

N° D'ORDRE

MEMOIRE



Présenté à

L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID - TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : Catalyse et environnement

~~16/07/02
CH/27/2~~

Par

M^{elle} Bellifa Khadidja

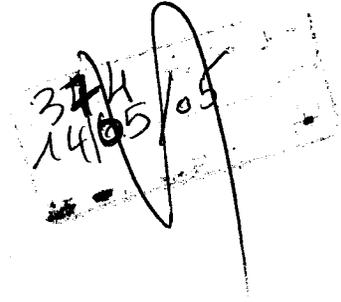
**Hydrogénation des cétones sur des catalyseurs
bimétalliques supportés**

Soutenu le 04 - 07 - 2002 devant le jury composé de

Président : A. CHOUKCHOU-BRAHAM, Maître de Conférences - U. A. B. Tlemcen
Examineurs : A. BENGUEDDACH, Professeur - U. Oran. Es-Sénia
M. A. DIDI, Maître de Conférences - U. A. B. Tlemcen
Rapporteur : R. BACHIR, Maître de Conférences - U. A. B. Tlemcen



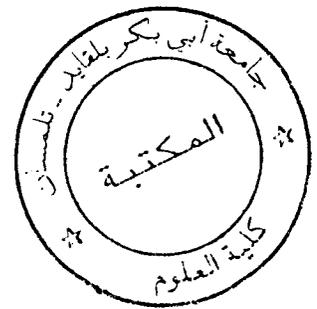
Dédicaces



Je dédie ce travail à mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu lors de son élaboration, qui ont toujours su être là et pour le réconfort morale que j'ai toujours trouvé auprès d'eux.

A ma chère sœur et mes très chers frères.

A toute ma famille ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique " L.C.S.C.O " de l'université Abou bakr Belkaïd de Tlemcen.

La direction scientifique de ce mémoire a été assurée par Monsieur R.Bachir, maître de conférences à l'université de Tlemcen. Qu'il soit assuré de toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail et pour m'avoir fait profiter de sa grande culture scientifique et qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur, A.Choukchou-Braham, maître de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie chaleureusement Monsieur A.Bengueddach, professeur à l'université d'Oran , pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur M. A.Didi, maître de conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Enfin, J'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail et en particuliers M^{me} N.Baba-Ahmed, qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'aide attribuée dans la partie caractérisation des catalyseurs, pour son soutien et pour ses conseils.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Rappels bibliographiques	3
1. Préparation des catalyseurs	5
1.1 Généralité	5
1.1.1 Les catalyseurs massiques	5
1.1.2 Les catalyseurs supportés	6
1.2 Préparation des catalyseurs supportés	
1.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques	8
1.3.1 Introduction	8
1.3.2 Préparation des catalyseurs bimétalliques	9
a. La co-imprégnation	9
b. L'imprégnation successive	9
2. Platine en hydrogénation	9
3. Hydrogénation des énones et des enales	12
3.1. Introduction	12
3.2. Hydrogénation sélective des énones et des enales	13
4. Le fer en hydrogénation	20
Conclusion	23
Chapitre II	
Partie expérimentale	24
II.1. Préparation des catalyseurs	25
II.1.1 Préparation des catalyseurs monométalliques	25
II.1.1.1 Les catalyseurs au Pt	25
1. Support	25
2. Imprégnation	25
3. Activation	26
II.1.1.2 Catalyseurs au fer	26
1. Support	26
2. Imprégnation	27
3. Activation	27
II.1.2 Catalyseurs bimétalliques	28
1. Support	28
2. Imprégnation	28
3. Activation	28
II.2 Caractérisation des catalyseurs	29
II.3 Tests catalytiques	30

II.3.1 Conditions opératoires	32
II.3.2 Mode opératoire	32
II.3.3 Prélèvement de la phase liquide	32
II.3.4 Analyse des produits	32
II.3.5 Conditions d'utilisation de la CPG	33
II.3.6 Analyse des produits	34
1. Calcul des concentrations des produits liquides	34
2. Principe de l'étalonnage	34
II.4 Mesures cinétiques	35
II.4.1 Vitesse initiale de la réaction	35
II.4.2 Sélectivité	35

Chapitre III

Caractérisation des catalyseurs monométalliques Pt/Al₂O₃ par réactions tests

Introduction	37
III-1.3 Hydrogénation de la cyclohexanone	37
III-1.1 Conditions opératoires	37
III-1.2 Tests préliminaires	37
III-1.3.1 Influence de la masse du catalyseur	38
III-1.3.2 Influence de la quantité du réactif	38
III-1.3.3 Influence de la température de la réaction	40
III-1.3.4 Influence de la température du traitement thermique des catalyseurs	41
III-1.3.6 Influence de la teneur en métal	43
III-1.4 Hydrogénation compétitive cyclohexène seul	44
III-1.5 Hydrogénation compétitive cyclohexène + cyclohexanone	45
III-1.6 Hydrogénation sélective de la 2-cyclohexèn-1-one	46
III-1.6.2 Sélectivité des catalyseurs mono métalliques Pt/Al ₂ O ₃	47
III-1.7 Activité des catalyseurs monométalliques au fer	48
Conclusion	48

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs bimétalliques Pt-Fe/Al₂O₃ par réactions tests

IV.1 hydrogénation de la cyclohexanone	51
IV.2 Hydrogénation sélective de la cyclohexènone	52
IV-2.1 Activité des catalyseurs préparés par imprégnations successives	52
IV-2.1.a Activité des catalyseurs	53
IV-2.1.b Sélectivité des catalyseurs	53
IV-2.2 Activité des catalyseurs Pt-Fe préparés par co-imprégnation	55
IV-2.2.a. Activité des catalyseurs	
IV-2.2.b Sélectivité des catalyseurs	56



Conclusion	56
Discussions et conclusion générale	58
Bibliographie	63



Introduction générale



Introduction générale :

Les métaux du groupe VIII sont largement utilisés en catalyse hétérogène car ils se montrent très actifs dans les réactions d'hydrogénation, d'hydrogénolyse ou d'isomérisation. On cherche cependant à améliorer l'activité, la sélectivité ou encore la stabilité de ces catalyseurs par l'ajout d'un second métal. Ces derniers (catalyseurs bimétalliques) sont de plus en plus utilisés dans les procédés industriels. Ils permettent souvent de faire évoluer des réactions très sélectives obtenues sur des catalyseurs mono métalliques. L'hydrogénation sélective des carbonyles α , β insaturés est d'une grande importance pour l'industrie chimique. Récemment plusieurs publications ont porté sur l'hydrogénation sélective de ces composés [1, 2]. Beaucoup d'efforts ont été effectués pour développer de nouveaux catalyseurs pour ce type de réaction. La combinaison entre les métaux du groupe VIII, et en particuliers (Pt, Rh, Ru, Ni, Pd) et les métaux non nobles (Sn, Fe, Mn) a été également étudié pour l'hydrogénation des aldéhydes, des cétones et des esters insaturés [3, 4]. Pour notre part, nous avons étudié l'hydrogénation d'une cétone insaturée en l'occurrence la 2-cyclohexène-1-one en combinant entre le platine et le fer et en utilisant l'alumine comme support.

Ce travail, porte sur:

- Préparation des catalyseurs mono et bimétalliques Pt / Al₂O₃ et Pt - Fe / Al₂O₃
- Etude de l'activité des catalyseurs en hydrogénation de la cyclohexanone, du cyclohexène et de la cyclohexènone.
- Etude de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques en hydrogénation sélective de la 2-cyclohexène-1-one.



Chapitre I

Rappels bibliographiques



Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique, concerne :

- La préparation des catalyseurs métalliques supportés
- Le platine en hydrogénation.
- L'hydrogénation des composés insaturés(aldéhydes et cétones α,β insaturés).
- Le fer en hydrogénation .

1. Préparation des catalyseurs

1.1 Généralité :

On distingue deux grandes familles de catalyseurs métalliques[5].

1.1.1 Les catalyseurs massiques : exclusivement constitués de substances actives. C'est le cas des catalyseurs d'hydrogénation du type Nickel de Raney, chromite de cuivre, molybdate de cobalt....

1.1.2 Les catalyseurs supportés : se composent généralement d'un métal des groupes VIII A ou IB de la classification périodique déposé sur un support (alumine , silice , cérine , charbon ...). Ce type de métal a la particularité de posséder des orbitales « d » au dessus et en dessous du niveau de Fermi c'est à dire des niveaux à la fois donneurs et accepteurs. De ce fait, les électrons se déplacent librement dans ces orbitales, permettant de créer, soit des liaisons avec des molécules déficitaires en électrons, soit des trous ou les molécules peuvent s'adsorber facilement.

Le métal peut donc chimisorber et par conséquent activer des molécules diverses[6].

Les catalyseurs supportés représentent la famille la plus importante de catalyseurs. En effet, un grand nombre de catalyseurs industriels du raffinage, de la pétrochimie, ainsi que la plupart de ceux étudiés dans des domaines aussi variés que la purification des gaz d'échappement automobile, la chimie finesont constitués d'éléments métalliques divers sur un support de grande surface.

Les raisons pour les-quelles certains éléments ou composés métalliques sont de préférence déposés sur un support plutôt q'utilisés sous forme dite « massique » sont essentiellement les suivantes : [5, 7]

- 1) Le métal à l'état massif présente une faible surface
- 2) Le prix élevé de métaux nobles (Rh , Pt , Ir ...) impose une utilisation optimale des particules métalliques engagés .



Le but est d'atteindre la dispersion maximale avec un poids de précurseur métallique le plus faible possible.

- 3) Le support peut favoriser la présence de l'agent actif dans des états de symétrie de valence, et/ou d'oxydation particuliers qui lui confèrent les propriétés catalytiques recherchées.
- 4) Dans le cas des catalyseurs bifonctionnels, le support peut apporter une fonction catalytique supplémentaire, acide par exemple, complémentaire de celle de l'agent actif.

1.2 Préparation des catalyseurs supportés :

Les catalyseurs métalliques supportés sont couramment préparés par imprégnation du support avec une solution du sel précurseur [8].

Deux types d'imprégnations peuvent être considérés suivant qu'il y ait ou non interaction au moment du mouillage.

- 1) Imprégnation sans interaction
- 2) Imprégnation avec interaction : ou s'établit au moment du mouillage une interaction entre le soluté et le support.

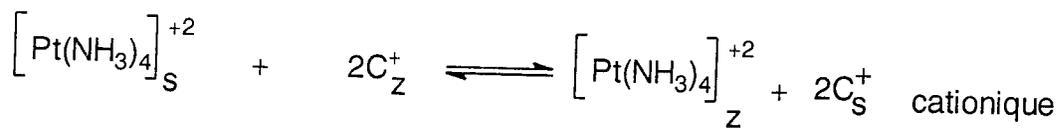
L'interaction peut être soit [9]:

- * échange ionique
- * adsorption
- * réaction chimique (greffage)

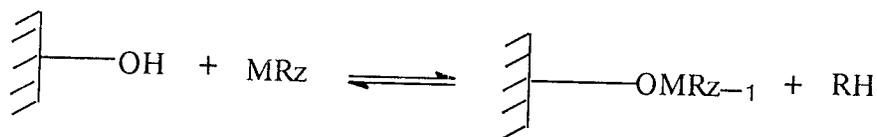
Echange ionique : dans ce cas le solvant d'imprégnation est éliminé par lavage. Selon le précurseur et le support qu'ils font intervenir, les réactions d'échange appartiennent à l'une des quatre classes suivantes :

- Echange acide – base
- Echange acide – sel
- Echange base – sel
- Echange sel – sel

Les équilibres d'adsorption des précurseurs de platine sur le support, selon qu'ils soient cationique ou anionique sont représentés ci-dessous.



Réaction chimique : d'après Yermakov[10] l'imprégnation d'un support par un précurseur de type organique consiste en une véritable réaction chimique entre le support et le complexe métallique.



L'un des précurseurs organométalliques les plus utilisés est l'acétylacétonate $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ [10](schéma 1)



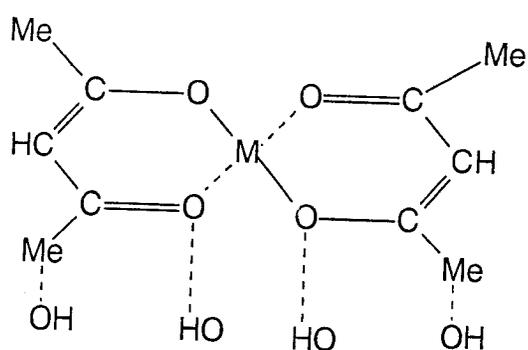


Schéma 1

L'interaction du complexe métallique avec le support est très forte du fait de multiples liaisons hydrogène entre ligands et les groupements OH.

1.3 Préparation des catalyseurs bimétalliques :

1.3.1 Introduction :

Depuis des dizaines d'années, les catalyseurs bimétalliques et dans certains cas, les poly métalliques, se substituent aux catalyseurs mono métalliques dans un nombre croissant de procédés du raffinage et de la pétrochimie [11]. Ce résultat est le prolongement logique de la découverte, faite à la fin des années soixante (apparition des catalyseurs de reformage au Pt - Rh en 1968), de la stabilité renforcée des catalyseurs bimétalliques par rapport aux mono métalliques (résistance au frittage, aux poisons....) et de leur meilleure sélectivité dans un grand nombre de procédés.

Cependant, les résultats rencontrés dans la bibliographie montrent que les étapes de préparation et d'activation sont déterminantes pour les propriétés finales des catalyseurs bimétalliques.



I.3.2 Préparation des catalyseurs bimétalliques :

Parmi plusieurs méthodes de préparation de catalyseurs bimétalliques, il existe deux types d'imprégnation selon le mode de dépôt des deux métaux .

a. La co-imprégnation : consiste à imprégner le support avec une solution des sels des deux métaux en même temps [12, 13].

b. L'imprégnation successive : les sels métalliques sont mis en contact l'un après l'autre avec le support, un traitement thermique pouvant être effectué entre chaque imprégnation [14,15].

2. Platine en hydrogénation

- L'hydrogénation est l'une des réactions les plus étudiées en catalyse et en particulier l'hydrogénation des oléfines, des aldéhydes et des cétones. .

- De nombreux métaux du groupe VIII de la classification périodique sont utilisés pour l'étude de ce type de réaction. .

Le catalyseur, le plus étudié est à base de platine.

• Vannice et coll. [16] ont étudié la conversion de l'acétone sur différents métaux du groupe VIII. Il a été trouvé que l'activité pour la formation de l'isopropanol croit dans l'ordre $Pt > Ni > Pd > Au$ ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Stoddart et Kemball [17]. De même Golodets et coll. [18] ont étudié la même réaction en phase gaz à 100°C sur le catalyseur Pt / Al_2O_3 . Ils ont remarqué que les particules de 6nm de Pt conduisent à la formation de l'isopropanol avec une sélectivité de 100%.

Un résultat analogue a été obtenu sur les catalyseurs Pt / SiO_2 et Pt / TiO_2 .

Rosinato a également observé l'hydrogénation de l'acétone sur le catalyseur

Pt / Al_2O_3 avec des cristallites de 3.3 – 3.9 nm de diamètre .



