

N° d'ordre : 07/2008-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 LANASRI Kahina

Sujet

**ETUDE DE LA REACTION D'HYDROGENATION DU
BENZALDEHYDE SUR DES MATERIAUX SILICATES MESOPOREUX
DOPES PAR DES ELEMENTS DE TRANSITION**

Soutenu publiquement le : 05/10/2008, devant le jury composé de :

Mr M.CHATER	Professeur	(USTHB)	Président
Mr A.SAADI	Maître de conférence	(USTHB)	Directeur de thèse
Mme O.CHERIFI	Professeur	(USTHB)	Examinatrice
Mme F.SADI	Maître de conférence	(USTHB)	Examinatrice
Mme D.HALLICHE	Maître de conférence	(USTHB)	Examinatrice

✿ A mes parents

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

✿ A mes frères

En témoignage de mon amour et de ma profonde admiration

✿ A toute ma famille

En témoignage de mon affection et mon respect

✿ A tous mes amis (es)

Merci pour votre soutien

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie de Gaz Naturel (Faculté de Chimie) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene dirigé par Mme le professeur C. Rabia.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Mr SAADI Adel, Maître de conférence à l'USTHB pour l'intérêt et ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand profit ainsi que l'aide et l'encouragement prodigués tout au long de ce travail.

Je suis très honorée que Mr M. CHATER, professeur à l'USTHB, accepte de juger ce travail et de présider ce jury.

Je remercie très respectueusement Mme F.SADI Maître de conférence à l'USTHB, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury

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

Mes vifs remerciements vont également à Mme D.HALLICHE Maître de conférence à l'USTHB qui a bien voulu accepter d'être membre à ce jury.

Je ne saurais oublier de remercier tous les membres du laboratoire en particulier Khaled, Sihem, Nadia et Fouzia pour leur amitié et leur disponibilité ainsi que tous mes amis et collègues de la faculté de chimie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Etude des catalyseurs	2
I.1. Historique.....	2
I.2. Méthodes de préparation des matériaux silicates mésoporeux.....	3
I.2.1. Préparation hydrothermale.....	4
I.2.2. Préparation par échange de surfactant par des cations.....	4
I.2.3. Préparation par greffage.....	4
I.2.4. Préparation par imprégnation.....	4
I.3. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux.....	5
I.3.1. Mécanisme de structure atomique par les cristaux liquides.....	5
I.3.2. Mécanisme de l'auto-assemblage.....	6
I.3.3. Mécanisme de l'auto-assemblage coopératif.....	6
I.4. Propriétés et application des matériaux silicates mesoporeux.....	10
II. Hydrogénation catalytique du benzaldéhyde	11
Bibliographie	

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction.....	18
I. Absorption atomique.....	18
II. Technique Brunauer, Emmet et Teller (BET).....	19
III. Technique de diffraction des rayons X.....	20
IV. Technique de la spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier	20
V. Mesure d'acidité par la réaction de décomposition de l'isopropanol.....	21
VI. Test catalytique.....	23
VI.1. Conditions générales du test.....	23
VI.2. Conditions du prétraitement.....	24
VI.3. Conditions du test.....	24
VI.4. Analyse du réactif et des produits de réaction.....	24
Bibliographie	

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Introduction.....	27
I. Préparation des catalyseurs.....	27
I.1. Préparation des solides M-HMS-n.....	27
I.2. Origine et propriétés des précurseurs et des réactifs	29
II. Caractérisation par les différentes techniques physico-chimique d'analyse précurseur métalliques	30
II.1. Analyse chimique par absorption atomique	30
II.2. Détermination des aires spécifiques par la méthode BET	31
II.3. Etude structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X	32
II.4. Etude structurale par spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier	36
III. Technique de mesure d'acidité des solides par la réaction de décomposition de l'isopropanol	38

III.1. Mise en régime des solides.....	38
III.2. Effet de la teneur en métal	41
III.3. Influence de la température de la réaction	42
III.4. Influence du gaz du prétraitement.....	44
Conclusion	46

Bibliographie

CHAPITRE IV : HYDROGENATION DU BENZALDEHYDE : RESULTATS ET DISSCUSION

Introduction	48
Mise en œuvre de la réaction	48
I. Résultats	48
I.1.Evolution de la réaction en fonction du temps.....	48
I.2.Evolution de la réaction en fonction de la température.....	51
I.3.Influence de la teneur en métal.....	55
I.4.Effet de la température de prétraitement.....	56
I.5.Effet du gaz de prétraitement.....	57
II. Discussion	58
II.1.Activité catalytique.....	59
II.2.Sélectivité.....	60
II.2.1.Formation de l'alcool benzylique.....	60
II.2.2.Formation du toluène.....	61
II.2.3.Formation du benzène.....	63
II.3.Effet du mode de prétraitement.....	63

Bibliographie

CONCLUSION GENERALE	66
----------------------------	----

INTRODUCTION

Introduction

Les matériaux mésoporeux obtenus à partir des cristaux liquides lyotropes sont considérés comme de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse. Ces derniers suscitent de nos jours un intérêt croissant dans la recherche des matériaux à porosité contrôlée et qui sont actuellement un domaine d'une intensive activité de recherche, dues à leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques: une structure poreuse régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Parmi ces matériaux, se trouvent les solides appelés « HMS » (Hexagonal Mesoporous Silica).

Comparativement aux zéolithes, les matériaux mésoporeux de type HMS ont une très grande surface spécifique (jusqu'à 1000 m²/g et même plus), une taille de pores uniforme comprise entre 20 et 100 Å, une stabilité thermique très élevée (jusqu'à 1073K) et une grande capacité d'adsorption pour les hydrocarbures. Ils possèdent également des parois très épaisses, une large texture mésoporeuse et fournissent un meilleur transport et une meilleure diffusion des produits dans ses canaux.

Les applications des solides mésopores de type HMS sont très nombreuses dans le domaine de la catalyse : domaine des nanoparticules, la catalyse acide-base, catalyse d'oxydation, les procédés de raffinage du pétrole ainsi que les domaines d'adsorption et de la séparation des molécules organiques ou biologiques, la séparation membranaire, les tamis moléculaires, l'optique, l'électronique, et les traitements de surface.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux HMS dopés par des éléments de transition (Cu, Ni, Fe, Zn, Mn). Les solides obtenus ont été testés dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde en diversifiant les conditions de réaction et de prétraitement.

Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique complète sur les matériaux mésoporeux et sur la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Le second chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées alors que dans le troisième, nous exposerons les résultats de la caractérisation de nos solides par différentes techniques physico-chimiques d'analyses. Le dernier chapitre rassemblera les résultats de la réactivité de ces matériaux en hydrogénation du benzaldéhyde et nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

cI. ETUDE DES CATALYSEURS

I.1. Historique :

La science de la catalyse ou plus précisément, la science des surfaces (ou chimie des surfaces) a une longue et riche histoire. Depuis la découverte de la catalyse hétérogène au début des années 1800 par Dobereiner [1], les recherches menées dans ce domaine ne cessent de se développer et l'introduction des catalyseurs dans l'industrie est devenue incontournable. Par la suite, un grand nombre de matériaux ont été découverts puis étudiés dans le but d'élargir la gamme des catalyseurs spécifiques ou d'améliorer leurs performances. Parmi ces matériaux, on trouve les solides mésoporeux qui sont actuellement un domaine d'une intensive activité de recherche, due à leur potentiel très élevé de gamme d'application.

Au début des années 90, Kuroda et al ont développés des complexes d'intercalation argile-alkylammonium, soumis à différents traitements hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, nommé FSM-16, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse et avec une organisation des pores en nid d'abeille [2,3]. En parallèle à ces recherches, le groupe Mobil-Oil a développé toute une série de nouveaux matériaux poreux, regroupés sous le nom générique de M41S (Mobil N°41 Search Silice) (Fig.1) [4,5] et dont les méthodes de synthèse ont fait l'objet de différents brevets publiés en 1991 et 1992 [6-8]. Il est assez intéressant de constater que ces deux matériaux, japonais et américain, présentent de fortes ressemblances.

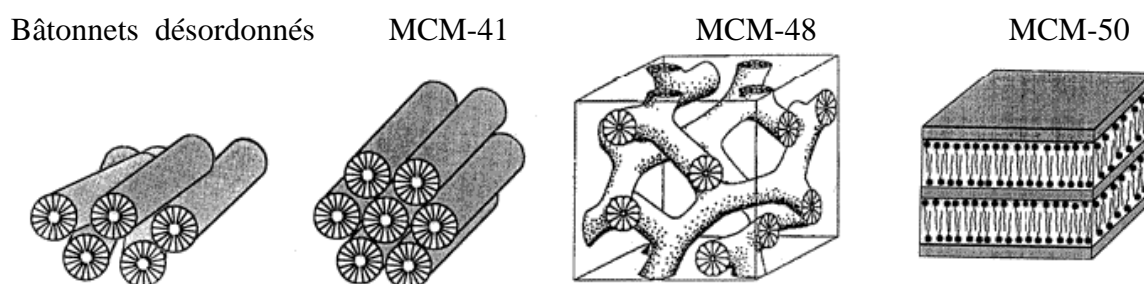


Figure 1 : Schéma représentant les différents sous-groupes de la famille M41S.

De manière assez surprenante, Chiola et al. [8] ont décrit dans un brevet américain de 1971, la synthèse d'une silice de faible densité basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice en présence d'un tensio-actif cationique. Les propriétés mésoporeuses tout à fait uniques de ce matériau sont restées méconnues jusqu'en 1997 lorsque Di Renzo et al. [9] en reproduisant les expériences décrites dans le brevet, ont démontré que le produit final présente toutes les caractéristiques et propriétés des MCM-41 (Mobil Composition Matter n°41). Même si la paternité de cette découverte semble être remise en cause par ces

travaux récents, il apparaît néanmoins que les nombreuses découvertes de Mobil ont donné un remarquable essor à cette branche de la chimie des matériaux [10-15]. En effet les premiers matériaux synthétisés par le groupe Mobil-Oil (Fig.1) se rapportent à des bâtonnets désordonnés, tandis que les trois autres correspondent à des mésostructures bien définies :

- les MCM-41 avec leur arrangement hexagonal de pores unidirectionnels et non-interconnectés,
- les MCM-48 avec une structure cubique tridimensionnelle,
- les MCM-50 avec leur structure lamellaire instable.

Ces matériaux à porosité contrôlée suscitent de nos jours un intérêt croissant dans le domaine de la catalyse. En effet, ces nouveaux types de solide ont des tailles de pores comprises entre 20 et 100 Å, avec une distribution assez étroite à l'instar des zéolithes, ce qui leur confère des petits tamis moléculaires dans le domaine des mésopores. Ces matériaux, pour la plupart des silicates ou des aluminosilicates, possèdent une grande surface spécifique, une grande porosité parfaitement contrôlée ainsi qu'une stabilité thermique et hydrothermale importante. Ils se distinguent des zéolithes par des pores nettement plus gros (entre 10 et 100 Å contre 13 Å au maximum pour les zéolithes).

Le solide MCM-41 est le plus connu. Il est d'ailleurs plus utilisé en raison de son unique architecture qui fait de lui un matériau mésoporeux modèle pour l'étude des molécules ou des fluides confinés.

L'application sans cesse et croissante de ces matériaux est due à leurs caractéristiques physico-chimiques intrinsèques: une structure poreuse, régulière, générant un grand volume libre, une surface spécifique importante ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Depuis la découverte de ce type de matériaux, les recherches ont été orientées vers l'amélioration de leurs propriétés acides et/ou basiques, et par voie de conséquence, de leurs propriétés adsorptives, en incorporant l'aluminium dans leurs charpentes [2]

I.2. Méthodes de préparation des matériaux silicates mésoporeux :

La synthèse des matériaux mésoporeux requiert au minimum quatre réactifs principaux : un solvant (eau/alcool) ; un précurseur (silicate, alumine...) et une molécule template. Les principales méthodes de synthèse des matériaux mésoporeux sont :

1.2.1. Préparation hydrothermale :

Cette méthode de préparation est basée sur celle des solides MCM-41 dans un milieu basique ou acide. Pour cette méthode de préparation, des composés tensioactifs cationiques avec une chaîne alkyle en C₁₆ (bromure de cétyltriméthylammonium) sont utilisés comme surfactants, des nitrates ou des chlorures de métaux de transitions et des silicates de sodium ou le tétraéthyleorthosilicates (TEOS) comme source de silicium. Le gel obtenu par ce mélange des constituants est placé généralement dans un autoclave à une température de 140°C pendant plusieurs jours. Le solide obtenu est calciné sous air.

1.2.2. Préparation par échange de surfactant par des cations :

Cette méthode est basée généralement sur l'échange des cations de surfactant dans les pores du support mésoporeux MCM-41 avant calcination avec les cations des métaux de transitions dans une solution aqueuse.

1.2.3. Préparation par greffage :

Cette méthode est basée sur la réaction du précurseur catalytique (nitrate, chlorure, complexe...) sur le support mésoporeux issu de synthèse.

1.2.4. Préparation par imprégnation :

La méthode d'imprégnation est la méthode la plus simple qui a été adoptée pour préparer les solides à base de métaux de transition supportés sur des silices mésoporeuses issues de synthèses. Cette méthode consiste à déposer les oxydes de métaux par imprégnation à partir des solutions aqueuses (nitrates, chlorures...).

Les méthodes de synthèse sont, pour la plupart, basées sur l'ajout de molécules organiques dites « ***template*** ». Le précurseur inorganique ajouté au mélange viendra alors s'organiser autour des structures formées par ces molécules, générant ainsi la mésostructure du matériau [16]. Ces molécules « ***template*** » sont des molécules organiques amphiphiles composées d'une tête hydrophile (ionique ou non ionique) et d'une queue hydrophobe, et ont la particularité de s'agréger entre elles pour former des structures tridimensionnelles organisées.

Prenons l'exemple des alkyltriméthylammonium bromides (C_nH_{2n+1})(CH₃)₃N⁺,Br⁻ notés CTMABr qui sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux de la famille des M41S (Fig.2). Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules de CTMABr s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis avec la

coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant.

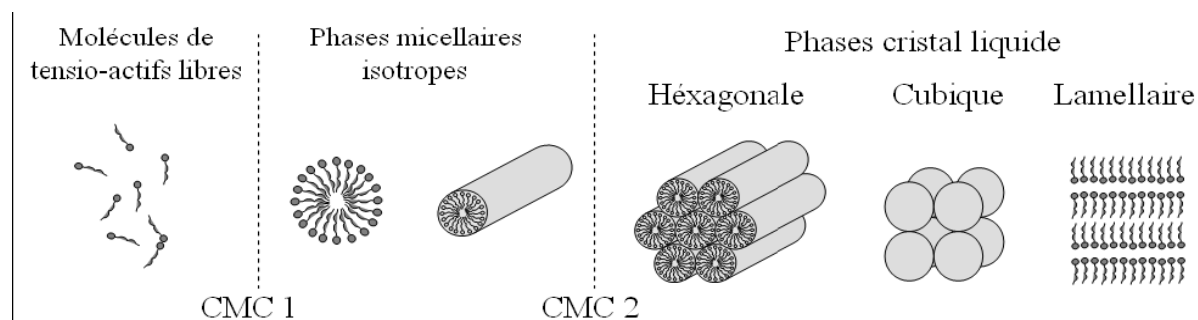


Figure 2: Evolution de l'organisation des molécules de tensioactif pour des concentrations croissantes [17].

D'une manière générale, une bonne connaissance des paramètres ajustables (tensioactif, pH, concentration, précurseur de silice, solvant, température, ...) et des chemins réactionnels permettent de contrôler assez finement la forme globale, mais également la structure interne et la taille des pores [18-20].

I.3 Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux :

Ce sont des silicates formés par assemblage d'une phase minérale autour d'une phase organique de micelles tensioactives [21]. Mises en contact avec l'eau, ces molécules vont s'assembler en édifices supramoléculaires : des micelles se forment, permettant d'atteindre une configuration de moindre énergie, résultat de l'équilibre entre quatre forces :

- répulsion des chaînes carbonées avec l'eau.
- attraction des chaînes entre elles.
- répulsion coulombienne entre les têtes chargées du surfactant.
- énergie de solvation des têtes polaires

Différents mécanismes de formation permettent d'accéder à des matériaux mésoporeux de type MCM-41 :

I.3.1. Mécanisme de structure atomique par les cristaux liquides (*Liquid crystal templating*) ;

La formation de la structure est basée sur le mécanisme LCT (*liquid crystal templating*) proposé par Kresge et al. [6], dans lequel une espèce organique s'organise pour former une structure centrale entourée d'une ou de plusieurs couches d'oxydes inorganiques [22,23]. Comme l'illustre la figure 3, les molécules tensioactives s'organisent en micelles

pour former une phase cristal-liquide (1), la tête hydrophile du tensioactif se plaçant à la surface externe des micelles. Les produits de l'hydrolyse du précurseur vont alors interagir avec les têtes polaires des micelles et se condensent autour du cristal-liquide (2). Le matériau obtenu après calcination est la réplique inverse du cristal-liquide (3).

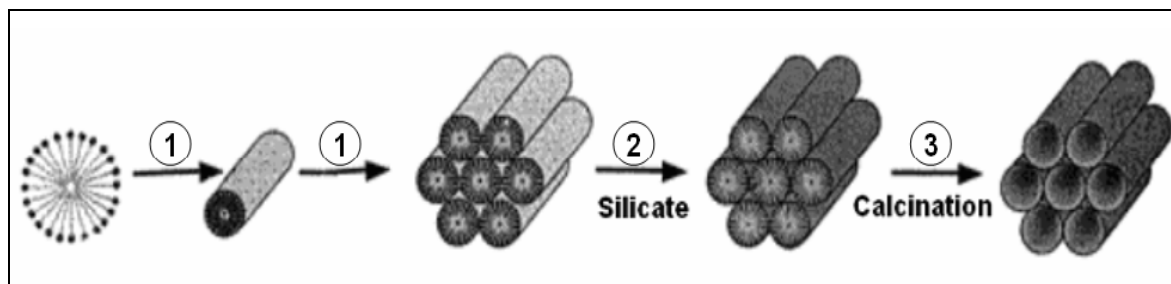


Figure 3: Mécanisme LCT proposé par Kresge et al [6].

I.3.2. Mécanisme de l'auto-assemblage :

Le phénomène d'auto-assemblage, quant à lui, se produit lorsque les concentrations en tensioactifs présents dans le mélange sont inférieures à celles utilisées dans le mécanisme LCT, et notamment à la concentration micellaire critique (CMC 2). Ainsi, seules des micelles isolées et dispersées sont présentes dans le milieu réactionnel (1). Quelques couches de silice vont alors se déposer sur ces micelles isolées après l'ajout du précurseur inorganique (2). La condensation de la phase siliceuse résultera de l'agrégation de ces cylindres (3), et donnera naissance à un matériau mésoporeux présentant une taille de pore régulière (4) (Fig.4).

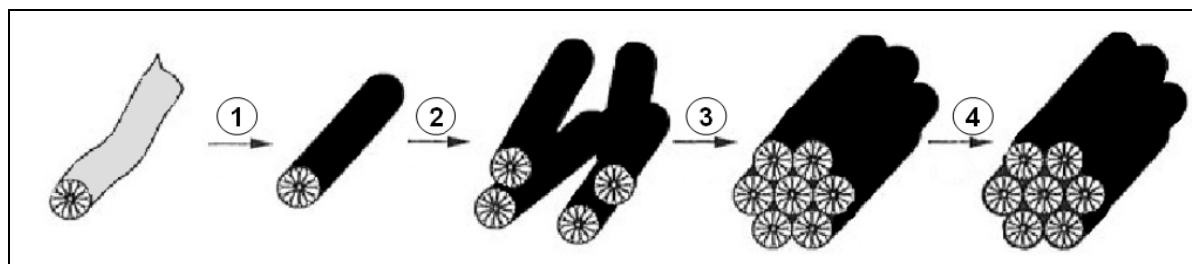


Figure 4: Représentation schématique du processus d'auto-assemblage.

I.3.3. Mécanisme de l'auto-assemblage coopératif :

Ce mécanisme se met en place lorsque la concentration en tensioactif est faible comparée aux deux mécanismes précédents ($< \text{CMC } 1$). Dans ce cas, aucune micelle cylindrique n'est présente dans le milieu. La condensation de la phase silicatée induit alors la formation et l'agrégation des micelles. Le processus d'assemblage des molécules de tensioactif est piloté par la densité de charge présente à l'interface entre la phase organique et la phase inorganique. Les ions silicatés chargés se compensent alors avec les têtes chargées des molécules de tensioactif. Avec la condensation de la silice, la densité de charge diminue, et

fait augmenter la surface par tête polaire, conduisant à un réarrangement des charges pour respecter l'électroneutralité. Ces changements entraînent une augmentation de la courbure de la phase organique, produisant ainsi une mésostructure similaire à celle obtenue avec le mécanisme d'auto-assemblage.

Beaucoup d'autres mécanismes ont été développés (Fig.5), que l'on peut classer selon la nature des interactions entre la phase inorganique et la phase organique [24].

a)	$I^- S^+$	I = Si (Silicium) S = trimethylammonium	}	Interaction électrostatique
b)	$I^+ S^-$	I = Sb (Antimoine) S = sulfonate		
c)	$I^+ X^- S^+$	I = Si (Silicium) X = Cl (Chlore) S = trimethylammonium		
d)	$I^- M^+ S^-$	I = Al (Aluminium) M = Na (Sodium) S = phosphate		
e)	$I^0 S^0$	I = Si (Silicium) S = amine	}	Liaison hydrogène
f)	$I^0 N^0$	I = Si (Silicium) N = polyethylene oxyde		
g)	I-S	I = Nb, Ta (Niobium, Tantale) S = amine	}	Liaison covalente

Fig.5: Représentation schématique des différents types d'interactions structurant - phase inorganique.

Par ailleurs, Tanev et Coll [25] ont proposé la synthèse de silices mésostructurées à température ambiante à l'aide d'un tensioactif neutre (S^0I^0). Dans ce cas, le structurant n'est

pas une amine quaternaire mais une amine primaire et l'assemblage se fait par liaisons hydrogènes entre les amines primaires et le précurseur inorganique neutre.

Le mécanisme ($S^{\circ}I^{\circ}$) a été conçu pour préparer les molécules mesoporeuses qui sont basées sur les liaisons hydrogènes entre l'amine primaire (S°) et le précurseur inorganique neutre (I°). Le mécanisme permet de distinguer un sous ensemble de tamis moléculaires hexagonales désignés comme étant des HMS [25]. Ces matériaux dénommés (Hexagonal Mesoporous Silica) possèdent un réseau de canaux bien structuré que celui des MCM-41 [24].

