



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

MEMOIRE

présenté à la
FACULTÉ DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

par

TABET-ZATLA Chaïmae Zokha

sur le thème

Étude des propriétés physico-chimiques et catalytiques des nanoparticules de métaux nobles supportées

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	ZIANI-CHÉRIF Chewki	Professeur à l'Université de Tlemcen
Encadreur	BEDRANE Sumeya	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examinatrices	CHÉRIF Leïla AMEUR Nawel	Professeur à l'Université de Tlemcen MCB à l'ESGEE d'Oran

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

Remerciements

Je voudrais exprimer ma plus grande gratitude et mes sincères remerciements à :

Monsieur Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM, Professeur à l'Université de Tlemcen et Directeur du LCSCO, de m'avoir accordée la chance de passer mon stage au sein de son laboratoire.

Madame Sumeya BEDRANE, Professeur à l'Université de Tlemcen et mon encadreur, de m'avoir très bien assistée et soutenue lors de mon stage et de mon cursus universitaire.

Monsieur Chewki ZIANI-CHERIF, Professeur à l'Université de Tlemcen, de m'avoir beaucoup aidée dans mon travail, et d'avoir accepté de présider les membres de mon jury.

Madame Leïla CHERIF, Professeur à l'Université de Tlemcen, et Mademoiselle Nawel AMEUR, MCB à l'ESGEE d'Oran, d'avoir bien accepté d'examiner ce mémoire.

Tous les professeurs que j'ai côtoyée pendant mes cinq années d'études.

Tout le personnel du laboratoire sans exception, avec qui le travail a été un pur plaisir, et que je considère désormais comme ma seconde et grande famille. Un merci particulier à Mesdemoiselles Fatima Zahra MOKRI, Amina NACER et Monsieur Sofiane NEGADI pour leur aide précieuse dans la réalisation de la partie expérimentale.

Enfin, je ne peux omettre mes parents et ma famille, dont l'affection et le soutien continus ont constitué pour moi un socle très solide, sur lequel j'ai pu m'appuyer pour élaborer ce modeste produit de recherche.

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Allah le tout puissant, le miséricordieux, car il m'a donné du courage, de la bonne foi et de la détermination, pour que j'aie jusqu'au bout dans mon travail, et pour que je donne le meilleur de moi-même.

À mes très chers parents, qui ont fait de moi tout ce que je suis aujourd'hui, et à qui je dois tout ce que j'ai réussi dans ma vie, les lumières qui illuminent ma vie et qui me bénissent chaque jour par leur existence.

À mon petit frère Youcef et ma petite sœur bien chérie Meriem, que j'aime énormément et profondément.

À mes chers encadreurs, à qui j'éprouve beaucoup d'estime, de respect et de dévouement, mes deux idoles qui m'ont beaucoup appris, et qui m'ont toujours encouragée et soutenue pour me donner à fond dans mes études.

À tous mes enseignants, vous m'avez beaucoup appris, je vous dois tout et vous remercie du fond du cœur.

À toute ma famille, et tous mes ami(e)s, merci énormément pour vos encouragements, votre confiance, et pour avoir toujours cru en moi.

Un grand merci à vous tous ...

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	01
<i>Chapitre 1 : Etude Bibliographique</i>	
<i>Introduction</i>	02
<i>I. Synthèses et caractérisations des catalyseurs</i>	02
<i>I.1. Imprégnation du sel métallique sur le support</i>	02
<i>I.2. Synthèse colloïdale</i>	06
<i>I.3. Réduction</i>	07
<i>I.4. Conclusion</i>	08
<i>II. Tests catalytiques</i>	08
<i>II.1. Hydrogénation de la cinnamaldéhyde</i>	08
<i>II.2. Conclusion</i>	11
<i>Références</i>	12
<i>Chapitre 2 : Partie Expérimentale</i>	
<i>Introduction</i>	13
<i>I. Produits utilisés</i>	13
<i>II. Synthèse des catalyseurs</i>	13
<i>II.1. Catalyseurs 5% Pd/C, 5% Pt/C et 5% Au/C</i>	13
<i>II.2. Catalyseur 10% Pd/C</i>	14
<i>II.2.1. Synthèse colloïdale</i>	14
<i>II.2.2. Imprégnation classique</i>	14
<i>II.3. Catalyseur 5% Pd(OH)₂/C</i>	15
<i>III. Traitement thermique des catalyseurs</i>	15
<i>IV. Caractérisations des catalyseurs</i>	16
<i>IV.1. Surface spécifique</i>	16
<i>IV.1.1. Appareillage</i>	16
<i>IV.1.2. Principe</i>	16
<i>IV.1.3. Protocol</i>	16
<i>IV.2. Diffraction des Rayons X</i>	17
<i>IV.2.1. Appareillage</i>	17
<i>IV.2.2. Principe</i>	17
<i>IV.2.3. Protocol</i>	17
<i>IV.2.4. Calculs</i>	18
<i>IV.3. Spectroscopie d’Absorption Atomique</i>	18
<i>IV.3.1. Appareillage</i>	18
<i>IV.3.2. Principe</i>	19
<i>IV.3.3. Protocol</i>	19