Les catalyseurs non supportés de platine (film de platine) conduisent quant à eux à la production du propane [19].

Friedman [20] a reporté que dans des conditions plus douces 25°C, l'acétone conduit à l'isopropanol comme produit majoritaire 100% sur le catalyseur 10% Pt /charbon et en utilisant le fer comme promoteur.

Par ailleurs, il a été trouvé que les catalyseurs Pt / TiO₂ sont 10 fois plus actifs que les catalyseurs Pt / SiO₂ de même dispersion en cette réaction[21, 22]. Le modèle général qui a été proposé pour expliquer cette activité élevée dans cette réaction est le même que celui adopté par Vannice [23,24] pour expliquer l'hydrogénation de C=O. Un nombre de phénomène a été associé avec SMSI(forte interaction métal – support) tels que :

- Transfert électronique du support vers le métal [25, 26]
- Changement morphologique des particules métalliques durant la réaction à haute température [27]
- Décoration de la surface du métal par les espèces TiOx [28, 29]
- Formation des composés intermétalliques [30, 31]
- Spillover[32, 33]

Vannice [34] a réfuté la deuxième proposition (changement morphologique des particules).

Il a argumenté ceci , par le fait que le changement de distribution des sites de surface de platine engendrés par la température élevée de la réduction, ne peut pas exalter l'hydrogénation de l'acétone en isopropanol par ce que cette dernière est insensible à la structure.

Il a adopté le modèle de décoration de la surface du métal par les espèces TiOx.

Ces sites ainsi formés, interagissent avec l'oxygène de la fonction carbonyle .

D'un autre coté Geneste et Rodriguez [35]ont étudié l'hydrogénation de différentes cétones cycliques (cycloalcanones) sur les catalyseurs Pt/SiO₂.

- Ils ont proposé le mécanisme suivant pour expliquer l'hydrogénation de la liaison C=O de ces cétones. ,

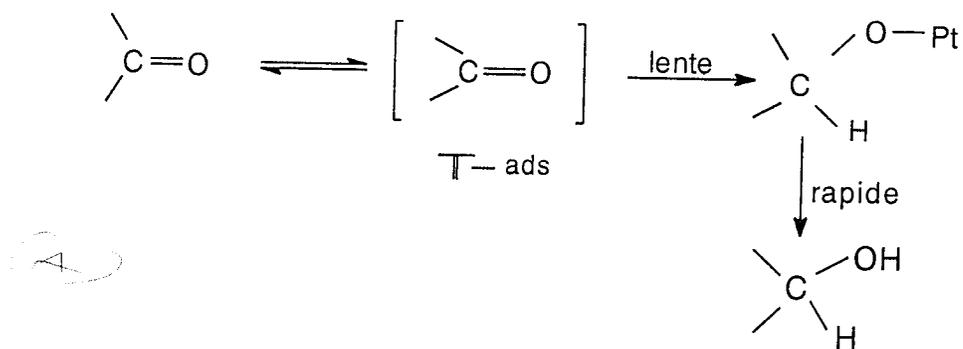


Figure 1.1 : mécanisme d'hydrogénation de C=O des cétones

• Ce mécanisme est en accord avec celui proposé par Horiuti-Polanyi [36 ,37], où l'étape lente correspond à la fixation du premier hydrogène. Cette dernière dépend de la nature du réactif organique et du métal. .

• L'hydrogénation des aldéhydes et des cétones insaturés a été étudiée également sur des catalyseurs au platine en phases gaz et liquide [38, 39].

Vannice et coll. [40] ont étudié l'hydrogénation de l'acétophénone sur platine supporté. Il a été trouvé que le maximum de sélectivité est de 70% (sur Pt / SiO₂ et Pt / Al₂O₃) en phényl éthanol et de 100% sur Pt /TiO₂. L'hypothèse de SMSI a été évoquée pour expliquer les résultats obtenus.

Un résultat analogue a été obtenu en hydrogénation du phénylacétaldehyde [40].

Arai et coll. [41] étudiant l'hydrogénation du benzaldéhyde en phase liquide sur le catalyseur 1%Pt / Al₂O₃ réduit selon deux types de réduction, une réduction en phase gazeuse et une réduction en phase liquide par NaBH₄, ont conclu que les catalyseurs réduits en phase liquide sont plus sélectifs en hydrogénation de la liaison C=O .



Le même résultat a été obtenu en hydrogénation du cinnamaldehyde et du crotonaldéhyde sur le même catalyseur [42, 43].

Ils ont expliqué ce résultat par la morphologie différente de la surface résultante de la réduction en phase liquide à basse température.

Dans l'espoir d'améliorer les performances catalytiques du platine en hydrogénation, divers chercheurs ont étudié l'effet de l'ajout d'un second métal.

En particulier, il a été constaté que l'addition du fer augmente la sélectivité en hydrogénation de la liaison C=O des aldéhydes insaturés [44].

Dans ce cas, un transfert d'électrons du fer au platine a été mis en évidence par DRX [45].

Fouilloux et coll. [46] interprètent l'amélioration des performances catalytiques du platine en présence du cobalt et en présence de ruthénium par l'effet électronique.

3. Hydrogénation des énones et des énales :

3.1. Introduction :

La chimie fine est l'une des sources d'intermédiaires les plus importantes dans l'industrie chimique. La production des produits fins ou de la chimie fine implique généralement l'activation catalytique sélective de certaines liaisons pour obtenir le produit désiré. La possibilité de favoriser sélectivement certaines réactions chimiques est toujours une caractéristique importante d'un catalyseur, mais en même temps, difficile à expliquer [47].

L'hydrogénation sélective des énones et des énales (cétones et aldéhydes α , β insaturés) est l'une des réactions importantes pour la chimie fine. Les alcools insaturés sont les principaux produits recherchés pour ce type de réactions. Ces derniers sont des intermédiaires pour la synthèse de molécules organiques utilisées en pharmacie.



· Plusieurs exemples de catalyseurs actifs en hydrogénation sélective des énones ont été mentionnés dans la littérature. Cependant, une faible sélectivité vers les produits désirés est observée. .

· Durant ces dernières années de très grands efforts de recherche aussi bien appliqués que fondamentaux, ont été consacrés à l'étude de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs hétérogènes en hydrogénation de quelques exemples modèles tels que, le cinnamaldéhyde, le crotonaldéhyde, le citral ... etc

3.2. Hydrogénation sélective des énones et des enales :

· Bien que cette réaction, soit connue depuis longtemps, et plusieurs études lui ont été consacrées, l'exploitation de catalyseurs sélectifs pour la production des alcools insaturés reste toujours un défi. ,

Peu de catalyseurs sont adéquats pour cet objectif et quelques questions fondamentales doivent se poser :

- Est-ce que la sélectivité est aussi reliée au mécanisme d'activation ?
- Est-ce que la sélectivité est aussi reliée au type de catalyseur (type de métal, type de support ...) ?

En 1963, Rylander et coll.[48] ont hydrogéné le crotonaldéhyde en crotyl alcool sur le catalyseur Pt-Zn-Fe.

Le même résultat a été obtenu par Yada et coll.[49, 50] avec une conversion de 80% du crotonaldéhyde et une sélectivité de 50% en alcool insaturé sur les catalyseurs de cuivre et 3-5% en cadmium.

Ainsi, H.Noller et W.Liu [51] ont étudié l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur les catalyseurs Ni - Cu /Al₂O₃. En étudiant l'effet de la température du traitement thermique, ils ont remarqué que la meilleure sélectivité est obtenue avec la plus haute température.



Par ailleurs, Yurikonitta et coll.[52] ont utilisé les catalyseurs Co/support en variant le sel précurseur et le support. Ils ont pu hydrogéner le cinnamaldéhyde en alcool cinnamique et le crotonaldéhyde en crotyl alcool. La meilleure sélectivité est obtenue avec les précurseurs chlorés pour la majorité des supports. D'après Hotta et Kubamatsu [53] cet effet peut être dû au chlore qui exalte l'interaction métal-support.

Arai et coll.[54 - 56] ont utilisé des catalyseurs à base de platine supportés sur alumine et silice, en hydrogénation du cinnamaldéhyde. Ils ont remarqué que le mode de réduction (H_2 en phase gaz) ou ($NaBH_4$ en phase liquide) a une influence sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. En effet, les catalyseurs réduits en phase gaz présentent un maximum d'activité pour une température de réduction de $400^\circ C$, alors que ceux réduits en phase liquide ($NaBH_4$) sont plus sélectifs.

Vannice et coll.[57] ont étudié l'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz sur des catalyseurs de platine dispersés (supportés) sur SiO_2 , Al_2O_3 et TiO_2 . Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane donnent une sélectivité de 37% en alcool insaturé (crotyl alcool). Cette sélectivité est due à la création de certains sites sur l'interface Pt - TiO_2 responsables de l'activation de la liaison C=O. Par contre pour les catalyseurs supportés sur silice et sur alumine la sélectivité est de 100% pour l'alcool saturé.

S.Nishiyama et coll.[58] ont utilisé des catalyseurs bimétalliques de type Rh - Sn/ SiO_2 pour la même réaction.

Ils ont constaté que les catalyseurs Rh - Sn/ SiO_2 sont plus sélectifs que les catalyseurs Rh/ SiO_2 en hydrogénation des aldéhydes α , β insaturés en alcools insaturés correspondants.

Sur les catalyseurs Sn/ SiO_2 l'alcool cinnamique est le seul produit formé. Ils ont conclu que le rôle de l'étain dans les catalyseurs bimétalliques est la suppression de l'hydrogénation de la liaison C=C, ainsi l'accélération de l'hydrogénation de la liaison C=O [59, 60].



En plus du cinnamaldéhyde et du crotonaldéhyde, le citral est devenu la molécule modèle la plus utilisée pour l'étude des catalyseurs en hydrogénation sélective.

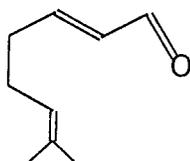


Figure-I.2 Structure du citral

Sandro Recchia et coll.[61] ont étudié cette réaction sur les catalyseurs Pt – Sn /MgO en utilisant un précurseur organique de platine. Ils ont constaté que ce type de catalyseurs sont sélectifs pour l'hydrogénation de la liaison C=O du citral et l'utilisation du MgO augmente cette sélectivité vers les alcools insaturés. Ce constat est expliqué par la formation des particules bimétalliques stabilisées par MgO (support basique).

Dans l'espoir d'expliquer la cause de cette sélectivité, divers travaux ont été faits en variant plusieurs paramètres, le type de catalyseur (métal), le support, la température du traitement...

Vannice et coll.[62, 63] ont étudié l'hydrogénation du citral sur divers métaux du groupe VIII supportés sur silice. Ils ont remarqué :

- Le Pd est très sélectif pour l'hydrogénation de la liaison C=C tandis que Pt, Os favorisent l'hydrogénation de la liaison C=O
- En changeant la silice par l'oxyde de titane la sélectivité augmente de 40% à 93% sur le platine [64].

Ils ont expliqué ces résultats par le rôle de l'interaction métal – support (SMSI). Cette interaction est due à la formation des sites particuliers sur l'interface métal – support dans le cas de TiO₂ (figure- I.3)[65].

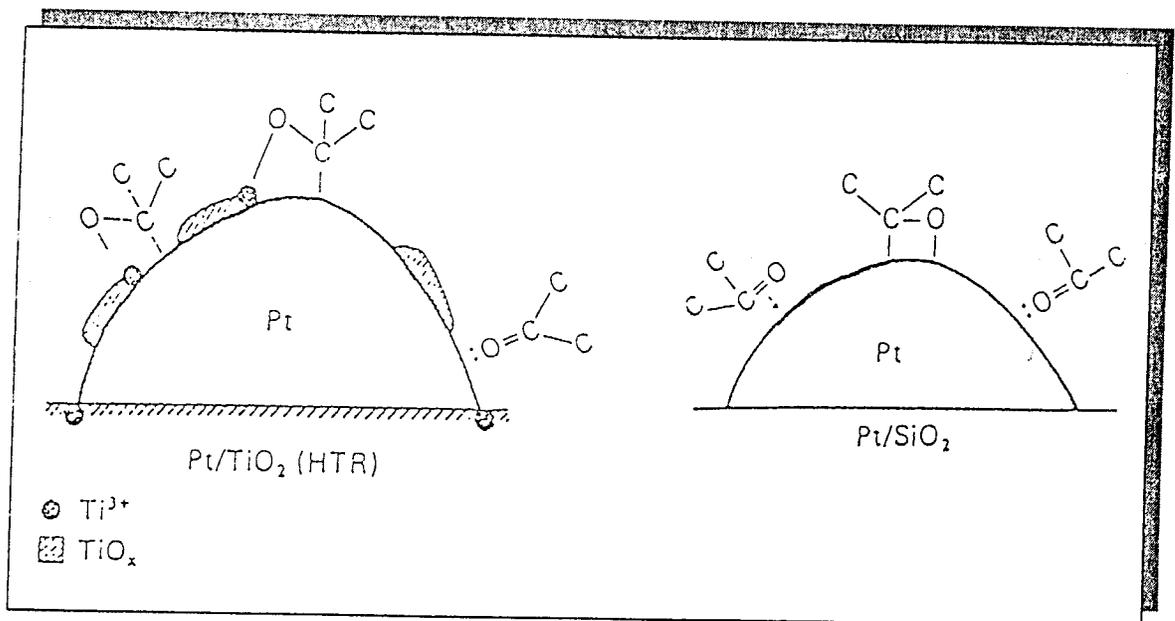


Figure- 1.3 : hydrogénation de la liaison C=O sur les sites interfacials

Cette hypothèse a été évoquée pour la première fois par Tauster, Fung et Garten [66].

Ainsi Malathi et Viswanath [67] ont étudié la même réaction sur des catalyseurs à base de platine supportés sur TiO₂, CeO₂, TiO₂-Al₂O₃. Ils ont remarqué :

- La liaison C=O est sélectivement hydrogéné au lieu de la liaison C=C thermodynamiquement favorable.
- La sélectivité est due à SMSI
- La conversion maximale du citral en alcool insaturé est obtenue avec les supports TiO₂ et le mélange TiO₂ - Al₂O₃.
- La migration des espèces TiO₂ réduits à la surface, provoque cette sélectivité en hydrogénation de la liaison C=O.

English et coll.[68] ont expliqué cette sélectivité par le modèle de décoration en hydrogénation du crotonaldéhyde sur les catalyseurs Pt /TiO₂.



, L'étude de l'hydrogénation sélective a été consacrée surtout aux aldéhydes α, β insaturés. Peu de travaux ont été faits sur les cétones. Néanmoins, Vannice et coll.[69] ont étudié l'effet du type de support sur l'hydrogénation de l'acétophénone sur des catalyseurs de platine. Ils ont pu hydrogéner la liaison C=O sans toucher au cycle aromatique. Ainsi G.Del. Angel et coll.[70] ont utilisé la carvone (**figure-I.4**) pour étudier l'hydrogénation sélective des énones en utilisant des catalyseurs bimétalliques de type Pd-Cu supportés sur silice. Les catalyseurs utilisés ont été préparés par une méthode d'oxydoréduction. Ils n'ont pas pu hydrogéner la liaison C=O, la sélectivité était de 100% vers l'hydrogénation de la liaison C=C.