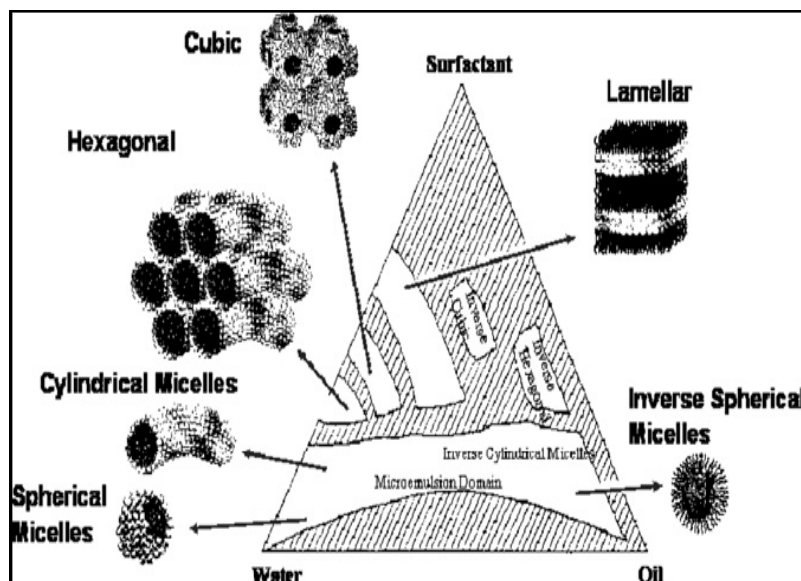


Figure 6 : Représentation d'un diagramme de phase montrant les différentes formes de micelles (et les micelles inverses) qui peuvent être utilisées pour la synthèse des matériaux nanostructurés [26]

Comparé aux MCM-41, les HMS ont une très grande surface spécifique (jusqu'à $1000\text{m}^2/\text{g}$ et même plus), une taille de pores uniforme, une stabilité thermique très élevée (jusqu'à 1073K) et une grande capacité d'adsorption pour les hydrocarbures. Ces caractéristiques étendent leurs applications dans le domaine de la catalyse tamis moléculaire et supports [27]. Ils possèdent aussi des parois très épaisses et une large texture mésoporeuse. Ses propriétés se distinguent de celles des MCM-41 et fournissent un meilleur transport et une meilleure diffusion des produits dans les canaux [28].

Un autre avantage de ces matériaux par rapport aux MCM-41 est que la phase organique peut être totalement éliminée par extraction dans l'éthanol, ce qui n'est pas le cas dans les MCM-41 préparées en milieu basique, où les interactions électrostatiques entre la phase organique et inorganique sont très fortes. [24]

Zhang et al [29] ont choisit comme support matériel les HMS pour la synthèse des matériaux mésoporeux silicatés contenant du cuivre préparé par une procédure simple de co-

synthèse. La figure 7 montre les interactions générales nécessaires dans la synthèse du cuivre incorporé dans le HMS. Dans l'hydrolyse du TEOS (tetraéthyleorthosilicates), le résultat $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4-x(\text{OH})_x$ participe principalement dans les interactions des liaisons hydrogène avec la tête des surfactants. Durant le processus, la compétition entre les atomes de la silice et les atomes du cuivre est importante. Certains atomes de silice sont substitués par des atomes de cuivre. Les mésostructures de silice obtenues sont formées par l'organisation des molécules du surfactant dans des micelles neutres avec la condensation du silanol et les atomes de cuivre. Le Cu-HMS formé après élimination du surfactant possède une structure qui contient uniquement des ponts $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}-$, structure idéale qui est propice pour expliquer la formation du Cu-HMS. Malheureusement, en réalité il existe que peu de ponts de $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Si}-$ dans la structure du solide avec beaucoup plus de ponts $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ [29].

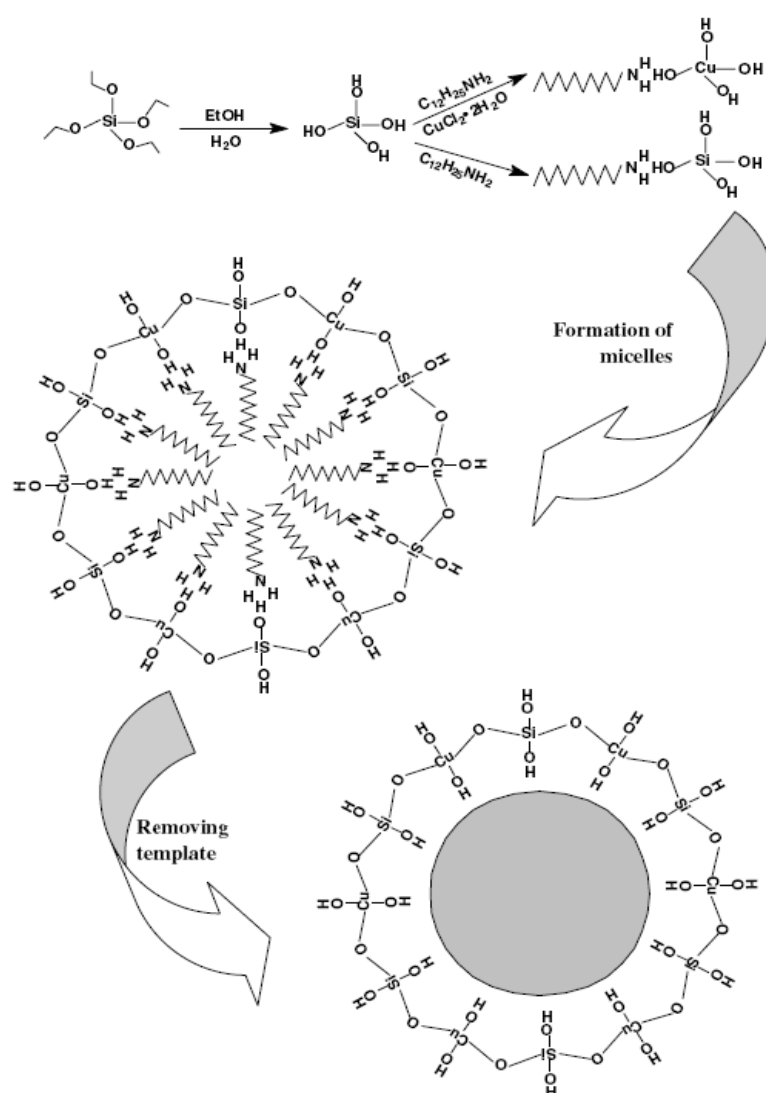


Figure 7: Organisation des espèces silicates et du cuivre autour de l'amine primaire pour former le Cu-HMS [29].

WANG et al [30] ont montrés que l'ajout du TEOS a un effet sur la taille des particules HMS et sur leur porosité texturale. Lorsque la quantité du TEOS augmente, on observe une augmentation de la taille et une diminution de la porosité texturale des HMS. Quand le rapport du volume R/H diminue, la taille des pores et la porosité texturale du HMS augmentent.

Les mêmes auteurs ont également synthétisé des HMS dont la structure en forme de nouilles en absence d'un solvant alcoolisé. Cette structure est d'environ $0,1\mu\text{m}$ de diamètre et de quelques micromètres en longueur. Les particules non sphériques (Fig. 8) ont été obtenues en variant la concentration du TEOS lors de la préparation des échantillons sous une solution non alcoolisée (forme nouille) [31].

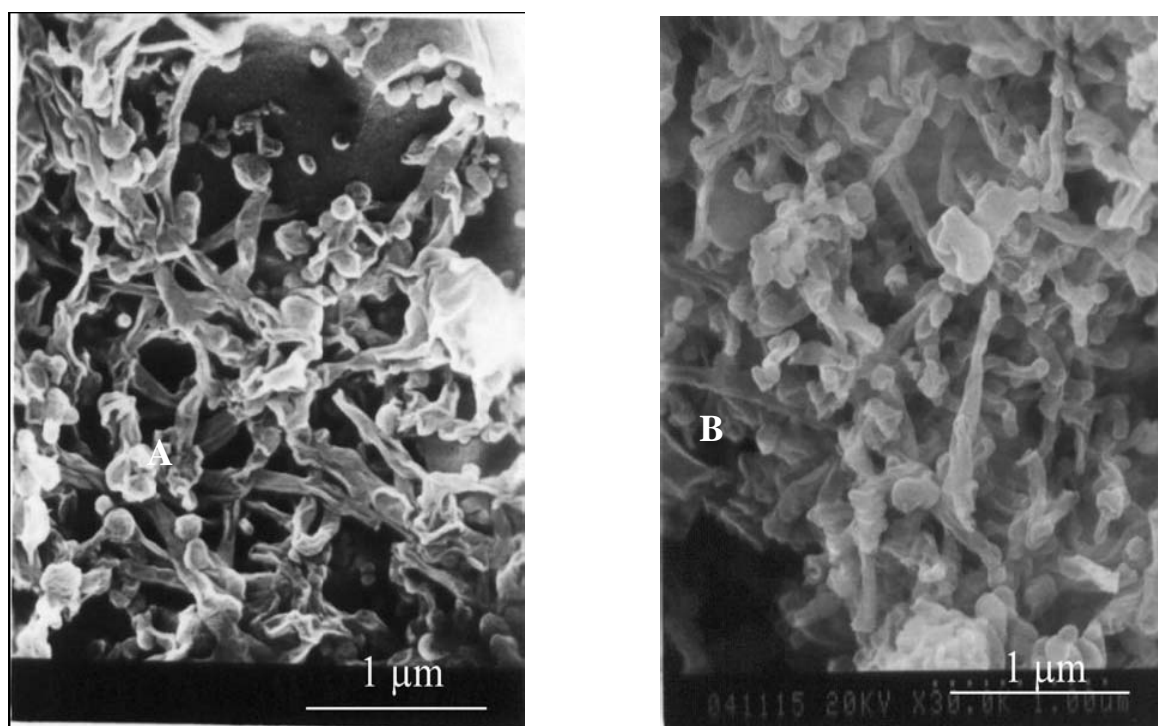


Figure 8 : Micrographes MEB des matériaux de type HMS obtenues : (A) avec un rapport éthanol/eau =0 ; (B) avec une concentration en TEOS de 0.1173 M

Enfin, la structure des HMS peut être uniformément modifiée par l'introduction des métaux de transitions comme le Ti^{4+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , V^{5+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} et Nb^{5+} [28]

I.4. Propriétés et application des matériaux silicatés mésoporeux :

Ces dernières décennies de nombreux travaux de recherches, ont permis de démontrer l'efficacité catalytique de ces matériaux dans de nombreuses réactions par rapport aux catalyseurs usuels. Leurs propriétés physico-chimiques : grande surface spécifique, bonne stabilité thermique, composition et acidité variables, présentent l'avantage de pouvoir être utilisés en catalyse acide et en catalyse redox, aussi bien en phase homogène qu'en phase

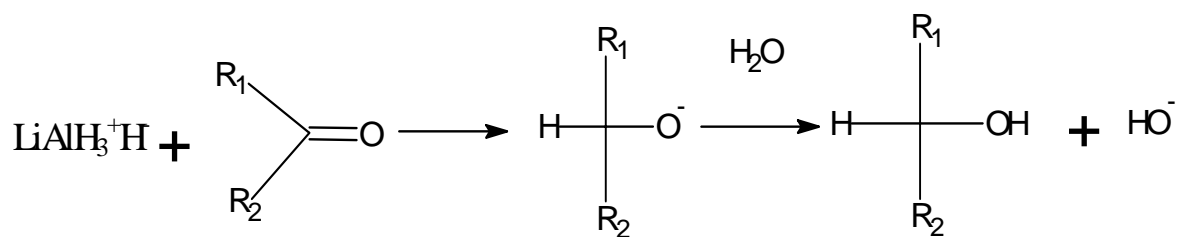
hétérogène. Ces propriétés expliquent leurs diverses applications dans l'industrie moderne. La pétrochimie (raffinage du pétrole) à l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau et aussi dans l'adsorption et la séparation des molécules organiques ou biologiques, la séparation membranaire, les tamis moléculaires, l'optique, l'électronique, et les traitements de surface...etc.

II. HYDROGENATION CATALYTIQUE DU BENZALDEHYDE

Le benzaldéhyde comme tous les aldéhydes aromatiques est très largement utilisé comme un réactif ou comme un produit de base ou un intermédiaire dans les industries du cosmétique, pharmaceutique et agro-alimentaire. Par ailleurs, l'hydrogénation sélective de ces 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 (intermédiaires dans la production d'antibiotiques : Pénicilline G, chloramphénicol, éphédrine, ampicilline, diphénylhydantoïne et autres produits) [32]. Il est d'autre part employé comme répulsif des abeilles lors de la récolte du miel.

Son hydrolyse ne semble pas être un phénomène primordial. Dans des eaux très bien éclairées, une photolyse du benzaldéhyde est à prendre en considération. Dans l'atmosphère, il peut réagir avec les radicaux hydroxyles (demi-vie estimée de 30 h). Sa dégradation est aussi le fait d'une photolyse directe et d'une réaction avec les radicaux nitreux (durant la nuit). Il ne réagit pas de manière significative avec l'ozone. Un test MITI (CITI, 1992), basé sur la consommation de l'oxygène dissous, indique une biodégradation de 66 % en deux semaines. Le benzaldéhyde est donc facilement biodégradable [33].

Cependant, ces alcools aromatiques sont des produits d'accès souvent difficiles et coûteux car ils sont généralement préparés par réduction des composés carbonylés à l'aide des réducteurs très puissants, tels que les hydrures (LiAlH_4 , NaBH_4) ou l'emploi de réactifs spécifiques tels que l'isopropylate d'aluminium [34]. Ces derniers, réduisent efficacement et rapidement en phase liquide les groupements carbonylés des aldéhydes et cétones en alcools correspondants en fournissant les ions hydrures H^- capable d'attaquer le carbone selon le mécanisme suivant :



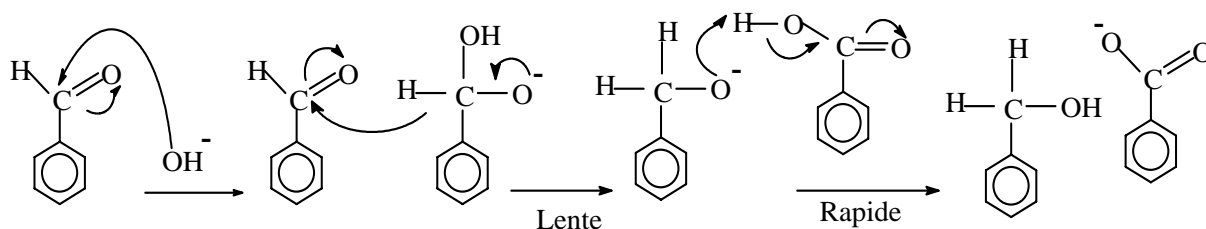
En catalyse hétérogène, l'hydrogénation sélective des aldéhydes aromatiques en alcools correspondants reste difficile à réaliser en raison de recouvrement des différentes orbitales de type π entre le groupement phényl et le groupement carbonyle entraînant de ce fait une plus grande délocalisation des électrons.

Dans la bibliographie, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'obtention des alcools aromatiques à partir des aldéhydes. Cependant, ces réactions restent naturellement liées aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du catalyseur ou des ajouts parfois nécessaires afin d'accroître le rendement en alcool. L'optimisation de ces paramètres ainsi que la détermination des mécanismes mis-en jeu permettent d'améliorer la sélectivité en alcool benzylique dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde.

En absence d'hydrogène et en milieu basique, la dismutation de Cannizzaro conduit à la formation de benzoate et d'alcool benzylique [35].

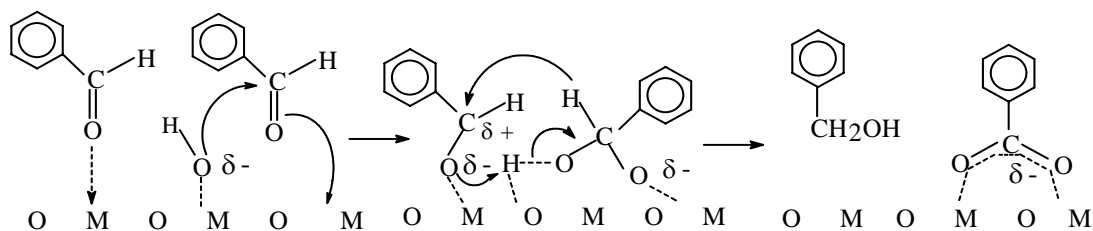


Le mécanisme de cette transformation montre que la première étape est une addition d'un groupement hydroxyle sur une molécule du benzaldéhyde, alors que la seconde est une réaction d'addition nucléophile d'espèce hydruire provenant de la forme intermédiaire sur une seconde molécule du benzaldéhyde.



En l'absence d'atmosphère réductrice [36-39], 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

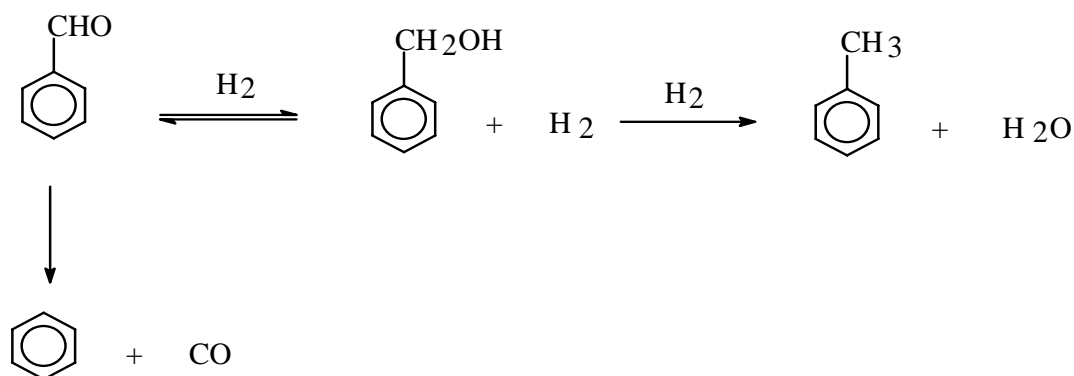
seulement certaines propriétés acido-basiques de la surface mais également leur caractère redox.



Ainsi, la formation de l'alcool benzylique traduit l'existence d'hydroxyles basiques forts et des sites acides faibles. L'étude par spectroscopie infrarouge réalisée par Haffad et al [36] sur MgO, montre que la disparition des groupements hydroxyles les plus basiques accompagne la formation de benzoate de surface. Elle confirme ainsi le mécanisme de Cannizzaro et l'existence possible d'intermédiaires 'hémiacétal' et 'alcoolate'. Sur l'alumine et le titane, catalyseurs plus acides, les alcoolates de surface ne se désorbent pas sous forme d'alcool benzylique mais conduisent par réduction à la production du toluène en faible quantité.

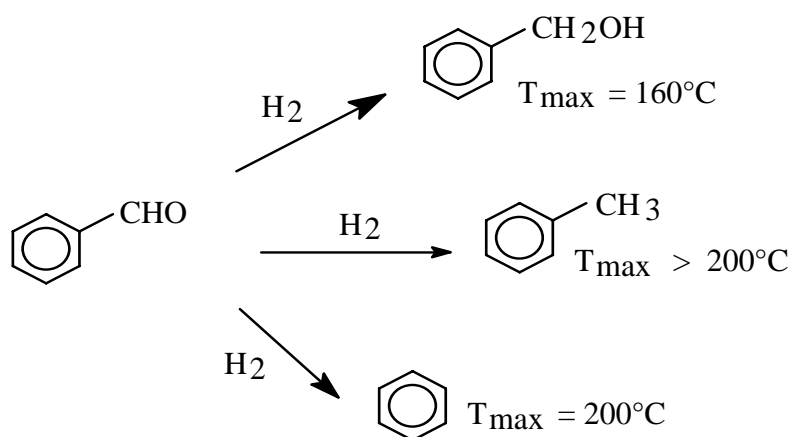
En présence de dihydrogène, l'hydrogénation directe de la fonction carbonyle apparaît comme le chemin le plus probable pour expliquer la formation de l'alcool benzylique et d'espèces alcoolates de surface. Seuls les catalyseurs réductibles sont actifs, ceci suggère l'intervention probable des propriétés oxydo-réductrices de la surface (CeO₂, ZrO₂) au niveau du schéma réactionnel [40]. Cette hypothèse se trouve renforcée par la présence parmi les produits de la réaction du benzène et de produits lourds comme le stylobène qui sont quelque fois considérés comme résultant de transformations rédox [41].

Vannice et Poondi [42] ont proposé un mécanisme réactionnel faisant appel à des réactions successives et parallèles. Ce mécanisme reste naturellement lié aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du solide ou des ajouts parfois nécessaires afin d'accroître le rendement en alcool.



Dans un autre travail [43], les mêmes auteurs ont montré que l'hydrogénation du benzaldéhyde sur des catalyseurs à base de platine supporté et dans un domaine de température 60-220°C conduit à la formation de l'alcool benzylique comme produit principal, et que l'augmentation de la température de réaction favorise la formation du toluène et du benzène. Ils ont également montré aussi que l'hydrogénation de l'alcool benzylique sur les mêmes catalyseurs et sous différentes conditions réactionnelles permet d'obtenir seulement du toluène.

Keane [44-46] 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 aux hautes températures de réaction. L'étude de cette réaction en phase gazeuse sur un catalyseur à base de nickel supporté, a montré que sur le plan mécanistique, l'interaction électronique du benzaldéhyde avec le catalyseur se situe particulièrement au niveau du groupement carbonyle, ce qui se traduit par l'absence de la réaction d'hydrogénation du noyau aromatique.



A travers le mécanisme de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde, il évoque l'interaction de l'aldéhyde aromatique avec la surface catalytique par le doublet non liant de l'oxygène où l'hydrogène dissocié sur le métal est attaqué par l'oxygène du carbonyle. Il propose également que le noyau aromatique reste parallèlement adsorbé à la surface du catalyseur, ce qui rend le groupement carbonyle plus accessible aux sites actifs [46].

Il a également montré [45] que le toluène et le benzène sont des produits issus directement d'une réaction d'hydrogénolyse des liaisons C-C et/ou C=O du benzaldéhyde et non pas de la rupture de la liaison C-OH de l'alcool benzylique. Ce résultat va à l'encontre de celui de Vannice et Poondi [42], qui ont montré que le toluène est issu par une réaction d'hydrogénolyse de la liaison C=O du benzaldéhyde et non à partir de l'alcool benzylique.