Sommaire

V. Tests catalytiques.....	20
Références.....	20

Chapitre 3 : Résultats et Discussions :

I. Synthèse des catalyseurs	22
II. Caractérisations.....	22
II.1. Adsorption/désorption d'azote sur charbon actif	22
II.2. Spectroscopie d'absorption atomique.....	23
II.3. Diffraction des rayons X.....	25
III. Résultats des tests catalytiques.....	29
IV. Conclusion.....	30
Références.....	31
Conclusion Générale.....	32
Perspectives.....	33

Liste des abréviations

Abs : absorbance.

CCM : chromatographie sur couche mince.

CFC : cubique à faces centrées.

C_m : concentration massique (mg/L).

Col : colloïdale

DRX : diffraction des rayons X.

EG : éthylène glycol.

ICDD : international centre for diffraction data.

Imp : imprégnation.

IR : imprégnation réductrice.

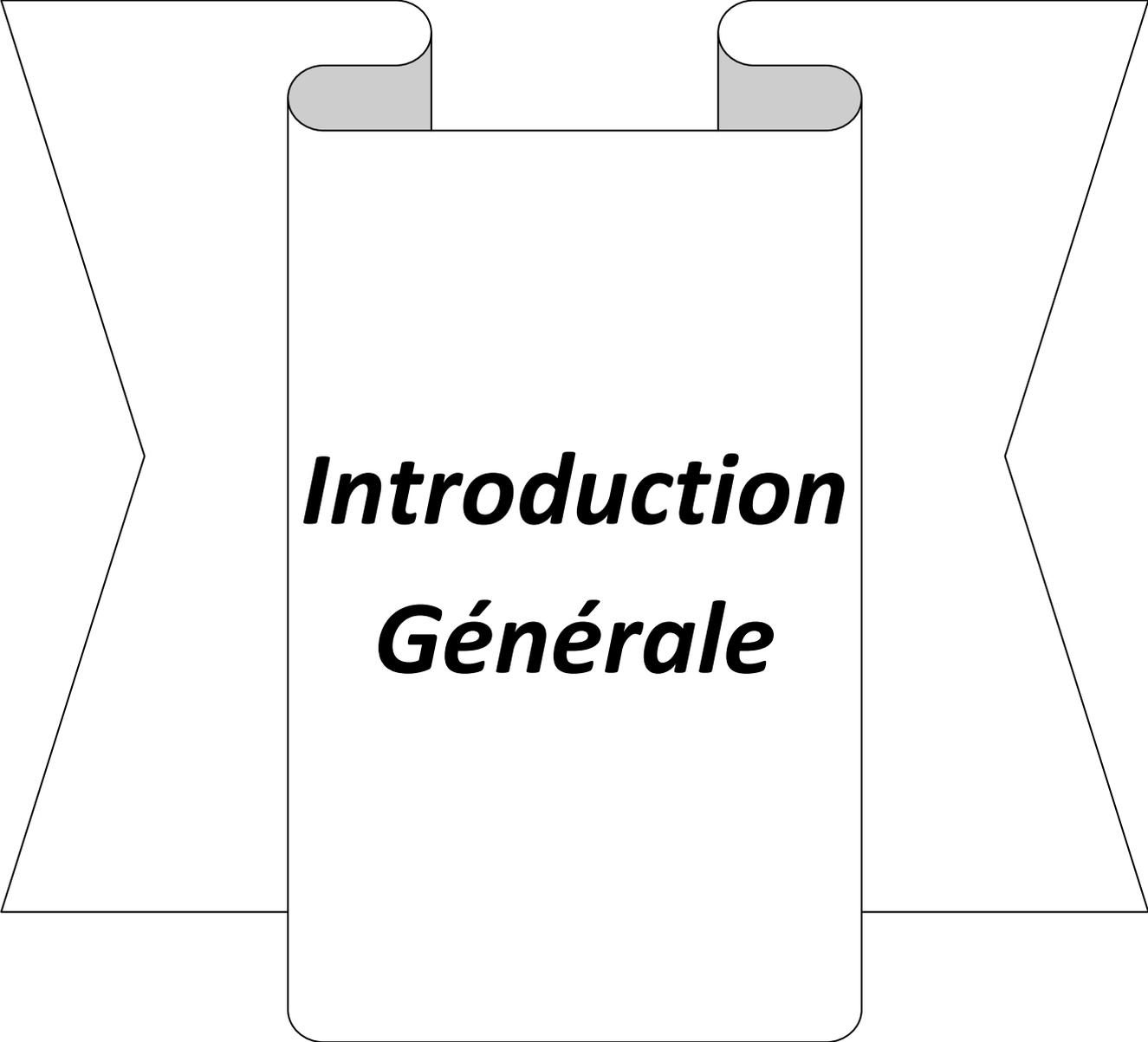
MET : microscopie ou microscope électronique à transmission.