Le même groupe de chercheur[71] a effectué un travail similaire en changeant le catalyseur. Ils ont utilisé des catalyseurs mono-métalliques supportés sur zéolithe. Ils ont reporté que l'acidité du support influe sur l'activité catalytique. Ceci est dû à la formation des particules métalliques déficientes en électron [72]. En revanche, le même ordre de sélectivité a été obtenu pour les deux types de support.

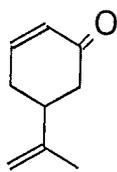


Figure- I.4 : Structure de la caravone

Par ailleurs, Jenk et Germain [73] ont hydrogéné divers aldéhydes et cétones sur des catalyseurs à base de cuivre (**tableau 1.1**), ils ont constaté que :

- * les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones .
- * la meilleure sélectivité a été obtenu en hydrogénation de la liaison C=C.

Molécule et conditions (°C / bars)	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		enol	one	ol
Méthyl-3-penten-2-one				
Phase gaz 164 / 50	10	6	78	16
Phase gaz 190 / 50	50	8	68	24
3,3,5-triméthyl-2-cyclohexè-2-one				
Phase gaz 235 / 50	35	0	15	85
Phase liquide 182 / 50	24	1.8	57.3	40
3-phenyl-2-propen-1-al				
Phase gaz 275 / 50	86	4	40	56
Phase liquide 184 / 50	15.7	14	63	23

Tableau 1.1: Hydrogénation des cétones et aldéhydes α, β insaturés



D'un autre coté, Bonnet et Gennest [74] ont étudié l'hydrogénation de la 2-cyclohexèn-1-one et de la 2-méthyl-2-cyclohexèn-1-one sur les catalyseurs Pt/SiO₂. La sélectivité en hydrogénation de la liaison C=C est très élevée (> 90%). Aucune trace d'alcool insaturé n'a été observé en hydrogénation de la cétone non substituée, par contre pour la cétone substituée (2-méthyl 2 cyclohexè-1-one) une faible quantité a été obtenu (3%). Une explication de ce résultat est que l'hydrogénation compétitive de la fonction carbonyle est probablement due à la diminution de la vitesse d'hydrogénation de la liaison C=C provoquée par la présence du méthyle. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu dans le cas des oléfines par Maurel et coll.[75] qui ont remarqué que L'hydrogénation de la double liaison est très sensible à l'effet stérique. Un résultat analogue a été trouvé par G.Del Angel et coll. [76, 77] en utilisant le rhodium au lieu du platine. Ils ont varié le précurseur et le mode du traitement thermique.

Pour les catalyseurs préparés par RhCl₃ ou avec acétylacétonate de Rh, la réaction d'hydrogénation de la 2-cyclohexè-1-one est insensible à la structure, par contre un effet de précurseur a été observé. Les catalyseurs chlorés montrent une meilleure activité que les non chlorés. En effet, la sélectivité est de 90% en hydrogénation de la liaison C=C pour les deux types de catalyseurs. Sur les catalyseurs à base de paladium (Pd - Cu, Pd - Au, Pd - Pb) [8], la réaction conduit exclusivement à l'hydrogénation de la double liaison éthylénique C=C donc à la formation de la cétone saturée avec une sélectivité de 100%.

De même Rahn Kim et coll.[78] ont abouti à un résultat similaire, en utilisant des complexes de Ruthénium de type RuHCl(CO)(Pph₃)(L-L) où L-L=Ph₂PCH₂CH₂Pph₂ et le toluène comme solvant de la réaction. Ils ont remarqué que la sélectivité est de 100% en hydrogénation de la liaison C=C pour tous les complexes. Ceci est dû à la diminution de la densité électronique sur la liaison C=C provoquée par la présence du carbonyle, ce qui facilite la migration d'hydrure vers l'oléfine.

D'après cette étude il est clair que la sélectivité dépend de plusieurs paramètres à la fois le type de support, de métal, des conditions de la réaction ...



4. Le fer en hydrogénation :

Depuis 1925 , Adams et Tuley .[79] avaient remarqué que l'addition des cations du fer au platine le rendait plus sélectif vers l'alcool cinnamique en hydrogénation du cinnamaldéhyde.

Par la suite, plusieurs études se sont intéressées à la caractérisation des couples M – Fe supportés et non supportés ainsi qu'aux effets catalytiques du fer .

En 1987 D.V. Sokolski et coll. [80] ont étudié l'effet des additifs $Fe_2 O_3$ sur le Pt , Pd ,Os , Ir , Ru , et Rh en hydrogénation du crotonaldéhyde.

Ils ont remarqué que la sélectivité vers l'hydrogénation de la fonction carbonyle diminue dans le sens Os > Pt > Ir > Ru >Rh , avec le Pd la sélectivité de la liaison C=C était de 100%.

L'addition du Fe_2O_3 au platine augmente la sélectivité vers la formation d'alcool insaturé.

Ainsi, Goupil et coll. [81] observent un effet bénéfique du fer ajouté au platine sur l'activité en hydrogénation du cinnamaldéhyde. En effet l'activité des catalyseurs 5%Pt – x%Fe /C préparés par imprégnation augmente avec la quantité de fer jusqu'à un maximum correspondant à 20%de fer (% atomique) et une sélectivité de 90% vers l'alcool cinnamique.

Par ailleurs, Hanfan Liu et coll.[82] ont étudié l'effet des additifs MCl_x au platine en hydrogénation du cinnamaldéhyde et du crotonaldéhyde. Ils ont remarqué que la plus grande sélectivité en alcool insaturé est obtenue par les additifs $Fe Cl_3$ et $CoCl_3$, ceci est dû à l'interaction entre le groupe C=O et le cation métallique représenté sur la **figure-1. 5**.



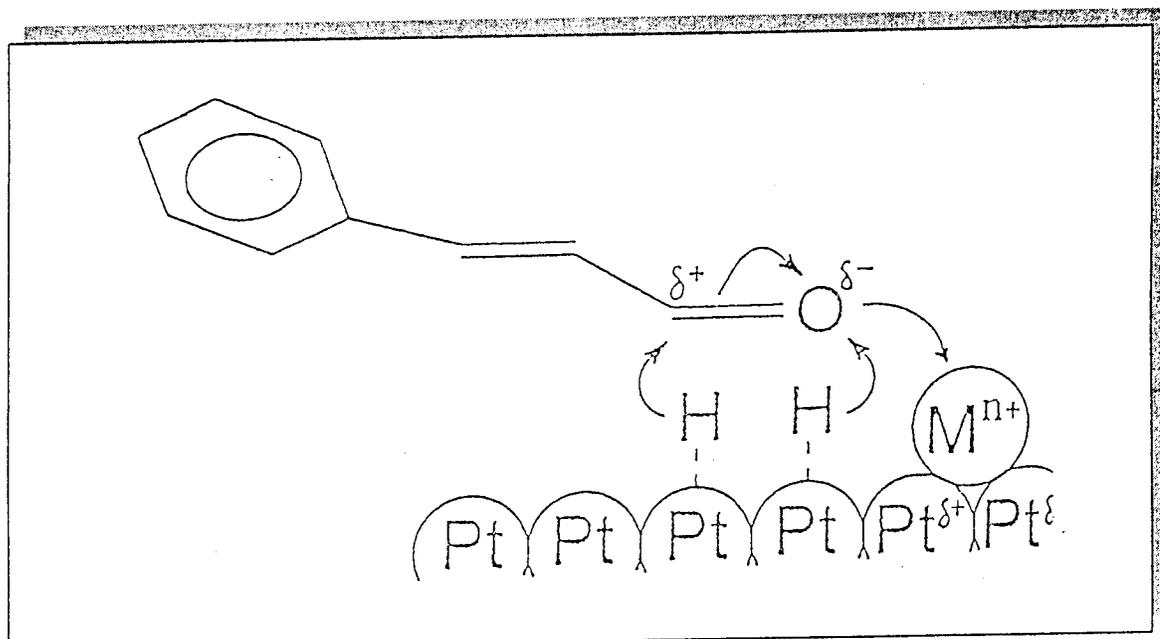


Figure-1.5 : Interaction cation métallique – groupe carbonyle

De même, P.Beccat et coll.[83] ont observé un effet bénéfique du fer ajouté au platine sur l'activité et la sélectivité en hydrogénation du crotonaldéhyde $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{HC} - \text{CHO}$ et méthylcrotonaldéhyde. Cette influence dans la sélectivité vers les alcools insaturés est due à la formation d'un alliage entre le platine et le fer.

Un résultat analogue a été obtenu par Guerrero-Ruiz et coll.[84]. Ils ont étudié l'activité du fer associé à différents métaux (nobles et non nobles) en hydrogénation du benzène ainsi qu'en hydrodésulfuration du thiophène sur des catalyseurs 5% Fe – x% M/C (x = 0-10) préparés par imprégnation successives. Ils ont remarqué les points suivants :

- La présence du fer entraîne systématiquement une baisse d'activité en hydrogénation du benzène. Cette baisse est plus marquée avec les métaux nobles. Le fer n'étant pas actif dans ces conditions de réaction, son effet inhibiteur est expliqué par un effet de dilution résultant de la formation d'un alliage Fe- M qui diminue l'activité du métal.

- La différence d'activité entre le catalyseur de base et le catalyseur bimétallique plus importante avec les métaux nobles est probablement due à une plus grande facilité de formation de l'alliage avec ces métaux.

Cette hypothèse est confirmée en hydrogénation du thiophène où le fer n'a aucun effet sur l'activité des métaux non nobles alors qu'il diminue celle des métaux nobles.

D'un autre côté, Pinna et coll.[85] observent une augmentation de l'activité du Pd/SiO₂ préparé à partir d'un précurseur chloré en hydrogénation du 2-4 dinitrotoluène en présence du fer, qui présente un maximum pour un rapport atomique Pd/Fe =1. Dans ce cas l'hypothèse de formation d'un alliage Pd_xFe_{1-x} est également évoquée pour expliquer ces résultats.

De même, Fukushima et coll.[86] rapportent que le fer ajouté en petite quantité au Pd/SiO₂ améliore l'activité et la sélectivité en méthanol lors de l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Plus récemment, Barbier et coll.[87] ont remarqué que la préparation par la technique UPD (dépôt en sous tension) des catalyseurs Pt-Fe supportés sur charbon a une influence sur l'activité et la sélectivité de ces derniers. Ils ont remarqué que le fer se dépose sélectivement à l'état d'oxydation zéro, sur les plans (110), (331). Ce dépôt provoque une restructuration du catalyseur et changement de l'état électronique de la surface, ce qui induit un effet bénéfique sur l'activité en hydrogénation de la liaison C=C de l'acide maléique (C₂H₅O₂CCH=CHCO₂H₅).

En revanche, le fer déposé sur du platine platiné agit comme poison pour cette même réaction. Ce phénomène résulte d'un blocage géométrique de la surface active par le fer.

L'hypothèse de la formation d'un alliage est également évoquée, le sel de fer ne peut pas être réduit sur le graphite, mais il se réduit sur le platine supporté sur graphite[88].



De même, R.Bachir et coll.[89 - 91] ont observé qu'il y a une relation entre la méthode de préparation des catalyseurs Pd - Fe/Al₂O₃ et leur activité en hydrogénation

sélective de l'isoprène



Dans ce cas, le fer se dépose sur des sites particuliers lors de la préparation de catalyseurs par la méthode de dépôt en sous tension, ce qui induit une hydrogénation sélective intramoléculaire.

Ainsi P.Gallezot et coll.[92] ont relié la sélectivité vers l'alcool insaturé en hydrogénation du cinnamaldéhyde avec la présence des cations de fer sur le platine. Ces cations favorisent l'adsorption et l'activation de la liaison C=O.

Conclusion :

L'importance de l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones insaturées fait qu'un grand nombre d'auteurs se sont intéressés à l'étude de ces réactions. L'une de ces réactions est l'hydrogénation de la 2-cyclohexène-1-one, elle conduit à la production de molécules très intéressantes pour la chimie fine. Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'hydrogénation de cette cétone et dans tous les cas, la réaction conduit exclusivement à la production de la cétone saturée (une sélectivité de 100% vers l'hydrogénation de la liaison C=C). Cependant, le platine est connu de son activité en hydrogénation de la liaison C=O des cétones saturées et les aldéhydes insaturés.

D'autre part, le fer a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs, notamment au niveau de ces effets catalytiques en hydrogénation.

Ces constatations nous ont incité à combiner entre les propriétés du platine en hydrogénation de la liaison C=O et le fer qui a un effet sélectif en hydrogénation des aldéhydes α,β insaturés pour l'étude de l'hydrogénation de la 2-cyclohexène-1-one.



Chapitre II

Partie expérimentale



II.1. Préparation des catalyseurs :

Cette étude a conduit à la préparation de catalyseurs monométalliques Pt/Al₂O₃ , Fe /Al₂O₃ et bimétalliques Pt – Fe /Al₂O₃.

II.1.1 Préparation des catalyseurs monométalliques :

II.1.1.1 Les catalyseurs au Pt :

1. Support :

Dans tous les cas, le support est une alumine γ (FLUKA). Elle se présente sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre (2-5mm), qui ont été broyées pour obtenir après tamisage des particules de diamètres compris entre 0,1 et 0,125mm.

L'alumine a été lavée à l'eau distillée afin d'en éliminer les particules ioniques.

Elle a été filtrée au Büchner, séchée à l'étuve pendant une nuit à 120°C et enfin calcinée à 450°C pendant 4h sous N₂/O₂.

2. Imprégnation :

Des catalyseurs Pt /Al₂O₃ de teneurs en métal variables entre 0,5 et 5% sont préparés par imprégnation selon le mode suivant :

Une quantité déterminée du support est placée dans un bêcher et immergée dans l'eau distillée contenant l'acide chlorhydrique. Après addition de la quantité voulue du sel de métal H₂Pt Cl₆ (Prolabo Merck), nous laissons le mélange en contact pendant 2h ensuite nous évaporons lentement, sous agitation, au bain de sable, jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche. La poudre obtenue est séchée pendant une nuit à l'étuve à 120°C .

Activation thermique

- Principe :



Le support imprégné de métal ne peut être considéré comme un catalyseur, c'est d'abord un complexe déposé sur un support. Il doit subir divers traitements d'activation pour ajuster les propriétés physiques et chimiques à l'emploi auquel le catalyseur est destiné .

Ces traitements sont généralement thermiques sous divers atmosphères.

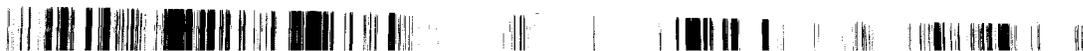
La calcination :

Elle permet de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé d'une structure MO , MO₂ ... facilement réductibles en métal de degré zéro par l'hydrogène.

La réduction :

Le métal étant sous forme oxydée après calcination , il doit être réduit sous un débit d'hydrogène selon les équations (1 et 2).

Elle permet au métal de passer à son degré d'oxydation le plus stable , et d'obtenir le catalyseur définitif prêt à être utilisé .



- **Mode opératoire:**

Une quantité de catalyseur est déposée sur le fritté du réacteur (**figure 1**).

L'ensemble est mis dans un four tubulaire , commandé par un programmeur de température.

Le montage est purgé à l'azote à la température ambiante pendant 10min .

