

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



*Mémoire présenté à*

**L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID- TLEMCEN**

**FACULTE DES SCIENCES**

**-Département de Chimie-**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER**

*En Catalyse et chimie verte*

Par

**M<sup>elle</sup> CHIBOUB FELLAH Asma Wafaa**

*Préparation de catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>.  
Application à l'époxydation du cyclohexène*

Soutenu le 30/06/2011

**Président : M<sup>r</sup> CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, Professeur - Université A. B. de Tlemcen**

**Examineurs : M<sup>me</sup> CHERIF Leila**

**Professeur – Université.A.B. de Tlemcen**

**M<sup>me</sup> EL-KORSO Sanaa**

**Maitre de conférences - Université A. B. de Tlemcen**

**Rapporteur : M<sup>r</sup> BACHIR Redouane**

**Professeur -Université A. B. de Tlemcen**

# *DEDICACES*

*A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenue  
dans mes études.*

*A mes frères et mes sœurs.*

*A toute ma famille et tous mes amis (es).*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique "LCSCO" de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur le Professeur R. BACHIR de l'université de Tlemcen à qui, j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.

Je remercie, Monsieur CHOUKCHOU –BRAHAM Abdrrahim Professeur à l'Université de TLEMCEEN pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Ma gratitude va également à Madame Sanaa. EL-KORSO Maître de conférence à l'université de TLEMCEEN pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Ma gratitude va également à Madame CHERIF Leila Professeur Tlemcen à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury et de juger ce travail.

J'exprime également mes vifs remerciements à Mme S.BEBRANE- MERADE, Mme I. REKKAB, Mme R. BENABADJI-SOULIMANE.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, qui m'ont toujours témoigné sympathie et gentillesse, que tous veuillent bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont collaboré à la réalisation de ce travail

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Etude bibliographique</b> .....	<b>2</b>
I . L'or .....	<b>2</b>
Généralités .....	<b>2</b>
I.1. Propriétés physique et chimiques de l'or .....	<b>2</b>
I.2. Préparation des catalyseurs à base d'or .....	<b>3</b>
I.2.1 Méthode de préparation .....	<b>5</b>
a) Dépôt précipitation (DP).....	<b>5</b>
b) Dépôt précipitation à l'urée (DPU) .....	<b>6</b>
I.2.2 Espèces d'or en solution.....	<b>7</b>
I.2.3.Effet de pH.....	<b>7</b>
I.2.4. Effet de chlore.....	<b>8</b>
I.2.5. Définition du PCN.....	<b>9</b>
II Epoxydation du cyclohexène .....	<b>10</b>
Introduction .....	<b>10.</b>
II .1. Epoxydation des oléfines catalysé à base d'or .....	<b>10</b>
II .1.1. Epoxydation du styrène .....	<b>10</b>
II .1.2. Epoxydation du propylène.....	<b>10</b>
II .1. 3. Epoxydation du cyclohexène .....	<b>11</b>
III Conclusion.....	<b>13</b>
<b>CHAPITRE II. Technique expérimentale</b> .....	<b>14</b>
II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or .....	<b>14</b>
II.1.1. Les réactifs utilisés .....	<b>14</b>
II.1.2. La méthode de préparation .....	<b>14</b>
Préparation des catalyseurs monométalliques d'or par DPU .....	<b>14</b>
II.1.3. Méthode de caractérisation Spectroscopie UV-Visible Solide .....	<b>16</b>
a) Réflexion diffuse .....	<b>16</b>

b) Principe .....	17
c) Appareillage .....	17
II.2. Test catalytique : Epoxydation du cyclohexène.....	18
II.2. 1. Réactifs utilisés .....	18
II.2. 2. Montage et modes opératoires.....	18
<b>II .2. 3. Analyse par Chromatographie en phase gaz .....</b>	<b>19</b>
a) Principe de la CPG .....	19
b) Condition d'utilisation de la CPG .....	20
c. Principe de l'étalonnage .....	20
d. Calcul des concentrations .....	21
e) Calcul de la conversion et de la sélectivité .....	21
<b>CHAPITRE III : Résultat &amp; discussion .....</b>	<b>22</b>
Introduction.....	22
III .1. Caractérisation par UV-Vis en RD .....	22
III.2. Réactivité des catalyseurs à base d'or en époxydation du cyclohexène .....	24
Introduction .....	24
III .2. 1. Le catalyseur Au /TiO <sub>2</sub> .....	25
<b>a.</b> Influence du traitement thermique .....	25
<b>b.</b> Influence de la température de la réaction .....	26
III .2. 2. Le catalyseur Au / ZrO <sub>2</sub> .....	28
<b>a.</b> Influence du traitement thermique .....	28
<b>b.</b> Influence de la température de la réaction .....	28
III .3. Discussion et conclusions .....	29
<b>III .</b> Discussion de résultats .....	30
III .3. 2. Conclusions.....	30
<b>IV .</b> Conclusion générale et perspective .....	30
Références bibliographiques.....	31

## **Abréviations :**

NPs : nanoparticules

DP : dépôt précipitation

DPU : dépôt précipitation à l'urée

AC : l'adsorption cationique

RPS : résonance de plasmon de surface

PCN : point de charge nulle

UV-Vis : Spectrométrie en UV Visible

UV-Vis en DR: Spectrométrie en UV Visible en réflexion diffuse

TBHP : Tert- butyl hydroperoxyde

OL : Cyclohexanol

ONE : Cyclohexanone

ENOL : Cyclohexénol

ENONE : Cyclohexanone

Pds : poids

T(h) : temps de la réaction en heure

SEL : sélectivité

CONV : conversion

T : température

# Introduction générale

Pendant très longtemps, l'or a été considéré comme inactif, alors que d'autres métaux nobles comme le platine, le ruthénium, le palladium... sont largement utilisés dans le domaine de la catalyse.

Les premières publications concernant les catalyseurs à base d'or sont apparues dans les années 50 mais le nombre d'études sur les catalyseurs à base d'or a fait un grand pas après la découverte de Haruta et coll. en 1987. Ces chercheurs ont montré que lorsque l'or est présent sous forme de particules de quelques nanomètres seulement à la surface d'oxydes métalliques, et actif dans l'oxydation de monoxyde de carbone à température ambiante et plus basse de (-70 °C). Depuis, les catalyseurs à base d'or ont été employés dans un grand nombre de réactions telles que l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction du gaz à l'eau, l'oxydation des alcools ou des aldéhydes en acides, oxydation des alcanes en alcools et de cétone, oxydation et époxydation des oléfines (par exemple : l'époxydation du propène, du styrène et du cyclohexène). D'autre part, les époxydes issus de l'époxydation des oléfines sont utilisés comme des intermédiaires dans la fabrication de certains produits pharmaceutiques tel que les vitamines,.....

Dans la première partie de cette étude nous allons définir les méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or, notamment de dépôt précipitation à l'urée (DPU) et les principaux paramètres influencés et finalement les travaux effectués sur l'époxydation des oléfines est essentiellement l'époxydation du cyclohexène.

Dans la deuxième partie de travail, nous allons :

- ❖ préparer des catalyseurs à base d'or par dépôt précipitation à l'urée (DPU), en choisissant deux oxydes comme supports :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .
- ❖ caractériser ces deux catalyseurs par UV-vis en RD.
- ❖ Étudier la réactivité des catalyseurs préparés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène et essayer de comprendre le comportement des NPs d'or dans ce type de réaction en jouant sur :
  - Nature du support.
  - L'état d'oxydation des NPs de Au (catalyseurs séché et réduit)
  - La température de la réaction (40°C, 70°C)

# **CHAPITRE I**

## **Etude Bibliographique**

## ***I. L'or***

### ***Généralité :***

L'or est de tous les métaux, celui qui a l'attiré la première l'attention de l'Homme par son aspect jaune et brillant, son inaltérabilité et sa rareté. L'or à été considéré comme un métal noble inactif le moins utilisé en catalyse lorsqu'il se trouve à l'état massif, Cependant, au cours des années 80 les chercheurs commencent a s'intéresser aux nanoparticules d'or parce qu'elles offrent des propriétés très étonnantes qui ne se trouvent ni à l'échelle atomique ni à l'échelle massique. Ces propriétés dépendent principalement de trois facteurs essentiels: la taille, la forme et l'entourage de ces nanoparticules. Il trouve plusieurs applications dans des domaines très diverses et variées comme la catalyse, la médecine, l'ingénierie électronique et certains produits de consommation.

### ***I.1. Propriétés physique et chimique***

L'or est un métal noble, sa configuration électronique est ( $Z=79$ ) et  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ , c'est le deuxième métal connu après le cuivre, son état d'oxydation le plus commun est donc (0) <sup>[1]</sup>. Il ne s'oxyde ni à l'air ni dans l'eau, son potentiel électrochimique du couple  $\text{Au}^+/\text{Au}^0$  est de 1,691eV <sup>[1]</sup>.

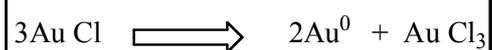
Il résiste également à l'action de nombreux produits chimiques, dont la plupart des acides ; seul le cyanure et le mélange d'acides appelé « eau régale » peuvent le dissoudre <sup>[2]</sup>.

L'or présente aussi quelques caractéristiques : il est très ductile et très malléable, il est résistant à la corrosion et possède aussi une excellente conductivité thermique et électrique (moins bon que l'argent).

Du point de vue chimique, l'or est considéré comme peu réactif (métal noble) ,ces états d'oxydation sont (+ 1 et +3) et permettent l'obtention des complexes où il est tétra- coordonné. Les dérivés de l'or sont instables à la chaleur <sup>[3]</sup>.

Les composés d'or les plus stables sont les chlorures, le chlorure aureux ( $\text{AuCl}$ ) et le chlorure aurique ( $\text{AuCl}_3$ ) <sup>[3]</sup>.