Bibliographie

1. Somorjai G.A. et Deplanke M.P., *Chimie des surfaces et catalyse, Science Edition, (1995) 1-7.*
2. Yanagisawa T, Shimizu T, Kurada K, Kato C, *Bull.Chem.Soc. Jpn.* 63, (1990) 988.
3. Inagaki.fukuchima.S, Kuroda.K.J,*chem.soc, chem.commun.*1993, (1993) 680
4. Kresge C.T, Leonowicz M.E, Roth W.J ,Vartuli J.C ,Beck J.S, *Nature* 359,(1992)710
5. Beck J.S, Vartuli J.C, Roth W.J, Leonowicz M.E, Kresge C.T, Scmith .D, Chu C.T.W, Olsen D.H, Sheppard E.W, McCullen S.B, Higgins J.B, Schleuler J.L, *J.Am.Chem.Soc*114, (1992)10835.
6. Berck J.S, *us* 5, 057, (1991) 296.
7. Kersge C.T, Leonowicz M.E, Roth W.J, Vartuli J.C, *US patent* 5, 102, (1992) 643.
8. Chiola V, Ritsko J.E, Vanderpool C.D, *US patent* 3556725, (1971).
9. Renzo F.D, Cambon H, Dutartre R. *Microporous materials* 10, (1997) 283.
10. Zhao D, Feng J, Huo Q, Melash N, Fredrickson G.H, Chmelka B.F, Stucky G.D. *Science* 279, (1998) 548.
11. Huo Q, Margolese D.I, Ciela U, Feng P, Giu T.E, Sieger P, Leon R, Petroff P.M, Schüth. F, Stucky G.D, *Nature*, 368, 317 (1994)
12. Feng P, Bu X, Stucky G.D, Piue D.J, *J.Am.Chem.Soc.*122, 994 (2000)
13. Chem Y.C, Xiao S.Q, Davis.M.E, *Microp.Mater.*4, 1 (1995)
14. Cundy C.S, Cox P.A, *Chem. Kev.* 103, 663 (2003)
15. Linssen T, Cassiers K, Cool P, Vansant E.F, *Science* 103, 121 (2003)
16. Selvan P, Bhatia S.K, Sonwane.C.G.*Ind.Eng, Chem.Res.*40, 3237, (2001)

17. Soler-Illia G.J de A.A, Sanchez C, Lebeau B, Patanin.J, *Chem. Rev.* 102, 4093,(2002)
18. Myers D dans *Surfactant Science and Technology*, VCH, New York, (1992)
19. Ying Y.J, Mehnert C.P, Wong M.S, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 56, (1999)
20. Zhao X.S, Lu G.Q.M, Miller G.J, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 2075, (1996)
21. Galarneau A, *Lettre des sciences chimiques*, 62 (1997) 21
22. Meynen V, *thèse de doctorat Faculté des Sciences, Université d'Anvers*, (2006)
23. Raman N.K, Anderson M.T, Brinker C.J, *Chem. Mater.* 8, 1682, (1996).
24. Bachari K, *These de doctorat*, (2005).
25. Tenev P.T, Pinnavaia T.J, *Science*, 267 (1995) 865
26. Glen E, *Fryxell.inorganic chemistry communications* 9 (2006)
27. Shrikant S, Bhoware, Shylesh S, Kamble K.R, A.P. Singh *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 123–130.
28. Yang X, Dai W, Chen H, Xu J, Cao Y, Li H, Fan K, *Applied catalysis A: General* 283 (2005).
29. Zhang P, Zhang Z, Wang S, Ma X, *Catalysis Communications* 8 (2007) 21–26.
30. Wang W, Chen Y.W et Chou M.D, *Journal of Porous Materials* 11: 71–78,(2004).
31. Zepeda T.A, Pawelec B, Fierro J.L.G, Olivas A, Fuentes S, Halachev T, *Microporous and Mesoporous Materials* (2007).
32. Kaufmann A.J., Ruebush.R.J., “*Proceedings of world conference on Oleochemicals into 21th centenary*”, A.O.C.S., T.H. Applewhite Edit. (1990) 10-15.
33. Pichard A., *INERIS- fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, V N°2, (2005) 18-20.
34. Saadi A., *Thèse de Magister*, USTHB (1998).
35. Vollhardt K.P.C., “*Organic Chemistry*”, W.H. Freeman Edit., N.Y., (1987).
36. Haffad D., *Thèse de doctorat*, (1997).
37. Haffad D., Kameswari U., Bettaha M.M., Chambellan A. et Lavalley J.C., *J. Catal.*, 172 (1997) 91.
38. Saadi A. Bettahar M.M., Rassoul Z., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 2261.
39. Saadi A., Merabti R., Rassoul Z. et Bettahar M.M., *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 253 (2006) 79-85.
40. Saadi A., Rassoul Z. et Bettahar M.M., *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 258 (2006) 59-67.
41. Haffad D., *Thèse de doctorat*, (1997).
42. Vannice M.A. et Poondi D., *J. Catal.*, 169 (1997) 166.

43. Vannice M.A. et Poondi D., *J. Catal.*, 178 (1998) 386.
44. Keane M.A., Patterson P.M., *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, 92 (1996) 1413.
45. Keane M.A., *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 118 (1997) 261.
46. Keane M.A., *J. Mol. Catal. A : Chemical*, 138 (1999) 197.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

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 tels que l'absorption atomique, la diffraction des rayons X (DRX), la mesure de la surface des catalyseurs par la technique BET, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier et la détermination des propriétés acido-basiques des solides par la réaction de décomposition de l'isopropanol.

I. Absorption atomique

Cette technique 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 [1]. Le spectromètre calcule l'absorbance (A) qui est une mesure de l'atténuation du rayonnement qui traverse l'échantillon :

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

P_0 : la puissance initiale des radiations

P : la puissance finale des radiations

ϵ : L'absorptivité molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

b : la largeur du porte échantillon (cm)

C : la concentration (mol/l)

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.

Pour effectuer l'analyse, les échantillons ont été dissous dans une solution contenant 20 ml d'acide nitrique (HNO_3) puis transvasés dans une fiole jaugée à 100 ml d'eau bidistillée.

II. Technique Brunauer, Emmet et Teller (BET) :

Le procédé utilisé pour la détermination des aires spécifiques des solides repose sur le phénomène de l'adsorption physique des gaz sur les solides, et plus précisément sur la détermination du volume du gaz nécessaire pour recevoir une couche unimoléculaire. La méthode utilisée est celle décrite par BRUNAUER-EMMET-TELLER [2]. Après un dégazage destiné à éliminer les molécules déjà adsorbées sur la surface du catalyseur, un flux gazeux constitué d'azote (utilisé comme adsorbant) est envoyé à pression atmosphérique sur l'échantillon. Les molécules d'azote adsorbées sont donc continuellement échangées avec celles de la phase gazeuse. A l'équilibre, l'équation mathématique de la méthode B.E.T conduit après développement à l'expression suivante :

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

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 $P/P_0 / V_a(1-P/P_0)$ 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 :

$$A_s(\text{m}^2/\text{g}) = V_m N \sigma / 22414 \quad \sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$$

N : nombre d'Avogadro

Le volume et la taille des pores (2 à 50 nm) ont été estimés en utilisant la méthode Barerett, Joyner, Halenda (BJH) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme [3]. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel fourni à cet effet en utilisant l'équation d'Harkins et Jura pour l'épaisseur de la multicouche. Les courbes d'isothermes d'adsorption de gaz obtenues pour des matériaux mésoporeux présentent généralement de brusques variations de la quantité adsorbée à des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante du gaz P_0 . Ces variations sont associées à la condensation capillaire du fluide dans les mésopores. Ce phénomène résulte de l'existence d'une interface courbe entre la phase adsorbée liquide et la phase gazeuse [3].

III. Technique de diffraction des rayons X :

L'analyse de l'échantillon par la diffraction des rayons X a été effectuée par la méthode des poudres sur un appareil type Philips PW 1710. Le principe consiste à envoyer une onde sur des atomes qui deviennent des sources de rayonnement diffracté. La différence de marche entre les rayons issus de deux atomes est de $2d \cdot \sin\theta$ dans le cas d'un réseau tridimensionnel, où ' θ ' est l'angle de diffraction et ' d ' la distance entre deux atomes. En utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda=1.54051 \text{ \AA}$), nous pouvons calculer les distances d_{hkl} correspondant à différents plans cristallographiques du cristal.

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

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

d_{hkl} : distance inter-réticulaire

hkl : indice de Bragg

θ : angle de Bragg

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

Cette méthode nous donne une liste des valeurs de d_{hkl} avec leur intensité. Cette liste permet avec l'aide du fichier A.S.T.M d'identifier les phases cristallines présentées dans le solide catalytique

IV. Technique de la spectroscopie Infra-rouge à transformée de fourier :

La spectroscopie infra-rouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. En catalyse, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface du solide.

Pour analyser les catalyseurs, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier type Phillips 9800-FTIR. Les échantillons ont été pastillés avec du KBr anhydre à raison de 0.001 g de l'échantillon pour 0.15 g de KBr.

V. Mesure d'acidité par la réaction de décomposition de l'isopropanol

Les corrélations établies entre les propriétés acides d'un solide et les propriétés catalytiques dans une réaction de type acide sont très nombreuses. Plusieurs travaux ont été consacrés à la transformation des hydrocarbures [4,5] ou à la déshydratation des alcools [6,7]. Le choix de la réaction peut permettre de classer les solides en fonction de leurs forces ou de la nature de leurs sites.

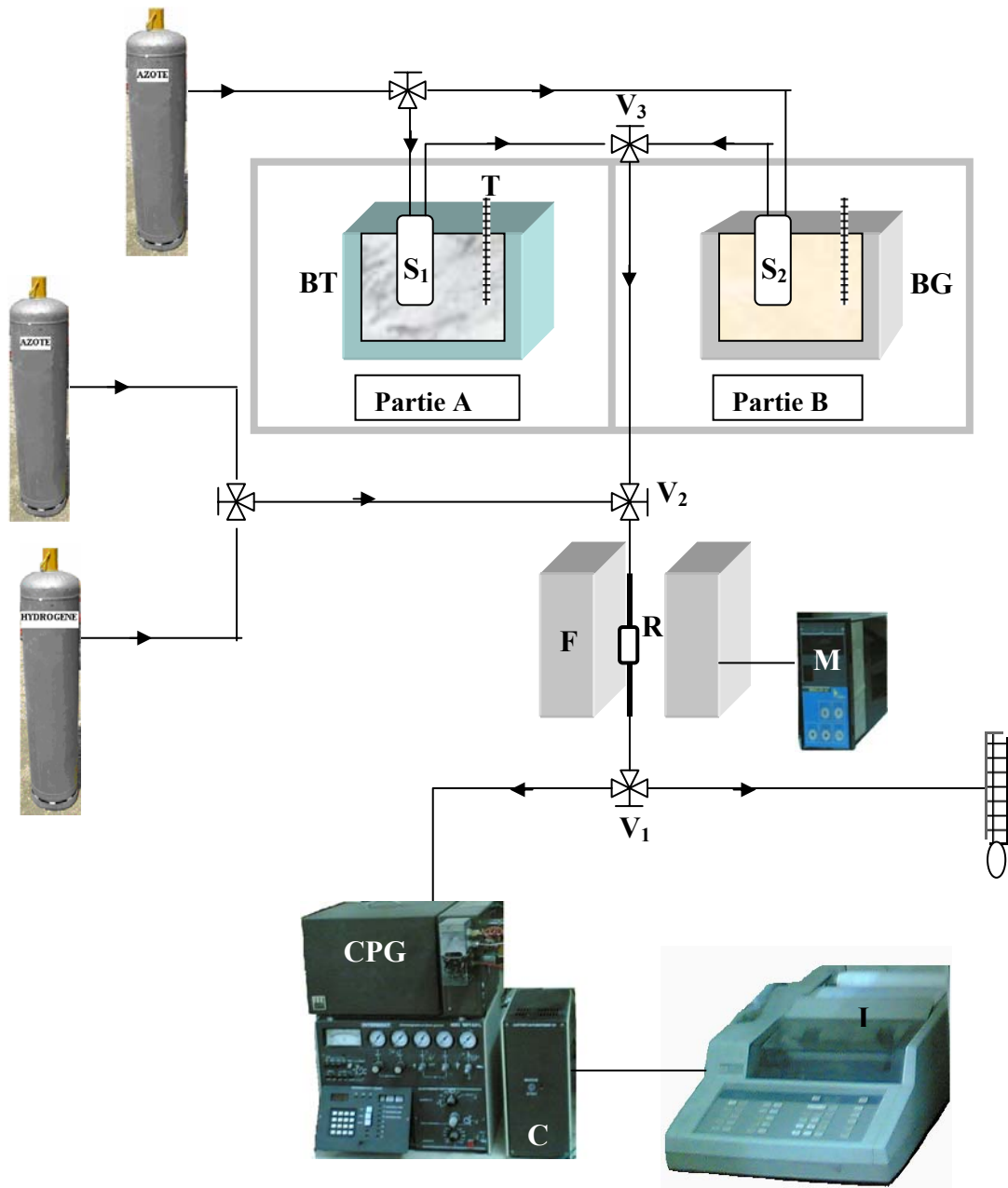
Dans le cas des solides basiques, les corrélations entre les propriétés basiques et les propriétés catalytiques existent de la même façon, mais sont toutefois moins nombreuses et moins évidentes car les solides basiques sont souvent bifonctionnels, c'est à dire qu'ils présentent souvent des propriétés acides et basiques. Citons parmi les réactions de type basique, la réaction de déshydrogénation des alcools.

De cette énumération, nous pouvons dire que la conversion des alcools par déshydratation ou par déshydrogénation peut constituer à la fois, un test d'acidité ou de basicité. L'isopropanol est une molécule test très utilisée car sa transformation conduit respectivement par déshydratation et déshydrogénation à la production de propène et d'acétone ou de l'éther diisopropylique.

Les prétraitements et les tests catalytiques sont réalisés sous flux de gaz vecteur (diazote) à la pression atmosphérique. Le montage décrit par la figure 1 peut être utilisé soit pour les tests de réactivité du benzaldéhyde (partie A) soit pour des mesures d'acidité par décomposition de l'isopropanol (partie B). Ce montage qui fonctionne en régime dynamique se compose de deux compartiments. Le réactif 'isopropanol' est placé dans un saturateur S_2 , plongé dans un bain de glace maintenue à 0°C (P_0 (Isopropanol) = 8,1 torrs).

Pour la transformation de l'isopropanol, le débit du gaz vecteur est : $d = 2 \text{ l.h}^{-1}$, la masse $m = 0,2 \text{ g}$ et la température de réaction (T_R) varie suivant les essais et la nature du gaz vecteur dans le domaine de température $150 - 250^\circ\text{C}$. Les produits de la réaction sont détectés sur un chromatographe (DELSI type GC121 DFL) à ionisation de flamme.

Les facteurs de réponse des différents composés formés lors de cette réaction ont été calculés en injectant des mélanges étalons à différentes concentrations. Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus :



T : Thermomètre
F : Four
D : Débitmètre à bulle de savon
CPG : Chromatographe en phase gazeuse
 Muni d'un détecteur FID
C : Coffret d'injection automatique
BT : Bain thermostaté

M : Minicor
S₁, S₂ : Saturateur
R : Réacteur
V_i : Vannes à 3 voies
 (1 entrée et 2 sorties), $i = 1, 2, 3$.
I : Intégrateur
BG : Bain de glace

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

Tableau 1 : Facteurs de réponse des composés.

Composé	Isopropanol	diisopropyléther	Acétone	Propène
K_i	1	1	1,4	1

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

Température du four : 50°C

Température de l'injecteur : 210°C

Température du détecteur : 210°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0,5 l.h⁻¹.

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

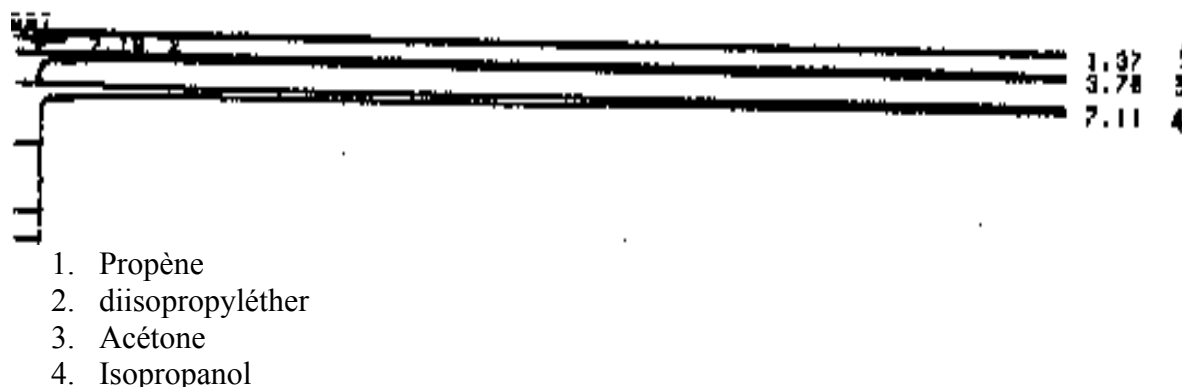


Figure 2 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la décomposition de l'isopropanol sous flux dihydrogène.

VI. Test catalytique

VI.1. Conditions générales du test :

Le test catalytique ainsi que le prétraitement des solides catalytiques est réalisé sous un flux de gaz vecteur dihydrogène à la pression atmosphérique. Le montage est composé de deux parties (Fig. 1):

- **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) avec une pression de vapeur saturante P_0 (Benzaldéhyde) = 4,8 torrs.

- **La deuxième partie** est composée d'un réacteur tubulaire en verre pyrex disposé verticalement dans un four de forme cylindrique. Un régulateur programmeur de température MINICOR à sonde de platine relié au four affiche les températures de travail.

VI.2. Conditions de prétraitement

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

VI.3. Conditions du test :

Une fois le catalyseur prétraité 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 des conditions opératoires, le débit du gaz vecteur est $d = 2 \text{ l.h}^{-1}$, la masse du catalyseur est $m=0.03\text{g}$ et la température de réaction varie entre 120 et 240°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 suffisamment chauffées à l'aide des cordons chauffants pour éviter la condensation du réactif des produits formés.

VI.4. Analyse du réactif et des produits de réaction

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 et benzène) est effectuée sur une colonne classique en acier inoxydable de 3 mètres, contenant une phase 10% CP-SIL8CB/Chromosorb WAW (granulométrie 80-100 mesh) utilisée en isotherme à 80°C .

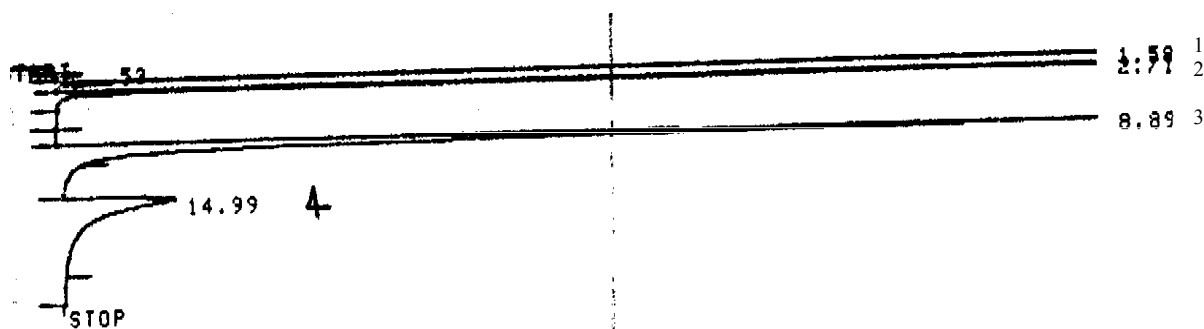
Température du four : 100°C

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 3.



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

Figure 3 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la réduction du benzaldéhyde sous flux dihydrogène.

L'identification des produits de la réaction a été établie par comparaison des temps de rétention obtenus après l'analyse en ligne et l'injection directe des produits purs. Le coefficient de sensibilité ou le facteur de réponse K_i est par définition la réponse d'un chromatographe vis-à-vis d'un composé. Ce coefficient a été déterminé expérimentalement en injectant des étalons (les réactifs et les produits) avec différentes fractions. Les valeurs des K_i obtenues sont comparables aux résultats obtenus par Tranchant et Dietz [8] :

Tableau 2 : Facteurs de réponse des composés issus de l'hydrogénation du benzaldéhyde.

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

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).

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 et l'ouverture du cycle aromatique ne sont pas observées dans les conditions opératoires que nous avons fixées. La conversion totale TTG du réactif est donnée par la relation suivante :

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

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

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

Bibliographie

1. Pinta M., *Spectroscopie d'absorption atomique*, Tome 1 (1971).
2. Brunauer S., Emet P.H. et Teller E., *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
3. Bachari K., *Thèse de Doctorat*, USTHB (2005).
4. Gervasini A., Auroux A., *J. Catal.*, 13, 190, (1991).
5. Lahousse C., Bachelier J., Lavalley J.C., Lauron-Pernot H., Legovic A.M., *J. Mol. Catal.*, 87, 329, (1994).
6. Barteau M.A., *Chem. Rev.*, 96, 1413, (1996).
7. Haffad D., Chambellan A., Lavalley J.C., *J. Mol. Catal. A*, 168, 153, (2001).
8. Dietz W.A., *J. Gaz Chrom.*, 5, 68, (1967).

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS

Introduction :

Les solides mésoporeux en général et les HMS en particuliers font partie d'une classe particulièrement importante dont les performances sont étroitement liées aux conditions de leurs préparations et dépendent largement des précurseurs métalliques utilisés. Dans ce chapitre, nous traiterons dans une première partie la méthode de préparation pour la synthèse de nos catalyseurs à base de métaux de transition (matériaux mésoporeux de type HMS) alors que dans la deuxième partie, nous exposerons les résultats d'analyses de ces matériaux caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques pour déterminer les propriétés des solides et confirmer l'obtention de la structure HMS.

I. Préparation des catalyseurs

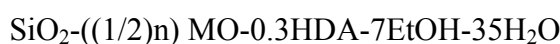
I.1. Préparation des solides M-HMS-n :

Ces catalyseurs ont été préparés à partir d'un protocole de type S[°]I[°] (voir la bibliographie) rapporté par Tanev et Pinnavaia [1] (Fig. 1). C'est une méthode de préparation qui permet de synthétiser des matériaux purement siliciques comme les matériaux silicates mésoporeux dopés par des hétéro-éléments. Dans ce cas, le surfactant n'est pas un ammonium quaternaire mais une amine primaire neutre (S[°]) et l'assemblage se fait par liaison hydrogène entre les amines primaires et le précurseur inorganique neutre (I[°]).

Les solides ont été préparés à partir d'un mélange de deux solutions constituées de :

- La première solution (organique) est un mélange de l'hexadécylamine (HDA), de l'eau et de l'éthanol.
- La deuxième solution (inorganique) est préparée à partir de tétraéthyleorthosilicate (TEOS), d'éthanol et d'un précurseur métallique (des nitrates).

Le mélange de ces deux solutions conduit à la stoechiométrie suivante :



(n = Si/M) avec n=50, 25, 15

M = Cu, Ni, Mn, Fe, Zn.