Le mélange 20% O₂ dans N₂ est ensuite envoyé et le four chauffé progressivement jusqu'à la température de calcination souhaitée . Après 4h de calcination, le réacteur est refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à température ambiante . Il est ensuite purgé à l'azote pour chasser toute trace d'air avant d'effectuer la réduction sous hydrogène à la température voulue.

A la fin de la réduction , le catalyseur est purgé à l'azote à température ambiante avant d'être récupéré.

3. Activation :

Suivant la température d'activation , les différents catalyseurs préparés se classent en trois séries que nous appellerons A, B et C.

Série A : les catalyseurs sont calcinés sous O₂/N₂ à 440 °C et réduits à la même température pendant 4h .

Série B : les catalyseurs calcinés et réduits à 300°C.

Série C : un catalyseur (1%Pt) calciné et réduit à 600°C.

II.1.1.2 Catalyseurs au fer :

1. Support :

le même support utilisé pour les catalyseurs au platine a été utilisé pour les catalyseurs au fer.



2. Imprégnation :

Deux échantillons de catalyseurs au fer de teneurs variables en métal ont été préparés à partir du $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Panreac , PRS) suivant un mode opératoire identique à celui utilisé dans le cas du platine.

3. Activation :

Les deux catalyseurs sont calcinés ensuite réduits à 440°C pendant 4h .

II.1.2 Catalyseurs bimétalliques :

1. Support :

Est une alumine γ (Fluka).

2. Imprégnation :

Les catalyseurs bimétalliques ont été préparé par imprégnation successives avec calcination et réduction intermédiaires et par coimprégnation.

a. Imprégnation successives :

Les catalyseurs monométalliques à base de platine calcinés et réduits à 440°C sont imprégnés par le second métal (le fer).

b. coimprégnation :

Les sels précurseurs (acide hexachloroplatinique et chlorure de fer) sont imprégnés sur le support immergé dans l'eau distillée et l'acide chlorhydrique.

3. Activation :

Les catalyseurs sont calcinés pendant 4 h sous N_2/O_2 à 440°C suivant le mode opératoire décrit précédemment.



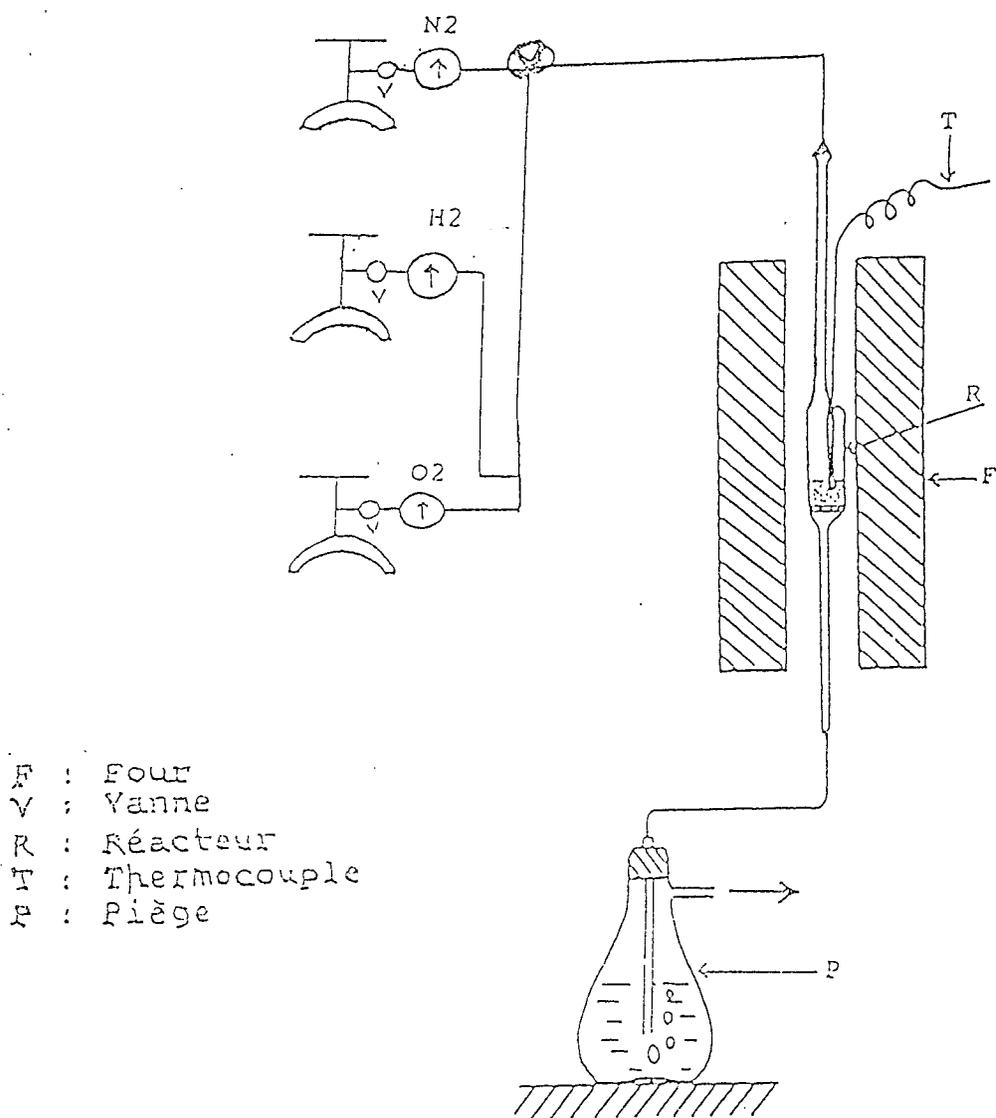


Figure 1 : Montage d'activation des catalyseurs

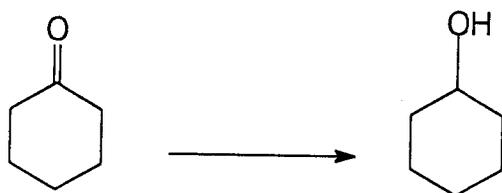
II.2 Caractérisation des catalyseurs :

Certains catalyseurs monométalliques ont été caractérisé par réduction à température programmée TPR.

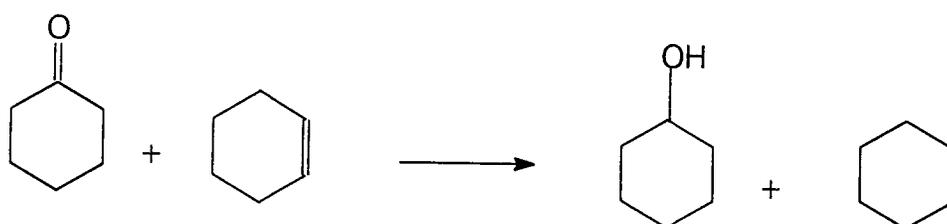
II.3 Tests catalytiques :

Les réactions tests utilisées au cours de cette étude sont :

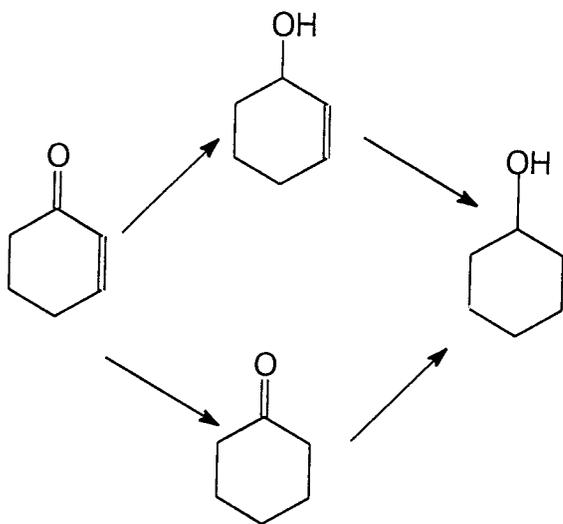
- Hydrogénation de la cyclohexanone



- Hydrogénation compétitive du cyclohexène et de la cyclohexanone



- Hydrogénation sélective de la 2-cyclohexèn-1-one.



Les réactifs utilisés sont :

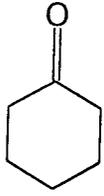
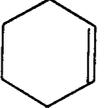
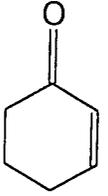
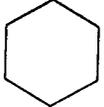
REACTIF	PURETE	PROVENANCE
 cyclohexanone	$\geq 99\%$	Fluka
 cyclohexène	$\geq 99\%$	Aldrich
 2-cyclohexèn-1-one	$\geq 95\%$	Aldrich
 Cyclohexane	$\geq 99\%$	Panreac

Tableau 1: Réactifs utilisés



II.3.1 Conditions opératoires :

Les conditions opératoires adoptées pour toutes les réactions sont les suivantes :

- Température : 40°C
- Pression : 1atm
- Masse du catalyseur : 100mg
- Solvant : cyclohexane (Panreac 99%)
- Débit d'hydrogène : 10cc/10s
- Rapport réactif/solvant : 10%

Néanmoins ces conditions ont été variées dans certains cas selon le paramètre étudié.

II.3.2 Mode opératoire :

Toutes les réactions ont été menées en phase liquide . Nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Dans un ballon tri col muni d'un réfrigérant, on introduit 100mg de catalyseur, des quantités connues de cyclohexane (solvant) et du réactif. Le système est maintenu sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain d'huile à la température étudiée, on purge à l'azote, ensuite on fait passer l'hydrogène. Cet instant correspond au temps zéro de la réaction.

II.3.3 Prélèvement de la phase liquide :

Afin de suivre la cinétique de la réaction , des prélèvements de la phase liquide sont effectués à des intervalles de temps réguliers.

Les échantillons sont ensuite stockés à basse température.

II.3.4 Analyse des produits :

Les échantillons prélevés, auxquels est ajouté un étalon interne (le tertiobutanol de 99% de pureté(Fluka))sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).

II.3.5 Conditions d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un appareil de chromatographie SCHIMADZU GC-14B est couplé d'une colonne Apieson L (10% sur chromosorb P UN-DMCS) d'une longueur 180 cm et d'un détecteur FID, couplé à un enregistreur SCHIMADZU CR-8A.

Les conditions analytiques des diverses réactions sont rapportées dans le tableau suivant :

Réaction	Cyclohexanone	Cyclohexène	Cyclohexanone+ Cyclohexène	Cyclohexènone
Colonne	Apieson L	Apieson L	Apieson L	Apieson L
Phase stationnaire	10% chromosorb	10% chromosorb	10% chromosorb	10% chromosorb
T four (°C)	100	40	40 , 100	100
PN ₂ (KPa)	120	120	120	120
PH ₂ (KPa)	40	40	40	40
PO ₂ (KPa)	20	20	20	20

Tableau 2 : Conditions analytiques de la CPG



II.3.6 Analyse des produits :

1. Calcul des concentrations des produits liquides :

Ces calculs sont effectués relativement à l'étalon interne. Une série d'étalonnages a permis de déterminer les coefficients de réponse, λ_i , des produits et réactifs par rapport à l'étalon interne, ainsi que leur temps de rétention.

Ces coefficients sont obtenus par la relation :

$$A_i / A_{et} = \lambda_i \cdot C_i / \lambda_{et} \cdot C_{et}$$

C_{et} et C_i : concentrations de l'étalon et du produit " i " respectivement.

2. Principe de l'étalonnage :

Des mélanges de composition différentes des substances dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de réaction de telle sorte que nous soyons sur de la détermination des surfaces de chaque pic.

En traçant $A_i / A_{et} = f(C_i / C_{et})$ nous pouvons tirer le coefficient de chaque produit et réactif .

Connaissant les λ_i , on peut calculer les concentration C_i .



II.4 Mesures cinétiques :

Ces mesures sont effectuées dans les mêmes conditions pour les trois réactions et tous les catalyseurs.

II.4.1 Vitesse initiale de la réaction :

La vitesse initiale de la réaction s'exprime en nombres de moles de réactif (cyclohexanone, cyclohexène ou cyclohexènone) transformés par unité de temps et par gramme du catalyseur.

Cette vitesse est déterminée à partir de la pente de la tangente à l'origine de la courbe nombre de moles du réactif = f (temps).

II.4.2 Sélectivité :

Les sélectivités en hydrogénation de la 2-cyclohexèn-1-one sont calculées de la façon suivante :

$$S_{\text{cyclohexanol}} = n(\text{cyclohexanol}) / \sum n(\text{produits}).$$

$$S_{\text{cyclohexanone}} = n(\text{cyclohexanone}) / \sum n(\text{produits}).$$



Chapitre III
Caractérisation des
catalyseurs mono métalliques
Pt/Al₂O₃ par réactions tests



Introduction :

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des catalyseurs monométalliques , à l'aide des réactions tests suivantes :

- Hydrogénation de la cyclohexanone
- Hydrogénation compétitive cyclohexène + cyclohexanone.
- Hydrogénation sélective de la 2-cyclohexèn-1-one.

III-1. Hydrogénation de la cyclohexanone :

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur l'évolution de cette réaction, à savoir :

- La variation de la masse du catalyseur
- La variation de la quantité du réactif
- la variation de la température de la réaction
- La variation de la température du traitement thermique du catalyseur.
- La variation de la quantité du métal.

III-1.1 Conditions opératoires :

Les conditions opératoires adoptés pour ces réactions ont été données dans la partie expérimentale.

III-1.2 Tests préliminaires :

Afin de vérifier si l'activité est due au catalyseur nous avons été amené a faire quelques tests préliminaires.

Nous avons suivi l'évolution de la réaction d'hydrogénation de la cyclohexanone à blanc, ensuite en présence de support, et en fin en présence du catalyseur.



Nous avons remarqué aucune activité dans les deux premiers cas, par contre en présence du catalyseur, nous avons obtenu une bonne activité. Nous avons conclu que l'activité mesurée est due au catalyseur et non pas au support.

III-1.3.1 Influence de la masse du catalyseur :

Dans le but de vérifier, si la vitesse mesurée est bien liée à la cinétique de la réaction chimique, nous avons testé le catalyseur 1%Pt(D 36%) pour trois masses différentes avec la même vitesse d'agitation.

La figure III.1 montre que la vitesse initiale de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur, ce qui prouve bien que la vitesse mesurée est celle de l'acte chimique.