❖ Le chlorure aureux se décompose en chauffant ou en présence de la lumière en chlorure aurique et en or métallique selon la réaction suivante :



- ❖ Le chlorure aurique ( $\text{AuCl}_3$ ) se forme par dissolution de l'or dans l'eau régale.

Tableau 1 : Propriétés physique de l'or .

Symbole	Au
Couleur	Jaune métallique
Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	19,32
Électronégativité	2,4
$E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}^0}$	1,691
Etat d'oxydation	III et I

Les propriétés physiques de l'or ne sont pas les mêmes lorsqu'il est à l'état massif ou dispersé sous forme de nanoparticules <sup>[4]</sup> .

### ***1.2. Préparation des catalyseurs à base d'or :***

Le point fondamental pour la préparation de catalyseurs d'or performants est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle et constitue l'un des facteurs les plus importants, car elle influe sur : la taille, état d'oxydation des NPs d'or et le type d'interaction métal – support.

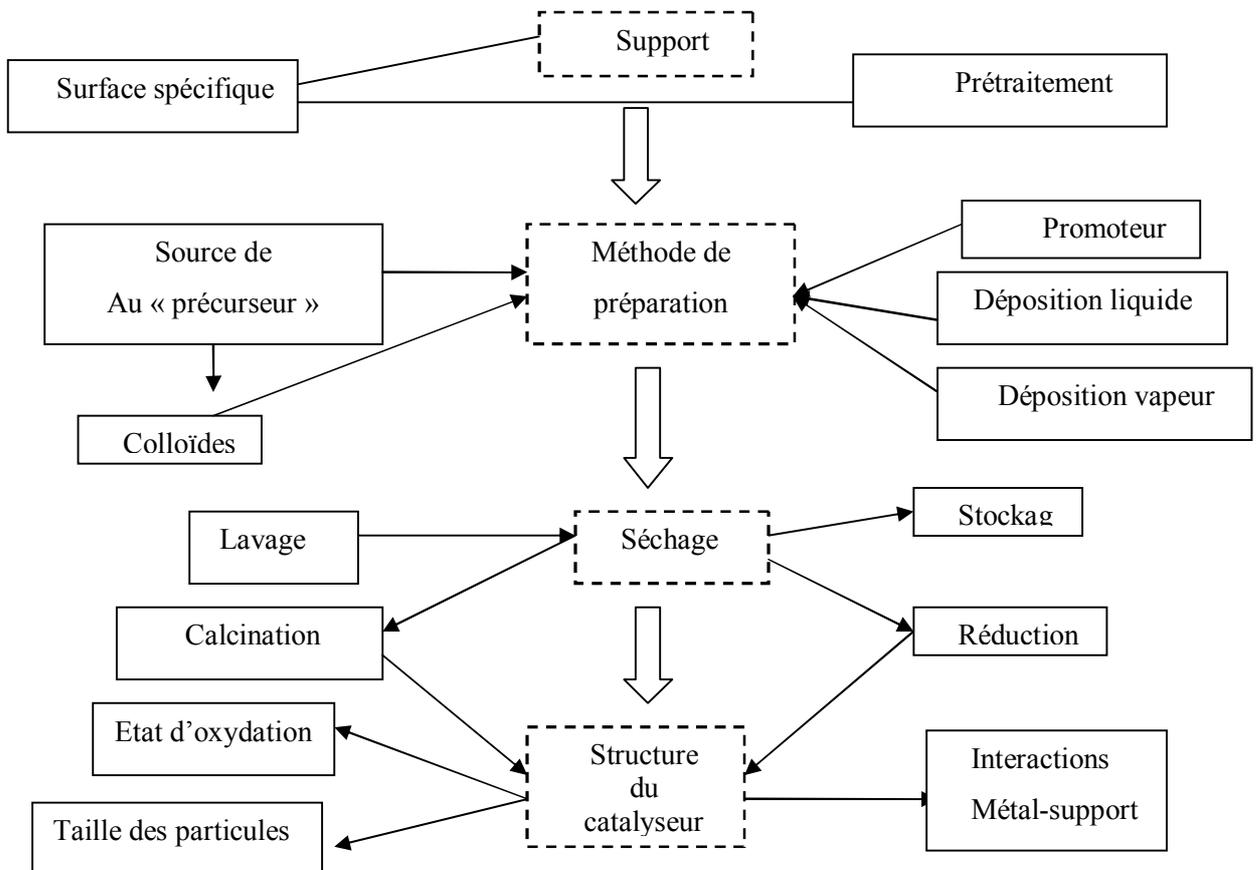


Schéma 1 : Facteurs influençant les propriétés catalytiques des NPs d'or <sup>[5]</sup> .

D'autre part la préparation de catalyseurs performants nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

#### ❖ Le support :

Il existe deux types de support: les supports « actifs » et les supports « inertes », le choix du support repose sur trois critères importantes <sup>[6]</sup> :

- Réductibilité du support.
- Propriété acido-basique des deux types : de Lewis et de Bronsted.
- Surface spécifique.

Par exemple les catalyseurs supportés sur des supports irréductibles comme : $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  sont peu actifs alors que d'autre catalyseurs supportés sur des oxydes réductibles comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  sont actifs en l'oxydation du  $\text{CO}$  .

D'autre part, La structure du support est un facteur très important pour la stabilisation des particules d'or et permet d'avoir une très bonne dispersion du métal <sup>[1]</sup>.

❖ **Le sel précurseur :**

Le choix du sel précurseur est une étape très importante pour l'obtention des catalyseurs performants.

Il existe plusieurs types du sel précurseur, mais le choix du précurseur d'or dépend de la méthode de préparation. Par exemple, pour la méthode déposition précipitation à l'urée (DPU) le sel précurseur le plus utilisé c'est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl<sub>4</sub>) qui ne conduit à aucune perte d'or après un lavage à l'eau par contre l'adsorption cationique (AC) n'est possible qu'avec des précurseurs donnant lieux en solution à des espèces cationiques tel que l'éthylène diamine d'or (Au(en)<sub>2</sub>)<sup>3+</sup> <sup>[7,8]</sup>.

**I.2.1. Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or :**

La littérature donne plusieurs méthodes de préparation de catalyseur à base d'or, on cite par exemple : l'imprégnation, la déposition colloïdal, la co-précipitation, l'adsorption ionique, le dépôt précipitation (DP) et dépôt précipitation à l'urée (DPU).

**a) Dépôt précipitation (DP):**

Cette méthode a été proposé pour la première fois par Haruta et coll <sup>[7]</sup>, elle repose sur le principe de faire précipite l'hydroxyle de métal à la surface du support, elle consiste a mettre en contact le précurseur d'or avec le support et un agent précipitant (NaOH, NH<sub>4</sub>OH,...) ce qui permet d'augmenté le pH de la solution .

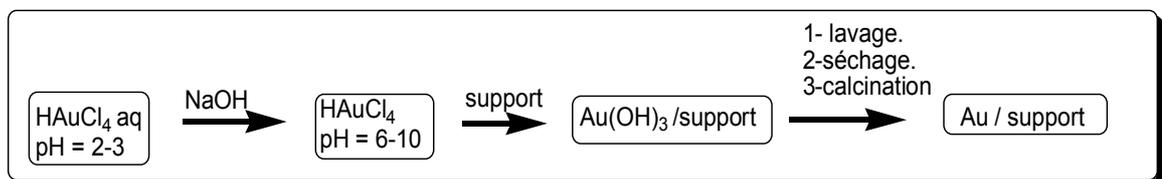


Schéma 2 : Les principales étapes de préparation des catalyseurs d'or supporté par DP <sup>[1]</sup>

❖ Dépôt de l'or sur ZrO<sub>2</sub> « Au / ZrO<sub>2</sub> » :

X. Zhang et al <sup>[9]</sup> ont montré que quand le pH devient supérieur à 6 , c.à.d supérieur au PCN de la zircone, la surface et le précurseur sont chargés négativement , dans ce cas , il a été proposé que l'adsorption des espèces d'or neutre Au(OH)<sub>3</sub> se faisait sur des espèces [AuCl(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

Préalablement adsorbées à faible pH appelés sites de *nucléation* (figure 1).

Si le pH augmente à des valeurs de 10 la solubilité des espèces Au (OH)<sub>3</sub> augmente, et repasse en solution sous forme [Au(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; donc la quantité d'or déposée sur le support diminue.

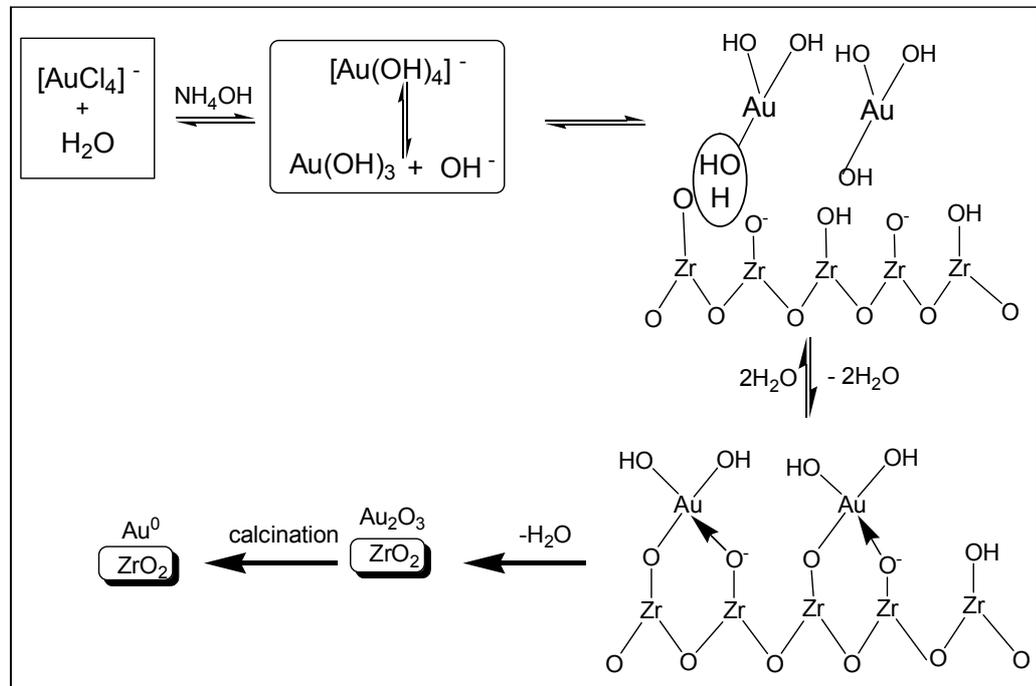


Figure 1: Les interactions possibles de l'ion [Au(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> sur la surface de ZrO<sub>2</sub> chargés négativement leurs transformation ultérieure durant le temps de préparation par la méthode (DP) <sup>[9]</sup>

