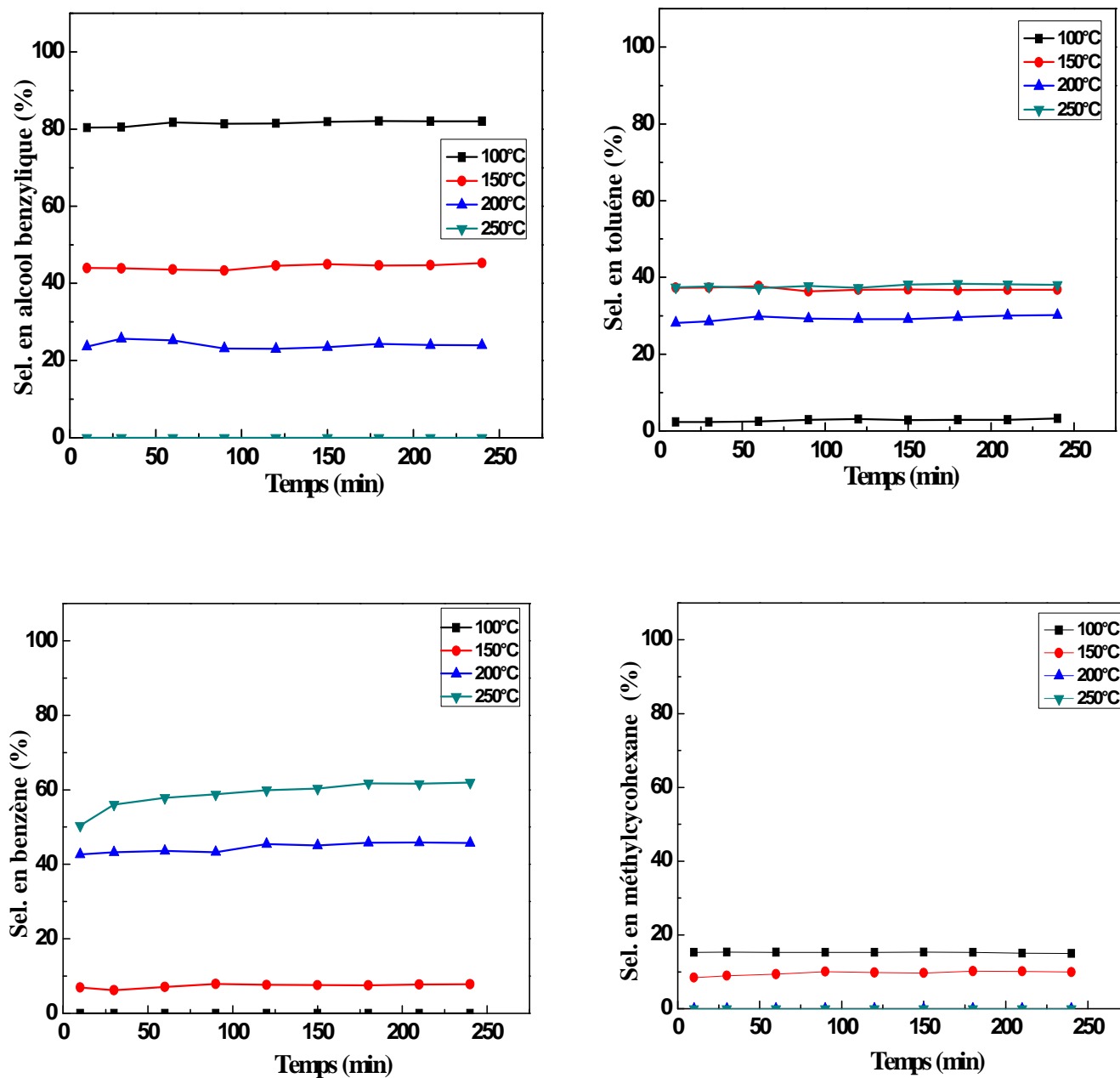


Figure IV.13 : Evolution de la sélectivité en produits de réaction à différentes températures de réaction en fonction du temps sur le catalyseur Co/TiO₂.

II.3.2. Effet de la température de réaction sur l'activité

La figure IV.14 et le tableau IV.3 représentent les performances catalytiques des solides Co/CeO₂ et Co/TiO₂. Ces derniers apparaissent comme des systèmes catalytiques beaucoup plus actifs que ceux à base de nickel et de cuivre. Co/TiO₂ et Co/CeO₂ affichent dès 100°C des conversions très élevées avec 97% et 64% respectivement. Au delà de cette température, l'activité des deux catalyseurs semble être indépendante de l'augmentation de la température de réaction avec des conversions de 98- 99%.

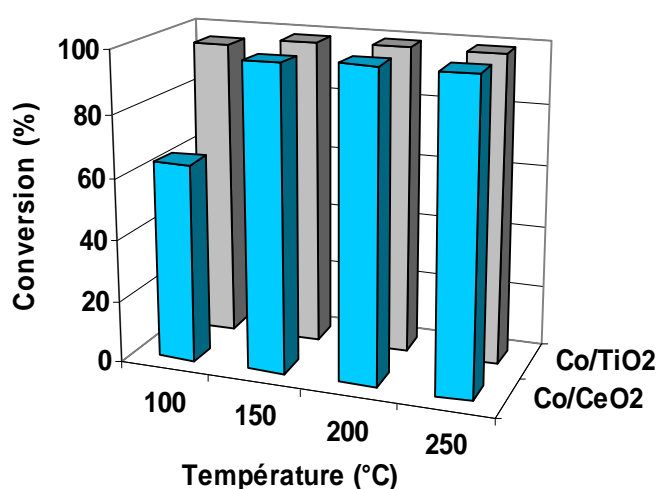


Figure IV.14 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs à base de cobalt.

Tableau IV.3 : Evolution de la conversion et des sélectivités en fonction de la température de réaction.