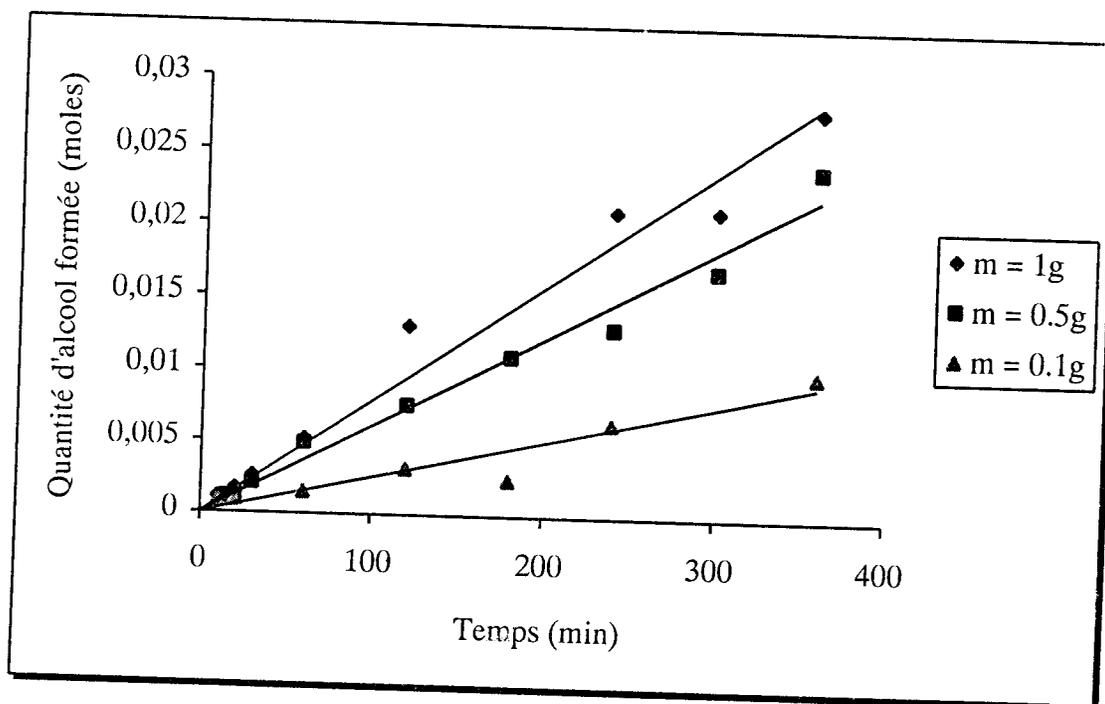


figure III.1 : Evolution de la formation d'alcool en fonction du temps pour différentes masses du catalyseur.

Hydrogénation de la cyclohexanone

T=40°C

Cyclohexanone/Cyclohexane =10%



III-1.3.2 Influence de la quantité du réactif :

Dans le but d'étudier l'influence de la quantité initiale de la cyclohexanone dans le mélange réactionnel, nous avons variés le rapport cyclohexanone / solvant. Le catalyseur utilisé pour ces tests est toujours 1%Pt/Al₂O₃(D 36%).

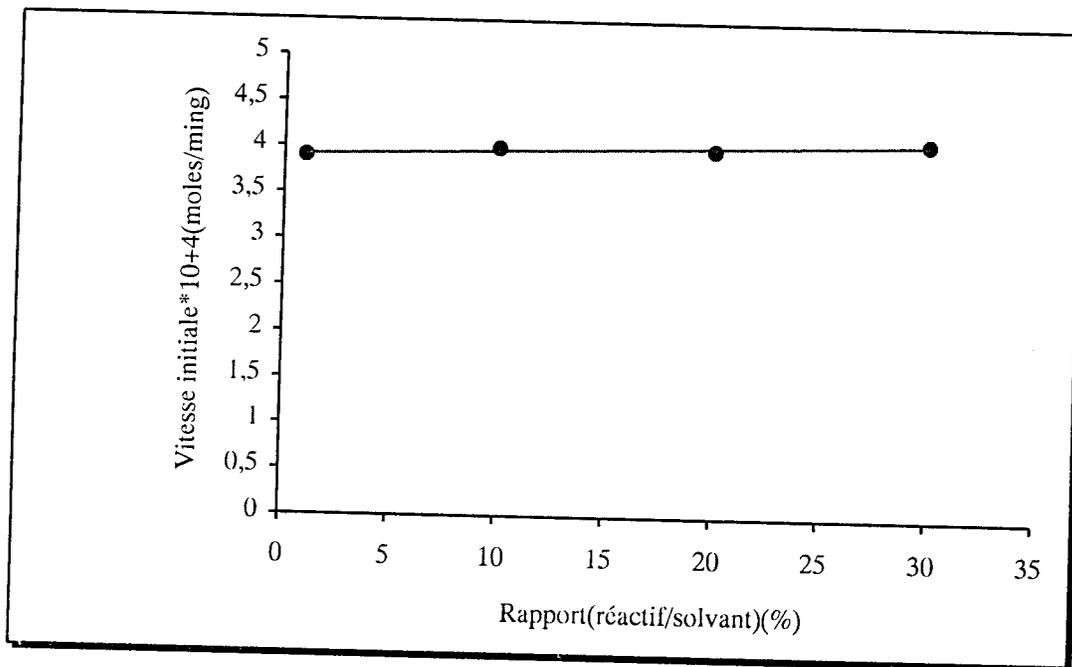


Figure III.2 : Evolution de la vitesse d'hydrogénation avec la concentration de la cyclohexanone.

Hydrogénation de la cyclohexanone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Les résultats reportés sur la figure III.2 montrent que la vitesse initiale de la réaction exprimée en moles/min g est indépendante de la concentration de la cyclohexanone. Un ordre " 0 " par rapport au réactif est observé.



III-3.1.3 Influence de la température de la réaction :

Nous avons examiné l'influence de la température sur l'activité du catalyseur (1%Pt/Al₂O₃) en hydrogénation de la cyclohexanone. La figure III.3 représente la variation de la quantité d'alcool en fonction du temps pour différentes températures.

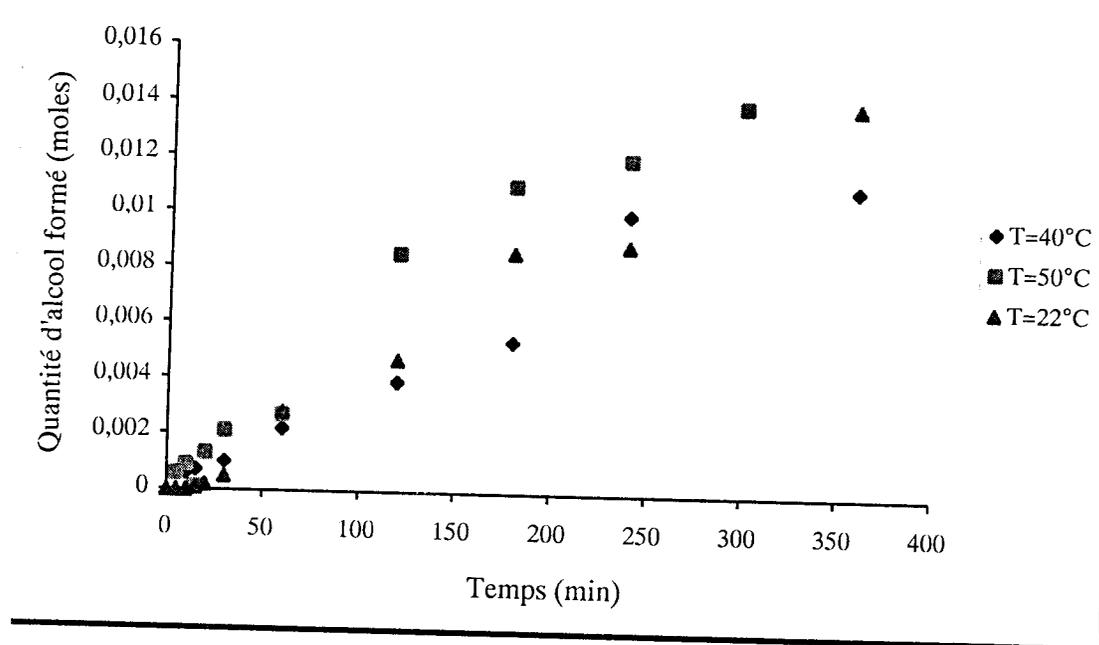


Figure III.3 : Evolution de la formation d'alcool en fonction du temps pour différentes températures.

Hydrogénation de la cyclohexanone

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexanone/Cyclohexane =10%

Nous remarquons que la vitesse initiale ou la quantité d'alcool augmente avec la température.

Cette augmentation est légère par ce que la différence entre les températures est faible.

Pour la température 22°C la réaction ne commence qu'après 30min.



III-1.3.4 Influence de la température du traitement thermique :

Trois catalyseurs de même teneur en platine(1%Pt/Al₂O₃) ont été traités à différentes températures 300, 440 et 600°C.

La figure III.4 représente la variation de la vitesse en fonction de la température du traitement thermique.

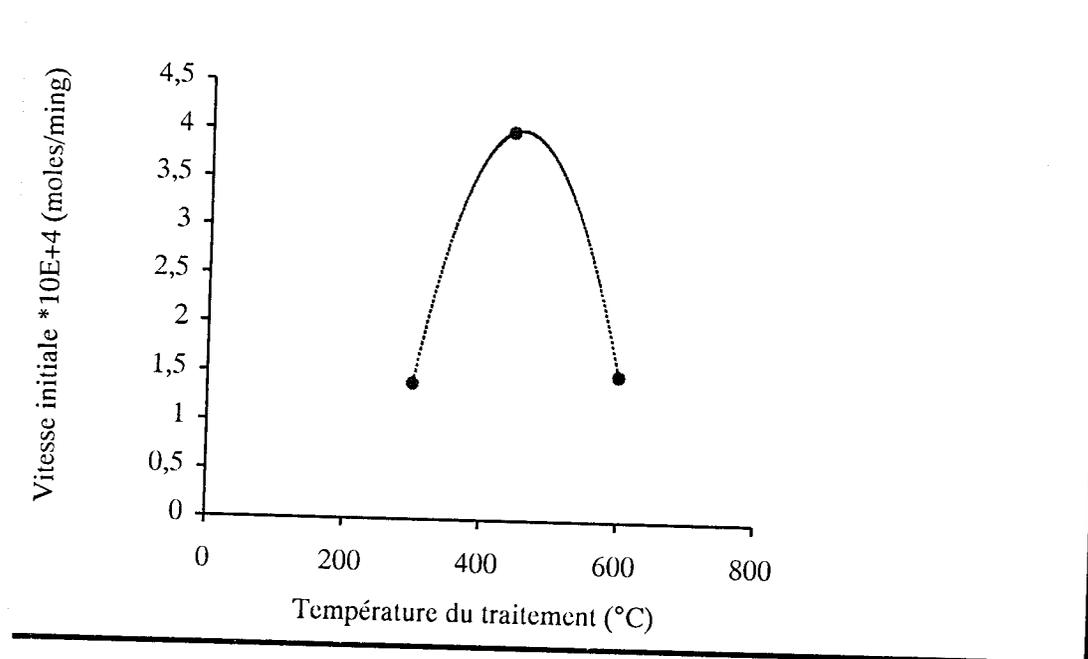


Figure III.4 : Variation de la vitesse initiale d'hydrogénation en fonction de la température du traitement.

Hydrogénation de la cyclohexanone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg Cyclohexanone/Cyclohexane =10%

Nous observons que la vitesse initiale augmente jusqu'à un maximum correspondant à T=440°C, ensuite elle chute. Ceci peut être expliqué comme suit :



- Avant 440°C , le catalyseur n'est pas suffisamment réduit .
- Après 440°C, le nombre de site accessible diminue par un effet de grossissement des particules.
- A 440°C, le catalyseur est complètement réduit.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons caractérisé ces trois catalyseurs par TPR.

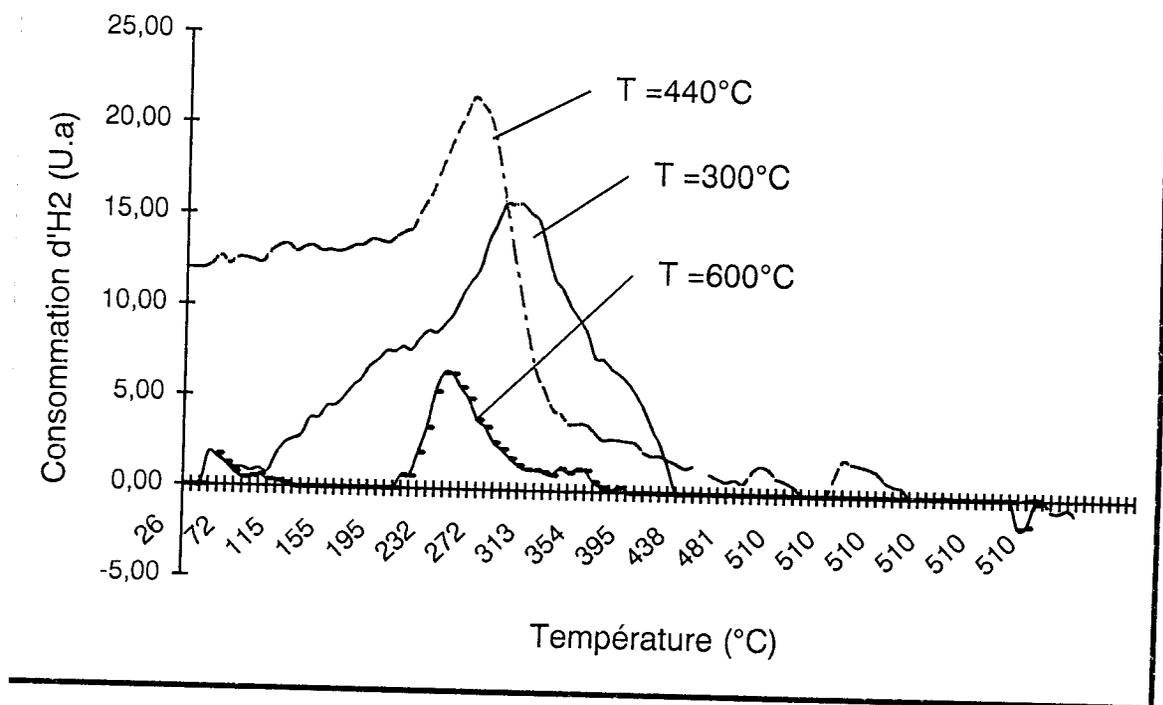


Figure III.5 : Courbes TPR de catalyseurs traités à différentes températures.

Nous remarquons sur la figure III.5 que le catalyseurs traité à 300°C n'est pas suffisamment réduit à cette température. Il faut un minimum d'au moins 400°C pour qu'il soit réduit. Par contre le catalyseur traité à 600°C est bien réduit, néanmoins il



présente une faible consommation d'hydrogène ce qui indique la formation de grosses particules de métal.