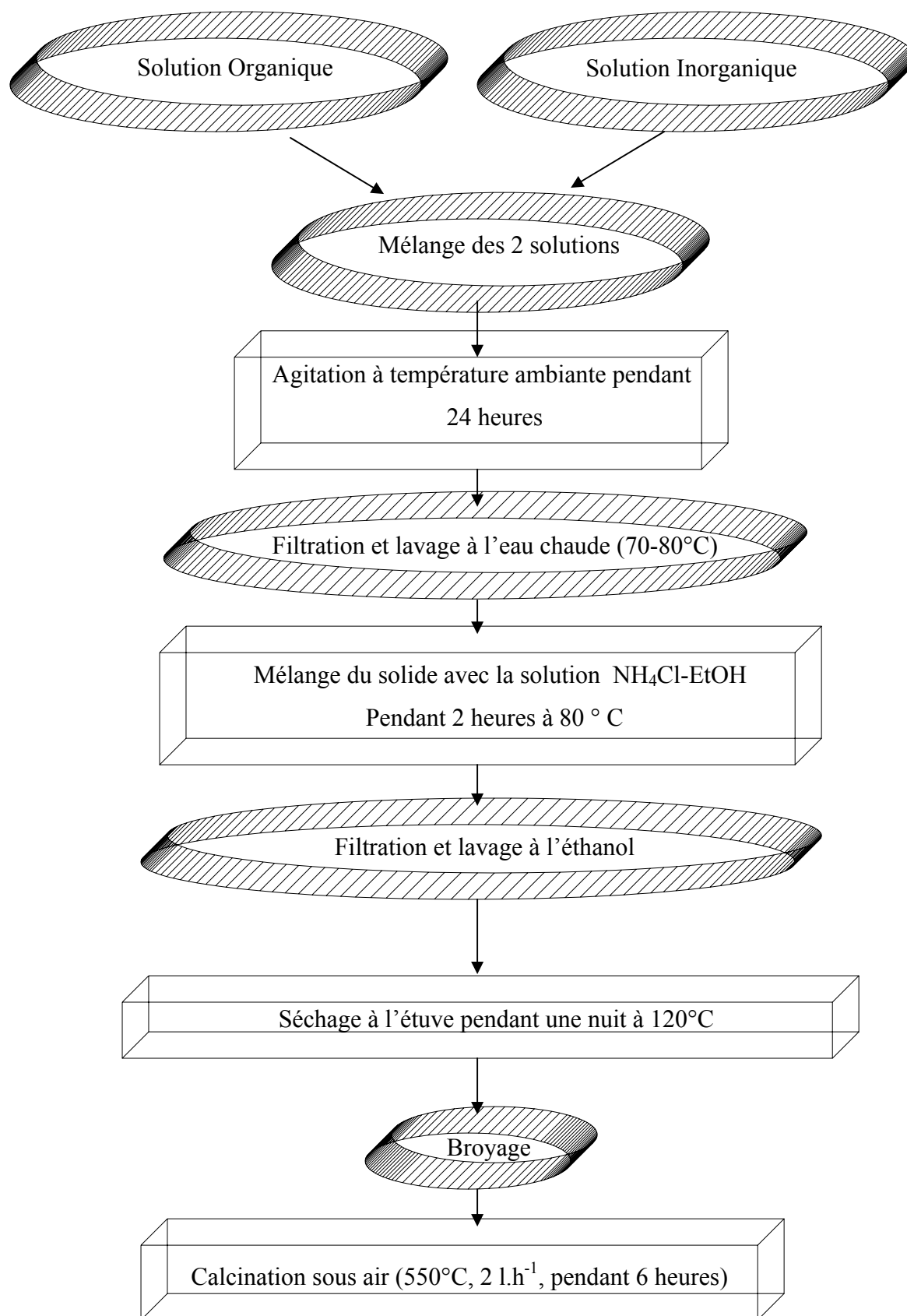


Figure 1 : Etapes de préparation des solides M-HMS-n

La solution finale est mise sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Le solide obtenu est mélangé avec l'éthanol (5g du solide /100 ml d'éthanol) contenant une petite quantité de NH_4Cl (1g/ 100 ml d'éthanol) pendant 2 heures à 80°C . La présence des cations NH_4^+ dans l'éthanol est nécessaire dans les échanges des protons d'amines formés durant la synthèse et balance l'excès des charges négatives qui résultent à partir de la substitution des Si^{IV} par des espèces divalents M^{II} et/ou trivalents M^{III} [2]. Le solide est récupéré par filtration, lavé 3 à 4 fois avec l'éthanol puis séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit.

L'éthanol est utilisé comme solvant d'extraction pour éliminer la phase organique. Après séchage, le solide est broyé puis calciné sous courant d'air à 550°C pendant 6 heures avec un débit de 2l/h et une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.2. Origine et propriété des précurseurs et réactifs

Dans le tableau 1, nous reportons la liste des produits utilisés pour la préparation des catalyseurs mésoporeux dopés par des éléments de transition. Les propriétés redox des éléments métalliques utilisés à partir de l'utilisation des sels métalliques sont regroupées dans ce tableau.

Tableau 1 : produits utilisés lors de la préparation des catalyseurs et les propriétés redox des éléments métalliques :

Elément métallique	Produit utilisé	Origine	Formule	Masse molaire (g/mole)	Potentiel redox (Volt)
Cuivre	Nitrate de cuivre	MERCK	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	295.5	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : 0,34$ $\text{Cu}^+/\text{Cu} : 0,52$ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : 0,16$
Nickel	Nitrate de nickel	MERCK	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	290.81	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : - 0,23$
Zinc	Nitrate de zinc	MERCK	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	261.44	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : - 0.76$
Manganèse	Nitrate de manganèse	MERCK	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$		$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn} : - 1.18$
Fer	Nitrate de fer	MERCK	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$	404	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : - 0,41$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} : 0.77$
---	Hexadécylamine (HDA)	ALDRICH	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-(\text{NH}_2)$	241	-----
---	Tetraéthylorthosilicate (TEOS)	ALDRICH	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	208	-----

En ce présent travail, nous avons préparé une série de catalyseurs à base des métaux de transition et à différentes teneurs métalliques :

- Cu-HMS-n avec $n = \text{Si}/\text{Cu} = 50 ; 25 ; 15$
 Ni-HMS-n avec $n = \text{Si}/\text{Ni} = 50 ; 25$
 Mn-HMS-n avec $n = \text{Si}/\text{Mn} = 50 ; 25 ; 15$
 Fe-HMS-n avec $n = \text{Si}/\text{Fe} = 50 ; 25 ; 15$
 Zn-HMS-n avec $n = \text{Si}/\text{Zn} = 50 ; 25$

II. Caractérisation par les différentes techniques physico-chimiques d'analyse des précurseurs métalliques :

Très peu de travaux ont été publiés jusqu'à présent sur la caractérisation de certaines espèces métalliques comme le fer à la surface d'un support mésoporeux. Dans le cas des silicates mésoporeux dopés par l'aluminium (Al), le bore (B) et le gallium (Ga), les informations concernant la nature et la coordination des espèces métalliques à la surface ou dans la charpente silicique peuvent être directement obtenues par RMN du solide [2]. En effet, la coordinence tétraédrique et octaédrique est facilement identifiée.

II.1. Analyse chimique par absorption atomique

Cette technique nous a permis de connaître la composition et la teneur en métal dans les échantillons. La mise en solution de ces solides est effectuée grâce à une attaque par l'acide nitrique jusqu'à sa dissolution totale. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résultats d'analyse chimique après calcination ainsi que leur coloration avant et après calcination

Catalyseurs M-HMS-n		Teneurs Théoriques (%)	Teneurs Réelles (%)	Couleur des solides non calcinés	Couleur des solides Calcinés
M	n				
Fe	50	2	2.74	Jaune foncée	Jaune foncé
	25	4	3.84		Violet
	15	6	3.04		
Cu	50	2	1.00	Verte claire	Bleu très clair
	25	4	3.25	Verte foncée	Bleu clair
	15	6	6.33		Bleu
Mn	50	2	4.42	Marron clair	Marron foncé
	25	4	6.20		
	15	6	8.20	Marron foncé	Marron très foncé
Zn	50	2	2.30	Blanche	Blanche
	25	4	1.50		
Ni	50	2	2	Blanche	Blanche
	25	4	1	Verte claire	

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les teneurs en éléments métalliques sont relativement proches de celle fixées avant la préparation excepté quelques solides. Ce résultat confirme que pratiquement tout le métal introduit dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur. La différence observée sur certains de nos échantillons est probablement due soit à une certaine hétérogénéité des solides ou à la non substitution des ions Si^{IV} provenant du TEOS par des ions métalliques M^{II} et qui sont éliminés par la suite, durant l'étape de lavage (voir page 27). D'après les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que l'écart le plus important est obtenu sur le catalyseur Zn-HMS-25 avec 62%.

Après calcination de ces matériaux, la couleur de certains solides change et varie en fonction de la teneur métallique. Ce changement de couleur, du clair vers le foncé avec l'augmentation de teneur en métal, pourrait indiquer la formation des oxydes métalliques en dehors de la structure HMS. Ce résultat sera confirmé par la diffraction des RX.

II.2. Détermination des aires spécifiques par la méthode BET

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. Elle est déterminée à l'aide de la théorie B.E.T. [3]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.

L'analyse texturale de nos solides catalytiques après calcination révèle que la structure HMS exhibe une surface spécifique élevée ($1120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec un diamètre poreux de l'ordre de 38 \AA . Ce résultat confirme la présence des pores larges due à la structure mésopore du matériau synthétisé (entre 25 et 50 \AA).

Après l'incorporation de l'élément métallique dans la structure HMS, les résultats révèlent une modification plus ou moins importante de l'aire spécifique et par conséquent, le volume poreux. En effet, quelque soit la nature du métal incorporé dans la structure HMS, la surface spécifique diminue quand la teneur en métal augmente, ce qui explique probablement la substitution des atomes de silicium par des ions métalliques [2].

Tableau 3 : Les surfaces spécifiques des catalyseurs calcinés.

Catalyseurs M-HMS-n		Paramètres		
M	n	Surfaces BET (m ² g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre poreux (Å°)
Fe	50	1119	0.85	34
	25	989	0.83	35
	15	934	0.83	33
Cu	50	1139	0.90	36
	25	1012	0.85	37
	15	911	0.77	33
Mn	50	1008	0.80	30
	25	942	0.77	32
	15	858	0.70	28
Zn	50	1143	0.90	28
	25	1035	0.88	27
	15	-	-	-
Ni	50	723	0.90	49
	25	553	0.93	67
	15	-	-	-
HMS	-	1120	0.97	38

De plus, l'analyse des résultats regroupés dans le tableau 3 révèle qu'une baisse importante de l'aire spécifique est obtenue sur les matériaux dopés par le nickel (de l'ordre de 30 à 50%) alors que pour le reste des solides, la valeur de l'aire spécifique reste plus ou moins voisine de la valeur obtenue sur la HMS non dopée avec une diminution comprise entre 1% et 25 %.

II.3. Etude structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est l'une des techniques la plus utilisée pour identifier la structure des HMS. Elle apporte également des informations sur la structure interne du solide ainsi que la nature et la pureté des matériaux cristallisés. Dans notre étude nous avons utilisé cette technique pour mettre en évidence l'arrangement spatial des pores pour un solide possédant des pores mono-dimensionnels réguliers, répartis selon un réseau hexagonal.

Dans un premier temps, nous avons préparé la HMS non dopée afin qu'on puisse apporter une comparaison entre une structure dopée par des éléments de transition et celle qui n'est pas mélangé avec un sel métallique.

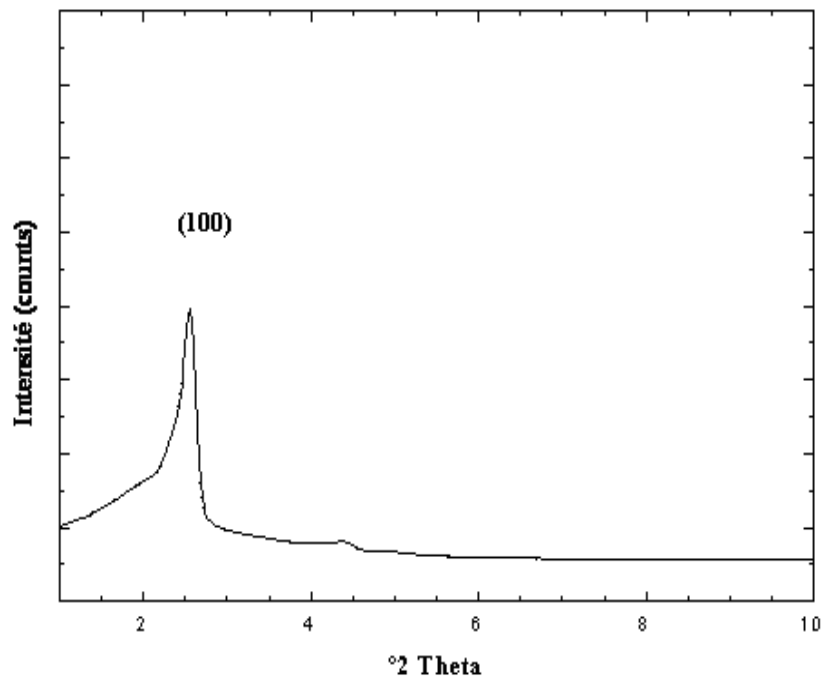


Figure 2 : *Diffractogramme RX de la HMS calcinée.*

Dans tout le domaine d'angle de Bragg 2θ (1° - 80°), la figure 2 montre que seul le pic de réflexion basale (100) apparaît entre 2° et 3° (domaine des petits angles). Ce pic est assez intense caractéristique de la structure HMS [2]. La réflexion basale (100) est la plus utilisée dans la bibliographie pour confirmer la formation de cette structure. Elle permet de remonter directement à la distance séparant les plans contenant les canaux et donc au paramètre de maille a_0 [2] par la formule :

$$a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$$

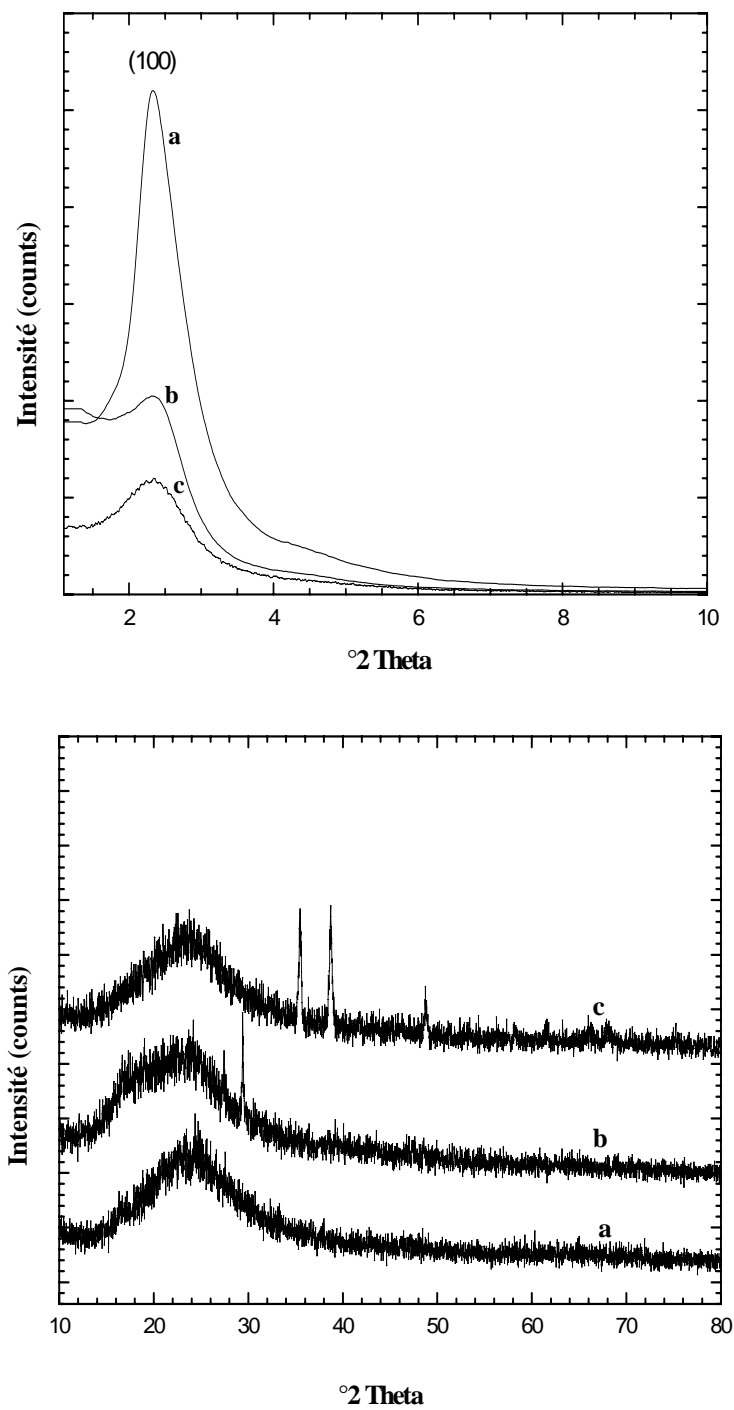


Figure 3 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Cu-HMS- n dans les domaines 1-10° et 10-80° respectivement.
 $n = \text{Si/Cu} = (a) 50, (b) 25, (c) 15.$

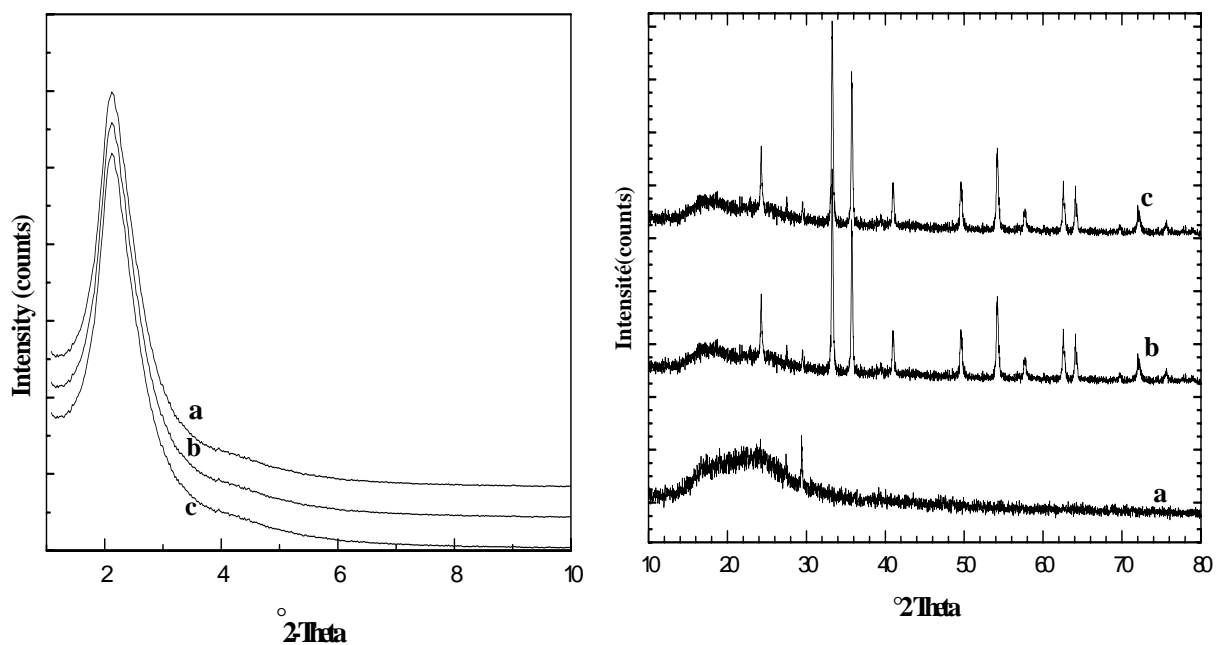


Figure 4 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Fe-HMS- n dans les domaines $1-10^\circ$ et $10-80^\circ$ respectivement.
 $n = \text{Si/Fe} = (a) 50, (b) 25, (c) 15$.

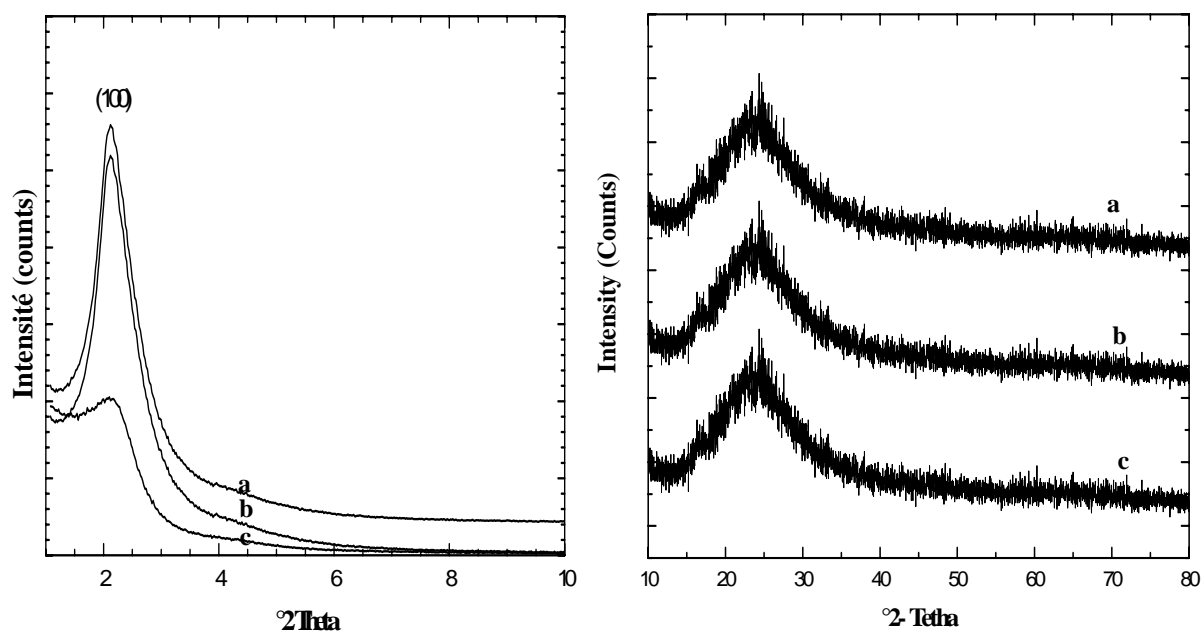


Figure 5 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Mn-HMS- n dans les domaines $1-10^\circ$ et $10-80^\circ$ respectivement.
 $n = \text{Si/Mn} = (a) 50, (b) 25, (c) 15$.

L'analyse des diffractogrammes RX des catalyseurs dopés par les métaux de transition révèle également l'apparition de ce pic dans le domaine des petits angles 2θ (Fig. 3, 4,5) et son intensité diminue avec l'augmentation de la teneur en métal. Selon la nature du métal étudiée, nous remarquons une diminution plus ou moins importante du pic de réflexion (100) avec le rapport $n = \text{Si}/\text{M}$ (de 50 à 15). Ce résultat pourrait indiquer que la présence de forte teneur en métal rend difficile la formation de la structure HMS accompagnée par une substitution excessive des ions Si^{IV} par d'autres ions métalliques M^{II} .

Dans le domaine des grands angles ($10\text{-}80^\circ$), l'analyse des spectres de diffraction des rayons X a montré que nos catalyseurs sont plus ou moins bien cristallisés. Nous constatons l'apparition des pics plus ou moins intenses qui correspondent à la formation des oxydes métalliques dans les solides étudiés. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la teneur en métal, ceci montre que l'addition d'une grande quantité de métal a un effet néfaste sur la cristallinité.

Cependant, nous pouvons noter que la taille des particules des différents oxydes métalliques formés dans la structure HMS reste relativement faible sur l'ensemble des catalyseurs. En effet, la taille de ces particules dépend de la teneur en métal et l'analyse des différents diffractogrammes révèle que plus la teneur augmente et plus les pics sont intenses, ce qui conduit à un accroissement de la taille des cristallites.

II.4. Etude structurale par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

Cette méthode est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques et d'obtenir des informations structurales. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Il ressort des résultats obtenus que l'ensemble des spectres IR révèle l'existence de 3 bandes essentielles (Fig. 6) qui caractérisent les solides HMS à savoir :

1. une bande apparaissant entre 700 et 800 cm^{-1} qui correspond à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si.
2. une bande qui apparaît vers 1050 cm^{-1} qui correspond à l'élongation symétrique des liaisons M-O-Si (avec M=métal)
3. une bande entre 1550 et 1600 cm^{-1} qui correspond à l'harmonique SiO_2 .

La présence de ces trois bandes dans les domaines cités ci-dessus confirme d'une part, l'obtention de la structure hexagonale de la HMS et d'autre part, de la substitution de la silice de la charpente par le métal utilisé dans la structure du matériau.