Catalyseurs	Température (°C)	Conversion (%)	S.alcool Benzylique (%)	S. toluène (%)	S.benzène (%)	S.méthyl-cyclohexane (%)
Co/TiO ₂	100	97	82	3	0	15
	150	99	45	37	8	10
	200	99	24	30	46	0
	250	99	0	38	62	0
Co/CeO ₂	100	64	43	23	28	6
	150	98	18	38	40	4
	200	98	0	49	51	0
	250	99	0	34	66	0

II.3.3. Evolution de la sélectivité des produits de réaction en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs Co/TiO₂ et Co/CeO₂

Contrairement à la conversion du benzaldéhyde, la distribution des produits dépend de la température de réaction et de la nature du support comme le montre le **tableau IV.3** et la **figure IV.15**. Il ressort des résultats les points suivants :

- A basse température (100°C), Co/TiO₂ conduit principalement à l'alcool benzylique avec 82% de sélectivité contre 43% en présence de Co/CeO₂. Avec l'augmentation de la température de réaction, la sélectivité en alcool diminue pour s'annuler au-delà de 200°C pour Co/TiO₂ et au delà de 150°C pour Co/CeO₂.
- La formation du toluène semble se stabiliser au delà de 100°C avec des sélectivités de 37-38% en présence de Co/TiO₂ alors qu'en présence de Co/CeO₂, la sélectivité en toluène augmente de 23 à 49% quand la température croît de 100 à 200°C et diminue à 34% lorsque la température de réaction atteint 250°C.
- La formation du benzène, produit de craquage, est favorisée avec l'augmentation de la température de réaction, sa sélectivité atteinte 62 et 66% en présence de Co/TiO₂ et de Co/CeO₂ respectivement.
- Le méthylcyclohexane apparaît à basses températures 100 et 150°C avec des sélectivités de 10-15 et de 4-6 % en présence de Co/TiO₂ et de Co/CeO₂ respectivement.

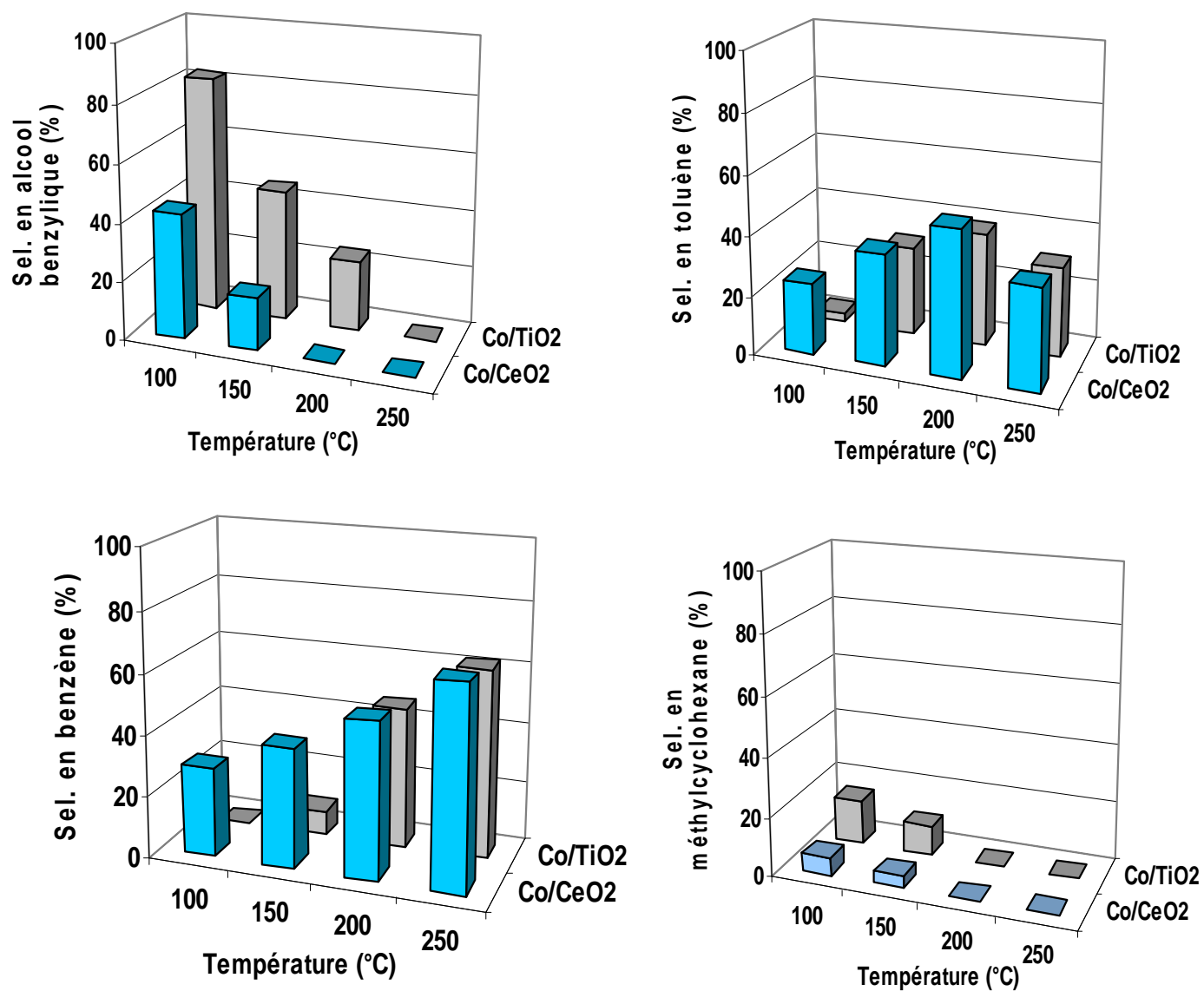


Figure IV.15 : Evolution de la sélectivité en produits en fonction de la température de réaction

III. DISCUSSION

III.1. Etude des catalyseurs supportés sur TiO₂

Dans la série M/TiO₂, Co/TiO₂ serait le plus actif et se distingue des 2 autres systèmes avec une conversion très élevée de 97-99% dès 100°C, suivi du catalyseur Ni/TiO₂ qui affiche une conversion de 98-99% à partir de 150°C, tandis que pour le système Cu/TiO₂, l'activité catalytique augmente avec la température de réaction. Ainsi, la conversion passe de 3 à 90% lorsque la température augmente de 100 à 250°C. La distribution des produits de la réaction est également très sensible aussi bien à la température qu'à la nature de l'élément de transition.