III-1.3.6 Influence de la teneur en métal :

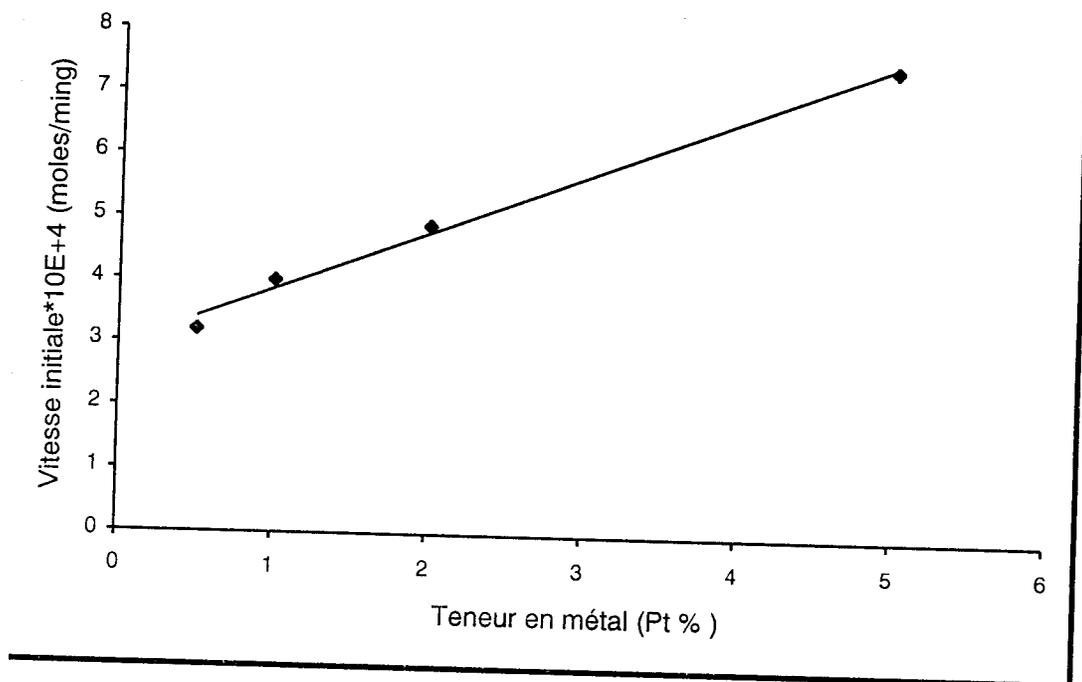


Figure III.6 : Variation de la vitesse initiale avec la teneur en platine.

Hydrogénation de la cyclohexanone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

La figure III.6 représente l'évolution de l'activité des catalyseurs Pt/Al₂O₃ (traité à 440°C) en fonction de leur teneur en métal.

Nous observons que la vitesse initiale de la réaction augmente avec la quantité du métal. Cette évolution n'est pas proportionnelle à la teneur en métal.



III-1.4 Hydrogénation compétitive cyclohexène + cyclohexanone :

Notre but est l'hydrogénation des cétones cyclohexanone et cyclohexènone, comme notre deuxième cétone est insaturée nous avons vu qu'il est intéressant de tester nos catalyseurs en hydrogénation compétitive des deux liaisons séparément l'une dans la cyclohexanone et l'autre dans le cyclohexène.

Les figures III.7 et III.8 représentent l'évolution de la quantité restante du cyclohexène seul et en présence de la cyclohexanone en fonction du temps.

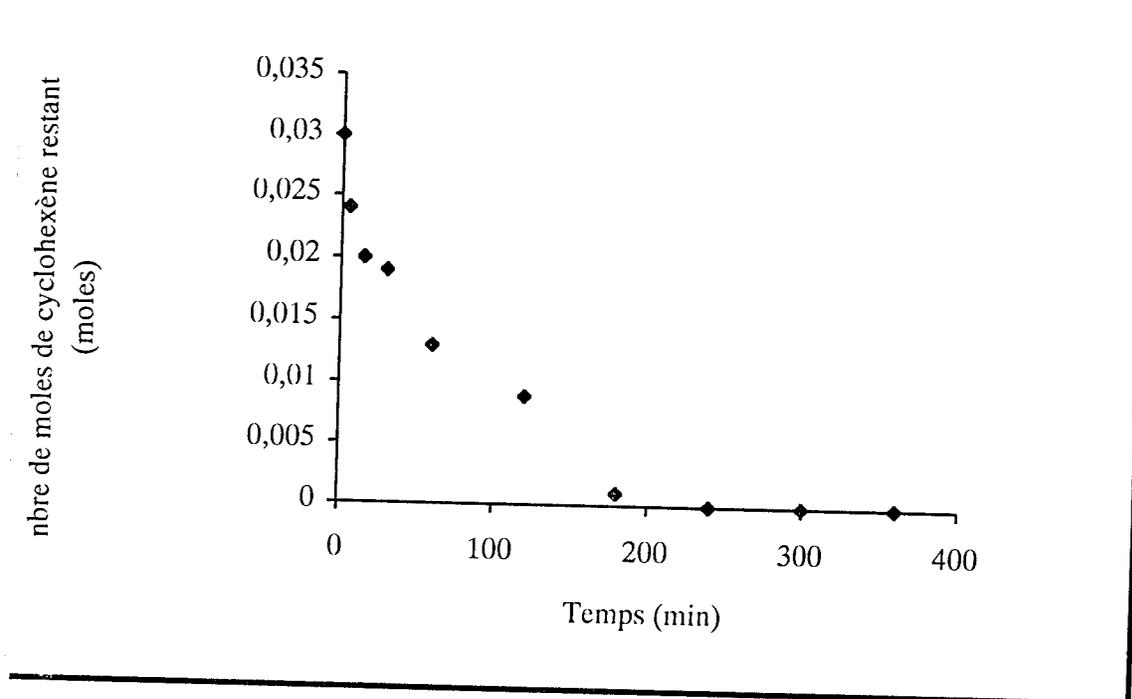


Figure III.7 : Evolution de la quantité du cyclohexène restante avec le temps sur le catalyseur 1%Pt/Al₂O₃.

Hydrogénation du cyclohexène

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexène/Cyclohexane =10%

La transformation du cyclohexène en cyclohexane est très rapide. La consommation totale est atteinte après 3heures de réaction.



III-1.5 Hydrogénation compétitive cyclohexène , cyclohexanone :

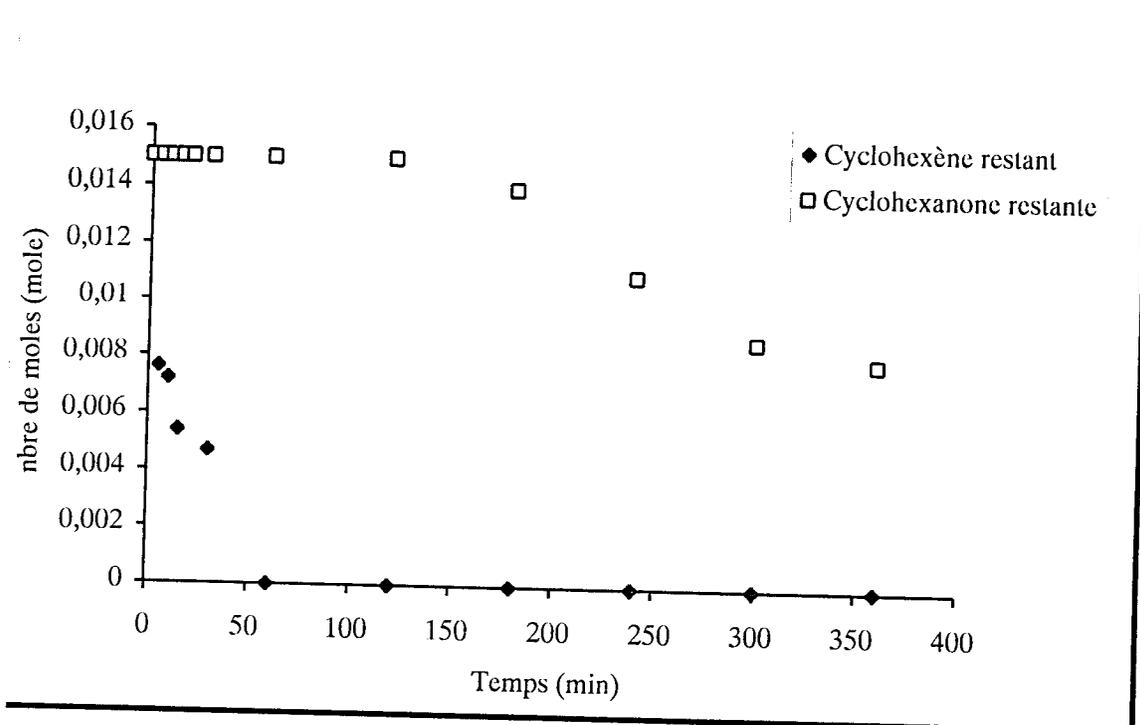


Figure III.8 : Evolution de la quantité du cyclohexène et de la cyclohexanone restante avec le temps sur le catalyseur 1%Pt/Al₂O₃.

Hydrogénation compétitive

T=40°C Masse de catalyseur=100 mg (Cyclohexène + Cyclohexanone)/Cyclohexane =10%

La vitesse d'hydrogénation du cyclohexène est meilleure que celle de la cyclohexanone.

Le même comportement a été observé en hydrogénation non compétitive. L'hydrogénation de la cyclohexanone ne commence qu'après consommation totale du cyclohexène.

Une sélectivité initiale de 100% vers l'hydrogénation de la liaison C=C intermoléculaire est obtenue.



III-1.6 Hydrogénation sélective de la 2-cyclohexèn-1-one :

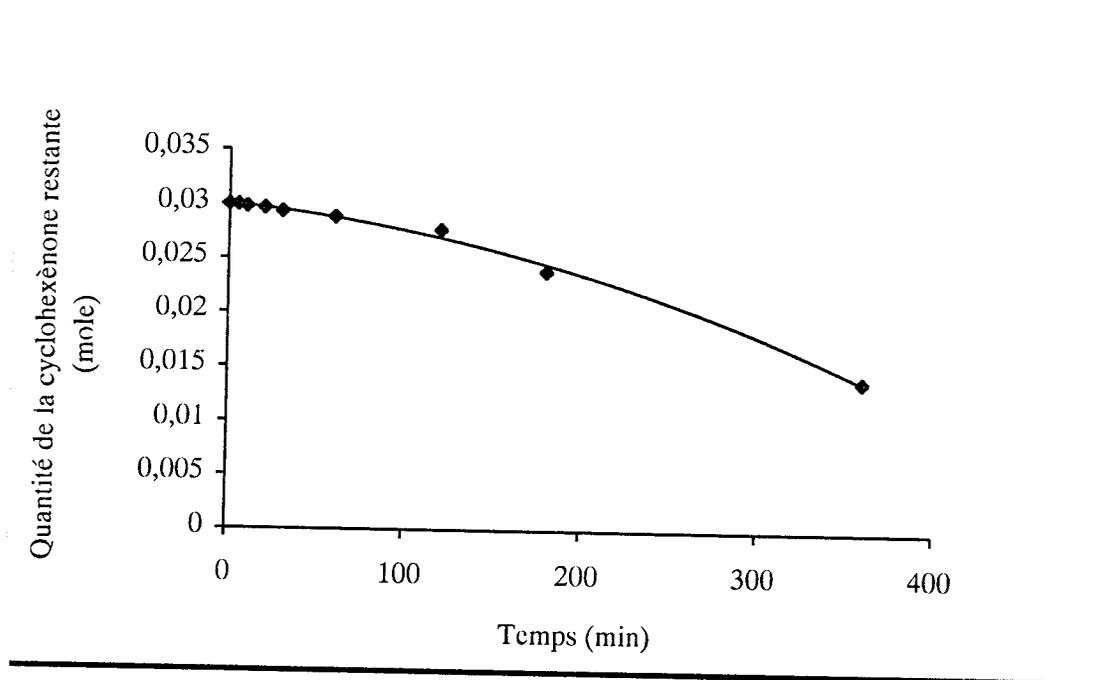


Figure III.9 : Evolution de la quantité de la 2-cyclohexèn-1-one restante avec le temps sur le catalyseur 1%Pt/Al₂O₃.

Hydrogénation de la 2-cyclohexèn-1-one

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexènone/Cyclohexane =10%

Nous remarquons sur la figure III.9 que la vitesse d'hydrogénation de la cyclohexènone est très faible. En effet, le tableau 3.1 montre que l'hydrogénation de la cyclohexènone est moins rapide que celle de la cyclohexanone et du cyclohexène. Ceci confirme les résultats de Geneste et ses collaborateurs [74], hydrogénation de la liaison C=C est très sensible au gêne stérique. La présence du carbonyle en position α de la double liaison retarde l'hydrogénation de cette dernière.



Réaction	Vitesse initiale*10 ⁺⁴ (moles/min g)
Cyclohexanone	4
Cyclohexène	16
Cyclohexanone en présence du cyclohexène	0
Cyclohexène en présence de la cyclohexanone	8
2-Cyclohexèn-1-one	0,85

Tableau III.1 : Activité du catalyseur 1%Pt/Al₂O₃(D 36%) en hydrogénation.

III-1.6.2 Sélectivité des catalyseurs mono métalliques :

Le tableau III.2 représente la sélectivité du catalyseur monométallique calculée à 50% de conversion de la cyclohexènone.

Catalyseur	1%Pt/Al ₂ O ₃			
	Produits	CyO	CyOH	Cy=OH
Sélectivité (%)		90	10	0

Tableau III.2 : Sélectivité du catalyseur 1%Pt/Al₂O₃(D 36%) en hydrogénation sélective de la 2-cyclohexè-1-one

CyO : Cyclohexanone

CyOH : Cyclohexanol

Cy=OH: Cyclohexè-nol.



Sur ce tableau nous remarquons que le produit majoritaire de l'hydrogénation de la cyclohexènone est la cyclohexanone (90%). D'un autre côté, nous constatons aussi que le cyclohexanol se produit avec une faible quantité et le cyclohexènone ne se forme pas.

III.1.7 Activité des catalyseurs monométalliques au fer :

Deux catalyseurs au fer de teneur 0,1 et 1% ont été testés en hydrogénation des trois réactions, aucune activité n'a été obtenue.

Conclusion :

La caractérisation des catalyseurs par réactions tests a montré que :

- Les catalyseurs monométalliques Pt/Al₂O₃ sont actifs dans les trois types de réaction.
- L'hydrogénation de la cyclohexanone dépend
 - * de la masse du catalyseur.
 - * de la température du traitement thermique (calcination + réduction), le catalyseur traité à 440 °C étant le plus actif.
 - * de la température de réaction
 - * Elle est indépendante de la concentration de la cyclohexanone.
- L'hydrogénation de la double liaison est la réaction la plus facile.
- La présence de la fonction carbonyle intermoléculaire dans le cas de l'hydrogénation compétitive diminue l'activité des catalyseurs en hydrogénation de la liaison C=C. Ce comportement est plus prononcé en hydrogénation sélective de la cyclohexènone.



- Les catalyseurs au platine présentent une sélectivité de 10% pour la formation du cyclohexanol en hydrogénation de la cyclohexènone.

Chapitre IV
Caractérisation des
catalyseurs bimétalliques
Pt-Fe/Al₂O₃ par réactions
tests



Dans ce chapitre nous avons étudié :

- l'effet du fer sur l'activité et la sélectivité du platine en hydrogénation de la cyclohexanone et de la cyclohexène.
- l'influence de la méthode de préparation sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs bimétalliques.