ppm : parties par million

PVP : poly-vinyl-pyrrolidone.

PVA : poly-vinyl-alcool.

T_{amb} : température ambiante.



Introduction
Générale

Introduction Générale

Un **catalyseur** est une **substance chimique** qui agit en **diminuant l'énergie d'activation** d'une réaction, **accélérant** ainsi la **vitesse** de la réaction, et **réduisant le temps** de cette dernière. Il a la **capacité de créer** un composé dit «**intermédiaire ou complexe**» suffisamment **stable** et **labile** en même temps pour pouvoir former et libérer les **produits ciblés** dans ce qu'on appelle un «**cycle catalytique**».

Un **bon catalyseur** doit être **actif** pouvant **créer un intermédiaire, sélectif** en **orientant** la réaction vers la **formation des produits désirés, stable, facilement récupérable et réutilisable**.

Ces **multiples avantages** font que les catalyseurs, en particulier les **catalyseurs solides**, sont utilisés dans la très grande majorité des **procédés industriels**, aussi bien qu'à l'échelle laboratoire.

Ce projet consiste en une **commande interne** formulée par le **P^r C. Ziani Cherif**, responsable de l'équipe Chimie Organique appliquée. Mon travail consiste à **fabriquer des catalyseurs Pd/C** avec le cahier de charge suivant :