### b) Dépôt précipitation à l'urée (DPU) :

Cette méthode consiste à précipiter l'hydroxyde d'or sur la surface d'un support par l'effet d'un agent précipitant l'urée, appelée « base retard ». Quand elle est dissoute dans la suspension qui contient le support et la solution aqueuse du sel de métal, elle est hydrolysée à température supérieure à 60° pour générer les groupes OH<sup>-</sup> selon la réaction suivante <sup>[10]</sup> :



Qui à leurs tours provoquent une augmentation graduelle et homogène du pH dans la solution. En outre, la phase d'or qui précipite sur le support à une couleur orange formée au cours de la première heure de la réaction et lorsque le pH de la solution est encore acides (pH =3) c'est un complexe intermédiaire entre le sel d'or et l'urée dont l'analyse élémentaire ce dernier a révélée que Au (74.% en poids), N (11,5%), O (7,5%), C (4%), H(1,6%), et Cl (1,4%), et qui correspond à la composition atomique:  $AuN_{2,2} O_{1,2} C_{0,9} H_{4,2} Cl_{0,1}$  <sup>[8]</sup>.

Tableau 2 : Préparation de catalyseur Au/ TiO<sub>2</sub> par DPU à T=80 ° C [8]

Catalyseur	Le temps (h)	pH	Au (%)	d (nm)
<b>Au / TiO<sub>2</sub></b>	1	3	7.2	7.1
	2	6.2	6.5	3.2
	4	7	7.7	2.7
	16	7.3	6.8	2.5

Le dépôt précipitation est appliqué pour tous les supports qui ont un PCN supérieur à 5 comme TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pour mieux comprendre ces méthodes nous allons rappeler les notions suivantes :

✚ Les espèces d'or en solution.

✚ Influence de pH.

✚ Effet de chlore.

✚ Le PCN d'un support.

### ***1.2.2. Les espèces d'or en solution :***

Belevantsev et coll<sup>[1]</sup> ont montré que l'acide tétrachloraurique peut être hydrolysé dans un milieu aqueux en donnant différents complexes d'or :  $[AuCl_4]^-$ ,  $[AuCl_3(OH)]^-$ ,  $[AuCl_2(OH)_2]^-$ ,  $[AuCl(OH)_3]^-$ ,  $[Au(OH)_4]^-$  d'une façon générale  $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$ , x est comprise entre 0 et 4

La présence de l'un de ces complexes dépend du<sup>[11]</sup> :

- Le pH de la solution.
- Les concentrations des espèces présentes.
- La température

### ***1.2.3. Effet de pH :***

La figure 2 montre les espèces probables et leur importance en fonction du pH.

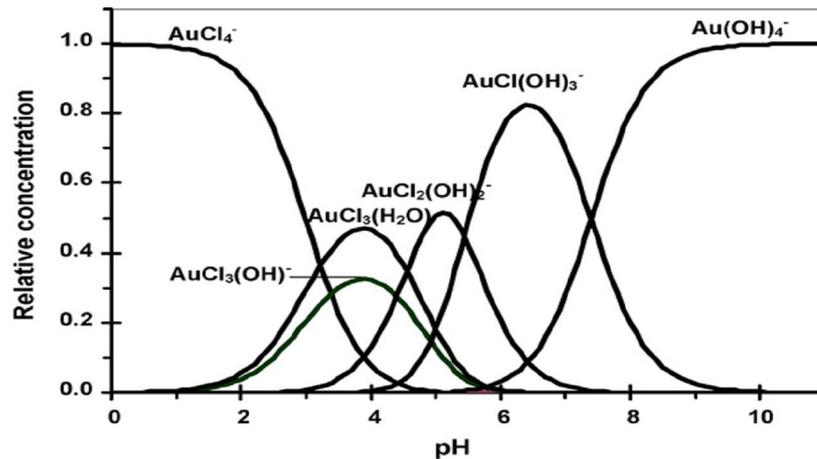


Figure 2 : Processus d'hydrolyse du complexe  $[\text{AuCl}_4^-]$  en fonction du pH <sup>[12]</sup>

- $pH=10$  : l'espèce dominante est l'espèce :  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ .
- $pH=7$  : l'espèce dominante est l'espèce  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ .
- $pH=4$  : l'espèce dominante est l'espèce  $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ .

La plus grande taille des particules d'or est obtenu à un pH faible ce qui est du à la rétention des ions de chlore dans le complexe d'or qui existent dans la solution à cette valeur de pH (figure 2) et qui sont attachés à la surface d'une manière ou d'autre, ces espèces sont plus mobiles par rapport à un pH où les chlorures se trouvent moins <sup>[12]</sup>.

#### ***1.2.4. Effet de chlore :***

Les précurseurs d'or les plus utilisés dans la préparation des catalyseurs à base d'or sont :  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{NaAuCl}_4$ , ces sels contiennent une quantité importante de chlore et donc exercent un effet néfaste sur les performances catalytiques cela explique la formation de liaison  $\text{Au}^+-\text{Cl}^-$  lors de l'existence de chlorure dans ces catalyseurs qui facilite l'agglomération des particules d'or au cours du traitement thermique et même pendant la réaction test et par conséquent avoir des tailles plus importantes <sup>[13]</sup>.

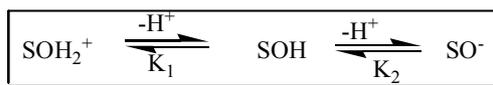
Lin et al montrent que l'activité catalytique est faible lorsque ce catalyseur contient une teneur élevée de chlore, ils ont rapporté que la présence de chlore empoisonne les sites actifs et donc inhibent l'activité catalytique <sup>[13]</sup>.

Tableau 3: Influence de chlore sur la taille des particules d'or dans les différents catalyseurs d'or sont préparés par la méthode (DPU) [14].

Catalyseurs	La teneur (%)		Traitement thermique		La taille (nm)
	Au	Cl	Gaz	T (°C)	
Au/TiO <sub>2</sub>	1.1	< 0.02	air	300	3.4
Au/TiO <sub>2</sub>				400	3.9
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	< 0.02	H <sub>2</sub>	300	2.7
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.04			4.1

### 1.2. 5. Définition du PCN :

La surface d'un oxyde minérale « support » est chargée en raison de la dissociation amphotérique des groupes OH selon l'équation [1] :



Où K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont des constantes d'acidité

Pour une seule valeur de pH = (pK<sub>1</sub>+ pK<sub>2</sub>)/2, les charges positives compensent les charges négatives ([SOH<sub>2</sub><sup>+</sup>] = [SO<sup>-</sup>]) cela représente le point isoélectrique du support (PIE) .

La polarisation de surface d'un oxyde minéral est schématisée par la figure suivante :

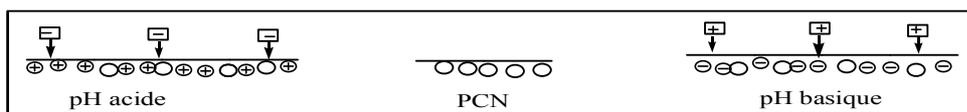


Schéma 3: Polarisation de la surface d'un support oxyde en fonction du pH [3]

Le tableau 4 présente les valeurs de PCN de quelques supports oxydes les plus fréquemment utilisés

Tableau 4 : Les valeurs du PCN de quelques supports oxydes [15,3]

Support	PCN
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-9
TiO <sub>2</sub>	≈6
ZrO <sub>2</sub>	≈6.7
MgO	12.1-12.7

## II. Epoxydation du cyclohexène :

Au cours de ces dernières années, les chercheurs s'intéressent beaucoup à l'époxydation catalytique des oléfines à cause de leurs importances.

Ces époxydes obtenus sont des intermédiaires organiques importants parce qu'ils subissent des réactions d'ouvertures de cycle avec plusieurs types de réactifs pour donner des produits mono ou bi-fonctionnelles, ils sont également utilisés dans les laboratoires et dans industriel afin de synthétiser de différents produits chimiques tel que les résines, les peintures, les vitamines, diluants et les tensioactifs .....<sup>16,17, 18]</sup>

### II.1. Epoxydation des oléfines catalysé à base d'or :

Les catalyseurs à base d'or sont utilisés dans l'époxydation des différentes molécules insaturées (d'oléfines), on cite par exemple :

#### II .1.1. Epoxydation du styrène :

N. Patil et al<sup>[19]</sup> ont étudié l'époxydation du styrène par des catalyseurs d'or supporté sur les oxydes métalliques de groupe III tel que( Al, Ga, In et Tl) , ces catalyseurs sont préparés par la méthode (DP). Cette réaction à été réalisé le TBHP comme un agent oxydant, l'activité et la sélectivité trouvée dans ce cas est présentée selon l'ordre suivant :

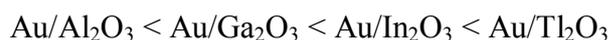


Tableau 5 : Epoxydation du styrène par les catalyseurs Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Au/Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(TBHP= 15 mmol, styrène = 10 mmol, catalyseur=0,1 g ,%Au=2, T = 82 °C, 3h, solvant: benzène)

Catalyseur	Conversion du styrène (%)	sélectivité (%)			
		Oxyde de Styrene	Benzaldehyde	Phényle acétaldéhyde	Autre produit
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	<1	3.7	<1	> 94.0
Au/Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60.5	56.9	7.6	22.3	13.2

### II.1.2. Epoxydation du propylène :

C. Qi et al <sup>[20]</sup> ont étudié l'époxydation direct de propylène en phase gaz sur le catalyseur Au/Ti-SiO<sub>2</sub> dans la coprésence de H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>, ils ont étudié l'influence de la température de la réaction et la température de calcination de catalyseur Au/Ti-SiO<sub>2</sub>, ainsi ils ont remarqué que la conversion du propylène augmente quand la température de la réaction augmente par contre la sélectivité d'oxyde de propylène diminue. Cependant, quand la température de calcination des catalyseurs augmente la sélectivité en époxyde s'améliore considérablement ce qui entraîne une augmentation de rendement de PO.