IV.1 Hydrogénation de la cyclohexanone

La figure IV.1 représente l'évolution de la transformation de la cyclohexanone en fonction du temps sur les catalyseurs 1%Pt/Al₂O₃ et 1%Pt-1%Fe/Al₂O₃

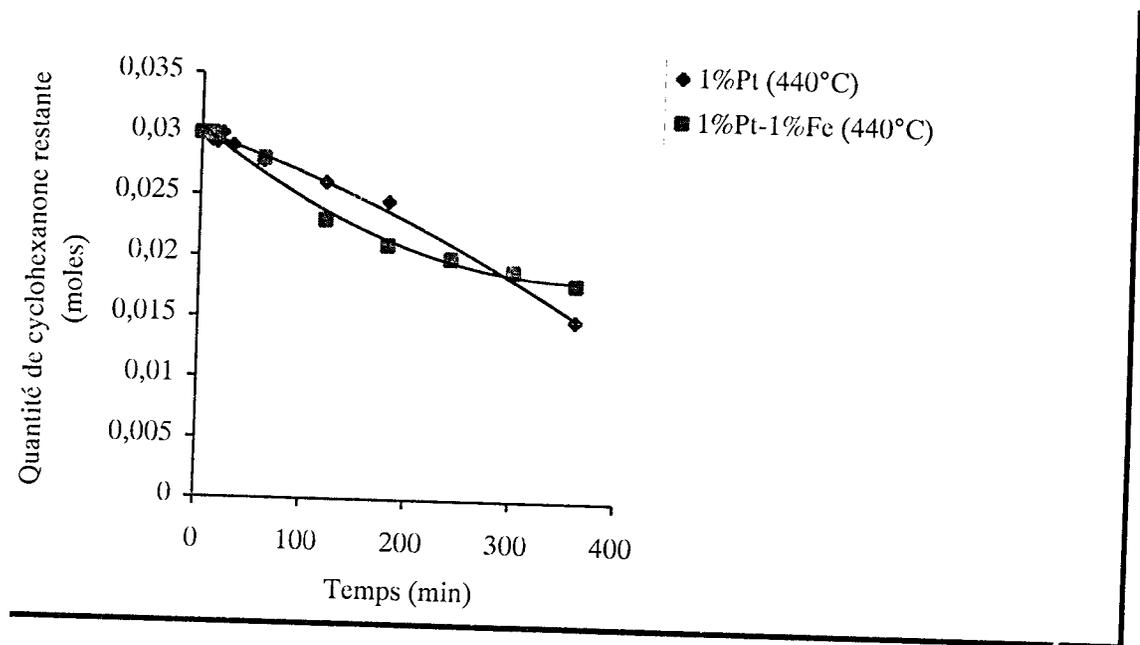


Figure IV.1 : Evolution de la quantité de la cyclohexanone restante avec le temps sur les catalyseurs 1%Pt/Al₂O₃, 1%Pt-1%Fe/Al₂O₃

Hydrogénation de la cyclohexanone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexanone/Cyclohexane =10%

Nous remarquons que la transformation de la cyclohexanone sur le catalyseur bimétallique 1% Pt – 1%Fe/Al₂O₃ ne commence qu'après 1heure de réaction. En revanche sur le catalyseur mono métallique elle démarre dès les premières 10minutes.

Par ailleurs, le catalyseur Pt-Fe/Al₂O₃ est moins actif que le catalyseur mono métallique.

IV.2 Hydrogénation sélective de la 2-cyclohexèn-1-one :

Afin d'étudier l'influence du fer sur l'activité et la sélectivité du platine en hydrogénation de la cyclohexènone, nous avons préparé plusieurs catalyseurs Pt-Fe/Al₂O₃ en faisant varier la teneur en fer d'une part et en comparant, d'autre part deux méthodes de préparation des catalyseurs bimétalliques (imprégnations successives et co-imprégnations).

IV-2.1 Activité des catalyseurs préparés par imprégnations successives

Au cours de cette étude, les catalyseurs 1%Pt - x%Fe préparés par imprégnations successives sont testés en hydrogénation sélective de la cyclohexènone.

La figure IV-2.1.a. représente l'évolution de la quantité de la cyclohexènone restante avec le temps. Nous constatons que le fer induit une diminution de l'activité du platine, cette baisse d'activité augmente avec la teneur en fer.

Le fer agit comme poison pour l'hydrogénation de la cyclohexènone donc pour la liaison C=C.

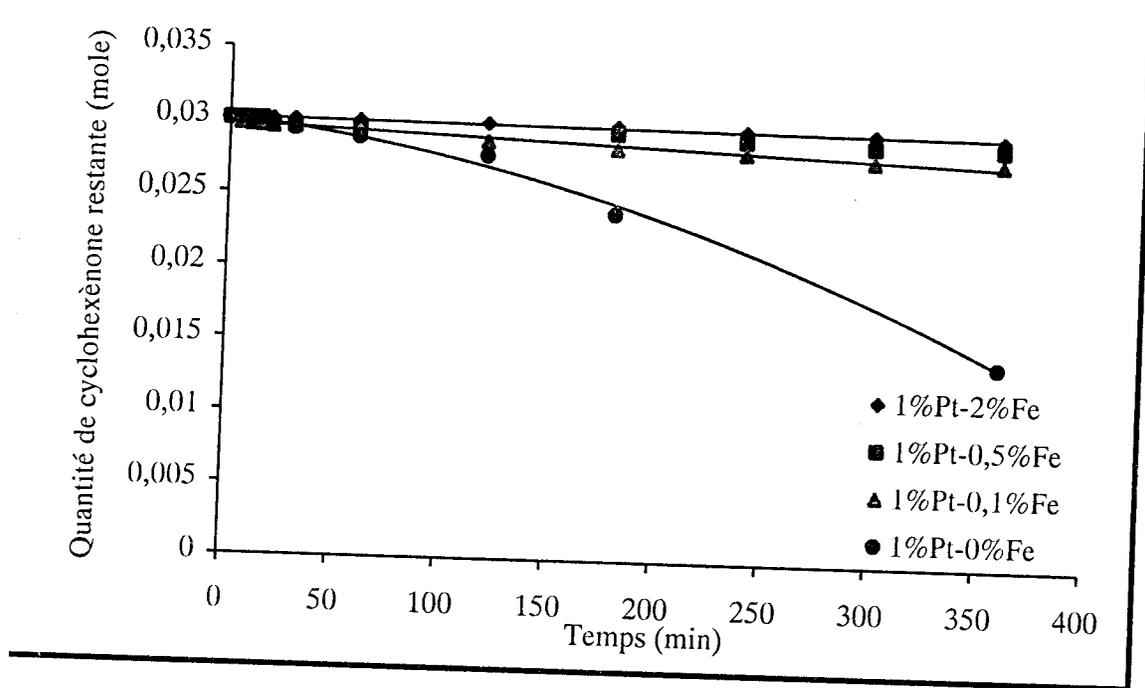


Figure IV-2.1.a : Evolution de la quantité de la cyclohexènone restante avec le temps sur les catalyseurs 1%Pt - x% Fe/Al₂O₃.

Hydrogénation de la cyclohexènone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexènone/Cyclohexane =10%



IV.2.1.b Sélectivité des catalyseurs :

% Fe	0,1% Fe			0,5% Fe		
Produits	CyO	CyOH	Cy=OH	CyO	CyOH	Cy=OH
Sélectivité (%)	92	8	0	88	12	0

Tableau IV.2.1.b : Distribution des produits de la réaction en présence des catalyseurs 1%Pt-0,1Fe , 1%Pt – 0,5%Fe (imp-S)

 CyO : Cyclohexanone CyOH : Cyclohexanol Cy=OH : cyclohexèno
 imp-S: imprégnation successive

Les catalyseurs préparés par imprégnations successives donnent tous comme les catalyseurs Pt/Al₂O₃ près de 90% de cyclohexanone .



IV-2.2 Activité des catalyseurs Pt-Fe préparés par co-impregnation :

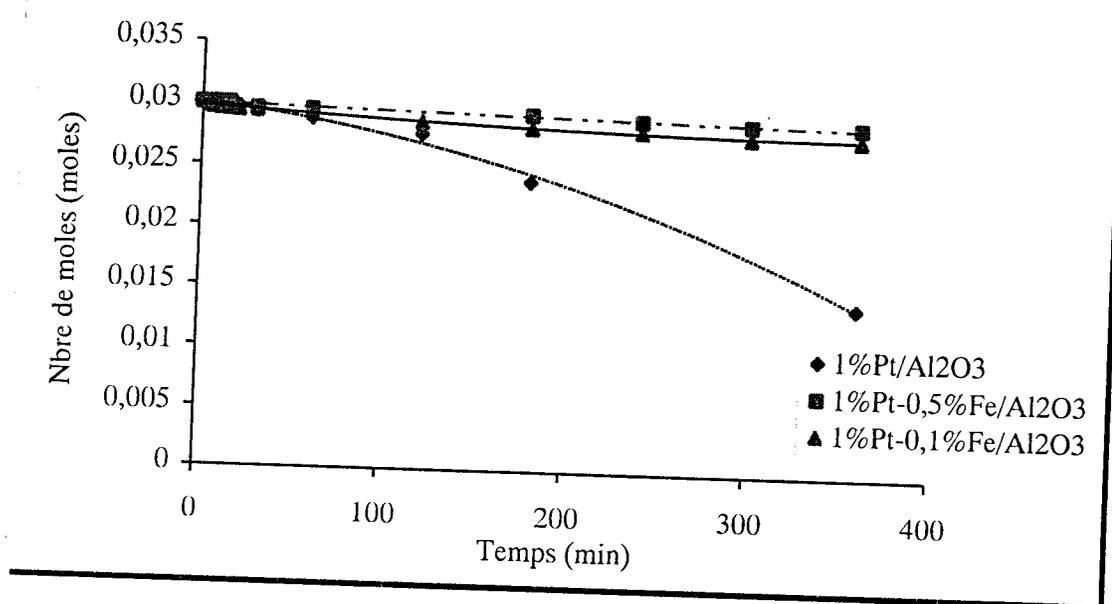


Figure IV-2.2.a : Evolution de la quantité du cyclohexènone restante avec le temps sur les catalyseurs 1%Pt 0,1- 0,5 %Fe/Al₂O₃(co-imp).

Hydrogénation de la cyclohexènone

T=40°C

Masse de catalyseur=100mg

Cyclohexènone/Cyclohexane =10%

La figure IV-2.2.a. représente la transformation de la cyclohexènone en fonction du temps sur les catalyseurs préparés par co-impregnation.

Nous remarquons que cette transformation est meilleure que celle obtenue dans le cas des catalyseurs préparés par imprégnations successives.

Le catalyseur à faible teneur en fer est toujours le plus actif .

IV-2.2..b Sélectivité des catalyseurs :

%Fe	0,1%Fe			0,5% Fe		
	CyO	CyOH	Cy=OH	CyO	CyOH	Cy=OH
Sélectivité (%)	87	13	0	84	16	0

Tableau IV-2.2.b : Distribution des produits de la réaction en présence des catalyseurs 1%Pt - 0,1%Fe , 1%Pt - 0,5%Fe(co-imp).

 CyO : Cyclohexanone CyOH : Cyclohexanol Cy=OH : cyclohexènone
 Co-imp:Co- imprégnation

La cyclohexanone reste le produit majoritaire de la réaction. Néanmoins, nous remarquons une légère augmentation de la formation du cyclohexanol. La quantité du cyclohexanol augmente avec la teneur en fer. Elle passe de 10% pour les catalyseurs mono métalliques du Pt à 16% pour le catalyseur le plus riche en fer.

Conclusion :

L'ajout de fer au catalyseurs de platine diminue l'activité de ces derniers en hydrogénation de la cyclohexanone et de la cyclohexènone et ce quel que soit le mode d'introduction du fer (imprégnations successives ou co-imprégnations).

Le fer améliore la sélectivité du platine pour la formation du cyclohexanol en hydrogénation de la cyclohexènone.

Le fer agit comme poison pour l'hydrogénation de la liaison C=C.



Ssemblerait qu'il accélère aussi l'hydrogénation de la liaison C=O en orientant la sélectivité vers la formation du cyclohexanol.

Cette modification de la sélectivité est probablement due à l'interaction entre les deux métaux qui résulte de la formation d'un alliage.

Les catalyseurs Pt-Fe/Al₂O₃ préparés par co-imprégnations sont plus actifs et plus sélectifs vers la formation du cyclohexanol que ceux préparés par imprégnations successives.

Discussions et conclusion générale



L'objectif de ce travail est de préparer des catalyseurs supportés Pt/Al₂O₃ et Pt-Fe/Al₂O₃. Les catalyseurs bimétalliques devant être préparés par deux méthodes de préparation en l'occurrence, des imprégnations successives où une co-imprégnation des sels des deux métaux.

Les catalyseurs ainsi préparés sont essentiellement testés en hydrogénation de la cyclohexanone, du cyclohexène et enfin de la cyclohexène.

Les tests préliminaires réalisés en hydrogénation de la cyclohexanone sur un catalyseur mono métallique 1%Pt/ Al₂O₃ ont montré essentiellement que cette réaction est d'ordre " 0 " par rapport à la cyclohexanone. Ce résultat a effectivement déjà été annoncé par G.Del Angel et Coll. [77] dans le cas de catalyseurs à base de Rh (rhodium).

D'autre part, une étude de l'activité du même catalyseur en hydrogénation de la cyclohexanone en fonction de la température de la réaction a montré que la vitesse initiale augmente avec cette température.

Nous avons étudié l'influence de la température du traitement thermique du catalyseur mono métallique sur la vitesse initiale de la réaction. Les résultats montrent que la réaction est plus rapide avec un catalyseur traité (calciné et réduit) à 440°C, et ce comparativement aux catalyseurs traités à 300°C et à 600°C. Ce constat laisse supposer que le catalyseur le plus actif fonctionne le mieux avec un état de réduction zéro (espèce métallique), ce qui n'est pas le cas pour le catalyseur traité à 300°C. En effet, la caractérisation de ces catalyseurs par TPR a montré qu'à 300°C, ils ne sont pas suffisamment réduits.

Cependant, les catalyseurs traités à 600°C même s'ils sont bien réduits, restent peu actifs. Nous pensons que ceci est dû à un effet de grossissement des particules diminuant ainsi le nombre de sites actifs et donc l'activité globale du catalyseur. Cette hypothèse rejoint celle émise par d'autres auteurs [93].

Les résultats de l'étude concernant l'influence de la teneur en Pt sur la vitesse initiale de l'hydrogénation de la cyclohexanone, ont montré que cette dernière augmente avec la quantité du métal introduite.

Néanmoins, nous remarquons que cette augmentation n'est pas proportionnelle à la teneur en platine. Ceci est probablement dû à une différence des accessibilités des catalyseurs avec différentes teneurs en métal. En effet, M.Gillet. [94] a déjà montré que plus on augmente la teneur du métal plus il est difficile de le disperser sur le support.

Par la suite, nous avons étudié l'activité et la sélectivité du catalyseurs 1% Pt /Al₂O₃ en hydrogénation compétitive de la cyclohexanone et du cyclohexène ainsi que l'hydrogénation sélective de la cyclohexènone.