Ainsi, l'alcool benzylique est un produit de basses températures (100- 150°C) avec des sélectivités de 82-100% quelque soit le catalyseur. Sa sélectivité baisse avec l'augmentation de la température au profit de celles du toluène et du benzène. Il est à noter qu'en présence de Co/TiO₂, il y a formation du méthyl cyclohexane aux basses températures (100-150°C) avec des sélectivités de 15 et 10%.

L'ensemble des résultats obtenus avec la série M/TiO₂ montre que l'hydrogénation du benzaldéhyde en alcool est favorisée à basse température et semble être indépendante de la nature de l'élément métallique. Une augmentation de la température favorise la formation des autres produits, toluène et benzène. A 250°C, Co/TiO₂ et Ni/TiO₂ conduisent principalement à la formation de benzène et Cu/TiO₂ conduit à la formation de toluène.

III.1. Etude des catalyseurs supportés sur CeO₂

Dans la série M/CeO₂, la présence du cobalt rend le catalyseur très actif comme dans le cas de la série M/TiO₂, avec des conversions de 64- 98% aux basses températures (100-150°C). Les deux autres systèmes Cu/CeO₂ et Ni /CeO₂ ont une activité catalytique qui augmente avec la température de réaction. La conversion passe de 4 à 78% pour Cu/CeO₂ et de 13 à 62% pour Ni/CeO₂ lorsque la température croit de 100 à 250°C.

L'hydrogénation du benzaldéhyde en alcool benzylique en présence de la série M/CeO₂ est également favorisée à basse température (100°C) mais avec des sélectivités plus

faibles que celles observées en présence des systèmes M /TiO₂, 43-65% contre 82-100%. En revanche, la réaction du craquage du benzaldéhyde en benzène observée à haute température (250°C) est plus favorisée lorsqu'elle est catalysée par la série M /CeO₂. Des sélectivités en benzène variant entre 66 et 75% sont observées en présence de M /CeO₂ contre 38-70% en présence de M /TiO₂. Il est à signaler qu'en présence de Co/CeO₂, il y a également formation du méthyl cyclohexane aux basses températures (100-150°C) mais avec des sélectivités plus faibles que celles observées en présence de Co/TiO₂ (4-6% contre 10- 15%).

L'ensemble des résultats obtenus avec les séries M /TiO₂ et M/CeO₂ montre que l'alcool benzylique, provenant de l'hydrogénation du benzaldéhyde, est un produit de basse température (100-200°C) et que la nature du support joue un rôle important. Ainsi, TiO₂ est plus favorable à la formation de ce produit comparé au support CeO₂. Une augmentation de la température favorise la formation des autres produits, toluène et benzène. Le benzène est un produit de craquage de haute température (250°C) quelque soit la nature du support alors que la formation du toluène est favorisée à 250°C dans le cas de la série M /TiO₂ et à 200°C dans le cas de la série M /CeO₂. Parmi ces éléments de transition, seul le cobalt favorise la formation du méthylcyclohexane.

III.3. Activité catalytique

A basse température de réaction (100°C) à l'exception des solides catalytiques à base de cobalt, les faibles activités des catalyseurs à base de cuivre et de nickel peuvent être gouvernées par la force d'adsorption du réactif ou des produits oxygénés de surface comme les espèces alcoolate ou benzoate [16,17-18] de surface sur les sites acide-base des catalyseurs [16].

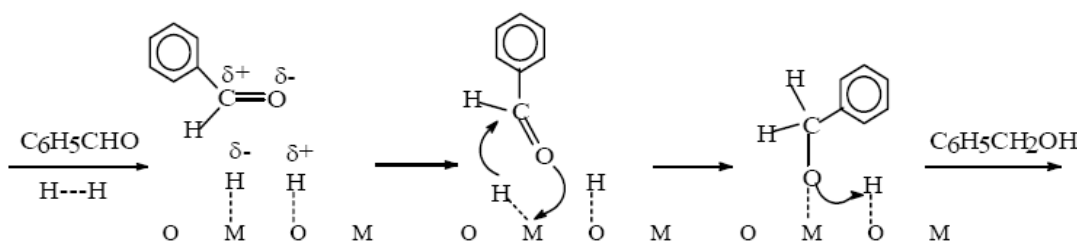
L'effet inhibiteur stable des produits oxygénés de surface est très évoqué dans l'hydrogénation des composés carbonylés conjugués sur des catalyseurs à base de cuivre [6-11]. La formation des espèces benzoate et alcoolate est aussi évoquée dans l'hydrogénation du benzaldéhyde sur les catalyseurs à base de nickel [26] et chromite de cuivre [20-21,27]. Ces espèces oxygénées stables forment des liaisons fortes à la surface de la structure des catalyseurs, ce qui empêcherait probablement, la désorption des produits de réaction.

III.4. Sélectivité

III.4.1. Formation de l'alcool benzylique

L'alcool benzylique est obtenu sélectivement sur tous les catalyseurs. Il est produit en quantité importante sur les catalyseurs déposés sur le support acide (TiO_2) qui favorise la réduction du groupement carbonyle en alcool correspondant. Cependant, l'analyse des résultats révèle une diminution de la sélectivité en alcool avec l'augmentation de la conversion du benzaldéhyde, ce qui montre que ce produit est favorisé à faible conversion de l'aldéhyde.

- A partir des profils de réduction, la présence à basse température de réaction d'une espèce réduite de cuivre, de nickel ou de cobalt dans la structure des catalyseurs, a probablement facilité la dissociation de l'hydrogène moléculaire à la surface catalytique favorisant, de ce fait, la formation de l'alcool benzylique. Le schéma réactionnel envisagé correspond à l'hydrogénation directe du benzaldéhyde avec intervention d'espèces de surface provenant de la dissociation du dihydrogène :



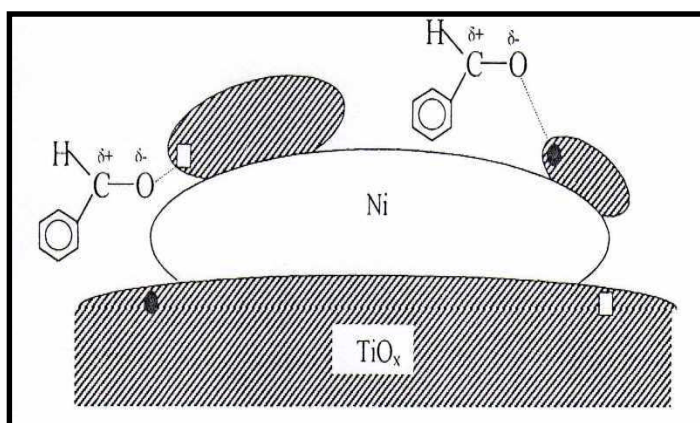
Le mécanisme proposé suppose la formation d'alcool benzylique sur un site réduit, (M ($\text{H}^{\delta-}$)-O ($\text{H}^{\delta+}$)). L'hydrogène dissocié peut attaquer la fonction carbonyle avec l'apparition d'espèces alcoolates responsables de la formation d'alcool benzylique [28]. Le processus de la formation de ce produit peut supposer une addition nucléophile 1-2, avec une polarisation élevée de l'état de transition comme dans l'hydrogénation des composés carbonyles conjugués [29].