Tableau 6 : Effet de la température sur l'époxydation de propylène par le catalyseur Au / Ti-SiO<sub>2</sub> <sup>[20]</sup> (8% de Au, 0.5g de catalyseur, un mélange de réactif : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar)

Température de réaction (°C)	Performances (%)	Température de calcination (°C)		
		300	600	800
60	Sélectivité	86	89	99
	Conversion	0.08	0.09	0.08
	rendement	0.06	0.08	0.08
90	Sélectivité	69	80	85
	Conversion	0.15	0.14	0.15
	rendement	0.10	0.11	0.13
120	Sélectivité	10	48	62
	Conversion	0.30	0.28	0.28
	rendement	0.03	0.14	0.18

Haruta et coll <sup>[21]</sup> ont trouvé que les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> peut catalyser d'époxydation du propylène avec des mélanges H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, ils ont obtenu une sélectivité très élevée du PO (> 95%), mais la conversion ne dépasse pas 1%.

### II.1.3. Epoxydation du cyclohexène:

Les produits issus de l'époxydation catalytique du cyclohexène sont : l'époxyde de cyclohexène, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénol, cyclohexénone et cyclohexanediol.

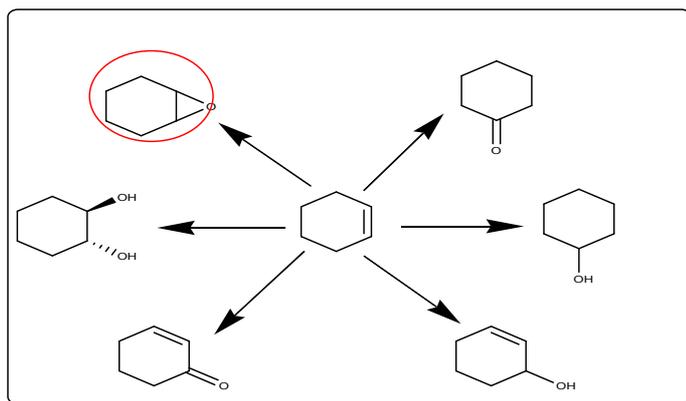


Figure3: Les produits de l'époxydation du cyclohexène

N. Yu et al <sup>[22]</sup> ont étudié l'époxydation du cyclohexène sur des catalyseurs d'or supportés sur organosiliciés mésoporeux périodique( PMO) , ces supports possèdent des structures poreuse ordonnées avec une grande surface et de grands volumes poreux et semblent être des supports appropriés pour les particules d'or . Ces matériaux rendent non seulement la dispersion élevée de NPs d'or, mais aussi facilitent l'accès des substrats aux sites actifs, donc capable de maintenir une meilleure stabilité pour Au /OMS et donc avoir une meilleure activité et sélectivité comme les résultats suivants:

Tableau 7: Les performances catalytiques de l'époxydation du cyclohexène par le catalyseur Au/ PMO <sup>[22]</sup> (50mg de cata ,10mmol de cyclohexène ,5g d'acétonitrile, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , T = 333 K, 8 h de la réaction.)

catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité PO (%)
Au/M41-2,1	93	92
Au/MSU-2,0	91	91
Au/S15-2,1	96	> 99
Au/S15P-1,4	> 99	> 99

### ***III. Conclusion :***

Cette étude bibliographique révèle l'importance du choix de la méthode de préparation et du support pour obtenir des particules d'or de taille réduite.

La préparation des catalyseurs par dépôt – précipitation avec NaOH comme agent précipitant conduit à la formation de particule d'or de taille inférieur à 5 nm, mais l'inconvénient de cette méthode c'est qu'elle ne permet pas le dépôt de la totalité d'or en solution.

Cependant l'utilisation de l'urée comme agent précipitant permet de contrôler en même temps la taille des particules et la quantité d'or déposé (éviter toute perte en or) . Par ailleurs , cette méthode n'implique pas de chlorure ou les ions chlorures qui sont éliminés par lavage.

Le choix du support est très important car il ne permet pas seulement de stabiliser des Nps d'or mais aussi de créer des sites actifs par l'interaction métal – support qui participe à la réaction.

Les catalyseurs à base d'or sont utilisés dans des nombreuses réactions tel que l'époxydation des oléfines, cette réaction est influencée par des paramètres suivants :

- La nature du support (acide, basique).
- La taille des Nps d'or.
- Les conditions opératoires : la température, la nature de traitement thermique,.....

## **CHAPITRE II**

### **Technique expérimental**

**II.1. Préparation des catalyseurs à base d'or :****II.1.1. Les réactifs utilisés :****a) Précurseurs métalliques :**

Le précurseur d'or utilisé est l'acide tetrachloroaurique tri-hydraté,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , fournie par "SIGMA ALDRICH" c'est un solide sous forme de cristaux orange, très hygroscopiques, corrosifs car très acide. La manipulation de ce précurseur est réalisée à l'aide d'outils en verre et à l'abri de la lumière.

Les catalyseurs que nous avons préparé nécessite 60 mg de précurseur ; ce qui correspond à 1% pds d'or. Or, comme nous l'avons dit, ce précurseur est très sensible à la lumière, et très hygroscopique, donc nous avons choisie d'utiliser le précurseur d'or sous forme d'une solution aqueuse, appelée solution mère. Nous avons introduit 10g du précurseur dans 1 L d'eau distillée dans un flacon bien recouvert avec du papier aluminium. La solution mère à donc une concentration de 10g/l.

**b) Supports oxydes :**

Deux types de supports ont été utilisés lors de l'étude :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$

- l'oxyde de titane (IV) fourni par SIGMA ALDRICH constitué uniquement de l'anatase.
- L'oxyde de zircon (IV) fourni par PROLABO .

Le tableau ci-dessous représente les différents réactifs utilisés dans la préparation des catalyseurs .

Réactifs utilisés	Origine	Pureté (%)
l'urée : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	BIOCHEM	99
$\text{NaBH}_4$	Riedel-de Haen	$\geq 99\%$
Nitrate d'argent : $\text{AgNO}_3$	FLUKA	$\geq 99\%$

**II.1.2. La méthode de préparation :****➤ Préparation des catalyseurs monométalliques d'or par DPU (dépôt précipitation à l'urée)**

La préparation des catalyseurs par la méthode de dépôt-précipitation à l'urée(DPU) est réalisée dans un ballon tricolle de 500mL (schema4), bien recouvert avec du papier aluminium afin d'éviter toute interaction avec la lumière, lui même plongé dans un bain marie.

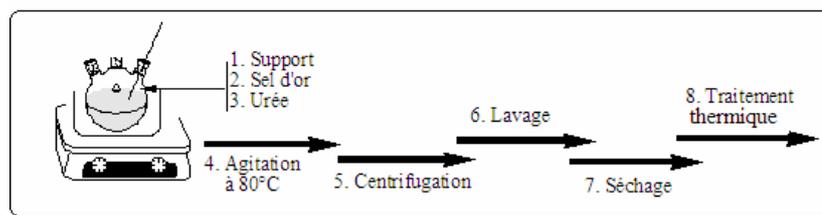


Schéma 4: Etapes principales de préparation des catalyseurs par DPU

La préparation de 3g de catalyseur à 1% pds d'or se fait selon le protocole suivant :

- ❖ 2.97g du support est mis dans le ballon tricolle avec 50mL d'eau distillé ; le mélange est maintenu sous agitation pendant 15min.
- ❖ 250 mL d'eau distillée est ajoutée sur le mélange, le mélange a été chauffé à 80°C, toujours sous agitation.
- ❖ La température est stabilisée à 80°C pendant 1 h 30 min, puis 6 mL de la solution mère de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  de concentration  $10^{-2}$  M de couleur jaune est ajoutée dans le mélange. Le mélange est laissé sous agitation vigoureuse, puis 900 mg d'urée sous forme solide est introduite dans le ballon.
- ❖ Au bout de 16 h, le solide obtenu est séparé par centrifugation , lavé avec de l'eau distillée (quatre fois) puis séché pendant une nuit dans une étuve à 120°C,.
- ❖ Le solide ainsi préparé et divisé en deux lots, le 1<sup>er</sup> est séché, le 2<sup>ème</sup> est séché puis réduit à 300 °C sous  $\text{H}_2$  .

Les solutions récupérées dans l'étape de centrifugation ; ainsi que les solutions de lavages, sont utilisées pour tester par  $\text{AgNO}_3$  la présence des chlorures. Ces tests montrent dans tous les cas un changement de couleur de la première solution du blanc vers le noir indiquant la présence des chlorures. Cependant, après le deuxième lavage aucune trace de chlorure n'a été détectée dans les échantillons

Le second test a été fait afin de vérifier les pertes en phase métallique, en utilisant un agent réducteur  $\text{NaBH}_4$ , qui sert à réduire l'or de son état oxydé (précurseur en solution de couleur jaune) à l'état réduit c'est à dire  $\text{Au}^0$  de couleur rose à violette selon sa concentration. Dans notre cas aucun changement de couleur n'a été détecté ce qui signifie que les pertes en or sont négligeables.