Les résultats obtenus montrent que :

- 1- L'hydrogénation du cyclohexène est beaucoup plus rapide que celle de la cyclohexanone. En effet, l'hydrogénation de la cyclohexanone ne commence qu'après consommation totale du cyclohexène.
Ce résultat rejoint ceux obtenus par d'autres chercheurs [73], il est expliqué par la différence des énergies des liaisons C = C (615 kJ /mole) C=O (715 kJ /mole) donc il est plus facile thermodynamiquement d'hydrogéner une double liaison C=C qu'une liaison carbonyle C=O.
- 2- L'hydrogénation de la cyclohexènone est moins rapide que celles de la cyclohexanone et du cyclohexène séparés.
Comme il a été avancé par Geneste et Coll. [74] pour d'autres carbonyles insaturés, ceci peut être expliqué par la gêne stérique qui impose le carbonyle à la double liaison C=C retardant ainsi son hydrogénation.
- 3- L'hydrogénation de la cyclohexènone donne la cyclohexanone comme produit majoritaire. Néanmoins, nous avons remarqué la présence du cyclohexanol en quantité relativement importante, alors que le cyclohexénol n'est pas produit.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet du fer sur l'activité et la sélectivité du platine essentiellement en hydrogénation de la cyclohexènone. Les résultats obtenus montrent que :

- 1) L'ajout du fer au catalyseur à base de platine, par imprégnations successives ou par co-imprégnation, diminue la vitesse initiale en hydrogénation de la cyclohexanone et de la cyclohexènone.
- 2) Cette baisse d'activité est plus prononcée en augmentant la quantité du fer dans le catalyseur Pt - Fe /Al₂O₃.
- 3) Les catalyseurs Pt - Fe /Al₂O₃ préparés par co-imprégnation sont plus actifs que ceux préparés par imprégnations successives.

Ces constatations montrent encore une fois que la méthode de préparation de ces catalyseurs bimétalliques a une grande influence sur l'interaction entre les deux métaux. En effet, comme nous l'avons cité dans le premier chapitre, le platine et le fer peuvent former des alliages qui présentent un effet bénéfique sur l'activité du cinnamaldéhyde [81] par exemple ou baisse l'activité en hydrogénation du benzène [84] dans un autre exemple.

- 4) Le présence du fer augmente légèrement la sélectivité du catalyseur vers la production du cyclohexanol et donc améliore la vitesse d'hydrogénation de la liaison C=O, et ce quelque soit le mode d'introduction du fer. Néanmoins, les catalyseurs préparés par co-imprégnation sont plus sélectifs vers la formation du cyclohexanol.

En conclusion, l'étude réalisée au cours de ce travail a permis essentiellement :

- 1- D'établir les conditions de travail dans ce type de réaction d'hydrogénation.
- 2- Le fer induit une modification de l'activité et de la sélectivité du platine en hydrogénation de la cyclohexènone.

Cette modification dépend de la méthode de préparation du catalyseur bimétallique.



3- Les méthodes utilisées de préparation ne permettent pas d'orienter la sélectivité vers la formation du cyclohexénol.

En perspective à ce travail nous nous proposons d'introduire le fer par d'autres techniques beaucoup plus fines notamment les méthodes d'oxydo-réduction de surface afin d'améliorer les sélectivités.

Bibliographie

- [1] P.Gallezot, P.J.cerino, B.Blanc, G.fleche , P.Furetres ; J.Catal. **146** (1994) 93.
- [2] K.Tahara , H.Tsuji , H.Kimura , T.Okazaki ,Y.Itoi , S.Nishiyama, S.Tsuraya , M.Masai; Catal.Today .**28** (1996) 267.
- [3] B.Coq, P.S.Kumbhar, C.Moreau, F.Figueras; J.Phys.Chem. **98** (1994) 10180.
- [4] H.Bonnemann, G.Braun, W.Brijoux, R.Brinkman, A.S.Tilling, K.Seevogel, K.siepen; J.Organometallic.Chem.**520** (1996) 143.
- [5] A.Azouz , M..M.Bettahar , J.Barbier; Journal de la société algérienne de chimie V3SN°1 actes du 2^{ème} colloque-Franco-Maghrébien de catalyse Ed (1993).
- [6] J.F.Lepage, J.Cosyns, P.Courty, E.Freund, J.P.Frank, Y.Jacquin, B..Juguin, C.Marcilly , G.Martino , J..Miquel , R.Montarnal , A.Sugier , H.Van Landeghem; catalyse de contact 1978.
- [7] J.H.Clark Catalysis of organic reactions by –supported inorganic Reactants (1994).
- [8] M.T.Bang; Thèse (1993) Poitiers, France.
- [9] Yu.I.Yermakov; Catal.Rev.-Sci-Eng, **13**:1(1976) 77.
- [10] K.Le Bas; Thèse, (1994) Lyon, France.
- [11] S.Kacimi; Thèse (1993) Poitiers, France.
- [12] J.R.H. VanSchaik , RP.Dessing and V.Ponec; J.Catal. **38** (1975) 273.



Bibliographie

- [13] A.D.Ocinneide and F.G.Gault; *J.Catal.* **37** (1975) 311.
- [14] G.Blancchart, H.Charcosset, H.Dexpert, E.Freund, C.Leclercq and G.Martino; *J.Catal.* **70** (1981) 168.
- [15] R.Burch and A.J.Mitchell; *Appl. Catal.* **6** (1983) 121.
- [16] B.Sen and M.A.Vannice; *J.Catal.* **113** (1988) 52.
- [17] C.T.Stoddart and C.Kemball; *J.Colloid.Sci.***11**(1956) 532.
- [18] G.T.Golodets, N.Ipavlenko and A.I.Tripolskii; *Kinet.Katal.* **27**(1986) 346.
- [19] J.Cunnigham, G.H.Al-Sayyed; *Nouv.J.Chem.* **8**(1984) 469.
- [20] L.N.Kauder, T.I.Taylor; *Science.***113**(1951) 238.
- [21] L.Friedman, J.Turkevich; *J.Amer.Chem.Soc.***74**(1952)1669.
- [22] M..A.Vannice, C.C.Twu, S.H.Moon; *J.Catal.***79**(1983)70.
- [23] M..A.Vannice, C.C.Twu; *J.Catal.***82**(1983)231.
- [24] M..A.Vannice, C.Sudhakar; *J.Phys.Chem.***88**(1984)2429.
- [25] J.D.Bracey and R.Burch ; *J.Catal.* **86** (1981) 384.
- [26] M. K.Bahl, SC.Tsai and Y.W. Chung; *Phys.Rev.***B21**(1980) 1344.
- [27] H.Pasternak , E Lanvman and F.Pruchnik; *J.Mol.Catal.* **29** (1985) 13.



Bibliographie

- [28]a R.K.Baker, K.Prestridge, E.B and R.L Garten; *J.Catal.***56** (1979) 390.
- [28]b R.K.Baker, K.Prestridge, E.B and R.L Garten; *J.Catal.***59** (1979) 293.
- [28]c R.K.Baker, K.Prestridge, E.B and R.L Garten; *J.Catal.***79** (1983) 348.
- [29] D.E.Resasco and G.L .Haller; *J.Catal.***82** (1983) 279.
- [30] M.S Spencer; *J.Phys.Chem.* **88** (1984) 1046.
- [31] S.Sakelson, M.Mcmillan and G.L.Haller; *J.Phys.Chem.* **90** (1986) 1733.
- [32]a J.B.F.Anderson, R.Burch and J.A.Cairus; *App.Catal.* **25** (1986)173.
- [32]b J.B.F.Anderson; R.Burch and J.A.Cairus; *App.Catal.* **21** (1986) 179.
- [33] M.A.Vannice, P.Odier, M.Bujor, J.J.Fripiat; "caractérisationscience surface and solid-state chemistry"ACS.Symposuim SeriesVol.**288**; P98Amer.Chem.Soc. (1985).
- [34] T.M.Apple, P.Gajardo and C.Dybowski; *J.Catal.* **68** (1981)103.
- [35] P.Geneste, M.Bonnet, M.Rodriguez; *J.Catal.* **57**(1979)147.
- [36] S.Mitsui, K.Gohke, H.Saito, A.Nambu, Y.Senda; *Tetrahedron. Lett.* **29** (1973)1523.
- [37] S.Siegel, G.Smith; *J.Amer.Soc.* **82** (1960) 6082.
- [38] S.Nishimura, M.Ishige, M.Shioito; *Chem.Lett.* **535** (1977) 963.
- [39] S.D.Lin, D.K.Sanders, M.A.Vannice; *J.Catal.* **147** (1994) 370.



Bibliographie

- [40] D.Poondi, M.A.Vannice, J.Mol.Catal: Chemical. **124** (1997) 79.
- [41] M.Arai, A.Obata, Y.Nishiyama; J.Catal. **166** (1997) 175.
- [42] M.Arai, K.Usui, M.Shirai and Y.Nishiyama; Appl.Catal.A : General. **146** (1996) 381.
- [43] M.Arai K.Usuik, M.Shirai and Y.Nishiyama; Stud.Surf.Sci.Catal. **91** (1995)923.
- [44] D.Goupil, P.Fouilloux and R.Maurel; React.kenit; Catal.Lett.Vol. **35** (1987).
- [45] B.Moraweck, P.Boudo, D.Goupil, P.Fouilloux and A.J.Renouprez; J.Phys.,C8. **48** (1987) 297.
- [46] P. Fouilloux ; 2^{ème} Symposium.international " Catalyse hétérogène et Chimie fine "1988.
- [47] I.Belgridi; Thèse (1995) Poitiers, France.
- [48] P.N. Rylander, N.G. Himelstein, M. Kilroy and Ind.Engelhard; Technol.Bull.4 (1963) 49.
- [49] S.Yada andS.Kudo ; Shokubai (Tokyo) **6** (1964) 85.
- [50] S.Yada, T.Yamauchi and S. Kudo; Shokubai (Tokyo) **5** (1963) 2.
- [51] H.Noller and W.M.Lin; J.Catal . **85** (1984) 25.
- [52] Y.Nitta, Y.Hiramatsu and I.Toshinobu; J.Catal. **126** (1990) 235.



Bibliographie

- [53]a K. Hotta and T. Kubomatsu; Bull.Chem.Soc.Japan . **42** (1969) 1447.
- [53]b K. Hotta and T. Kubomatsu; Bull.Chem.Soc.Japan. **44** (1971) 1348.
- [53]c K. Hotta and T. Kubomatsu; Bull.Chem.Soc.Japan.**46** (1973) 3566.
- [54] M.Arai, A.obata , K.Usui , M.Shirai, Y.Nishiyama; App.Catal.A:General .**146** (1996) 381.
- [55] M.Arai, H.Takahashi, M.Shirai, Y.Nishiyama, T.Ebina; App.Catal.A:General .**176** (1999) 229.
- [56] M.Shirai, T.Tanaka, M.Arai; J.Mol.Catal .A:Chemical .**168** (2001) 99.
- [57] M.A.Vannice and B.Sen; J.Catal. **115** (1989) 65.
- [58] S.Nishiyama, T.Kubota, K.Kimura, S.Tsuruya, M.Masai; J. Mol.Catal . **120** (1997) L17.
- [59] S.Nishiyama, I.Yamamoto, M.Shimasaki, T.Kubuta, S.T.Suruya, M.Masai, Abstracts of 2nd Inter Symp Supported Reagenyts and Catalysis in Chemistry Univ, Wales, Swnsea, UK ,5-8 July (1994) P14.
- [60] S.Nishiyama , I.Yamamoto, M.Shimasaki,T.Kubuta, S.T.Suruya, M.Masai; Abstract.Tocat **2** (1994) 241.
- [61] S.Recchia, C.Dossi, N.Poli, A.Fusi, L.Sordelli , R .Psaro; J.Catal .**184** (1999) 1.
- [62] U.Singh and M.A.Vannice; J.Catal . **191** (2000) 165.
- [63] U.Singh and M.A.Vannice; J.Catal.**191** (2000) 181.



Bibliographie

- [64] U.Singh and M.A.Vannice; *J.Catal.* **199** (2001) 73.
- [65] U.Singh and M.A.Vannice; *J.Mol.Catal A: Chemical.* **163** (2000) 233.
- [66] S.J.Tauster, S.C.Fung and R.L.Garten; *J. Am.Chem.Soc.* **100** (1978) 170.
- [67] R.Malathi, R.P.Viswanath; *Appl .Catal A: General .* **208** (2001) 323.
- [68] M.English, A.Jentys, A.Lercher; *J.Catal.* **166** (1997) 25.
- [69] M.A.Vannice; *J.Catal.* **147** (1994) 370.
- [70] R.Mélandrez, G.Del.Angel, V.Bertin , M.A.Valenzuela, J.Barbier; *J.Mol.Catal A :Chemical.* **157** (2000) 143.
- [71] G.Del Angel , R.Mélandrez , A.Alarcon , R.Gomez; *React.Kinet.Catal.Lett.Vo* **170**. N°1,(2000) 113.
- [72] P.Gallezot; *Catal.Rev.Sci.Eng.* **20**(1979) 121.
- [73] J. Jenck and J. Germain; *J.Catal .* **65** (1980) 141.
- [74] P.Genest, M.Bonnet and Frouin; *J.Catal.* **64** (1980) 371.
- [75] R.Maurel, J.Tellier; *Bull.Soc.Chim.France.*(1986) 4191.
- [76] E.Ronzon, G.Del.Angel; *React.Kinet.Catal.Lett Vol* 62, N°1 (1997).
- [77] G.Del.Angel, E.Ronzon; *J.Mol.Catal.***148**(1999) 105.



Bibliographie

- [78] Rahn.Kim, Wou-Yong.Lee and Dag.Moo-JinJun; Bull.Korean.Chem.Soc . **17** (1996) 765.
- [79] W.F.Tuley and R.Adams; J.Amer.Chem.Sos. **45**(1925) 3061.
- [80] D.V.Sokolskii, N.V.Anismova, A.K.Zharmagambetova; React.Kinet. Catal. Lett. Vol **33**, N° 2, (1987) 399.
- [81] D.Goupil, P.Fouilloux and R.Maurel; React.Kinet. Catal. Lett. Vol **35**, N° 1- 2, (1987) 185.
- [82] W. Yu, L. Haufau , L.Manhong,T. Qing; J.Mol. Catal **138**. (1999) 273.
- [83] P.Beccat, J.C. Bertolini, Y.Gauthier, J.Massardier and P.Riz; J.Catal. **126** (1990).
- [84] A.Guerrera-Ruiz, A.Sepulveda-Escribano and I.Rodriguez-Ramas; App.Catal; A:General. **81** (1992) 101.
- [85] F.Pinna, M.Selva, M. Signoretto, G. Strukul, F.Boccuzzi, A.Benedetti, P.Canton et G. Fagherazzi; J. Catal. **150** (1994) 356.
- [86] FukuShima,T.Y.Ishii,Y.Ouda and M.Ichikawa; J. Chem. Soc, Chem.Commun.**148** (1986).
- [87] E.Lamy-Pitara, L.EL Ouazzani-Benhima and J. Barbier; J. Electronal. Chem. **335** (1992) 363.
- [88] M. Boudart and C.H. Bartholoneu; J.Catal. **25** (1972) 173.
- [89] R.Bachir;Thèse (1995) Poitiers, France.



Bibliographie

- [90] R.Bachir, P.Marecot, B.Didillon, J.Barbier; *App.Catal.A:General* .**164** (1997) 31.
- [91] R .Bachir, E.Lafitte, P.Marecot, B.Didillon, J.Barbier; *J. Chim. Phys.* **94** (1997) 1906.
- [92] A.Giroir-Frendler, D.Richard and P. Gallezot; *Catal.Lett.* **5**(1990)175.
- [93] A.Fakche; Thèse (1992) Poitiers, France.
- [94] M.Gillet , S.Channokhone; *J.Catal* . **97**(1989) 427.