D'autre part, sur le catalyseur Ni/ TiO_2 , l'importante sélectivité en alcool benzylique (100% à 100 et 150°C) est certainement liée à la création d'interaction métal-support (SMSI) de type électronique souvent évoquée dans le cas des métaux supportés par TiO_2 . Ainsi, le

catalyseur Ru/TiO₂ réduit à haute température par l'hydrogène présente des sélectivités élevées en alcool insaturé lors de la réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde [30]. Le catalyseur Pt/TiO₂ [1], ayant une forte interaction métal-support suite à un prétraitement sous hydrogène à 500°C, présente une sélectivité élevée en alcool benzylique. Les sites actifs créés par l'interaction métal-support sont les cations Ti³⁺ ou bien des lacunes d'oxygène présentes sur le support. Ces sites cationiques induisent une interaction avec l'oxygène du groupement carbonyle et l'activent pour la réaction d'hydrogénation [31]. L'adsorption du benzaldéhyde sur le catalyseur Ni/TiO₂ peut se schématiser ainsi :

Figure IV.8 : Modèle de sites interfaciales pour l'activation du groupement carbonyle du benzaldéhyde sur le catalyseur Ni/TiO₂ :

- : Cations Ti³⁺
- : Lacunes d'oxygène [32].



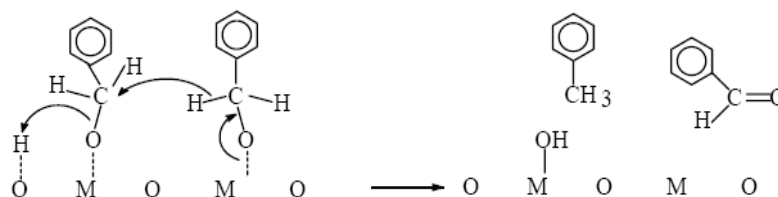
D'autre part, les catalyseurs supportés sur la cérine présentent également une sélectivité en alcool benzylique. Celle-ci peut être due à la réduction de la cérine en espèces CeO_x [33] capables d'activer la fonction carbonyle.

III.4.2 Formation du toluène

Concernant le toluène, il est généralement connu que ce produit peut se former à partir des réactions successives : l'hydrogénation du benzaldéhyde en alcool benzylique et la transformation de l'alcool benzylique en toluène (réaction de Sreekumar et Pillai) :



Le mécanisme peut impliquer deux espèces alkoxy voisines selon la suggestion de Sreekumar et Pillai [34].



Vannice et Poondi [1] ont également montré que l'alcool benzylique et le toluène se forment en série :



Keane [2] a montré que l'alcool benzylique n'est pas un intermédiaire des produits d'hydrogénolyse (benzène et toluène) et que le toluène est obtenu par clivage de la liaison C=O.

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.

D'après les résultats obtenus, on observe que l'augmentation de la température de réaction conduit à une diminution de la sélectivité en alcool benzylique au profit du toluène. Ce qui implique que le toluène peut probablement résulter de la transformation de l'alcool benzylique par des réactions successives.

D'autre part, on note que le toluène est formé en quantité importante sur les catalyseurs déposés sur un support à caractère acide (TiO_2) quel que soit le métal. Ce qui laisse penser que ce produit est favorisé par la présence de sites spécifiques, à caractère acide.

III.4.3 Formation du benzène

Dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, le benzène est connu pour être un produit d'hydrogénolyse de la liaison C-C externe du benzaldéhyde [2-3,34]. Une étude cinétique en phase gazeuse sur les catalyseurs au platine [1] ou au nickel [2] a montré que le benzène est issu directement à partir du réactif et non à partir de l'alcool benzylique ou du toluène. Le monoxyde de carbone est identifié comme co-produit du benzène [1]. 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 réactions [1-2,26].

Dans notre travail, le benzène est obtenu surtout à haute température de réaction de manière importante sur les catalyseurs déposés sur le support basique (CeO_2). En effet, l'analyse des résultats obtenus montre que ces catalyseurs conduisent également à la formation d'alcool benzylique et du toluène. Ceci nous laisse penser à une réaction d'hydrogénation successive [1,2,37] :



III.4.4. Formation du méthylcyclohexane

Le méthylcyclohexane est formé sélectivement à basse température en présence des catalyseurs à base de cobalt. Ce dernier est très hydrogénant car il présente une affinité marquée pour la liaison C=C du noyau aromatique. Par ailleurs, la formation du méthylcyclohexane provient probablement de l'hydrogénation du toluène en présence du Co, la réaction peut être écrite comme suit :