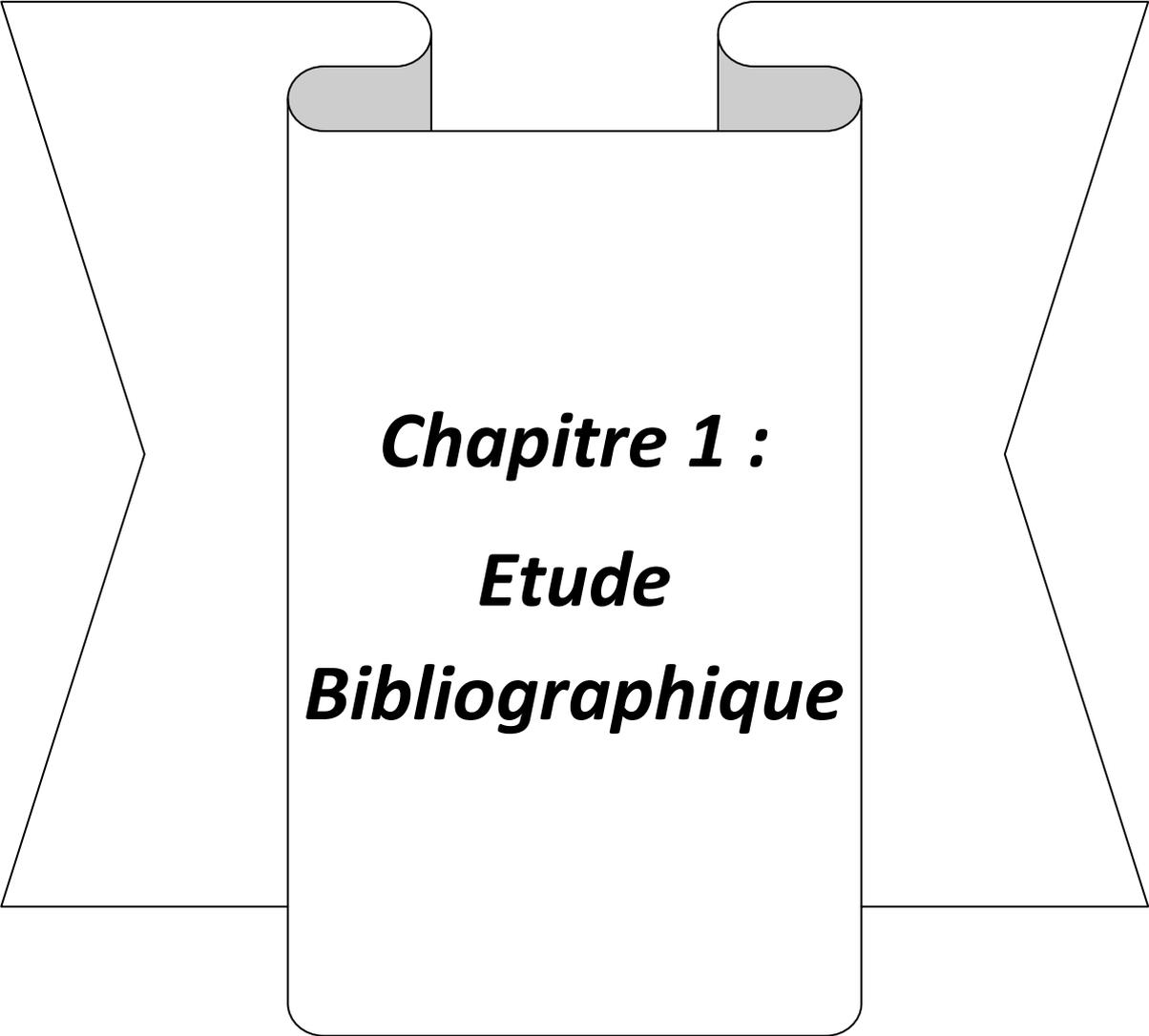
Catalyseur 1 : Pd/C
Teneur massique en métal 10%

Catalyseur 2 : Pd(OH)₂/C
Teneur massique en métal 10%

En raison du **cout élevé du palladium, métal noble**, nous nous sommes proposé de **préparer d'abord ces deux catalyseurs à une teneur de 5% en masse et de vérifier leurs activités catalytiques**. Par ailleurs, dans un but fondamental, nous compléterons l'étude par deux autres catalyseurs **Pt/C** et **Au/C**.

Le présent manuscrit sera divisé en **trois chapitres** :

- Le **chapitre 1** comportera une **étude bibliographique** divisée en deux volets, le premier sera consacré à la **synthèse et la caractérisation des catalyseurs** à base de métaux nobles, alors que le second volet portera sur l'une des **applications** possibles, à savoir **l'hydrogénation de la cinnamaldéhyde**.
- Le **chapitre 2** sera dédié à la **partie expérimentale**. Tous les **protocoles expérimentaux** y seront détaillés. Un **descriptif** de chacune des **techniques de caractérisation** utilisées lors de cette étude (adsorption/désorption d'azote, Diffraction des Rayons X et Spectrométrie d'Absorption Atomique) sera également présenté, suivi d'un **aperçu des tests catalytiques** réalisés en détails.
- Le **chapitre 3** regroupera les **différents résultats obtenus** lors de ce travail.
- Enfin, une **conclusion générale** et des **perspectives** clôtureront le manuscrit.



Chapitre 1 :
Etude
Bibliographique

Introduction :

Les catalyseurs à base de **palladium**, de **platine** et d'**or** supportés sur du **charbon**, trouvent une très large application en chimie grâce à leurs **propriétés avantageuses** et très **recherchées** en catalyse.

Ils ont alors été synthétisés de **plusieurs manières**, donnant ainsi lieu à des catalyseurs ayant des propriétés **distinctes** mais tout aussi **intéressantes**.

Ces catalyseurs trouvent une très large application dans le domaine industriel car ils sont très **actifs**, **sélectifs** et **facilement synthétisés**. Étant des catalyseurs **bi-fonctionnels** ces derniers sont très utilisés dans les **réactions d'hydrogénations d'oléfines** ou de **carbonyles**.