Les filtrats récupéré au cours de l'étape de préparation des catalyseurs sont caractérisés par UV-vis pour vérifier la présence des bandes qui correspondent aux complexes  $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$ .

Les spectres a ,b ,c représentent les spectres de la solution mère d'or et les filtrats pour des catalyseurs Au / ZrO<sub>2</sub> et Au / TiO<sub>2</sub> respectivement.

La solution mère du sel d'or montre une bande caractéristique du complexe d'or à 309,07 nm qui correspond à l'espèce [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

Pour les filtrats des deux catalyseurs, nous voyons que les deux spectres ne montrent pas les bandes caractéristiques des espèces d'or en solution. Ceci confirme le test fait avec NaBH<sub>4</sub> qui montre que les pertes en or sont négligeables.

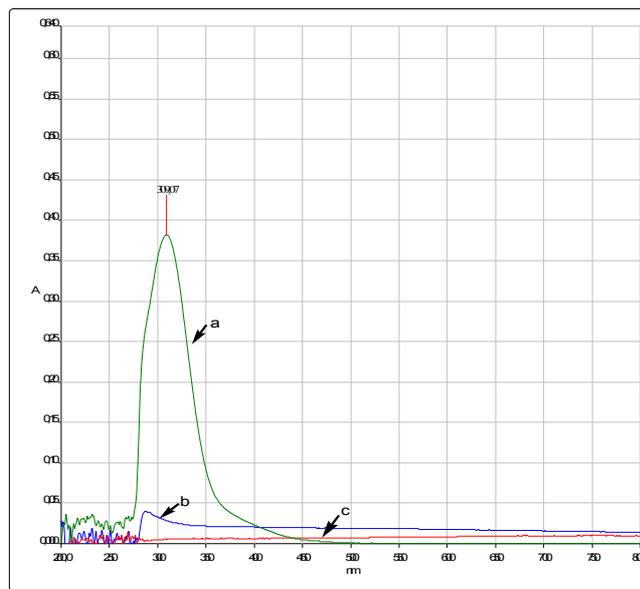


Figure 4: Spectres UV-Vis : (a)solution mère d'or H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> [10<sup>-3</sup>M] (b) filtrats des échantillons Au/ZrO<sub>2</sub>, (c) Au/TiO<sub>2</sub>.

### II .1 .3. Méthode de caractérisation Spectroscopie UV-Visible Solide :

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs, elle permet de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction.

#### a) Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes.

La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R<sub>s</sub>) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R<sub>d</sub>) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

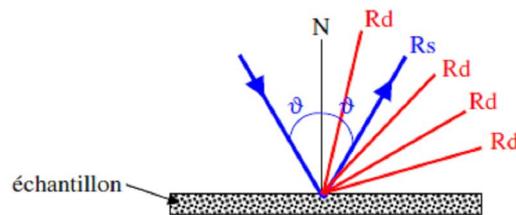


Figure 5 : Les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus. Nous utilisons une mante religieuse pour cette mesure .



Figure 6 : Mante religieuse servant aux mesures UV-Vis pour des solides.

**b) Principe :**

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (200-400 nm) et le visible (400-800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques.

L'envoi d'un photon de fréquence  $\nu$  telle que  $h\nu = \Delta E$  provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique qui correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence. L'énergie nécessaire pour passer de l'état  $E_n$  à l'état  $E_{n+1}$  ou l'inverse a lieu sous forme d'énergie électronique est exprimée selon la relation :  $\Delta E = E_{n+1} - E_n$

Dans le cas des ions des métaux de transition, la principale possibilité concerne les transitions d-d. Ceux-ci sont caractérisés par une configuration  $3d^n$ ,  $4d^n$ ,  $5d^n$  selon la série. Avec  $n$  : le nombre d'électron.

**c) Appareillage :**

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du

détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau). Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectrometer.



Figure 7: Appareil de l'Ultraviolet-visible Perkin-Elmer Lambda 800

## II.2. Test catalytique : Epoxydation du cyclohexène

### II.2.1. Réactifs utilisés :

Les produits sont généralement utilisés sans traitement préalable. Leur pureté ainsi que leurs origines sont donnés dans le tableau ci – dessous.

Tableau 8 : Origine et pureté des produits utilisés

Produits utilisés	Origine	Pureté (%)
Tert- butyl hydroperoxyde (TBHP)	ALDRICH	70 dans l'eau
n-héxane	PROLABO	96
cyclohexène	ALDRICH	≥ 99
acetonitrile	Riedel-de Haen	99.5
pentanol	BIOCHEM	/
Triphényl phosphine	ALDRICH	99
l'époxyde de cyclohexene	FLUKA	≥ 98
Cyclohexanone	BIOCHEM	≥ 99,5
Cyclohexanol	BIOCHEM	min 98
Cyclohexèno1	ALDRICH	95
Cyclohexèn1-one	ALDRICH	/

### II.2.2. Montage et modes opératoires :

L'activité catalytique du catalyseur préparé a été testée sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP, pour cela nous avons suivi le mode opératoire suivant :

On mélange 5,5mL de TBHP avec 25 mL de n- hexane, tout est soumis sous agitation pendant 24h, puis décanter pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Dans un réacteur double parois, on mélange 4mL de cyclohexène avec la phase organique , puis on ajoute 0,1g de catalyseur, cette réaction est portée à température (T =40°C, 70°C ), soumis sous agitation pendant 6h. On fait deux prélèvement : à t =0h et à t =6h.

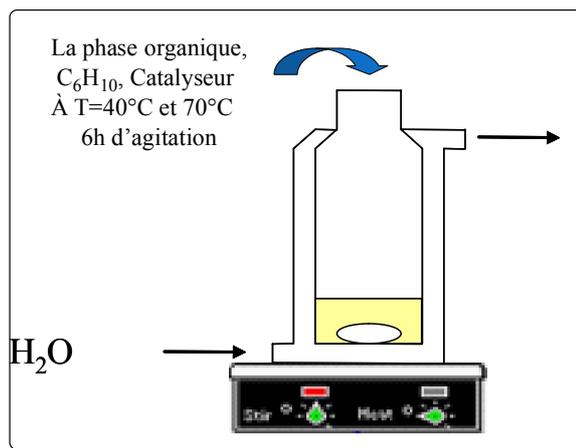


Figure 8 : Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane

### ***II .2. 3. Analyse par Chromatographie en phase gaz :***

On prélève 0,6mL de la phase organique, à l'instant t, et on ajoute 0,2 mL de pentanol (étalon interne), 1 mL de l'acetonitrile et 0,1g de triphénylphosphine, le tout soumis sous agitation pendant 30 mn , puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,5  $\mu$ L de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

#### ***a) Principe de la CPG :***

C'est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition dans l'injecteur

La séparation se fait dans une colonne soit par partage soit par adsorption. Elle permet : la microanalyse (du  $\mu$ g au mg), la séparation de mélanges complexes et une analyse qualitative et quantitative aisée

Le principe de la séparation chromatographique est illustré sur le schéma suivant. : Le mélange à éluer est injecté à l'aide d'une seringue. Un fois vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur (le plus souvent H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>). Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne et lorsque arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics.

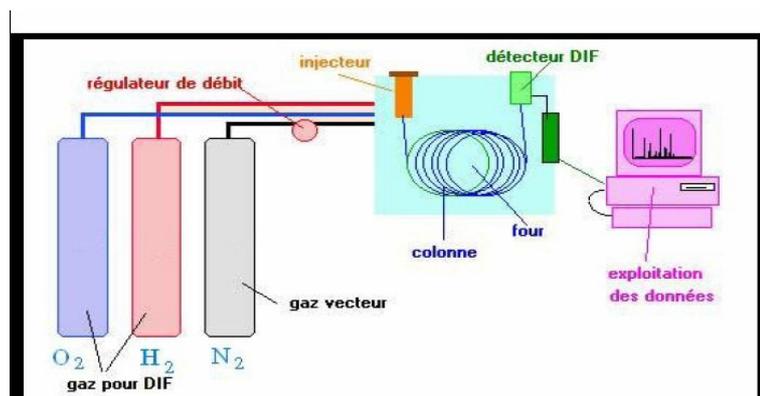


Figure 9 : Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

### ***b) Condition d'utilisation de la CPG :***

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Carbowax solgel » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A. Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

Tableau 9 : Conditions d'analyse en CPG

Température initiale	80°C
Temps initial	4 min
Programme rate	10
Température finale	120 °C
Temps final	12 min
Débit de split	67 mL/min
Pression N <sub>2</sub> (gaz vecteur)	28
Pression O <sub>2</sub>	40
Pression H <sub>2</sub>	20

### ***c) Principe de l'étalonnage :***

L'étalonnage s'effectue en deux étapes :

- la première étape consiste à injecter chaque produit seul pour déterminer son temps de rétention.
- la deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants qui doivent être bien séparés par la colonne qui est utilisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour analyser les produits de la réaction . Une formule simple nous permet de

calculer le facteur de réponse  $\lambda_x$  de chaque substance X par rapport à un étalon interne. Nous avons utilisé le pentanol comme étalon interne  $A_x/A_{et} = \lambda_x/\lambda_{et} \cdot n_x/n_{et}$

$n_x$  et  $n_{et}$  sont respectivement, le nombre de mole du cyclohexène, l'époxyde de cyclohexène, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénol, cyclohexenone et de l'étalon interne.

$A_x$  et  $A_{et}$  sont respectivement, les aires du pic chromatographique de cyclohexène, l'époxyde de cyclohexène ou Cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénol, cyclohexénone et de l'étalon interne.