Conclusion

- Nous avons montré dans cette étude, l'effet de température de réaction sur les performances catalytiques de nos solides, de sorte que, aux plus hautes températures de réaction de meilleures conversions du benzaldéhyde sont obtenues.
- Les basses températures de réaction améliorent nettement la sélectivité en alcool benzylique pour l'ensemble des catalyseurs ; alors que les hautes températures de réaction favorisent la formation du toluène et du benzène.
- Cependant, l'analyse des résultats révèle une diminution de la sélectivité en alcool benzylique avec l'augmentation de la conversion du benzaldéhyde pour l'ensemble des catalyseurs, ce qui montre que ce produit est favorisé à faible conversion de l'aldéhyde.
- Le toluène est obtenu par hydrogénolyse de l'alcool benzylique, ceci laisse supposer que les sites actifs responsables pour la formation de l'alcool benzylique sont les mêmes pour la formation du toluène.
- Le benzène peut aussi provenir soit de l'hydrogénolyse du toluène soit de l'alcool benzylique.
- Le toluène et le benzène se forment en présence de catalyseurs à base de Cu, de Ni et de Co déposés sur TiO₂ et CeO₂, tandis que la formation du méthylcyclohexane est plus favorisée en présence des solides catalytiques à base de cobalt sur TiO₂ et CeO₂.
- L'étude de l'influence de la nature du support révèle que, les catalyseurs supportés par TiO₂ (acide), quel que soit le métal, sont actifs et sélectifs en alcool benzylique et que le catalyseur Ni/TiO₂ présente une sélectivité élevée en ce produit. Ceci est probablement lié à la création d'interaction de type métal-support.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. A. Vannice et D. Poondi, *J. Catal.*, 169 (1997) 166.
- [2] M. A. Keane, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 118 (1997) 261.
- [3] M. A. Keane, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 138 (1999) 197.
- [4] A. Guilleminot, Thèse, Poitiers, (1984).
- [5] A. Mauger, M. Escorne, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, J. C. Achar, J. Barrault, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 6004.
- [6] J. Barrault, A. Alouche, A. Chafik, V. Paul-Boncour, S. Prost, *Proc 9th Int. Cong. Catal.*, 2 (1988) 642.
- [7] J. Barrault, A. Alouche, V. Paul-Boncour, A. Chafik, S. Prost. *9th Int. Cong. Catal.* 2 (1988) 642.
- [8] J. Barrault and A. Alouche, *Appl. Catal.*, 58 (1990) 255.
- [9] J. Barrault, A. Guilleminot, V. Paul-Boncour, J. C. Achad, A. Percheron-Guegun, *Appl. Catal.* 21 (1986) 307.
- [10] M. Chafik, Thèse, Poitiers, (1988).
- [11] R. L. Augustine et P. Techasauvapak, *J. Mol. Catal.*, 87 (1994) 95.
- [12] H. Adkins, "Reaction of hydrogen with organic compounds over copper-chromium oxide and nickel catalysts" University of Wisconsin Press, (1938).
- [13] A. Erdöhelyi, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal. A Gen.*, 108 (1994) 205.
- [14] X. F. Chen, H. X. Li, Y. P. XU, M. Wang, *J. Catal.* 13 (2002) 107.
- [15] L. Kh. Freidlin, N. V. Borunova, S. S. Danlelova, S. I. Shcherbakova, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1973) 10.
- [16] D. Haffad, U. Kameswari, M. M. Bettahar, A. Chambellan et J. C. Lavalley, *J. Catal.*, 172 (1997) 91.
- [17] S. T. King, E. J. Strojny, *J. Catal.*, 76 (1982) 247.
- [18] M. Coudurier, G. Wieker-Coudurier, C. Naccache, B. Vital-Mathieu, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4 (1969) 1121.
- [19] C. A. Koustal, P. A. J. M. Angeware, V. Ponec, *J. Catal.*, 143 (1993) 573.
- [20] R. Hubault, M. Daage, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 22 (1986) 231.
- [21] R. Bechara, G. Wröbel, M. Daage, J. P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, 16 (1985) 15.
- [22] R. Hubault et Bonnelle J. P., M. Guisnet (Ed.), *Heter. Catal. And Fine Chem.*, Elsevier, Amsterdam, 287 (1991).

- [23] R. Hubault., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46 (1992) 25.
- [24] A Saadi., Thèse de doctorat, USTHB (2004).
- [25] J. March, *Adv.Org.Chem.*, Mc Graw-Hill, Tokyo, 507, (1997).
- [26] A Saadi, R Merabti, Z Rassoul, M.M Bettahar., *J. Mol. Catal. A : Chem*, 253 (2006) 79.
- [27] R. Hubault., J.P. Bonnelle, *J. Mol. Catal.*, 55 (1989) 170.
- [28] A Saadi., Z., Rassoul, M.M Bettahar, *J.Mol.Catal. A : Chem*.164 (2000) 205.
- [29] M.A Vannice., *J. Catal. Today*, 12 (1992) 255.
- [30] B. Coq, P. S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, M. Warawdekar, *J. Mol. Catal.* 85 (1993) 215.
- [31] M.A.Vannice, *Catal. Today*, 12 (1992) 255.
- [32] M.A. Vannice, *J. Catal.*, 115 (1989) 65.
- [33] Z. Gaizi, Thèse de doctorat, Poitiers (1990).
- [34] R. Sreekumar et Pillai C.N., *Catal. Lett.*,19 (1993) 281.
- [35] M.A. Keane, P.M. Patterson, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 92 (1996) 1413.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'hydrogénation du benzaldéhyde en régime dynamique, à pression atmosphérique, en présence de catalyseurs à base de nickel, de cuivre et de cobalt supportés.

Dans la première partie de ce travail, nous avons caractérisé les catalyseurs en utilisant différentes techniques physico-chimiques d'analyses. Les principaux résultats obtenus dans la caractérisation des différents solides sont les suivants :

- L'analyse pondérale des métaux supportés fait apparaître que les teneurs réelles restent relativement proches des teneurs théoriques.
- Les diffractogrammes de rayons X de nos solides ont révélé la présence des phases d'oxydes métalliques suivantes : NiO, CuO et Co_3O_4 pour les phases imprégnées ainsi que les supports TiO_2 et CeO_2 .
- L'analyse par spectrométrie infra-rouge (F.T.I.R.) a révélé la présence des bandes caractéristiques des vibrations O-M-O ou M-O-M (M= Ni ou Cu), des espèces CO_3^{2-} et des groupements hydroxyles de surface (OH liés). La calcination de nos solides a révélé une disparition des bandes caractéristiques, ce qui correspond à une déshydratation des catalyseurs.
- L'analyse texturale par la méthode BET a montré que la surface spécifique des catalyseurs dans tous les cas est plus faible que celle des supports correspondants.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié l'influence de certains paramètres opératoires sur les propriétés catalytiques lors de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Les principales conclusions que l'on peut établir sont les suivantes :

- Les catalyseurs à base de cobalt sont les plus actifs dans le domaine de températures étudiées, alors que les catalyseurs à base de cuivre sont les moins actifs.