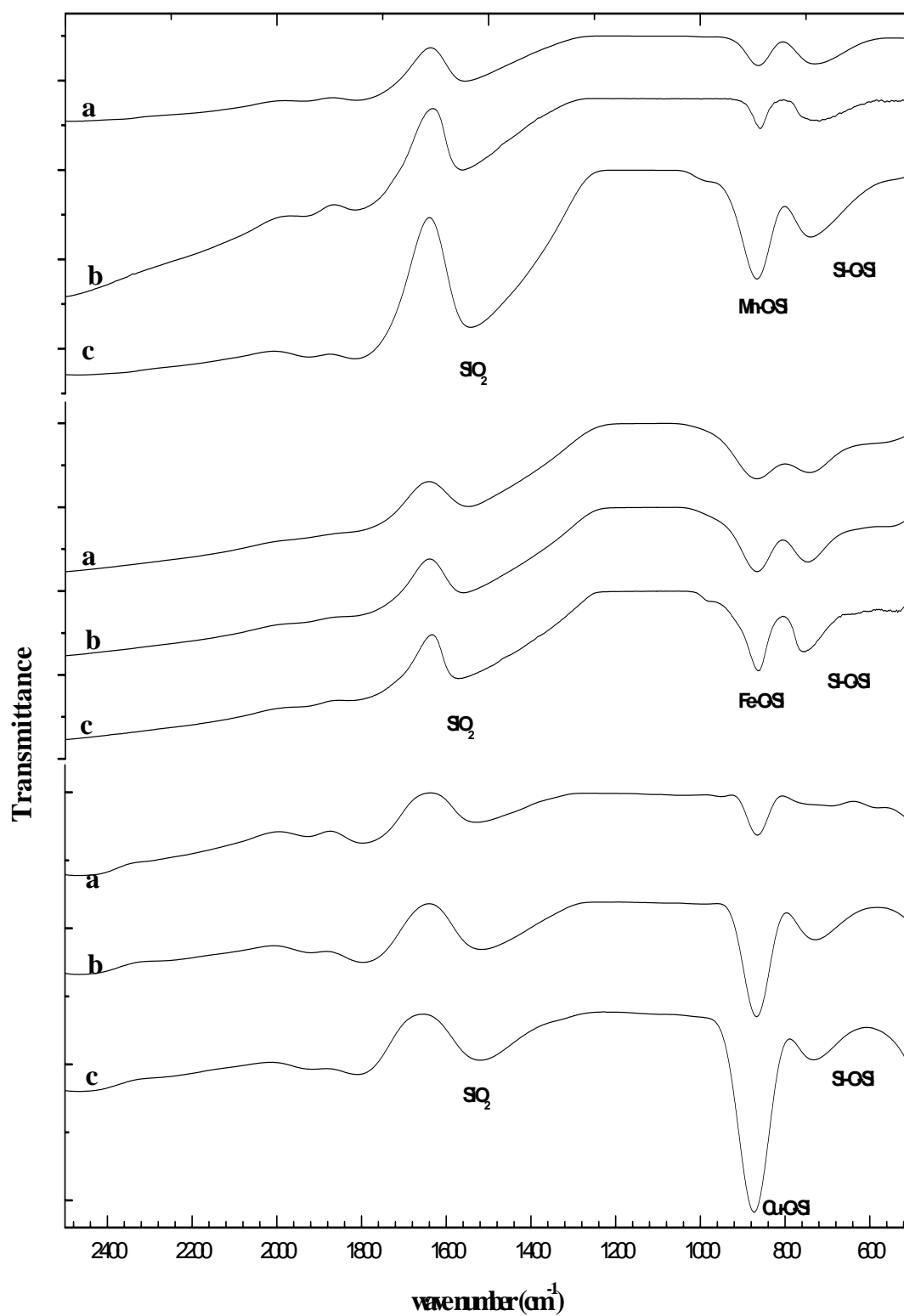


Figure 6 : Exemple des spectres IR des catalyseurs $M\text{-HMS-}n$ avec $M = \text{Cu, Fe, Mn}$
 $n = \text{Si}/M = (a) 50, (b) 25, (c) 15$.

III. Technique de mesure d'acidité des solides par la réaction de décomposition de l'isopropanol

La conversion de l'isopropanol présente la qualité d'être simple à mettre œuvre. Elle conduit soit au propène (et éventuellement au diisopropyléther) par une réaction de déshydratation sur des sites de type acide, soit à la formation d'acétone par une déshydrogénation simple ou oxydante sur des sites acido-basiques ou redox de surface. Elle se produit dans un domaine de température de réaction bien inférieur à celui d'un grand nombre de réactions d'oxydation ou d'oxydéshydrogénation et permet en conséquence de caractériser les solides sans les modifier [4].

La réaction a été menée entre 150°C et 250°C dans un réacteur en verre pyrex à lit fixe, une masse de catalyseur égale à 0.2 g et un débit total de 17 cm³.min⁻¹. Les tests ont été effectués à pression atmosphérique et l'isopropanol gazeux (4 torrs) est obtenu en faisant barboter de l'azote (380 torrs) dans l'isopropanol liquide placé dans un saturateur maintenu à 0°C. Avant réaction, le catalyseur est prétraité in situ et sous azote à 350°C pendant 30 minutes. Le réactif et les produits de la réaction sont analysés par un chromatographe (CPG) à ionisation de flamme (FID) équipé d'une colonne 15% carbowax/chromosorb w.

III.1. Mise en régime des solides

Dans nos conditions expérimentales, les résultats obtenus à 200°C (Fig. 7) révèlent une augmentation de la conversion de l'isopropanol au cours du temps de travail et les matériaux mésoporeux deviennent stables au bout de 60-90 minutes depuis le début de la réaction.

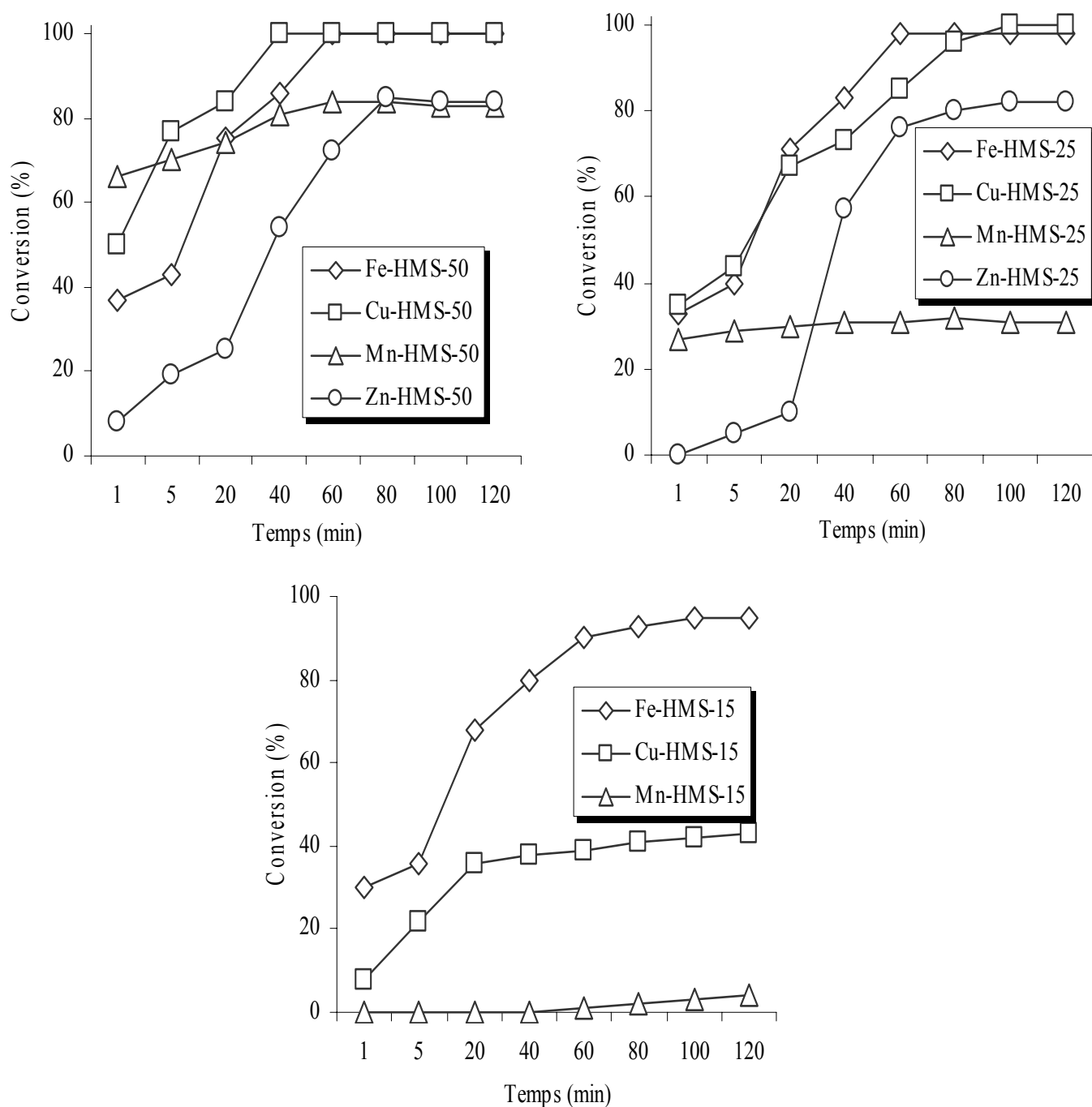


Figure 7 : Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction du temps sur une série de catalyseurs mésoporeux ($T_{réaction} = 200^{\circ}\text{C}$).

Les taux de conversion de l'isopropanol varient d'un catalyseur à un autre. Du point de vue analyse chimique, les mesures d'acidité par la réaction test de décomposition de l'isopropanol ont montré que les solides mésoporeux sont très actifs et très stables (tableau 4). Les résultats ont révélé également que quelque soit la teneur en métal, les catalyseurs dopés

par le cuivre et le fer sont de loin les plus actifs de la série. La présence des grandes surfaces spécifiques obtenues par la méthode BET pourrait être à l'origine de cette performance.

Tableau 4 : Conversion et sélectivités obtenues lors de la décomposition de l'isopropanol sur des catalyseurs mésoporeux.

Catalyseurs M-HMS-n	Composition n = Si/M	Teneur en métal	Conversion (%)	Sélectivité en acétone (%)	Sélectivité en propène (%)
Cu-HMS-n	50	1.00	100	94	06
	25	3.25	98	83	17
	15	6.33	95	37	63
Fe-HMS-n	50	2.74	100	12	88
	25	3.84	100	04	96
	15	3.04	43	0	100
Mn-HMS-n	50	4.42	83	15	85
	25	6.20	31	11	89
	15	8.20	04	0	100
Zn-HMS-n	50	2.30	84	13	87
	25	1.50	82	15	85

La formation d'acétone et du propène sur les catalyseurs étudiés a nécessité la présence des paires acido-basiques. Les résultats des sélectivités obtenus après mise en régime des solides montrent que (tableau 4) :

1. L'acétone est produit majoritairement sur le catalyseur dopé par le cuivre. Sa sélectivité varie entre 37% et 94% selon la teneur en cuivre. L'orientation de la réaction est plutôt favorable à la déshydrogénation sur ce catalyseur, ce qui indique une forte présence des sites basiques à la surface du solide.
2. A l'inverse, les catalyseurs dopés par le fer, le manganèse et le zinc favorisent plutôt la formation du propène par la réaction de déshydratation. Les résultats révèlent que le fer et le manganèse sont les plus sélectifs en propène (90-100% de sélectivité). La prédominance de ce produit sur ces catalyseurs est probablement due au caractère acide de ces derniers.

III.2. Effet de la teneur en métal

Les résultats regroupés dans les histogrammes ci-après (Fig. 8) révèlent que la variation de la teneur en métal peut entraîner une modification des propriétés catalytiques des solides mésoporeux.

Quelque soit le catalyseur étudié, l'analyse des résultats montre que l'augmentation de la teneur en métal (ou une diminution du rapport $n=Si/M$) conduit à une diminution plus ou moins importante de la conversion de l'isopropanol. Quand le rapport diminue de 50 à 15, la conversion passe de 100 à 95% et de 84 à 82 % sur les catalyseurs Cu-HMS- n et Zn-HMS- n , respectivement, alors qu'une baisse sensible de la conversion est observée sur les catalyseurs Fe-HMS- n (passe de 100 à 43%) et Mn-HMS- n (passe de 83 à 04%).

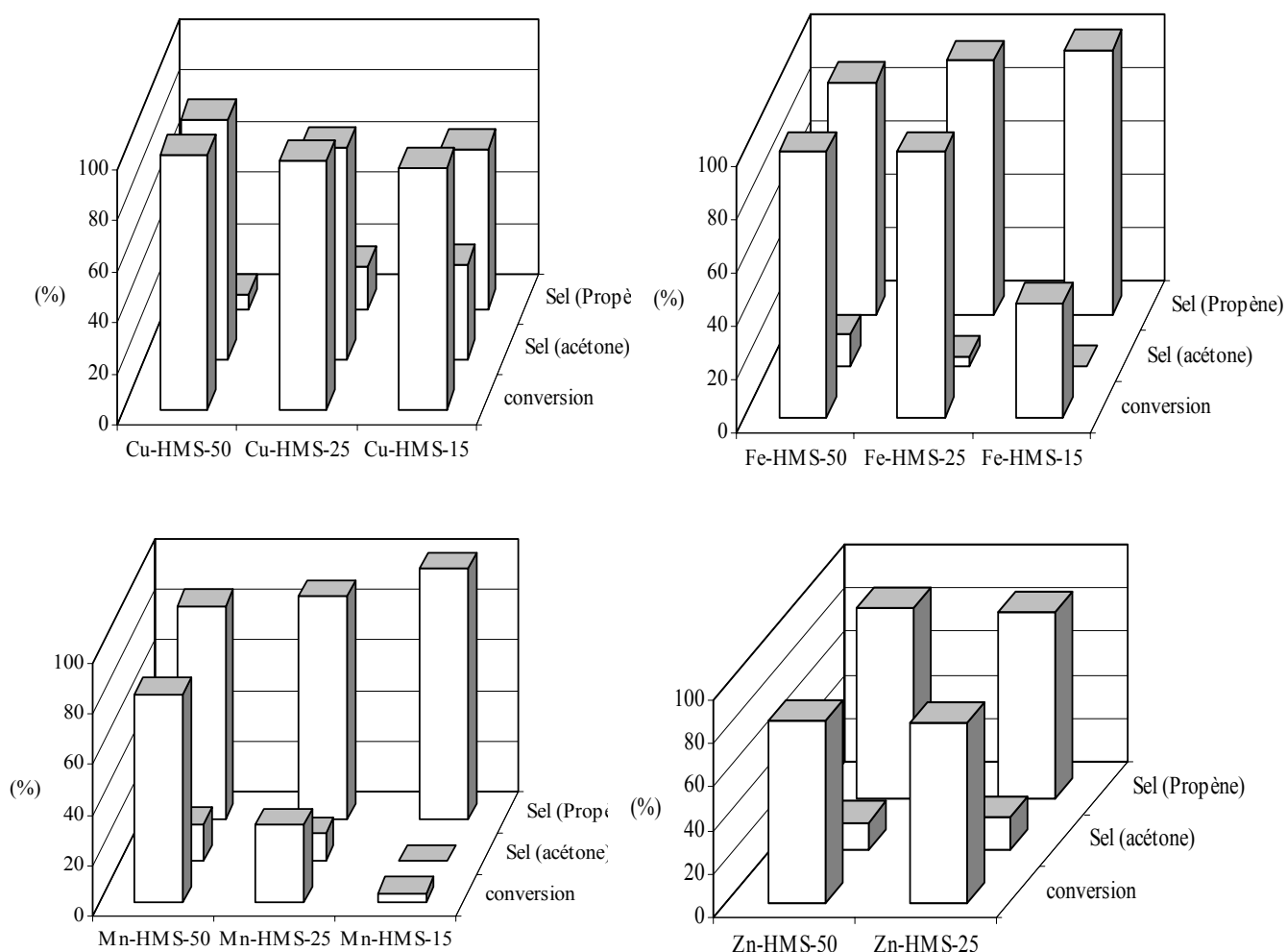


Figure 8 : Evolution de la conversion et de la sélectivité en fonction de la teneur en métal sur une série de catalyseurs mésoporeux ($T_{réaction} = 200^{\circ}C$).

Concernant l'évolution des sélectivités en acétone et en propène en fonction de la teneur en métal, les résultats rassemblés dans la figure 8 montrent que l'augmentation de la teneur en métal n'est pas favorable à la formation de l'acétone, produit de déshydrogénation. En effet, la diminution du rapport Si/M de 50 à 25 entraîne une baisse de la sélectivité en acétone au profit du propène, produit de déshydratation.

Sur le catalyseur présentant un caractère basique Cu-HMS-n, nous constatons une importante diminution de la sélectivité en acétone qui passe de 94% à 37% quand le rapport Si/M diminue de 50 à 15. Ce résultat laisse penser que l'accroissement de la teneur en métal ($n=Si/M$ diminue) a entraîné une augmentation de la quantité d'espèces oxydes métalliques à la surface de ces catalyseurs (confirmer par DRX). L'apparition de ces espèces peut être à l'origine de l'accroissement du produit déshydratant (propène).

III.3. Influence de la température de la réaction

L'étude de l'influence de la température de réaction sur les propriétés catalytiques est réalisée sur les catalyseurs Cu-HMS-n et Fe-HMS-n par une méthode dite de 'créneaux' afin d'estimer à la fois l'effet des variables opératoires et la stabilité des solides étudiés. Les échantillons subissent un prétraitement sous azote et sont remplacés après chaque manipulation. Les activités et les sélectivités obtenues sont étudiées en fonction de la température de réaction [150-250°C].

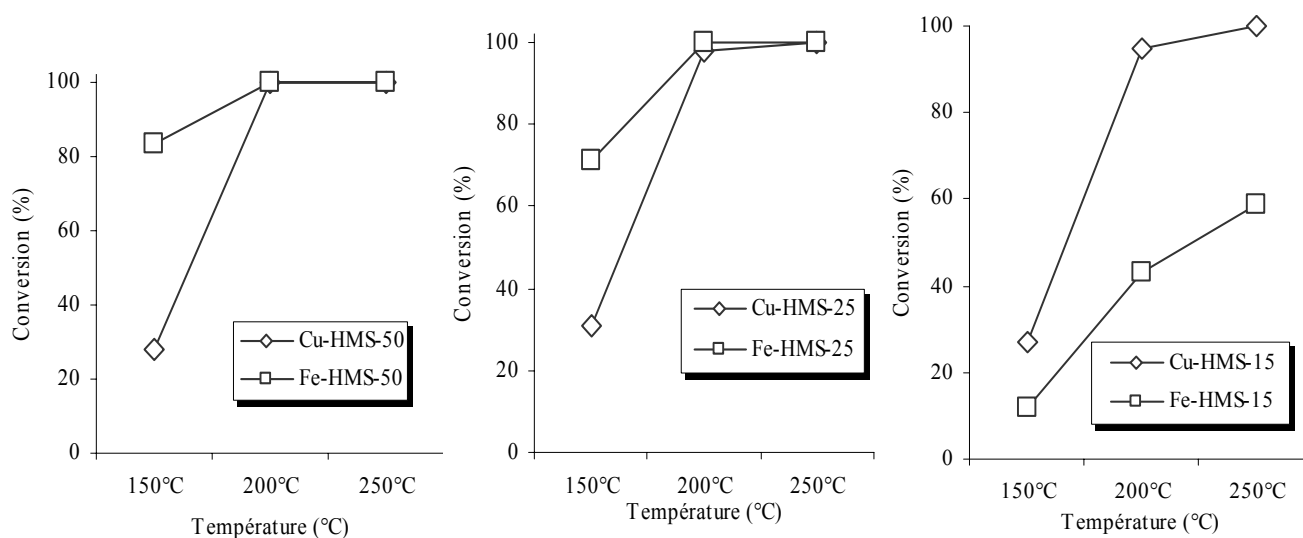


Figure 9: Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température de réaction sur les catalyseurs dopés par le cuivre et le fer.

Les résultats rassemblés dans la figure 9 montrent que l'élévation de la température de réaction se traduit par une augmentation de la transformation de l'isopropanol pour atteindre à

250°C des maximums d'activités sur les deux catalyseurs. A cette température de réaction, la conversion de l'isopropanol atteint la valeur 100% à l'exception du catalyseur Fe-HMS-15.

A conversion élevée, généralement ce ne sont plus les facteurs cinétiques qui influencent la distribution des produits de réaction et il devient très difficile de donner une signification précise aux sélectivités observées. Les tendances ne peuvent être établies que par extrapolation des résultats obtenus aux faibles conversions et c'est dans ce but que la réaction a été étudiée à des températures inférieures ou égales à 250°C en fonction de la nature du métal étudiée.

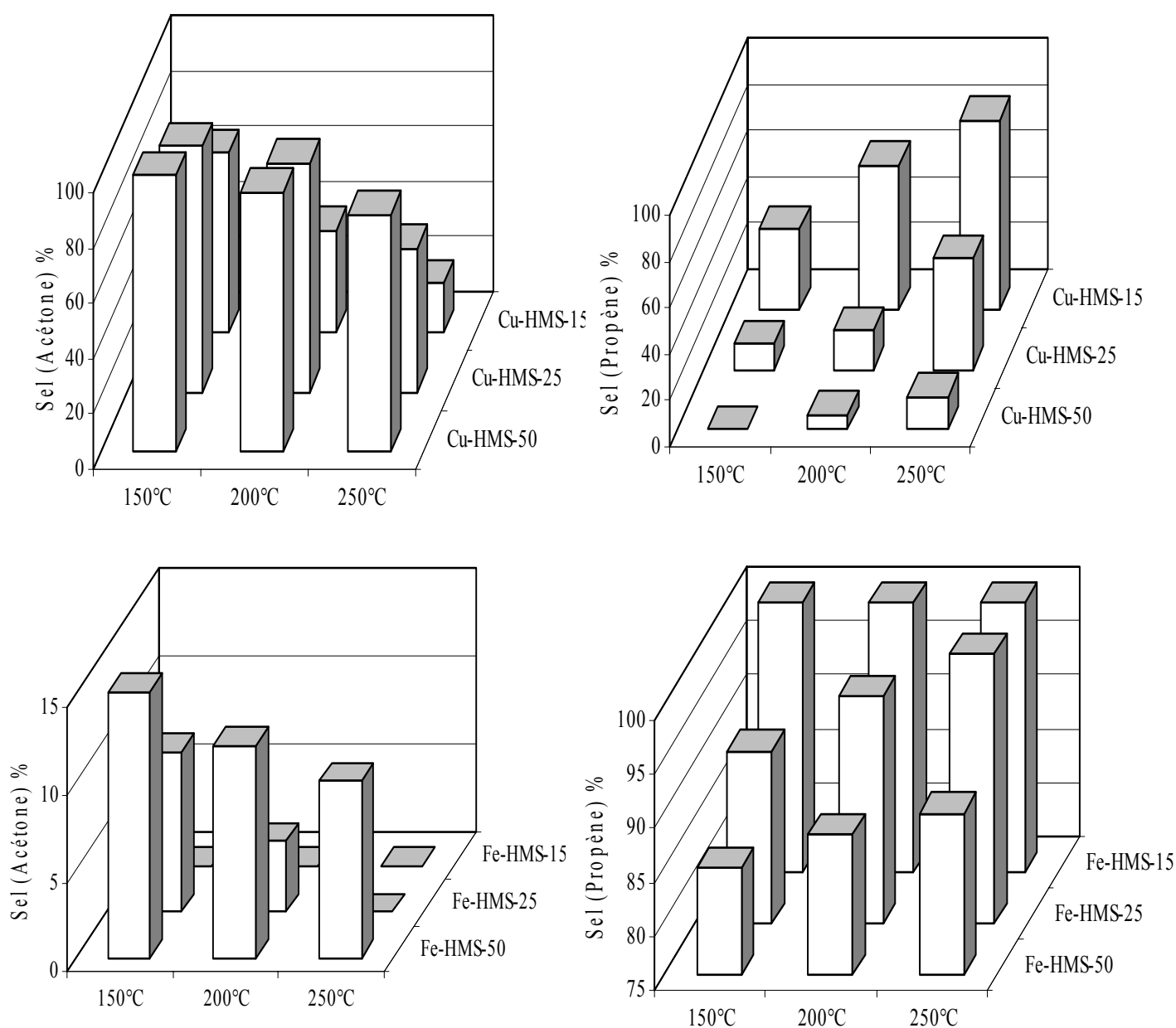


Figure 10 : Sélectivités en acétone et en propène sur les solides Cu-HMS- n et Fe-HMS- n ($n=Si/M=15, 25, 50$) à différentes températures de réaction.