I. Synthèses et caractérisations des catalyseurs :

I.1. Imprégnation du sel métallique sur le support :

• **Li et al.**¹ ont synthétisé le **20%Pd/C** par **imprégnation sous ultrasons** :

Cette méthode consiste à mélanger le **charbon** (Vulcan XC72R) avec de l'**éthylène glycol** sous **agitation**, ensuite à mettre le mélange dans un **bain à ultrasons**. Le précurseur métallique **Na₂PdCl₄** est ensuite introduit, le mélange est maintenu sous agitation et le catalyseur est finalement séché à **température ambiante**.

Caractérisations :

- ✓ La **DRX** a révélé des pics localisés à $2\theta = 40,1^\circ$; $46,7^\circ$; $68,1^\circ$; $82,1^\circ$ et $86,6^\circ$ prouvant ainsi la **formation de nanoparticules de Pd** et leur déposition sur le charbon.
- ✓ La **MET** a donné une taille de particules uniformément dispersés égale à $3,35 \pm 0,73$ nm.
- ✓ La charge du métal déposé était estimée à **19,9%**

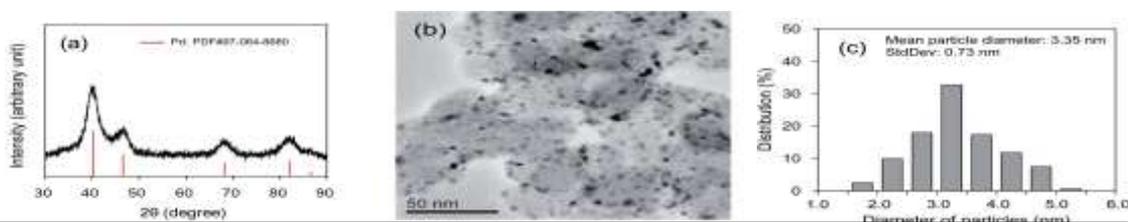


Figure 1 :
(a) diffractogramme de la poudre Pd/C, (b) image MET, (c) histogramme de la distribution des tailles des nanoparticules de Pd¹.

• **Chen et al.**² ont synthétisé le **20%Pd/C** par **imprégnation classique** et par **imprégnation réductrice** :

- L'**imprégnation classique** : consiste à mélanger du **PdCl₂** avec de l'**éthylène glycol** puis à ajouter le **charbon** (XC-72) en solution tout en mettant le mélange sous **agitation** à **T = 70°C** avec **reflux**. Le catalyseur **Pd/C-(EG)** est ensuite lavé et séché à **T = 80°C**.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

- L'imprégnation réductrice : consiste à mélanger le **charbon** (XC72) avec le **PdCl₂** sous agitation à **T = 80°C** puis à introduire l'agent réducteur **NaBH₄**. Le catalyseur **Pd/C-(IR)** est ensuite séché à **T = 80°C**.

Caractérisations :

- ✓ La **DRX** a montré des pics à $2\theta = 40^\circ; 47^\circ; 68^\circ$ et 82° pour les deux catalyseurs qui représentent le Pd cristallin de phase (cfc).
- ✓ La **MET** a montré une taille moyenne de particules égale à **4 nm** pour le **Pd/C-(EG)** et **8,1 nm** pour le **Pd/C-(IR)**.
- ✓ La charge du métal déposé était estimée à **17,41%** pour le **Pd/C-(EG)** et **17,18%** pour le **Pd/C-(IR)**.

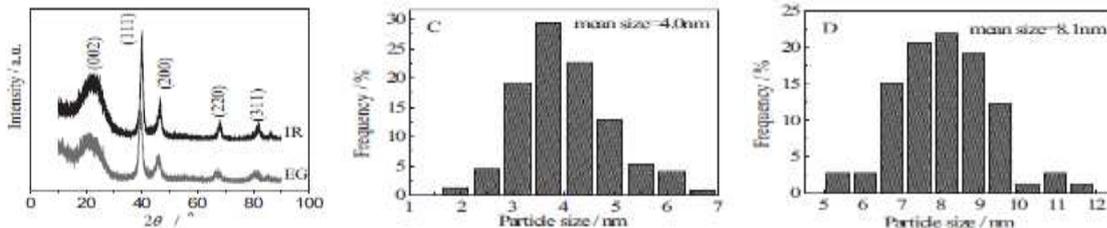


Figure 2 (de gauche à droite) :
1-diffraction des catalyseurs Pd/C-(IR) et Pd/C-(EG)
2-histogramme de la distribution en taille du Pd pour le Pd/C-(EG)
3-histogramme de la distribution en taille du Pd pour le Pd/C-(IR)²