En traçant  $n_x/n_{et} = f(A_x/A_{et})$  (voir figure) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse  $\lambda_x/\lambda_{et}$ . Voici un exemple de l'étalonnage du cyclohexène

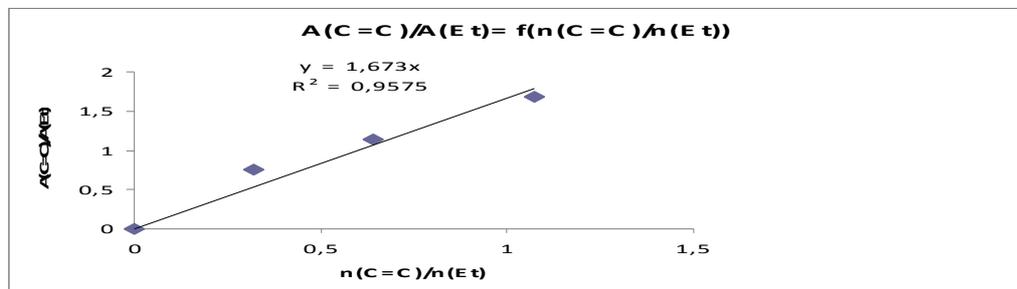


Figure 10: Courbe d'étalonnage du cyclohexène

#### d) Calcul des concentrations :

Le principe de calcul des résultats de la CPG est basé sur l'équation suivante :  $A=C*\lambda$

Où A : surface du pic, C : concentration du produit,  $\lambda$  : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement.

Ainsi on peut déterminer  $\lambda_x/\lambda_{et}$ , et par suite on calcule la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :  $C_x = A_x/A_{et} * \lambda_{et}/\lambda_x * C_{et}$

#### e) Calcul de la conversion et de la sélectivité :

La conversion du cyclohexène en pourcentage est calculée pour chaque catalyseur par la relation suivante : **Conversion (%) = 100 \* (cyclohexène consommé / cyclohexène initial)**

Où : **Conversion = 100 \* (C<sub>0</sub> - C<sub>1</sub> / C<sub>0</sub>)** Avec C<sub>0</sub> : la concentration initiale du cyclohexène

C<sub>1</sub> : la concentration finale du cyclohexène

**Sélectivité (%)** : Le calcul de la sélectivité se fait par la relation suivante :

$$\text{Sélectivité (\%)} = 100 * (C \text{ produit désiré} / C \text{ cyclohexène transformé})$$

# **CHAPITRE III**

## **Résultats & discussion**

**Introduction :**

La méthode de caractérisation des catalyseurs à base d'or que nous avons utilisé est la spectrométrie Ultraviolet - Visible en réflexion diffuse.

**III.1 . Caractérisation par UV-Vis en RD :**

Cette technique va nous permettre de voir en premier lieu l'états d'oxydation des NPs d'or pour chaque catalyseur, après séchage et après réduction sous H<sub>2</sub> à travers les bandes caractéristiques de chaque état, et en second lieu relié la forme des nanoparticules au déplacement du plasmon des NPs d'or .

Le spectre des échantillons Au/TiO<sub>2</sub> séché, réduit, et l'oxyde de titane sont représentés dans la figure 11. Pour l'oxyde de titane nous constatons quatre bandes caractéristiques de la phase anatase, trois bandes à 209,95 ; 220,06 ; 208,13 nm qui correspondent aux cations Ti<sup>4+</sup>, dans un environnement tétraédrique dues à la transition électronique entre Ti<sup>4+</sup> et un ligand oxygène [3] . La bande qui se trouve à 333, 04 nm est caractéristique des cations Ti<sup>4+</sup> dans un environnement octaédrique [3] .

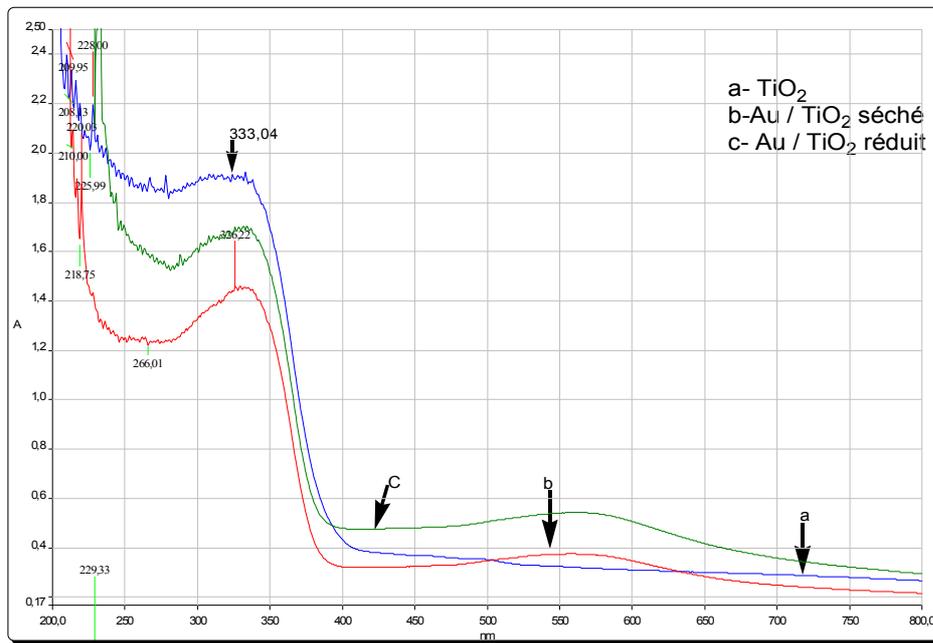


Figure11 : Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> séché et réduit

Lors de dépôt de l'or sur TiO<sub>2</sub>, nous remarquons une baisse d'intensité du spectre surtout dans la région 200-350 nm; c'est probablement due au recouvrement des sites du support par les NPs d'or, ou les particules d'eau qui restent même après séchage ; ou même à cause de l'interaction Métal-Support [3]. Il est difficile de voir clairement les bandes qui correspondent aux espèces Au<sup>n+</sup> sachant qu'elles se trouvent dans la zone 200-380nm

D'autres part, il ya un changement dans la zone visible du spectre qui nous permet de dire qu'un certain nombre de particules d'or déposées réduites.

Après réduction du catalyseur nous remarquons que l'intensité des bandes du support augmente dans la zone 250 à 360nm, mais reste toujours inférieur à celle du support seul ; cela est due à l'enlèvement des particules d'eau après traitement thermique, mais reste plus basse que celles du support et sa pourrait être due à l'interaction entre le métal et le support [3], dans la partie visible du spectre une bande à 570 nm apparaît, elle est due à la résonance de plasmon de surface des NPs d'or de forme sphérique qui résulte de l'oscillation collective des électrons de conduction dans la réponse de l'oscillation optique [3]. Cette bande est affecté par cinq facteurs principale : la nature du métal, la taille des NPs, leurs formes, et de l'environnement de ces NPs, L'état de surface (chimisorption ou physisorption) .

La caractérisation UV-Vis RD permet de confirmer le dépôt d'or, à savoir qu'après séchage les NPs d'or sont dans un état oxydé et que la réduction permet de les transformé à l'état Au<sup>0</sup>. Néanmoins pour nos échantillons il paraît qu'une partie de l'or se réduit durant l'étape de préparation. Cela est en désaccord avec les résultats obtenus par R. Zanella et coll [3] ou l'or ne passe donc à l'état d'oxydation Au<sup>0</sup> qu'après réduction. Enfin nous pouvons dire aussi que les NPs sur ce catalyseur possèdent une forme sphérique.

La figure 12 montre les catalyseurs d'or supportés sur zircone ; pour le solide ZrO<sub>2</sub> la bande observée à 235.32 nm est due à la transition électronique entre le Zr<sup>4+</sup> et un ligand comme l'oxygène ou l'eau, elle est caractéristique de la phase quadratique [3].

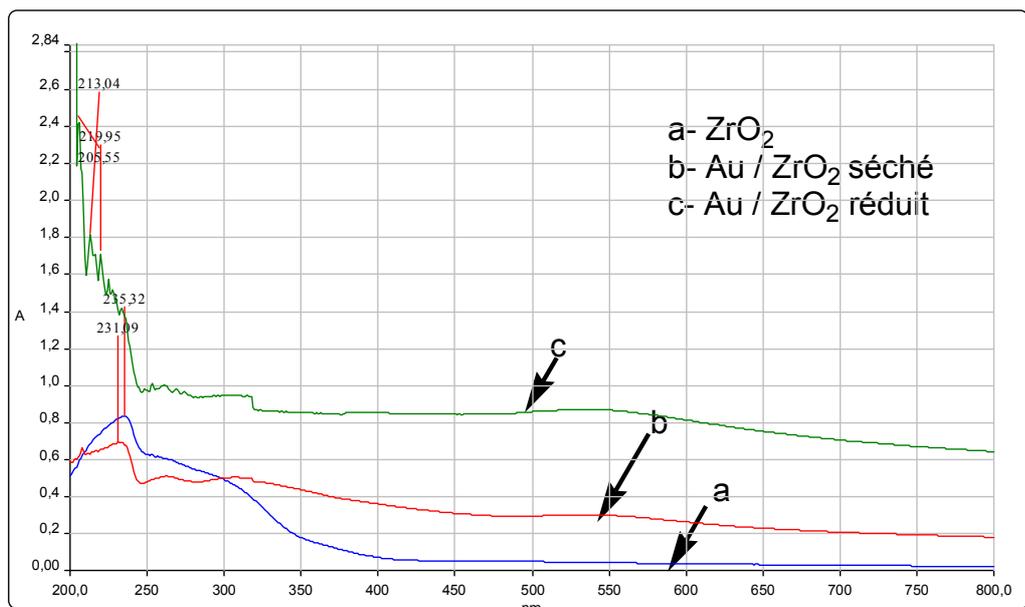


Figure 12 : Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de ZrO<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub> séché et réduit

Après déposition d'or nous constatons que la bande du support disparaît et une bande plus basse apparaît à 231.09 nm, caractéristique des espèces d'or à l'état oxydé  $Au^{3+}$  [3], aussi nous remarquons un léger changement dans la zone visible du spectre cela probablement due au fait qu'une petite partie d'or s'est réduite durant l'étape de préparation. Après réduction nous voyons clairement que la bande des espèces d'or oxydé disparaît et que la bande du support réapparaît à 219, 95 nm cette légère variation par rapport au support seul (235.32 nm) n'est due qu'à l'interaction métal-support [3] la bande de RPS apparaît à 550 nm elle est caractéristique de particules d'or réduites et de forme sphérique [3].