- L'alcool benzylique est obtenu sélectivement sur tous les catalyseurs et les basses températures de réaction améliorent nettement la sélectivité en alcool en diminuant la conversion du benzaldéhyde.
- L'augmentation de la température de la réaction a entraîné une augmentation de la conversion du benzaldéhyde avec l'apparition du toluène et du benzène dans le mélange réactionnel. Ces derniers sont obtenus avec des sélectivités élevées au détriment de l'alcool benzylique.
- Le toluène est obtenu par hydrogénolyse de l'alcool benzylique, ceci laisse supposer que les sites actifs responsables pour la formation de l'alcool benzylique sont les mêmes pour la formation du toluène.
- Le benzène pourrait aussi provenir soit de l'hydrogénolyse du toluène soit de l'alcool benzylique.
- Le toluène et le benzène se forment en présence de catalyseurs à base de Cu, de Ni et de Co déposés sur TiO_2 et CeO_2 , tandis que la formation du méthylcyclohexane est plus favorisée en présence des solides catalytiques à base de cobalt sur TiO_2 et CeO_2 .
- L'étude de l'influence de la nature du support révèle que, les catalyseurs supportés par TiO_2 (acide), quel que soit le métal, sont actifs et sélectifs en alcool benzylique. Parmi la série étudiée, le catalyseur Ni/ TiO_2 présente la sélectivité la plus élevée en ce produit. Ceci est probablement lié à la création d'une interaction de type métal-support, plus importante dans ce système.

Annexe

ANNEXE I

CARACTERISATIONS

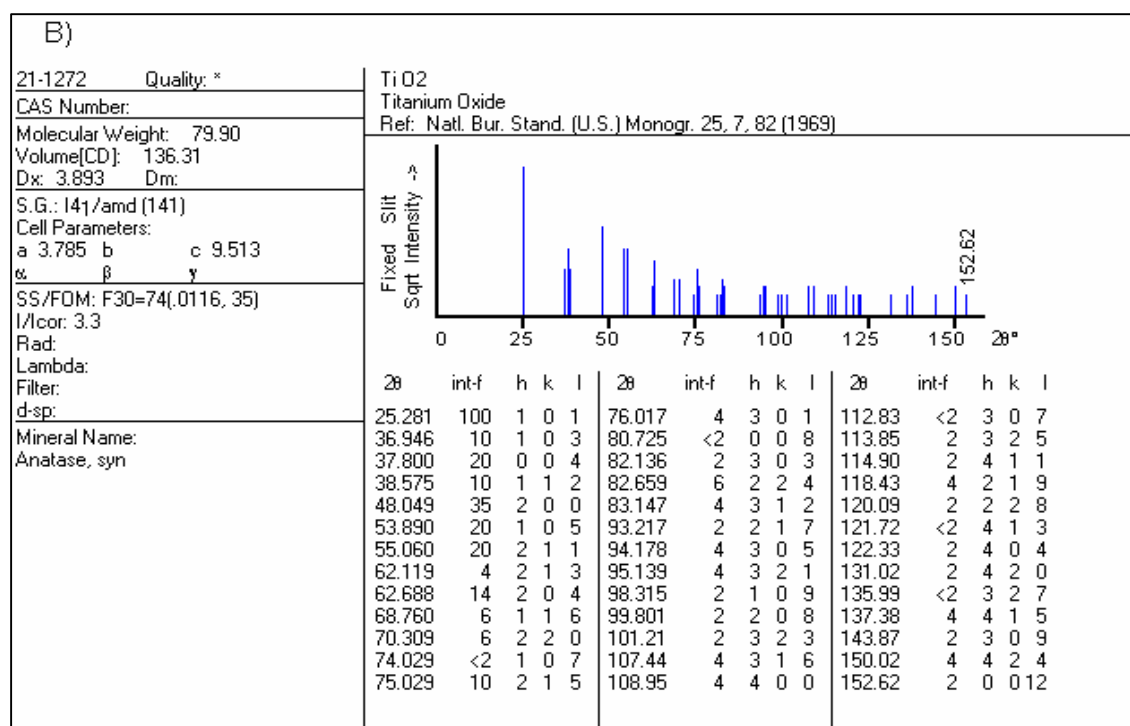
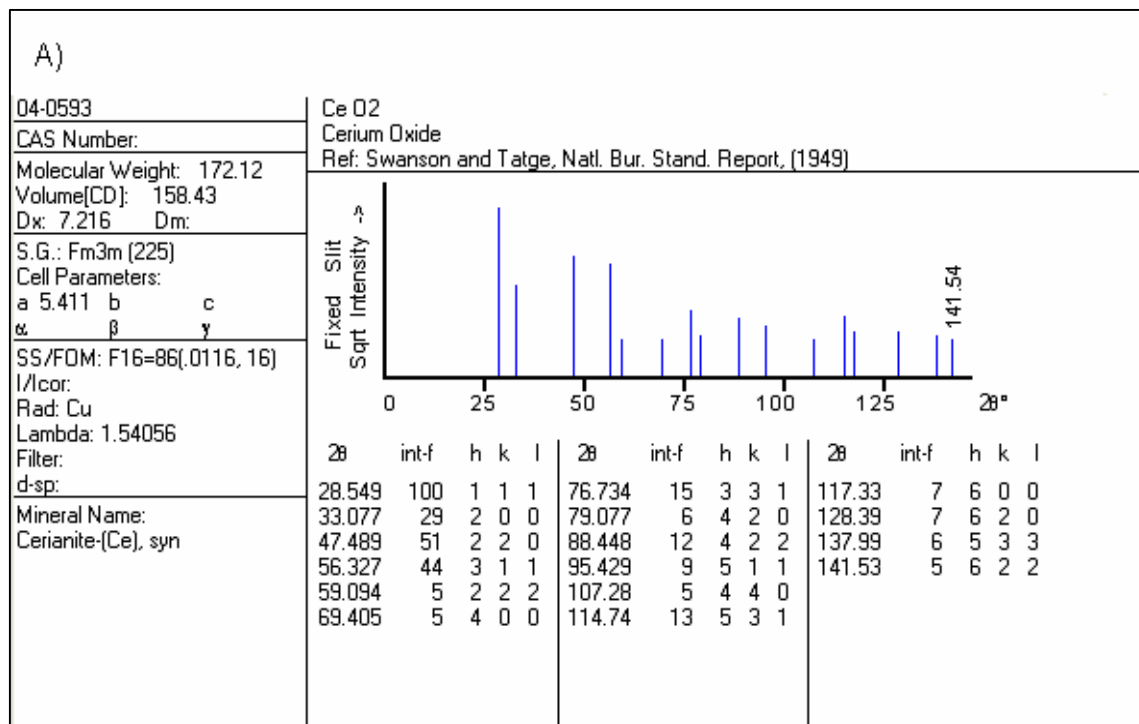