Toutefois, l'évolution des sélectivités en propène et en acétone dans le domaine de température [150–250°C] montre que :

- L'élévation de la température de réaction favorise plutôt la déshydratation de l'isopropanol en donnant du propène. Au-delà de 150°C, la sélectivité de ce produit dépasse la valeur de 90% sur le catalyseur Fe-HMS quelque soit la teneur en fer ; le même résultat est obtenu à plus haute température de réaction (250°C) sur Cu-HMS-15.
- A l'inverse, l'évolution de la transformation de l'isopropanol en acétone diminue quand la température de réaction augmente jusqu'à 250°C. Sur les matériaux les plus actifs en déshydrogénation Cu-HMS-n, la sélectivité en acétone est maximale à 150°C, puis tend à diminuer en fonction de la température de la réaction et ce, quelque soit la teneur en cuivre. Pour les rapports Si/Cu =50 et 25, on notera que l'acétone reste toujours le produit prédominant malgré la diminution de ce produit en fonction de la température.

III.4. Influence du gaz de prétraitement

Afin d'étudier l'influence de la nature du gaz de prétraitement sur les propriétés catalytiques, nous avons choisi de tester le catalyseur Cu-HMS-15 dans les mêmes conditions de réaction pré-citées sous azote mais après un prétraitement réducteur sous flux de dihydrogène. Pour cela, les solides sont prétraités à 350°C sous hydrogène pendant deux heures puis le mélange isopropanol/N₂ est envoyé vers le réacteur.

Dans les figures 11 et 12, nous rapportons selon les deux modes de prétraitement, une étude comparative de la conversion de l'isopropanol et des sélectivités en propène et en acétone obtenues après mise en régime des catalyseurs. Les résultats obtenus montrent clairement l'influence du prétraitement réducteur sur la conversion de l'isopropanol et sur la sélectivité en propène et en acétone. En effet, nous remarquons que la substitution du gaz de prétraitement neutre par un gaz réducteur entraîne :

1. Une diminution plus ou moins sensible de la conversion de l'isopropanol dans le domaine de température étudié. Un écart important de cette baisse est observé à 200°C mais qui reste tout de même comparable.

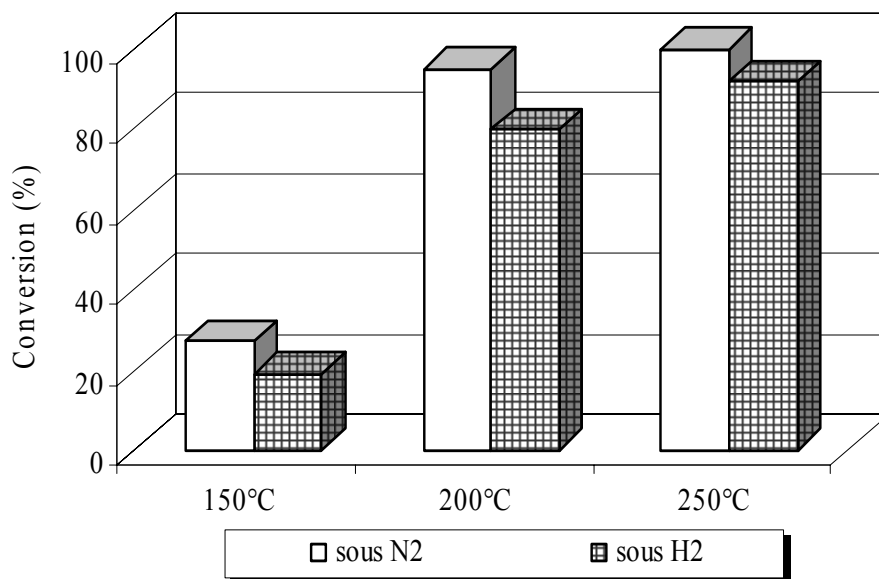


Figure 11: Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la température de réaction après un prétraitement sous flux N_2 ou H_2 sur le catalyseur Cu-HMS-15.

2. Sous prétraitement réducteur et dans le domaine de température étudié, nous remarquons une augmentation de la sélectivité en acétone par rapport à un prétraitement neutre. L'acétone est considérée comme le produit majoritaire à 150°C alors que le propène reste le produit prédominant à 250°C malgré sa diminution.

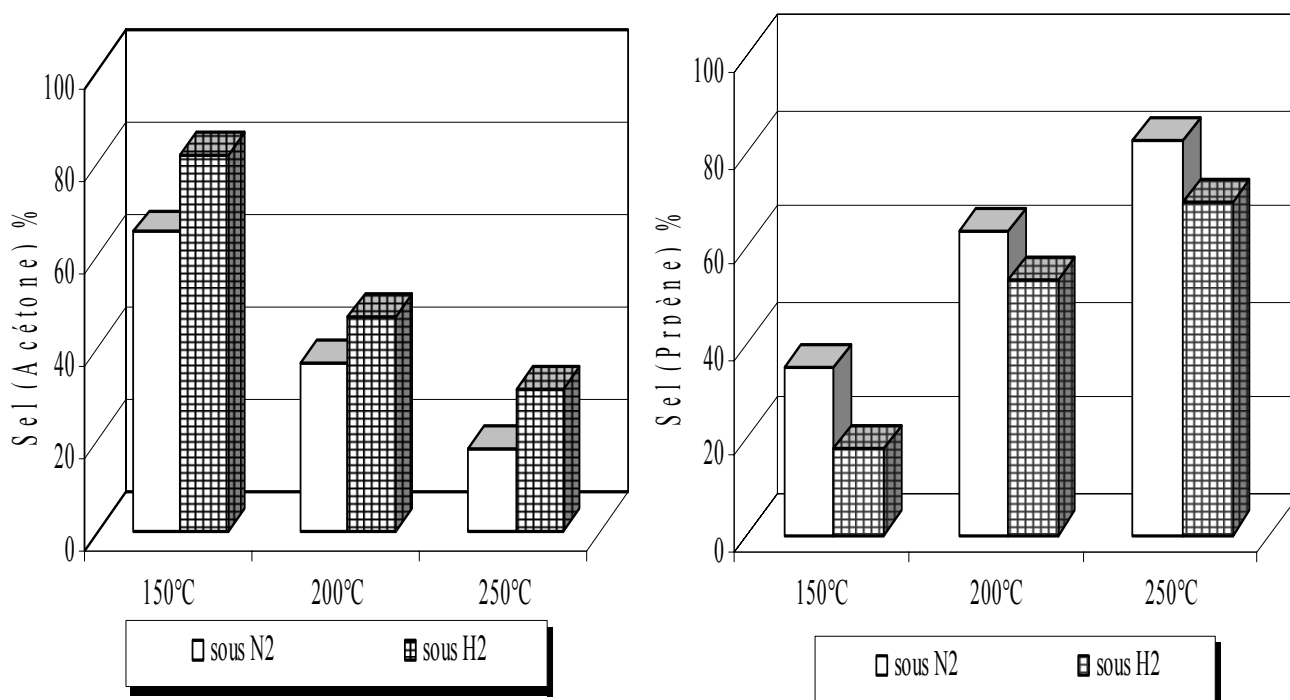


Figure 12: Evolution des sélectivités en acétone et en propène en fonction de la température de réaction après un prétraitement sous flux N_2 ou H_2 sur le catalyseur Cu-HMS-15

Conclusion

Il résulte de cette étude texturale et structurale des matériaux mésoporeux de type HMS modifiés par incorporation d'une série de métaux de transition les points essentiels suivants :

1. les analyses chimiques ont permis de déterminer que pratiquement la totalité de l'élément métallique introduite dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur. Après calcination, l'élément se trouve soit incorporé dans la structure HMS soit sous forme d'oxydes métalliques à la surface du solide. Pour des teneurs élevées en métal, la calcination des solides a provoqué la formation d'espèces polymériques notamment des grosses particules d'oxydes métalliques.
2. les mesures de surface par la méthode BET ont montré que l'ensemble des solides étudiés exhibe de très grandes surfaces spécifiques ($> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). La détermination des volumes et diamètres poreux par la méthode BJH a confirmé la formation des mésopores. L'augmentation de la teneur métallique dans le gel de préparation modifie les caractéristiques texturales.
3. Les résultats de l'analyse par DRX ont permis de montrer que les matériaux dénommés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) possèdent un réseau de canaux plus ou bien structuré que celui des MCM-41. L'addition d'une grande quantité de métal a un effet néfaste sur la cristallinité. L'intensité du pic de réflexion (100) qui confirme la formation de la structure HMS diminue avec l'augmentation de la teneur en métal dans la charpente, ce qui entraîne une diminution du degré de cristallinité de nos matériaux. Ce phénomène a provoqué également l'apparition des petits pics dans le domaine des grands angles de diffraction, qui tend à augmenter en intensité avec la teneur en métal. Ce qui explique la formation à la surface de la structure, des oxydes métalliques.
4. la spectroscopie IR a révélé que l'ensemble des matériaux étudiés présente trois bandes d'adsorption, qui apparaissent à $800\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, 900 cm^{-1} et $2000\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ dues respectivement à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-M et à l'harmonique de SiO_2 . Tous nos solides présentent une bande large dans le domaine $3000\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des groupements hydroxyles de surface.
5. du point de vue caractérisation chimique, les mesures d'acidités réalisées par une réaction test de décomposition de l'isopropanol confirment ainsi certains résultats

obtenus par les techniques citées précédemment. Les résultats ont montré que les matériaux mésopores sont actifs et stables grâce à leurs grandes surfaces spécifiques. Leurs activités sont d'autant plus élevées que si les teneurs en métal sont faibles. La formation d'acétone et du propène sur les catalyseurs mésoporeux a nécessité la présence des paires acido-basiques et l'orientation de la réaction est plutôt favorable à la déshydratation (formation du propène). Cette interprétation révèle le caractère acide de certains solides obtenus. Un meilleur rendement en acétone obtenu sur les solides dopés par le cuivre est interprété en terme d'accroissement de la basicité globale de la surface catalytique liée à l'incorporation du cuivre dans la charpente silicique du solide.

Bibliographie

1. Tenev P.T., Pinnavaia T.J., *Science*, 267 (1995) 865
2. Bachari.K., *Thèse de Doctorat*, USTHB (2005)
3. Brunauer S., Emmet P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
4. Chelighem B., *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, (1997).

CHAPITRE IV

ACTIVITE CATALITYQUE : RESULTATS ET DISCUSSION

Introduction :

Dans la bibliographie, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'obtention des alcools aromatiques à partir des aldéhydes. Cependant, ces réactions restent naturellement liées aux conditions réactionnelles ainsi qu'à la nature du catalyseur ou des ajouts parfois nécessaires afin d'accroître le rendement en alcool. L'optimisation de ces paramètres ainsi que la détermination des mécanismes mis en jeu permet d'améliorer la sélectivité en alcool benzylique dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde.

Mise en œuvre de la réaction

Les tests catalytiques sont également réalisés en régime dynamique dans un réacteur à lit fixe et à pression atmosphérique. Les principaux produits formés sont : Alcool benzylique, toluène et benzène.

Avant chaque réaction, une charge catalytique de 0.03 g est pré-réduite par l'hydrogène moléculaire avec un débit = $17 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 2 heures à une température de 350°C .

Après le prétraitement, le solide est porté à la température de la réaction. Le mélange réactionnel benzaldéhyde/ H_2 (débit = $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) est envoyé vers le réacteur puis vers l'analyse chromatographique. La température de la réaction est maintenue constante jusqu'à atteindre le régime stationnaire et les tests ont montré que lors de la variation du débit du mélange réactionnel entre 10 et $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ sur une charge $\leq 0.03 \text{ g}$, les phénomènes de diffusion étaient négligeables.

I. RESULTATS

I.1. Evolution de la réaction en fonction du temps

L'évolution de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde sur les solides mésoporeux a été suivie en fonction du temps à des températures variables. Un exemple de l'évolution de la conversion du benzaldéhyde au cours du temps de travail obtenue sur la série Cu-HMS-n est illustré sur les figures 1,2,3.

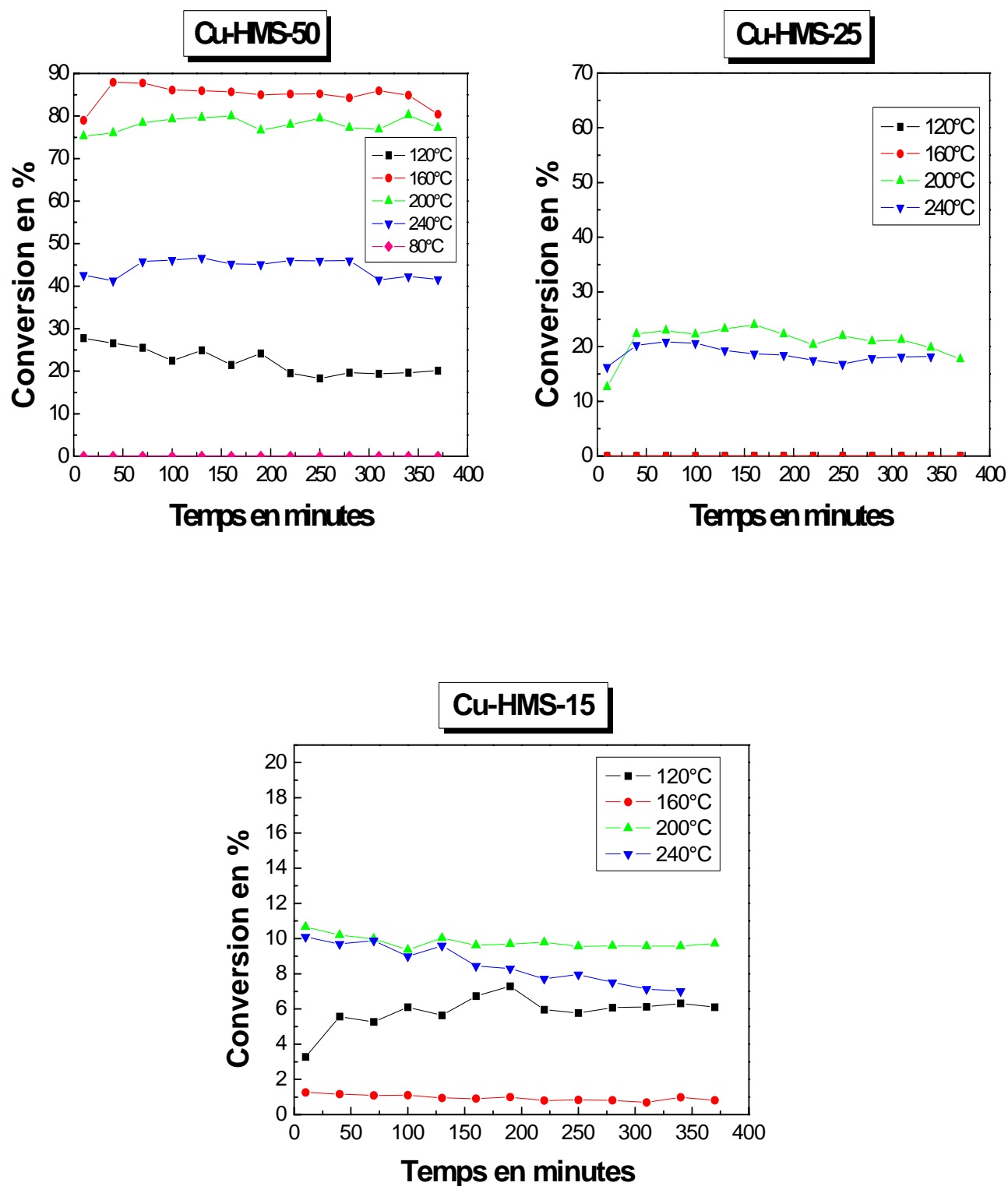


Figure 1 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde obtenues à différentes températures de réaction en fonction du temps sur la série des catalyseurs Cu-HMS-n (n=50, 25,15).

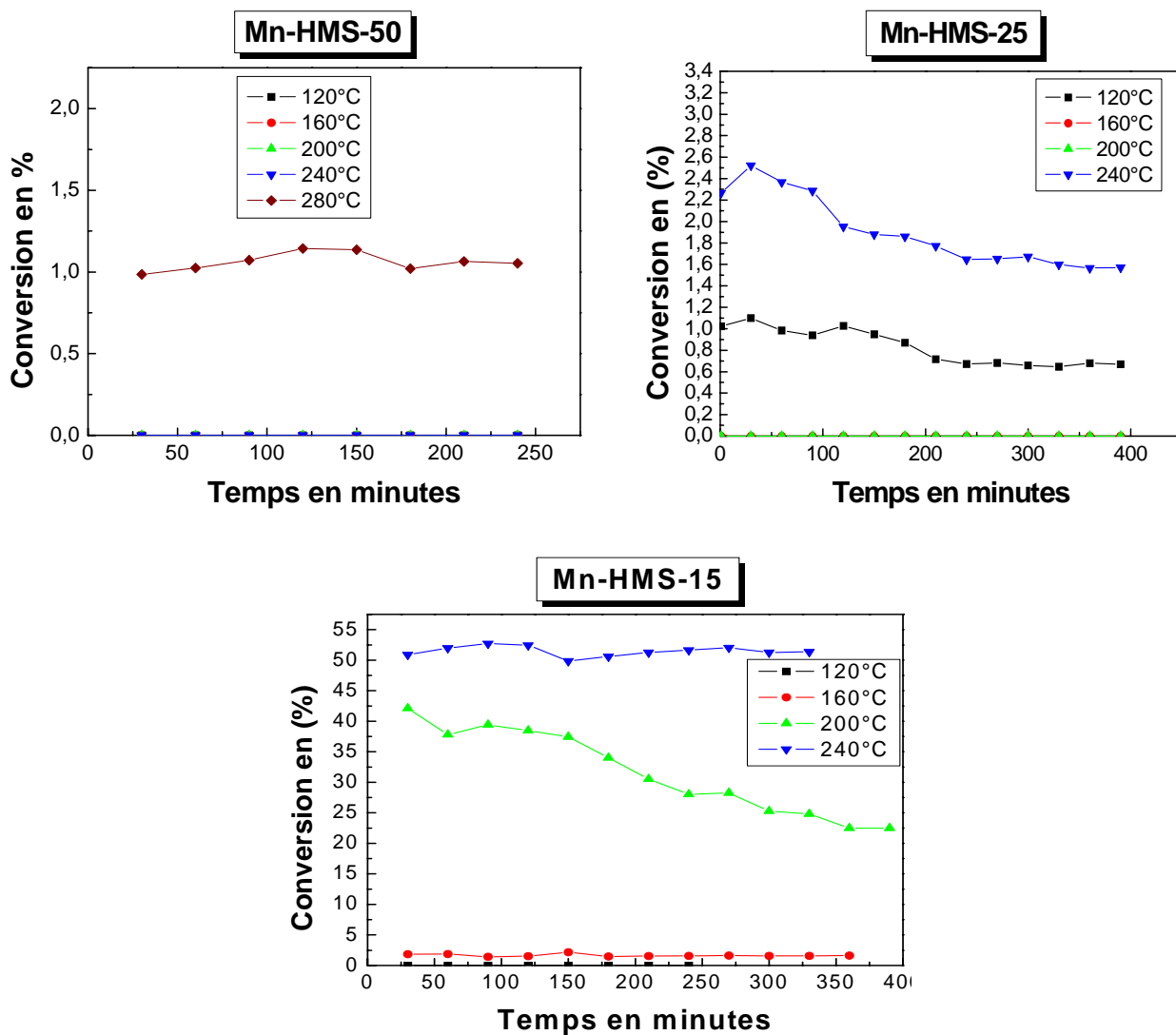


Figure 2 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde obtenues à différentes températures de réaction en fonction du temps sur la série des catalyseurs Mn-HMS-n (n=50, 25,15).

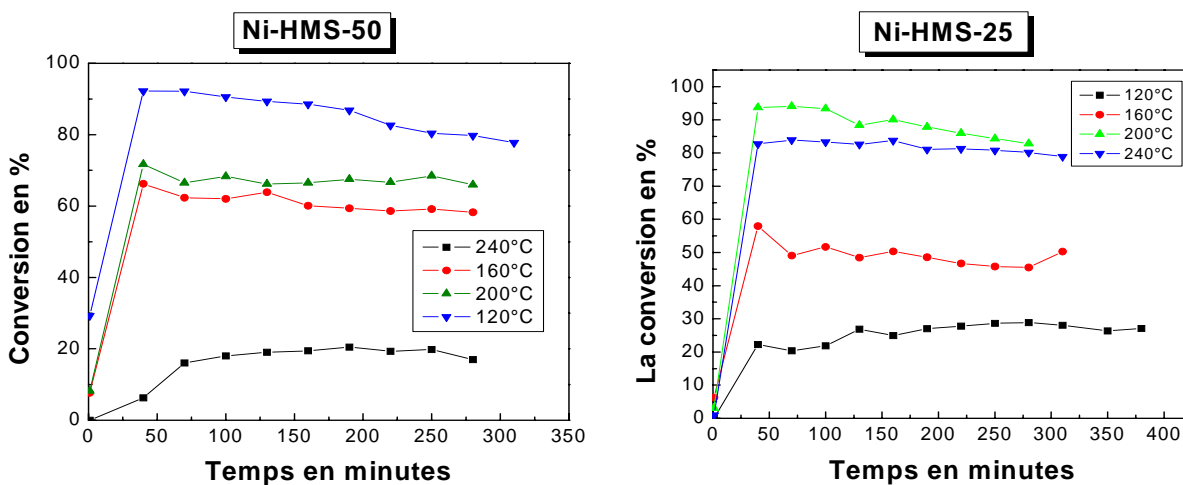


Figure 3 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde obtenue à différentes températures de réaction en fonction du temps sur la série des catalyseurs Ni-HMS-n (n=50, 25).

Pour la plupart des solides étudiés, les résultats obtenus montrent que le régime stationnaire est atteint dès le début de la réaction. A basse température, les séries des solides dopés par le nickel et le manganèse subissent une faible désactivation pour atteindre l'état stationnaire au bout d'une heure de réaction. La période de désactivation dépend essentiellement de la nature du métal et de la température de la réaction. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que dans un domaine de température donné, le siège de la réaction devient purement cinétique et l'équilibre de la vitesse d'adsorption-désorption dépendra du temps de travail. Par contre, à haute température de réaction, l'ensemble des catalyseurs sont plus stables et l'élévation de température favorise la désorption rapide des produits de réaction.

I.2. Evolution de la réaction en fonction de la température

Dans le but d'observer l'influence de la température de la réaction sur l'évolution du taux de transformation du benzaldéhyde et des sélectivités en produits de réaction, nous avons réalisé la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde dans un domaine de température compris entre 120°C et 240°C en utilisant la méthode dite 'créneaux' pour estimer à la fois l'effet des variables opératoires et la stabilité des solides étudiés. Nous avons effectué cette étude dans l'ordre : 240°C, 120°C, 200°C, 160°C.