### **Conclusions :**

La caractérisation UV-vis en RD nous informe sur :

- ❖ Les bandes correspondantes à chaque support.
- ❖ Affirmé le dépôt d'or, et voir son influence sur les bandes du support ; diminution ou augmentation d'intensité ou même légers décalage des bandes.
- ❖ Les NPs d'or sont à l'état oxydé après séchage, et le traitement thermique provoque la réduction des espèces d'or oxydé se qui fait apparaître la bande RPS.
- ❖ L'appariation de la bande résonance de plasmon de surface (RPS) dans tous les catalyseurs (séché, réduit) dans la zone 550-570 nm nous laisse dire que les NPs d'or dans ces catalyseurs possèdent tous une forme sphérique.

### **III .2. Réactivité des catalyseurs à base d'or en époxydation du cyclohexène :**

#### **Introduction :**

La principal objectif de notre travail et la préparation des catalyseurs à base d'or : Au/  $TiO_2$  et Au/  $ZrO_2$  pour utiliser en époxydation du cyclohexène. Dans cette partie nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur la l'activité catalytique des catalyseurs :

- ❖ La nature du support.
- ❖ L'état d'oxydation des NPs d'or (catalyseurs séchés et réduits) .
- ❖ La température de la réaction.

L'époxydation du cyclohexène a été effectuée dans les conditions décrites précédemment (chapitre 2.). Les principaux produits de cette réaction sont : l'époxyde de cyclohexene, Cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénol, cyclohexenone et cyclohexanediol comme le montre la figure 13

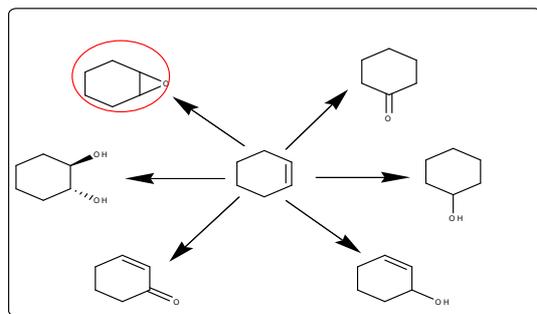


Figure13: Les produits de l'époxydation du cyclohexène

### III .2 .1. le catalyseur : Au / TiO<sub>2</sub>

Tableau10 : Réactivité de catalyseurs **Au / TiO<sub>2</sub>** en epoxydation du cyclohexene  
(m<sub>cat</sub>= 0,1 g, solvant : hexane, TBHP)

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			PO	ONE	OL	ENONE	ENOL
Au/ TiO <sub>2</sub> séché	40	30,41	0	19,88	0	0	17,91
Au/ TiO <sub>2</sub> réduit	40	59,03	2,20	4,48	0	0	13, 62
Au/ TiO <sub>2</sub> séché	70	17,73	0,92	0	0	17,27	78,21
Au/ TiO <sub>2</sub> réduit	70	58,38	6,60	7,60	7,19	11,34	0

Le tableau au dessus montre que les catalyseurs préparés avec TiO<sub>2</sub> atteignent une conversion de 59%.

**a) Influence du traitement thermique :**

L'objectif de cette étude est de voir l'influence du traitement thermique sur l'activité et la sélectivité de métal Au dans l'époxydation du cyclohexène.

 **La conversion :**

Le tableau 10 montre que la conversion dans le cas des catalyseurs Au/ TiO<sub>2</sub> réduit est plus grande que celle des catalyseurs séché à 40°C et 70°C.

Il apparaît que la réduction augmente la réactivité de ces catalyseurs. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Zhanghuai Suo et al, qui ont montré que la conversion est plus grande dans le cas des catalyseurs réduits que dans le cas des catalyseurs séchés.

 **La sélectivité :**

L'étude de la sélectivité des catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> a montré l'influence de l'état d'oxydation des NPs d'or sur l'époxydation du cyclohexène comme le montre le tableau 1

❖ Avec les catalyseurs Au/ TiO<sub>2</sub> séché à 40°C, le cyclohexénol et le cyclohexanone sont les produits majoritaires mais la sélectivité en époxyde est nulle. Par contre pour les catalyseurs Au/ TiO<sub>2</sub> réduit à 40°C, la sélectivité en époxyde augmente avec la diminution de l'apparition des autres produits.

❖ Avec les catalyseurs Au/ TiO<sub>2</sub> séché à 70°C, le cyclohexénol est le produit majoritaire avec une faible sélectivité en époxyde. Par contre pour le catalyseur Au/ TiO<sub>2</sub> réduit à 70°C, la sélectivité en époxyde augmente et l'apparition d'autre produit comme le Cyclohexanone, en cyclohexanol.

**b) Influence de la température de la réaction :**

Nous avons étudié l'influence de la température de la réaction sur l'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de 0.1g de catalyseur et sous les mêmes conditions énumérées précédemment.

 **La conversion :**

La température est un facteur très important dans l'époxydation du cyclohexène, dans ce contexte nous avons voulu étudier son effet sur la conversion de la réaction. La réaction a été testée à 40°C et 70°C.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

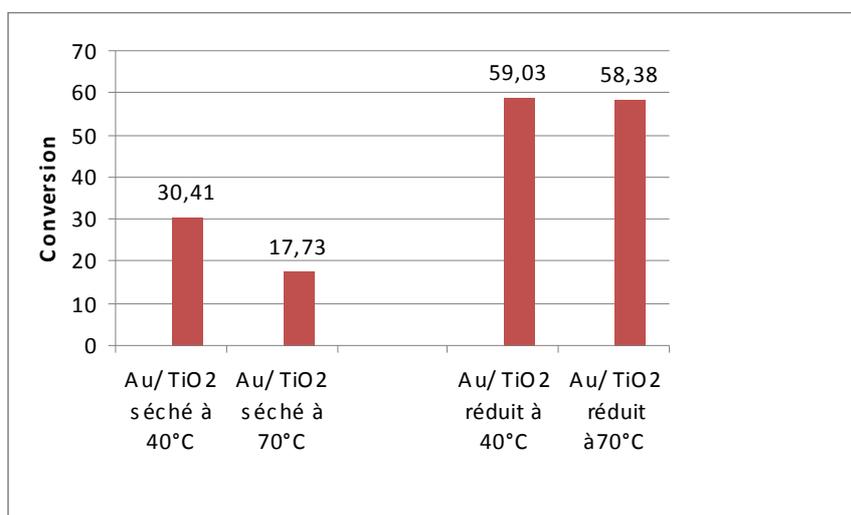


Figure14: Histogramme de la conversion du cyclohexène en fonction de catalyseur Au / TiO<sub>2</sub> à 40°C et 70°C

D'après la figure 14 nous avons remarqué :

- pour le catalyseur Au/ TiO<sub>2</sub> séché, la conversion du cyclohexène est plus grande à la température de la réaction égal à 40°C .Par contre pour le catalyseur Au/ TiO<sub>2</sub> réduit la conversion est presque la même à deux température .

Ces résultats montre que la température joue un rôle très important dans l'époxydation du cyclohexène puisque le contact de l'oxydant avec le catalyseur est fortement exothermique, l'ajout du l'hydro peroxyde de tertio butyle provoque une augmentation de chaleur.

#### La sélectivité :

Les catalyseurs ont donné des sélectivités différentes lorsque change la température comme nous pouvons le voir sur le tableau 10.

En comparant les résultats donnés, on peut donné les conclusions suivantes :

- Avec le catalyseurs Au / TiO<sub>2</sub> séché à 40°C, le cyclohexénol et le cyclohexanone sont les produits majoritaires et par conséquent il n'apparu plus l'époxyde .Par contre pour le catalyseurs Au / TiO<sub>2</sub> séché à 70°C on remarque l'apparition de l'époxyde avec une faible sélectivité.
- Avec le catalyseur Au / TiO<sub>2</sub> réduit à 70°C, la sélectivité en époxyde est plus grande que celle à 40°C .

### III .2. 2. catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> :

Tableau 11 : Réactivité de catalyseurs Au / ZrO<sub>2</sub> en epoxydation du cyclohexene

(m<sub>cat</sub>= 0,1 g, solvant : hexane, TBHP)

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
			PO	ONE	OL	ENONE	ENOL
Au/ ZrO <sub>2</sub> séché	40	30,86	16,86	0	0	58,52	12,86
Au/ ZrO <sub>2</sub> réduit	40	41,26	6,08	12,94	0	0	44,20
Au/ ZrO <sub>2</sub> séché	70	39,54	4,70	1,71	1,32	44,73	0
Au/ ZrO <sub>2</sub> réduit	70	28,58	6,44	7,42	11,06	10,88	0

#### a) Influence du traitement thermique :

##### ✚ La conversion :

Le tableau 11 montre que la conversion est plus grande dans le cas des catalyseurs Au/ ZrO<sub>2</sub> réduit à 40°C par contre à 70°C la conversion est plus grand dans le cas de catalyseur séché .

##### ✚ La sélectivité :

D’après le tableau 11 nous avons remarqué que :

❖ Avec les catalyseurs Au/ ZrO<sub>2</sub> séché à 40°C , la sélectivité en époxyde est considérable et atteint environ 17%. Par contre pour les catalyseurs Au/ ZrO<sub>2</sub> réduit à 40°C, la sélectivité en époxyde diminue à 6,08% avec l’apparition de cyclohexanone.