Figure I.1 : Fiches JCPDS des oxydes : A) CeO₂
B) TiO₂

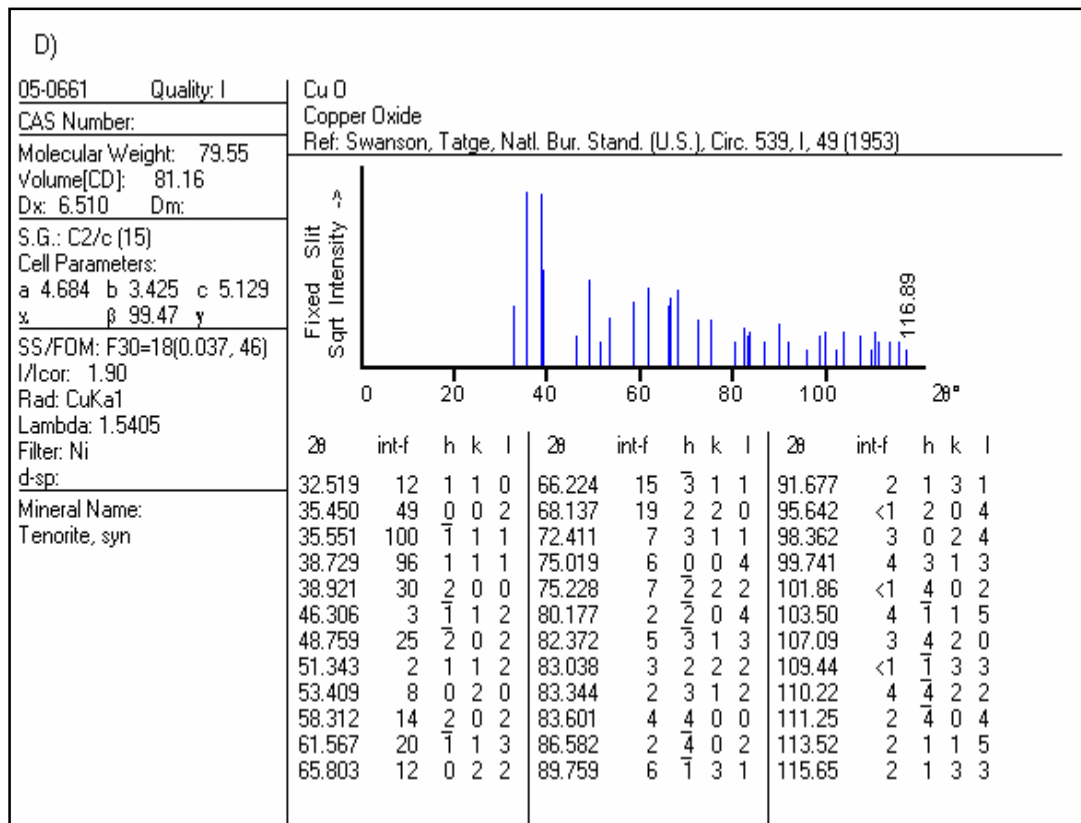
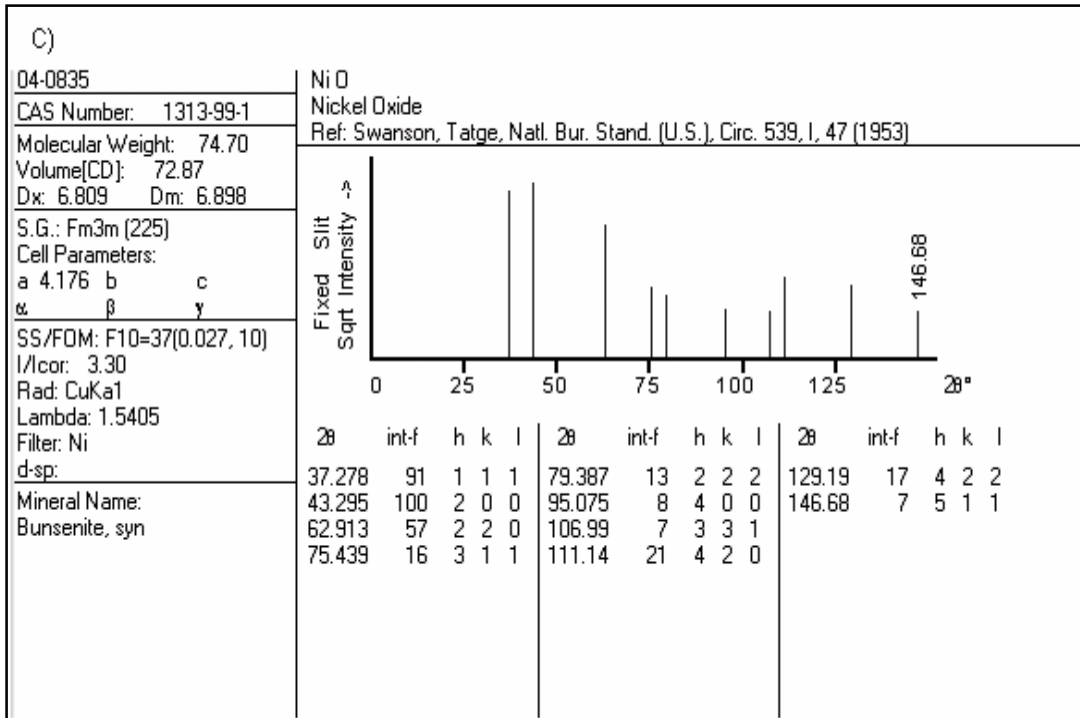
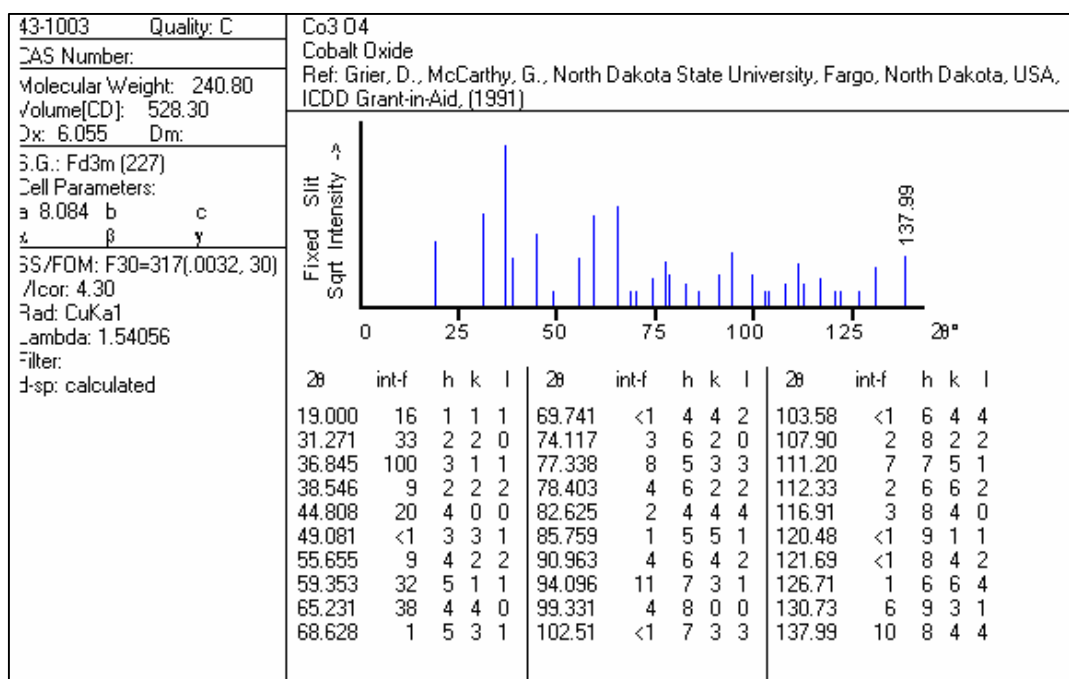
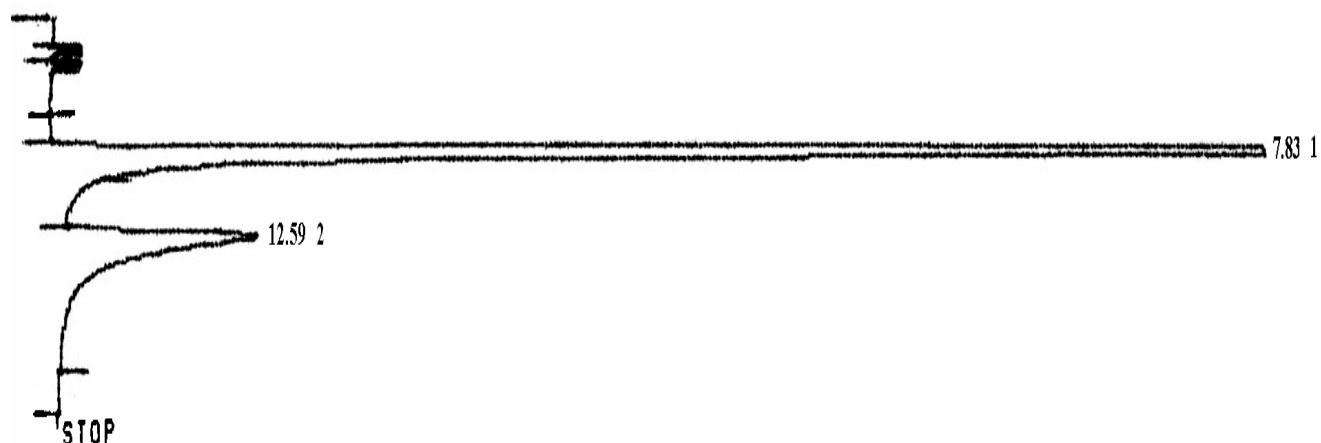