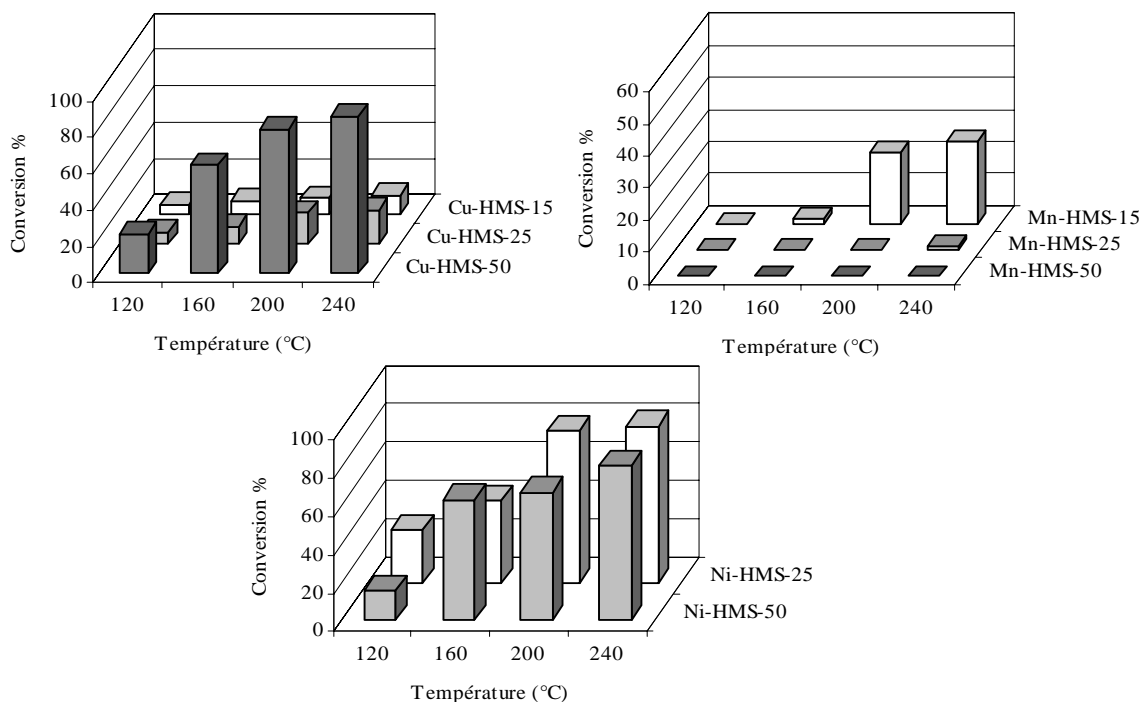


Figure 4 : Evolution de la conversion du benzaldéhyde en fonction de la température de la réaction

Les résultats illustrés dans la figure 4 montrent que la réactivité des catalyseurs croît avec la température, pour atteindre à 240°C, des conversions du benzaldéhyde les plus élevées. Dans le domaine de température étudié, nous constatons également que les catalyseurs dopés par le cuivre et le nickel sont plus actifs pour une conversion variant entre 20% et 90% alors que les solides dopés par le zinc et le fer sont totalement inactifs même à haute température de la réaction.

L'étude de l'évolution des produits de la réaction en fonction de la température (Fig.5) révèle que l'alcool benzylique est un produit de basse température de réaction alors que le toluène (Fig.6) et le benzène (Fig.7) se forment préférentiellement à plus haute température de réaction :

- 1) Dans le domaine de température 120-240°C et quelque soit la teneur en métal, l'alcool benzylique est produit sélectivement sur les catalyseurs dopés par le cuivre et le nickel seulement. A basse température de réaction (120°C), l'alcool benzylique apparaît comme le seul produit de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde avec une sélectivité de 100% sur le solide à faible teneur en cuivre Cu-HMS-50.

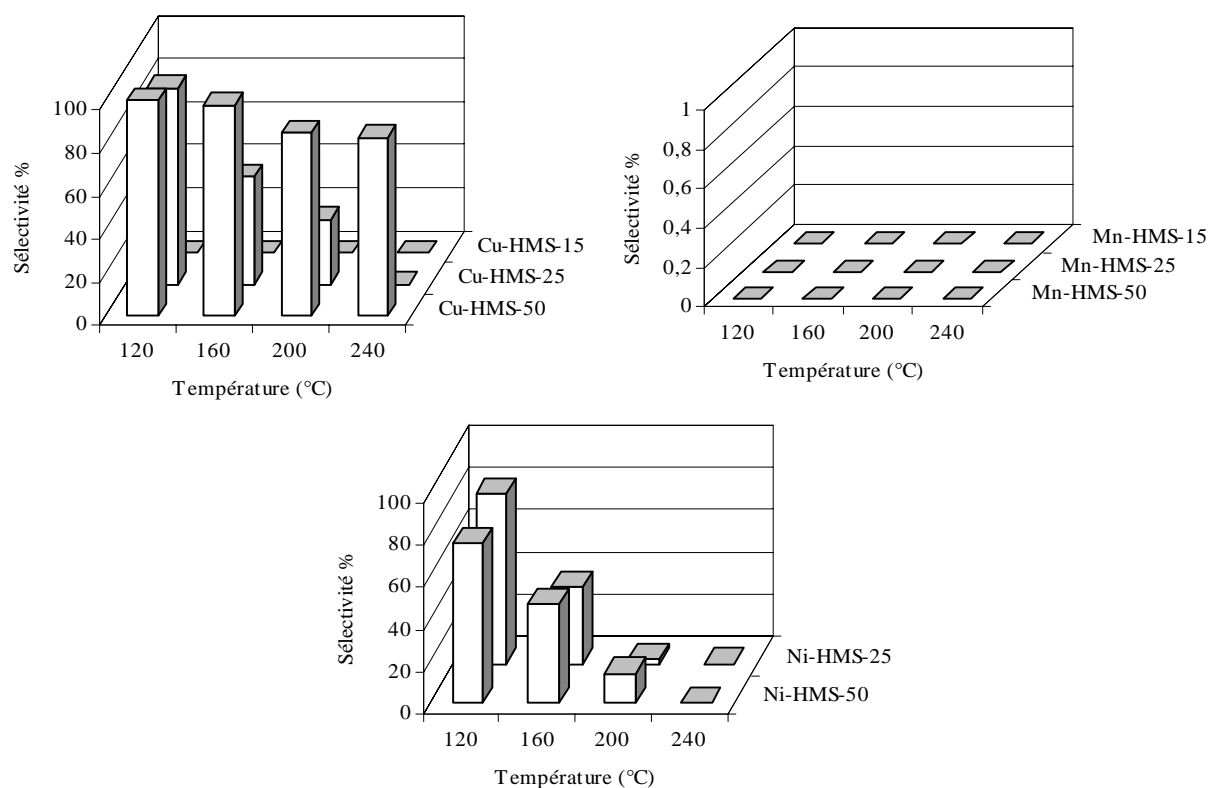


Figure 5 : Evolution de la sélectivité en alcool benzylique en fonction de la température de la réaction

Des sélectivités importantes sont obtenues sur les catalyseurs Cu-HMS-50 (~80% entre 160°C et 240°C), Cu-HMS-25 (90% à 120°C) et sur les solides dopés par le nickel (80-90% à 120°C). D'autre part, l'analyse des résultats révèle que nos conditions expérimentales ne favorisent pas la formation de l'alcool benzylique. En effet, il n'est présent que sur certains solides et l'augmentation de la température de la réaction inhibe totalement la formation de ce produit. A l'exception du solide Cu-HMS-50, nous remarquons qu'au delà de 200°C la disparition totale de l'alcool benzylique au profit des autres produits de la réaction. L'analyse des résultats montre que ce produit est primaire puisqu'il apparaît dès le début de la réaction et il est quasiment stable pendant toute la manipulation.

- 2) Des quantités importantes en toluène (Fig.6) sont obtenues sur les catalyseurs à forte teneur en cuivre Cu-HMS-15 et Cu-HMS-25. Elles sont maximales dans tout le domaine de température étudié sur le catalyseur Cu-HMS-15 (80-100%) et appréciables sur la série dopée par le nickel (5-25%). Quant aux catalyseurs Mn-HMS-n (n= 25, 50), le rendement obtenu est plus ou moins faible (5-16%). Toutefois, on notera sur certains catalyseurs, une évolution irrégulière de la sélectivité en toluène en fonction de la température de réaction.

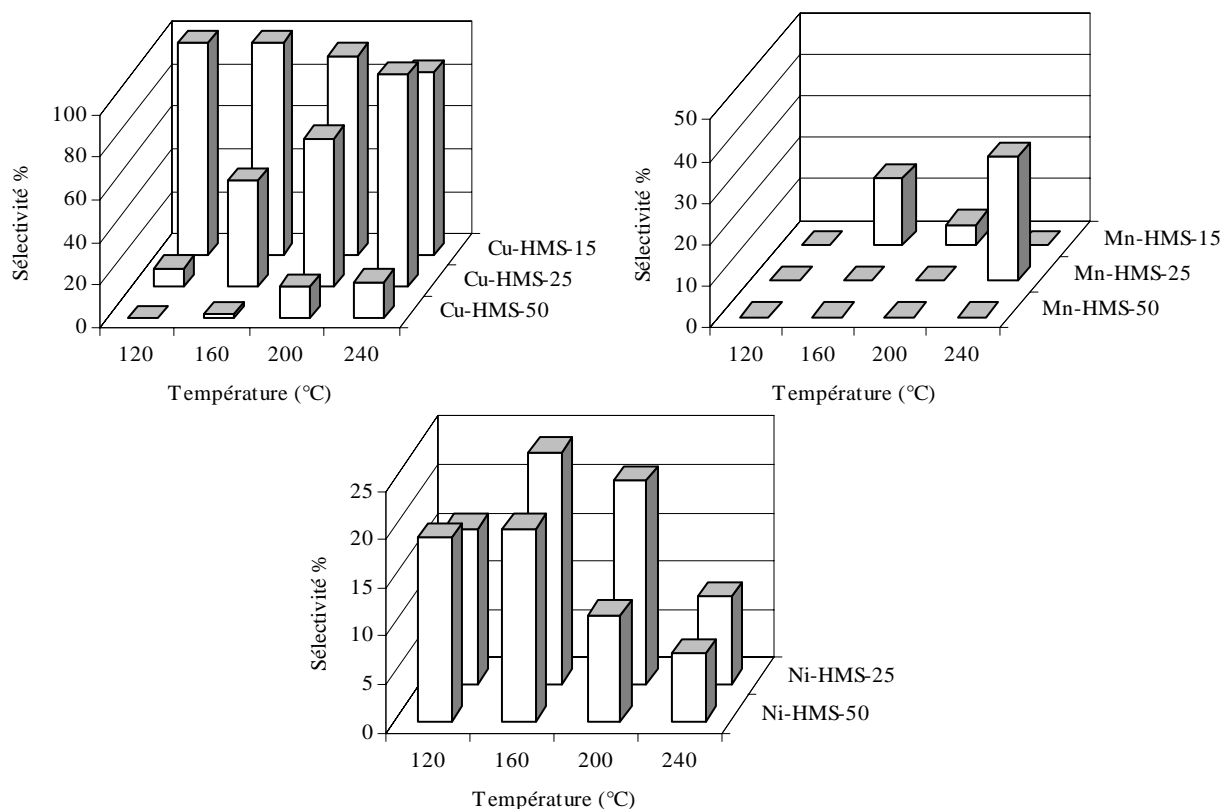


Figure 6 : Evolution de la sélectivité en toluène en fonction de la température de la réaction

3) Le benzène (Fig.7), toujours considéré comme un produit de haute température de réaction, atteint son maximum à 240°C. L'analyse des résultats regroupés dans la figure 7 montre que les sélectivités en benzène sont importantes sur les catalyseurs dopés par le nickel (79,5%) et par le manganèse (70-100%), alors qu'elles sont faibles sur les catalyseurs dopés par cuivre (entre 5% et 15%). Nous constatons que le toluène et le benzène sont les seuls produits obtenus sur la série dopée par le manganèse et sur le catalyseur à forte teneur en cuivre Cu-HMS-15.

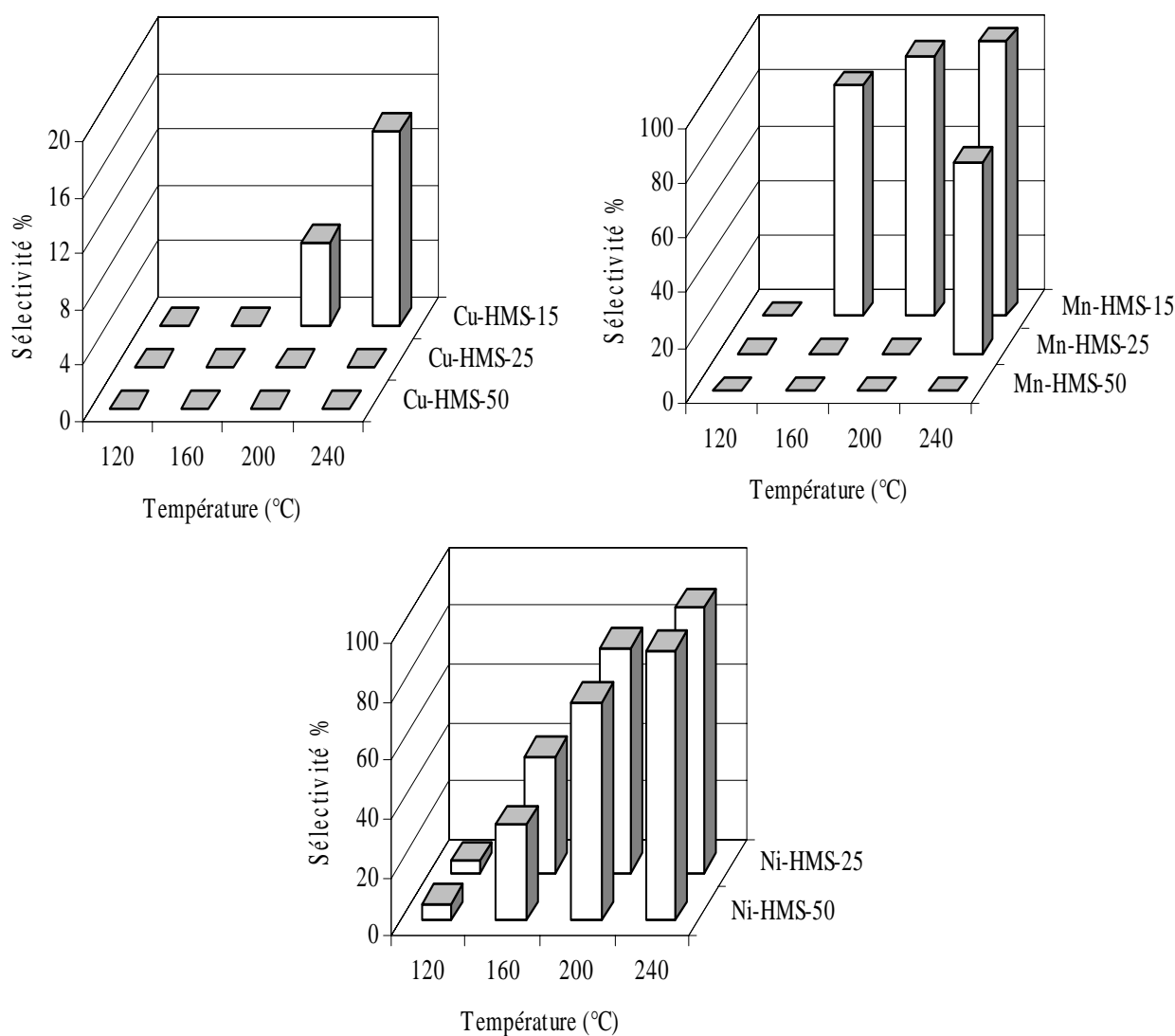


Figure 7 : Evolution de la sélectivité en benzène en fonction de la température de la réaction

1.3. Influence de la teneur en métal

Afin d'étudier l'influence de la teneur en métal sur les propriétés catalytiques, nous avons varié le rapport Si/M = n (n = 50,25,15) en utilisant la même méthode de préparation. Les résultats regroupés dans le tableau 1 montre que l'augmentation de la teneur en métal peut influencer sur l'évolution de la conversion et les sélectivités :

Tableau 1 : Conversions et sélectivités en produits de réaction obtenues après mise en régime des solides catalytiques M-HMS-n.

Métal	Rapport	T _{réaction} °C	Conv %	Sel _{alcool} %	Sel _{toluène} %	Sel _{benzène} %
Cu	50	120	22	100	-	-
		160	60	98	2	-
		200	80	85	15	-
		240	87	83	17	-
	25	120	7	91	9	-
		160	10	50	50	-
		200	17.3	30	70	-
		240	19	-	100	-
	15	120	6	-	100	-
		160	8	-	100	-
		200	9.5	-	94	6
		240	11	-	86	14
Ni	50	120	15.5	75	19	6
		160	63.2	47	20	33
		200	67	14	11	75
		240	81	0	7	93
	25	120	27.5	80	16	4
		160	43.4	36	24	40
		200	80	2	21	77
		240	82	-	9	91
Mn	50	120	0	-	-	-
		160	0	-	-	-
		200	0	-	-	-
		240	0	-	-	-
	25	120	0	-	-	-
		160	0	-	-	-
		200	0	-	-	-
		240	1.2	-	30	70
	15	120	0	-	-	-
		160	1.5	-	16	84
		200	22.5	-	5	95
		240	25.6	-	-	100

A l'exception des solides dopés par le cuivre, nous observons dans le domaine de température étudié, une augmentation régulière de la conversion catalytique en fonction de la teneur en métal. A haute température de réaction (240°C), quelque soit le rapport en métal, l'activité catalytique est maximale. Cette tendance n'a pas été observée sur la série dopée par le cuivre. Au contraire, l'augmentation de la teneur en cuivre dans la structure HMS défavorise la conversion du benzaldéhyde et ce, quelque soit la température de la réaction.

Concernant les produits de la réaction, on observe que :

- L'alcool benzylique n'apparaît qu'à faible teneur en cuivre et en nickel (Si/M=50,25) tandis que le manganèse ne favorise pas la formation de ce produit. Dans tout le domaine de température étudié, l'augmentation de la teneur en métal entraîne une diminution de la sélectivité en alcool, et qui disparaît totalement à forte teneur en cuivre (Cu-HMS-15).
- Quelque soit le métal étudié, l'analyse des résultats révèle que l'accroissement de la teneur en métal favorise plutôt la formation du toluène et du benzène au détriment de l'alcool. Généralement, le rendement de ces produits tend à augmenter avec la teneur en métal pour atteindre des sélectivités maximales sur les solides M-HMS-15 (M=Cu, Ni, Mn).

I.4. Effet de la température de prétraitement

Le choix de la température de prétraitement des solides catalytiques est l'un des paramètres qui peut influencer sur les propriétés catalytiques dans la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Nous avons tenté d'étudier ce paramètre en faisant varier la température de prétraitement d'un catalyseur sous un flux d'hydrogène moléculaire. Les échantillons ont été prétraités à différentes températures, 350°C, 250°C et 150°C sous flux d'hydrogène pendant 2 heures. Le mélange benzaldéhyde + H₂ est envoyé vers le réacteur puis vers le chromatographe. La température de réaction étant fixée à 120°C et le catalyseur choisit est le Ni-HMS-50.

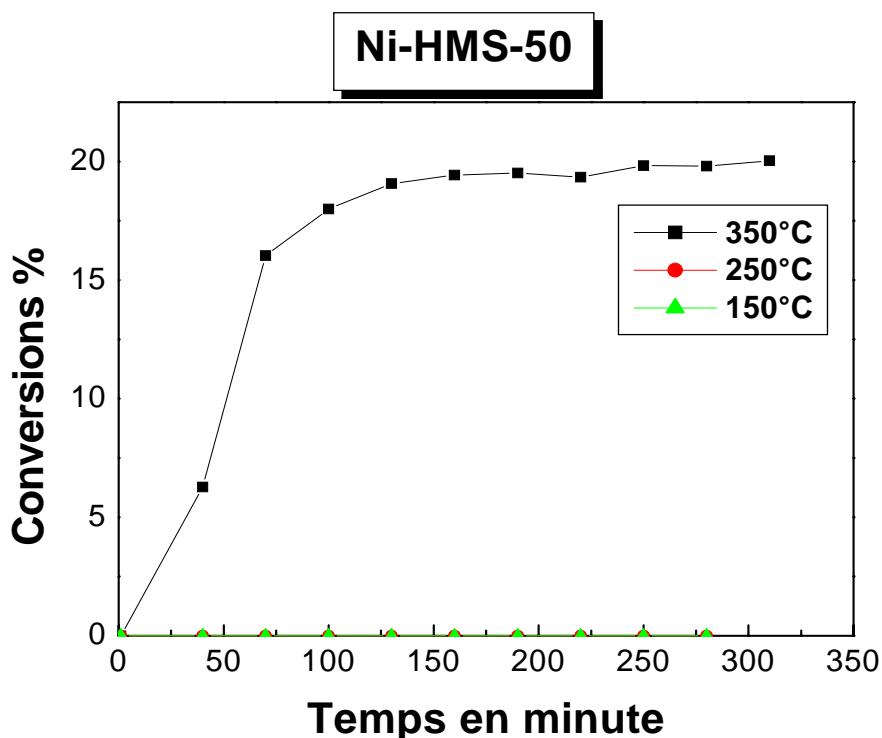


Figure 8 : Conversion du benzaldéhyde en fonction du temps à différentes températures de prétraitement pour Ni-HMS-50 ($T_{réaction} = 120^{\circ}\text{C}$).

Les résultats regroupés dans la figure 8 révèlent que le solide mésoporeux à faible teneur en nickel Ni-HMS-50 ne peut être activé sous flux d'hydrogène qu'à des températures suffisamment élevées. En effet, nous constatons que le catalyseur est totalement inactif quand la température de prétraitement est dessous de 350°C . Un taux de conversion de l'ordre de 20% est obtenu si le catalyseur est réduit sous hydrogène à 350°C .

I.5. Effet du gaz de prétraitement

Dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons remplacé le gaz de prétraitement réducteur (hydrogène moléculaire) par un gaz neutre (azote moléculaire) afin de mieux cerner le rôle du gaz dihydrogène dans la réduction des catalyseurs et le comportement des solides non réduits vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde. Le prétraitement de l'échantillon est effectué à 350°C sous un flux d'azote ou d'hydrogène alors que la réaction est réalisée toujours en présence d'hydrogène moléculaire. Afin d'étudier ce paramètre, notre choix est porté sur le catalyseur Ni-HMS-50 car il est très actif et conduit à la formation des trois produits de la réaction.