❖ Avec les catalyseurs Au / ZrO<sub>2</sub> séché à 70°C, le cyclohexenone est le produit majoritaire avec faible sélectivité de l’époxyde et les autres produits.Par contre pour le catalyseur

Au / ZrO<sub>2</sub> réduit à 70°C, nous constatons une légère augmentation de la sélectivité en époxyde.

### b) Influence de la température de la réaction :

Les résultats obtenus pour les deux températures sont représentés sur la figure 15 :

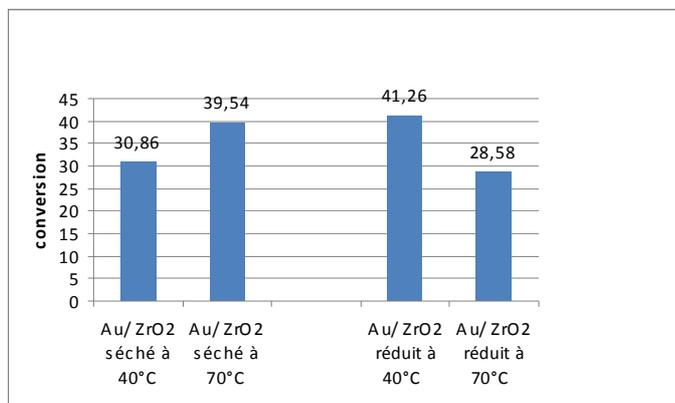


Figure 15 : Histogramme de la conversion du cyclohexène en fonction de catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> à 40°C et 70°C

D'après la figure 15 nous avons remarqué :

- ❖ Avec le catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> séché, la conversion est plus grande à 70°C , Par contre pour le catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> réduit la conversion est plus grande à 40°C

### 🌈 La sélectivité :

Les catalyseurs ont donné des sélectivités différentes lorsque change la température comme nous pouvons le voir sur le tableau 11

En comparant les résultats donnés, on peut donner les conclusions suivantes :

- ❖ Avec le catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> séché la sélectivité en époxyde est plus grande à 40°C qu'à 70°C.
- ❖ Avec le catalyseur Au / ZrO<sub>2</sub> réduit, la sélectivité en époxyde est presque la même pour les deux températures.

## III.3. Discussion et conclusions:

### III .3.1. Discussion de résultat

D'après ces résultats on voit que le catalyseur Au/ZrO<sub>2</sub> est plus réactif que le catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> cela peut être due à la surface spécifique de zircone qu'il est plus grande que celle de titane.

### **III.3.2 . Conclusion :**

L'objectif de cette étude était d'examiner l'activité et la sélectivité des NPs d'or en époxydation du cyclohexène, pour cela nous avons étudié l'influence de différents paramètres par exemple la nature de support, l'influence du traitement thermique ainsi que la température de la réaction.

Les résultats obtenus montrent que les NPs d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>, présentent une faible activité pour l'époxydation du cyclohexène, bien que la réaction soit faite à deux températures de réaction différentes. Par contre pour les NPs d'or supportées sur ZrO<sub>2</sub> ils présentent une activité remarquable à 40°C dans le cas de catalyseur séché.

### **IV. Conclusion générale et perspective :**

L'objectif de cette étude comme nous l'avons défini dans l'introduction était de préparer et d'étudier des catalyseurs à base d'or actifs et sélectifs pour l'époxydation du cyclohexène. Les résultats de la caractérisation montrent que la préparation des catalyseurs à base d'or par DPU semble être la bonne méthode de préparation de ce type de catalyseurs, si l'on juge par l'intégralité d'or déposé.

L'étude de la réactivité des catalyseurs préparés dans l'époxydation du cyclohexène, nous a montré que tous les catalyseurs présentent une conversion remarquable, mais la sélectivité en époxyde de ces catalyseurs est faible.

Le travail que nous venons de présenter nous a permis d'avoir certains résultats qui rendent compte des aptitudes catalytiques des catalyseurs à base d'or. Pour cela beaucoup de questions restent en suspend notamment celles qui sont liées au mode de fonctionnement de ces catalyseurs. Nous citons à titre d'exemple :

- ❖ Quelles sont les interactions métal-support ? et comment évoluent-elles avec le support ? et comment influent-elles sur les aptitudes catalytiques de l'or ?
- ❖ Quelle sont les meilleurs paramètres pour que les catalyseurs à base d'or soient actifs et sélectifs pour l'époxydation du cyclohexène ?

# Références bibliographiques

- [1] S. IVANOVA, thèse de doctorat, Université *LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, france* 2004.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Or>
- [3] N. Ameer, Mémoire de Magister, Université ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN, Algérie, (2010) .
- [4] A. Hakkoum, Mémoire de Magister, Université ABOUBEKR BELKAID-TLEMCEN, Algérie, (2010) .
- [5] G. Bonda.. D. Thompson, *Gold Bulletin* 2009, **42 No 4**. 247
- [6] Svetlana Ivanova, V´eronique Pitchon, Corinne Petit *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 256 (2006) 278–283
- [7] T. Ngoc Dung, thèse de doctorat, Université CLAUDE BERNARD - LYON 1, France, (2008)
- [8] Rodolfo Zanella 1, Laurent Delannoy, Catherine Louis, *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 62–72
- [9] Xin Zhang , Hui Shi , Bo-Qing Xu , *Journal of Catalysis* 279 (2011) 75–87
- [10] **Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson** *Catalysis by Gold*
- [11] A. Hugon, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie , France , 2008
- [12] François Moreau, Geoffrey C. Bond, *Catalysis Today* 122 (2007) 260–265
- [13] H.-S. Oh,, J. H. Yang, C. K. Costello, Y. M. Wang,† S. R. Bare, H. H. Kung and M. C. Kung, , *Journal of Catalysis* **210**, 375–386 (2002)
- [14] Antoine Hugon 1, Nadia El Kolli, Catherine Louis, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 239–250
- [15] Donghong Yin, Liangsheng Qin, Jianfu Liu, Chengyong Li, Yong Jin , *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 40–48
- [16] Mojtaba Bagherzadeh , Laleh Tahsini, Reza Latifi, L. Keith Woo , *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3698–3702
- [17] A.K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta , *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 243–252
- [18] Elena Sacaliuc, Andrew M. Beale, Bert M. Weckhuysen, T. Alexander Nijhuis , *Journal of Catalysis* 248 (2007) 235–248
- [19] N.S. Patil, R. Jha, B.S. Uphade, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary , *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 87–93

- [20] Caixia Qi, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta , *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 81–89
- [21] Jiqing Lu , Xiaoming Zhang , Juan J. Bravo-Sua´ rez, Tadahiro Fujitani, S. Ted Oyama , *Catalysis Today* 147 (2009) 186–195
- [22] Ningya Yu, Yan Ding, An-Ya Lo, Shing-Jong Huang , Pei-Hao Wu , Cheng Liu, Donghong Yin, Zaihui Fu, Dulin Yin, Chin-Te Hung, Zhibin Lei, Shang-Bin Liu , *Microporous and Mesoporous Materials* xxx (2011) xxx–xxx
- [23] Mojtaba Bagherzadeh , Laleh Tahsini, Reza Latifi, L. Keith Woo , *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3698–3702
- [24] Kaifeng Lin , Paolo P. Pescarmona , Kristof Houthoofd, Duoduo Liang , Gustaaf Van Tendeloo, Pierre A. Jacobs , *Journal of Catalysis* 263 (2009) 75–82

## Résumé:

Ce travail porte sur la préparation des catalyseurs monométallique Au /support , et leur caractérisation par UV-Vis en RD , et leurs utilisations dans la réaction d'époxydation du cyclohexène .Deux oxyde sont utilisés comme supports :  $TiO_2, ZrO_2$  . Les monométalliques sont préparés par dépôt précipitation à l'urée (DPU) .Les résultats de la caractérisation par UV-Vis en RD confirme le dépôt d'or ainsi la forme des Nps d'or pour chaque catalyseurs .

Les résultats des tests catalytiques en l'époxydation du cyclohexène montre que l'activité des catalyseurs dépend de la nature de support, l'état d'oxydation des NPs d'or et les conditions opératoire.

Mots clés : nanoparticules, Au, titane, zircone, époxydation du cyclohexène, UV-Vis, DPU.

---

## Abstract:

This work concerns the preparation of the monometallic catalysts / support, and their characterization by UV-Vis DR, and their use in the epoxidation reaction of cyclohexene. Two oxide are used as supports:  $TiO_2, ZrO_2$ . The monometallic are prepared by deposition precipitation with urea (DPU). The results of the characterization by UV-Vis in DR confirms the gold deposit and the form of gold for each Nps catalysts.

The results of catalytic tests in the epoxidation of cyclohexene shows that the activity of catalysts depends on the nature of support, the oxidation state of gold nanoparticles and the operating conditions.

Keywords: nanoparticles, Au, titanium, zirconium, epoxidation of cyclohexene, UV-Vis, DPU.

---

## ملخص

يختص هذا العمل بإعداد و تشخيص محفزات أحادية المعدن "ذهب/حامل" بواسطة الأشعة فوق البنفسجية بالانتشار الانعكاسي و كذا استعماله في تفاعل ايوكسدة الهكسين الحلقي .تحضر هذه المحفزات بطريقة الترسيب و الوضع باليوربا باستخدام اكسيدين كدعامة اقد أكدت نتائج التوصيف بواسطة الأشعة فوق البنفسجية ترسيب و شكل الذهب في كل محفز . تظهر نتائج اختبارات المحفزات في ايوكسدة الهكسين الحلقي أن نشاط هذا الأخير يعتمد على طبيعة الحامل و حالة أكسدة جزيئات الذهب والشروط العملية .

الكلمات الرئيسية :الجزيئات النانوية ، الذهب، التيتانيوم والزركونيوم، إيوكسدة الهكسين الحلقي, الأشعة فوق البنفسجية، DPU.