Figure I.2 : Fiches JCPDS des oxydes : C) NiO
D) CuO

Figure I.3 : Fiche JCPDS du Co₃O₄

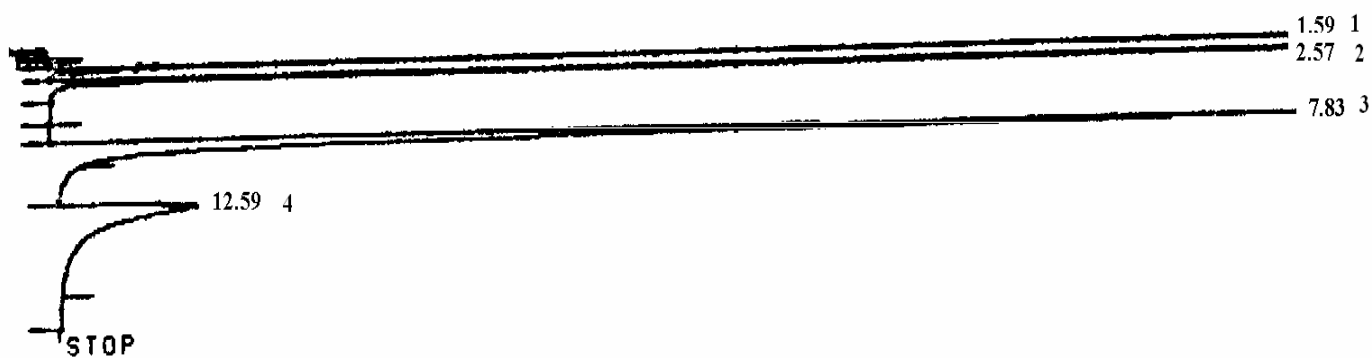
ANNEXE II

***HYDROGENATION DU
BENZALDEHYDE***



1. Benzaldéhyde
2. Alcool benzylique

Figure II.1 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'hydrogénation du benzaldéhyde en régime dynamique sur le catalyseur Ni/TiO₂.



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

Figure II.2 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'hydrogénation du benzaldéhyde en régime dynamique sur le catalyseur Cu/TiO₂.