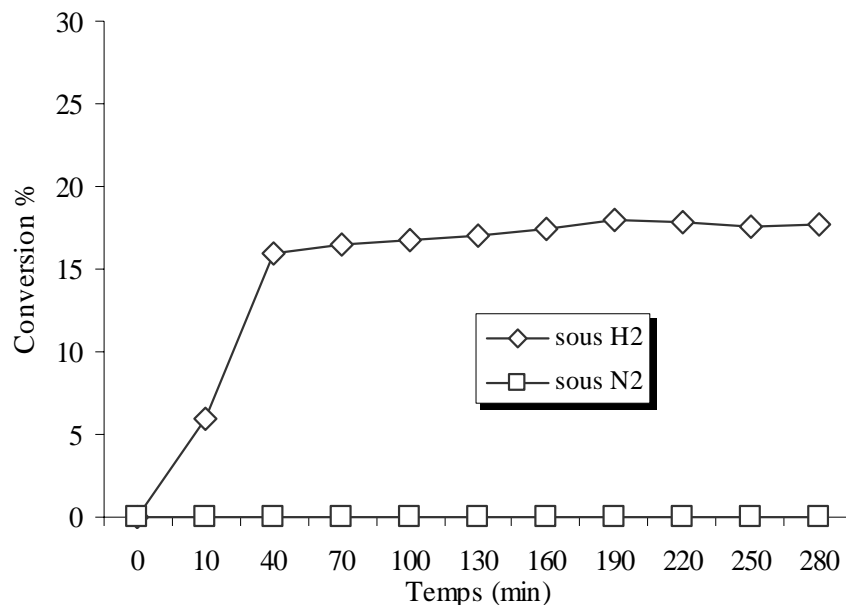


Figure 9 : Effet du mode prétraitement sur l'évolution de la conversion du benzaldéhyde en présence de Ni-HMS-50 ($T_{réaction} = 120^{\circ}\text{C}$).

Sur la figure 9, nous avons représenté la conversion du benzaldéhyde en fonction du temps de travail. Après un prétraitement réducteur, les résultats obtenus montrent qu'à 120°C , le catalyseur Ni-HMS-50 est actif et le régime stationnaire atteint au bout d'environ 40 minutes de réaction. Dans les mêmes conditions opératoires et après un prétraitement sous flux d'azote, le catalyseur est totalement inactif. Ce résultat confirme le rôle important du gaz de prétraitement dans la réduction de l'aldéhyde benzylique.

D'autre part, la présence d'un flux d'hydrogène pendant la réaction n'a pas pu activer la fonction carbonyle pour la simple raison que la température de la réaction 120°C n'est suffisante pour réduire les sites actifs responsables de la transformation de l'aldéhyde en produits de réaction.

II. DISCUSSION

Dans la discussion de nos résultats, nous allons tenter de trouver une corrélation entre les propriétés catalytiques et les propriétés physico-chimiques telles que : la nature et la force des sites actifs, leur environnement et leur caractère acido-basique etc... D'après la littérature, le site actif responsable de l'hydrogénation catalytique d'un aldéhyde aromatique comme le benzaldéhyde en présence du cuivre serait l'association de cuivre (I) dans un environnement octaédrique avec l'ion hydrure provenant de la dissociation de l'hydrogène moléculaire [1-7].

Le caractère ionique de ce site pourrait expliquer sa forte réactivité à polariser la double liaison C=O des composés carbonylés [1-11] et la simple liaison C-O de l'alcool [3,11,12]. Ce qui aura pour conséquence, une adsorption compétitive entre le réactif et le produit. Ces adsorptions compétitives peuvent également influencer la réaction d'hydrogénation des composés carbonylés pour donner d'autres produits que l'alcool correspondant [3,11,12-14].

Les aldéhydes sont connus comme étant des réducteurs par le biais de l'hydrure du groupement carbonyle [9], ce qui pourrait traduire la décomposition du benzaldéhyde en benzène [9]. De plus, les mécanismes réactionnels devraient être soit accélérés ou inhibés selon la nature du support et les conditions opératoires de la réaction.

II.1. Activité catalytique

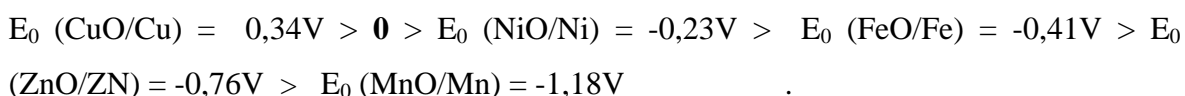
L'étude de la réaction d'hydrogénation du benzaldéhyde sous flux d'hydrogène a apporté beaucoup d'informations sur les activités et le comportement des catalyseurs mésopores de type HMS dopés par des éléments de transition. Dans nos conditions expérimentales, les résultats ont montré que le noyau aromatique de l'aldéhyde benzylique n'est pas ciblé et les sélectivités des produits obtenues dépendent principalement de la nature du métal, de sa teneur, de la température de réaction, de prétraitement et de la nature du gaz de prétraitement.

Contrairement aux catalyseurs dopés par le manganèse, les solides à faible teneur en cuivre et en nickel sont très actifs et sélectifs alors que les matériaux dopés par le fer et le zinc sont totalement inactifs dans la réduction de l'aldéhyde benzylique en dépit des grandes surfaces spécifiques des catalyseurs (>500 m²/g).

A basse température de la réaction (120°C) et pour des faibles teneurs en métal, les conversions évoluent dans l'ordre :



Ce classement évolue dans le même sens du classement des potentiels rédox du métal étudié ; le catalyseur le plus actif est celui qui possède le potentiel le plus important :



De plus, les faibles activités des catalyseurs dopés par le manganèse et l'inhibition de la réaction en présence des matériaux dopés par le fer et le zinc peuvent être gouvernées par la

force d'adsorption du réactif ou des produits oxygénés de surface comme les espèces alcoolate ou benzoate de surface [14,15-17] sur les sites acide-base de la structure HMS [18].

L'effet inhibiteur stable des produits oxygénés de surface est très évoqué dans l'hydrogénation des composés carbonyles conjugués sur des catalyseurs à base du cuivre [1,3,8-11,19-20]. La formation des espèces benzoate et alcoolate est aussi évoquée dans l'hydrogénation du benzaldéhyde sur les catalyseurs à base de nickel [21] et chromite de cuivre [1-3,11]. Ces espèces oxygénées stables forment des liaisons fortes à la surface de la structure HMS, ce qui empêcherait probablement, la désorption des produits de réaction.

II.2. Sélectivité

Si le noyau aromatique ne réagit pas pendant que le groupement carbonyle subit une réaction d'hydrogénation et/ou d'hydrogénolyse, cela suggère que l'aldéhyde aromatique ne réagit avec le catalyseur que par la fonction carbonyle. Il est supposé, d'une part, que durant l'adsorption du benzaldéhyde, le cycle aromatique et le groupement carbonyle sont parallèles à la surface active [13] et d'autre part, l'hydrogène adsorbé attaque préférentiellement le groupement carbonyle à cause de la barrière énergétique [11,13,22].

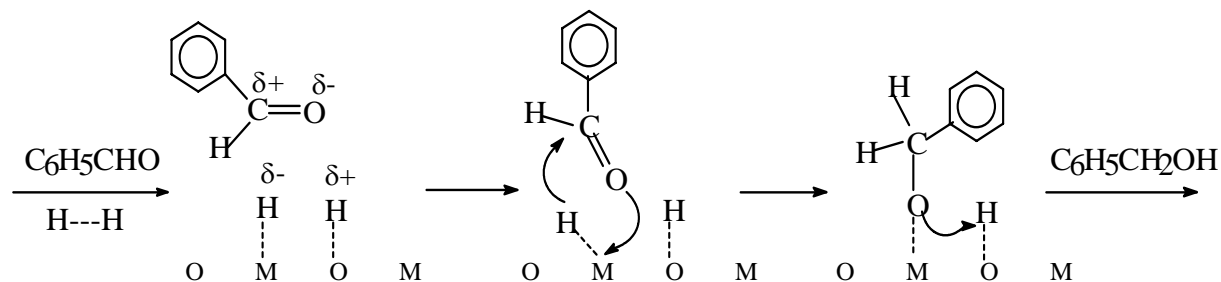
II.2.1. Formation de l'alcool benzylique

L'alcool benzylique est obtenu sélectivement sur les catalyseurs dopés par le cuivre et le nickel et il est produit en quantités importantes à des faibles teneurs en métal 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 (tableau 1), ce qui montre que ce produit est favorisé à faible conversion de l'aldéhyde.

L'analyse par DRX a montré que plus la teneur en métal augmente et plus la taille des cristallites augmente également avec l'apparition des espèces d'oxydes métalliques en dehors de la structure hexagonale du solide. Ces espèces pourraient être à l'origine de l'augmentation de la conversion du benzaldéhyde et à la diminution de la sélectivité en alcool.

La présence à faible teneur en métal, d'une espèce de cuivre et de nickel facilement réductible dans les catalyseurs à grandes surfaces spécifiques (Cu-HMS et Ni-HMS) 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 une 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, $(M(H^{\delta-})-O(H^{\delta+}))$. L'hydrogène peut attaquer la fonction carbonyle avec l'apparition d'espèce alcoolate responsable de la formation d'alcool benzylique [23].

De plus, les mesures d'acidité des catalyseurs les plus sélectifs en alcool benzylique (Cu-HMs-n) ont montré que suite à l'introduction du cuivre dans la structure HMS, ces derniers sont également actifs et très sélectifs en produit déshydrogénant (acétone). Ce résultat peut être interprété en terme d'augmentation de la basicité globale des solides catalytiques liée à la présence de la phase active Cu^{2+}, O^{2-} . La formation d'espèces alkoxy lors de la production d'acétone peut être également à l'origine de la formation de l'alcool benzylique.

A l'inverse, l'absence de l'alcool benzylique sur les catalyseurs dopés par le manganèse, fer et le zinc est probablement liée au caractère acide des solides obtenus, ces derniers qui sont très sélectifs en produit déshydratant (formation du propène).

II.2.2. Formation du toluène

Le toluène est également formé en quantité importante sur les solides produisant de l'alcool benzylique. La présence d'une conversion importante du benzaldéhyde en toluène a lieu au détriment de la formation de l'alcool benzylique. Dans ce cas, on peut dire que le toluène est un produit issu, soit d'une réaction consécutive d'hydrogénolyse de la liaison (C-OH) de l'alcool benzylique [10-14,24] soit du benzaldéhyde par clivage de la liaison C=O [13] et c'est le cas des solides dopés par le manganèse qui forment le toluène sans la présence de l'alcool dans le mélange réactionnel. Certains auteurs [10-14] ont même expliqué la formation de ce produit par la présence de certaines espèces fortement adsorbées à la surface des catalyseurs, qui par augmentation de température, se décomposent pour donner soit du

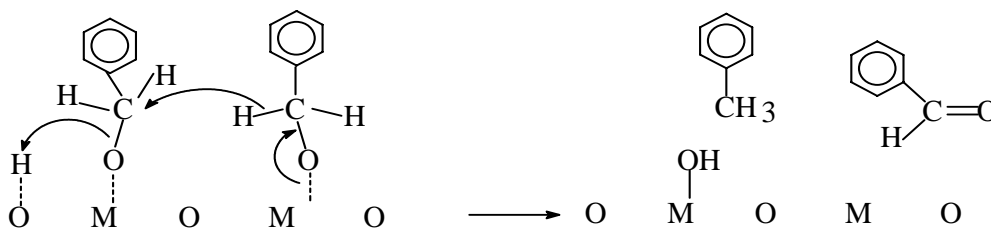
toluène soit du benzène. Tous ces résultats suggèrent que dans nos conditions expérimentales, différentes suppositions peuvent être envisagées pour la formation du toluène :

1. Sur les catalyseurs dopés par le cuivre et le nickel, la formation du toluène serait alors liée à un mécanisme de réactions successives à partir de l'alcool benzylique proposé par Sreekumar et Pillai [25] :

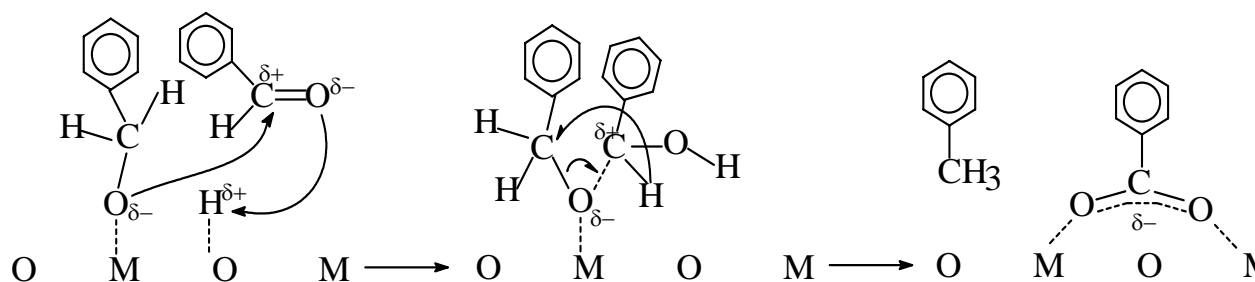


2. Sur les catalyseurs dopés par le manganèse, aucune trace d'alcool benzylique n'est détectée. Cette constatation suggère que les espèces alkoxy formées à la surface des solides, responsables de la formation d'alcool, ne sont pas désorbées. Ces espèces réagissent directement avec la surface pour donner du toluène. Selon Sreekumar et Pillai, les mécanismes pourraient impliquer soit l'une des deux espèces de l'alkoxy formées de surface :

3.



soit entre une espèce alkoxy et une molécule de benzaldéhyde :



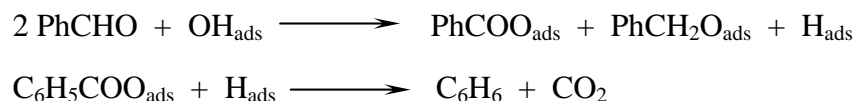
II.2.3. Formation du benzène

Des quantités importantes en benzène sont particulièrement obtenues sur les solides dopés par le nickel et le manganèse et elles sont faibles sur les matériaux dopés par le cuivre. A 350°C, la conversion en benzène décroît dans l'ordre :



Le benzène est considéré comme étant un produit de haute température car sa quantité croît avec la température de réaction. L'analyse des résultats montre que sous atmosphère réductrice, l'augmentation de la sélectivité en toluène et en benzène au détriment de l'alcool benzylique laisse penser que les sites responsables de la formation de l'alcool sont les mêmes que ceux qui produisent du benzène.

Sur les solides dopés par le nickel, la diminution de la formation d'alcool benzylique et du toluène suite à l'augmentation de la température de réaction laisse supposer que le facteur thermique influence favorablement la formation de ce produit selon une réaction successive avec la décomposition de certaines espèces adsorbées responsables de la formation de l'alcool benzylique et l'apparition probable du dioxyde de carbone dans le mélange réactionnel :



II.3. Effet du mode de prétraitement

Comparativement à un prétraitement réducteur, les résultats obtenus lors d'un prétraitement des solides catalytiques par un gaz neutre comme l'azote a complètement inhibé la réduction de l'aldéhyde benzylique. Ce résultat confirme le rôle important de l'hydrogène durant l'étape de pré-réduction qui permet de créer les sites actifs responsables de l'activation de la fonction carbonyle de l'aldéhyde benzylique.

De plus, l'hypothèse selon laquelle la réduction du benzaldéhyde sous atmosphère neutre par la réaction de dismutation de type Cannizzaro n'a pas eu lieu car elle nécessite la présence et la consommation des groupements hydroxyles basiques forts de surface et conduit à la formation de benzoates ioniques fortement adsorbés [26,27] selon le mécanisme :



Il faut rappeler que la dismutation de Cannizzaro, en milieu basique, conduit à la formation de benzoate et d'alcool benzylique. L'inactivité des solides mésoporeux vis-à-vis de la réduction du benzaldéhyde est probablement due à l'absence totale de ces groupements hydroxyles basiques forts à la surface des solides.

L'analyse réalisée par spectroscopie infra-rouge a montré que l'incorporation d'un métal dans la structure HMS a conduit uniquement à l'apparition d'une bande large dans le domaine 3000-2300 cm^{-1} et l'absence totale des pics de hautes fréquences correspondants aux groupements hydroxyles basiques forts de surface (type I) dans la région 3700-3500 cm^{-1} .

Toutes ces hypothèses sur les mécanismes proposés peuvent être en compétition sur un même catalyseur. Leurs contributions dépendent de la température de la réaction, de la température du prétraitement, de la nature du gaz de prétraitement (Réducteur ou Neutre), de la présence ou non des groupements hydroxyles basiques forts (réaction de dismutation de Cannizzaro), de l'hydrogène adsorbé et des benzoates actifs. L'existence de toutes ces espèces dépend étroitement de l'état de réduction de la surface et il est probable que la réductibilité du catalyseur joue un rôle important dans l'activité du catalyseur.

Bibliographie

1. Hubault R., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 22, 231, (1986).
2. Jalowiescki L., Wröbel G., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 107, 375, (1987)
3. Bechara R., Wröbel G., Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 16, 15, (1985)
4. Daage M., Bonnelle J.P., *Appl.Catal.*, 16, 355, (1985)
5. Bali F., Wröbel G., Jalowiescki L., Bonnelle J.P., Bettahar M.M., *New J. Chem.*, 11, 715-720, (1987)
6. Siegel S., *J. Catal.*, 30, 139, (1973)
7. Amara M., Bettahar M.M., Gingembre L. et Olivier D., *Appl. Catal.*, 35, 153, (1987).
8. Hubault R. et Bonnelle J.P., Guisnet M. (Ed.), *Heter. Catal. And Fine Chem.*, Elsevier, Amsterdam, 287, (1991).
9. Hubault R., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46, 25, (1992).
10. Jenck J., Germain J.E., *J.Catal.*, 65, 141, (1980)
11. Hubault R., Bonnelle J.P., *J.Mol.Catal.*, 55, 170, (1989).
12. Vannice M.A., Poondi D., *J. Catal.*, **169**, 166, (1997).
13. Keane M.A., *J. Mol. Catal. A : Chemical*, **118**, 261, (1997).

14. Haffad D., Kameswari U., Bettahar M.M., Chambellan A. et Lavalley J.C., *J. Catal.* **172**, 91, (1997).
15. King S.T., Strojny E.J., *J. Catal.*, **76**, 247, (1982).
16. Coudurier M., Wieker-Coudurier G., Naccache C., Vital-Mathieu B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4,1121,(1969).
17. Koustal C.A., Angeware P.A.J.M., Ponec V., *J.Catal.*, 143,573,(1993).
- 18.
19. March J., *Adv.Org.Chem.*, McGraw-Hill, Tokyo, 507, (1997).
20. Saadi A., Thèse de doctorat, USTHB (2004).
21. Saadi A., Merabti R., Rassoul Z. et Bettahar M.M., *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 253 (2006) 79-85.
22. Chambers A., Jackson S.D., Stirling D., Webb G., *J.Catal.*, 168,301, (1997).
23. Saadi A., Rassoul Z., Bettahar M.M, *J.Mol.Catal. A : Chemical* 164, 205-216, (2000)
24. Marinell T.B.L.W. et Ponec V., *J.Catal.*, 156, 59, (1995).
25. Sreekumar R. et Pillai C.N., *Catal. Lett.*,19,281,(1993).
26. Haffad D., Bettahar M.M., Chambellan A., Lamotte J. et Lavalley J.C., *Act. 4^{ème} Coll.Franco-Magrebin. Catal.* (Lille), T1, 57-82, (1996).
27. Saadi A., Rassoul Z. et Bettahar M.M., *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 258 (2006) 59-67.

***CONCLUSION
GENERALE***

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de la recherche de catalyseurs pouvant achever sélectivement toutes les étapes d'une synthèse complexe dans le domaine de la chimie fine, nous avons étudiés l'hydrogénation sélective d'un aldéhyde aromatique (benzaldéhyde) en présence de matériaux mésoporeux de type HMS dopés par différents métaux de transition. L'alcool benzylique est parmi les produits les plus recherchés pour son utilisation dans divers domaines comme un produit de base ou comme un intermédiaire réactionnel pour différentes synthèses organiques.

Pour cela, les travaux réalisés dans le cadre de la présente recherche ont pour but d'approfondir nos connaissances sur les catalyseurs de synthèse. Notre attention a porté particulièrement sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux matériaux mésoporeux de type HMS à base de métaux de transition (cuivre, nickel, manganèse, fer et zinc). La préparation des catalyseurs se fait par la méthode directe suivant le protocole rapporté par Tanev. Il en résulte des matériaux ayant une bonne résistance mécanique, une surface spécifique importante et une bonne stabilité thermique.

Dans une première partie de ce travail, nous avons caractérisé les catalyseurs en utilisant différentes techniques physico-chimiques d'analyses. Les principales conclusions que l'on peut tirer sont les suivantes :

1. l'analyse chimique a permis de montrer que pratiquement la totalité de l'élément métallique introduite dans le gel de préparation se trouve dans le catalyseur.
2. les matériaux HMS dopés par des éléments de transition exhibent de grandes surfaces spécifiques ($> 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et la détermination des volumes et diamètres poreux par la méthode BJH a confirmé la formation des mésopores. L'augmentation de la teneur métallique dans le gel de préparation a entraîné une baisse plus ou moins importante de l'aire spécifique due à la formation probable d'espèces polymériques notamment des grosses particules d'oxydes métalliques après la calcination.
3. La diffraction des RX a permis de révéler l'obtention de la structure HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) dans le domaine de faibles angles de Bragg. L'incorporation d'un élément de transition n'a pas entraîné la destruction de la structure et l'addition d'une grande quantité de métal a provoqué une diminution de la cristallinité du solide.

4. la spectroscopie IR a confirmé la présence de la structure HMS en exhibant trois bandes d'adsorption, qui apparaissent à $800-700\text{ cm}^{-1}$, 900 cm^{-1} et $2000-1400\text{ cm}^{-1}$ dues respectivement à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-M et à l'harmonique de SiO_2 .
5. les mesures d'acidités réalisées par une réaction test de décomposition de l'isopropanol ont montré que les matériaux mésopores sont actifs et stables grâce à leurs grandes surfaces spécifiques. La formation d'acétone et du propène sur les catalyseurs mésoporeux a nécessité la présence des paires acido-basiques et l'orientation de la réaction est plutôt favorable à la déshydratation (formation du propène), ce qui traduit le caractère acide de certains solides. Un meilleur rendement en acétone est apparu sur les solides dopés par le cuivre et l'orientation de la réaction vers le produit déshydrogénant pourrait révéler le caractère basique de la surface du solide.

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 :

1. les solides dopés par le cuivre et le nickel sont très actifs et sélectifs, tandis que les catalyseurs dopés par le manganèse sont les moins actifs alors que les matériaux dopés par le fer et le zinc sont totalement inactifs dans la réduction de l'aldéhyde benzylique en dépit des grandes surfaces spécifiques des catalyseurs ($>500\text{ m}^2/\text{g}$).
2. L'alcool benzylique est obtenu sélectivement sur les catalyseurs dopés par le cuivre et le nickel et les basses températures de réaction améliorent nettement la sélectivité en alcool en diminuant la conversion du benzaldéhyde. D'autre part, la présence de faible teneur en métal améliore le rendement en alcool due à la formation probable d'espèces de cuivre et de nickel facilement réductible.
3. 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.

4. les solides mésoporeux ne peuvent être activés sous flux d'hydrogène qu'à des températures suffisamment élevées. le catalyseur Ni-HMS est devenu totalement inactif quand la température de prétraitement est dessous de 350°C. Le catalyseur reprend son activité que s'il est réduit sous hydrogène à 350°C.
5. Contrairement à un prétraitement réducteur des solides, le prétraitement neutre par l'azote a complètement inhibé la réduction de l'aldéhyde benzylique, ce qui confirme le rôle important de l'hydrogène dans l'activation de la fonction carbonyle. De plus, l'absence de la formation de l'alcool benzylique sous atmosphère neutre a montré que la réaction de Cannizzaro n'a pas eu lieu car elle nécessite la présence et la consommation des groupements hydroxyles basiques forts de surface.