- **Liu et al.³** ont synthétisé le **20% Pd/C** par imprégnation sous ultrasons et micro-ondes :

Le **PdCl₂** a été mélangé avec de l'éthylène glycol et du **charbon** (XC-72), puis mis dans un **bain à ultrasons** et finalement chauffé dans un four à **micro-ondes** à **700W**. Le catalyseur **Pd/C_{polyol}** est filtré, lavé et séché à **T = 100°C**.

Caractérisations :

- ✓ La **DRX** a donné des pics caractéristiques de la phase (cfc) du Pd à $2\theta = 40^\circ, 46^\circ, 68^\circ, 82^\circ$
- ✓ La **MET** a donné une **bonne dispersion** et une taille des particules égale à **4,7 nm** pour le **Pd/C** et **5,2 nm** pour le **Pd/C_{polyol}**.

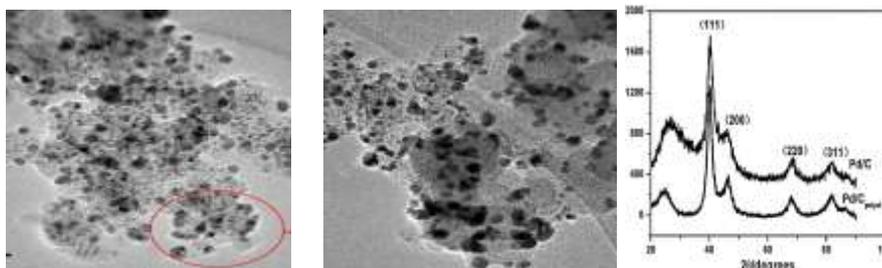


Figure 3 (de gauche à droite) :
1-image MET du Pd/C.
2-image MET du Pd/C_{polyol}.
3-diffraction des catalyseurs préparés³.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

• **Ishida et al.**⁴ ont synthétisé le **20% Pd(OH)₂/ZrO₂** par **imprégnation**:

Où ils ont mélangé du **PdCl₂** avec du **NaOH** pour former le **Pd(OH)₂**, puis ont ajouté le **ZrO₂** sous **agitation** à **T = 70°C**. Le catalyseur a été filtré, lavé et séché à **T = 70°C**.

Caractérisations :

- ✓ La **MET** a révélé une **bonne dispersion** et une **taille moyenne égale à 1,8 nm** des nanoparticules du **Pd(OH)₂**.

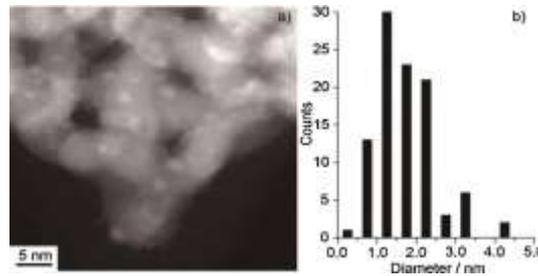


Figure 4 :
(a)-image MET des nanoparticules du Pd(OH)₂.
(b)-histogramme de la taille des nanoparticules du Pd(OH)₂⁴.

• **Pearlman et al.**⁵ ont synthétisé le **20% Pd(OH)₂/C** par **imprégnation**:

En mélangeant du **PdCl₂** avec le **charbon (Darco G-60)** sous **agitation** à **T = 80°C**, puis en ajoutant du **LiOH.H₂O** à **T_{amb}** afin de former du **Pd(OH)₂**. Le catalyseur est filtré, lavé et séché à **T = 60°C**.

• **Albers et al.**⁶ ont étudié la **structure** et la **morphologie** du **5% et 20% Pd(OH)₂/C**:

La **caractérisation** a révélé la **taille des nanoparticules du Pd(OH)₂** ainsi que la **surface spécifique des catalyseurs**:

- Pour le catalyseur à **5% en Pd** la **taille** est égale à **2,34 nm**, la **surface spécifique** est de **208 m²/g**.
- Pour le catalyseur à **20% en Pd** la **taille** est égale à **2,40 nm**, la **surface spécifique** est de **202 m²/g**.

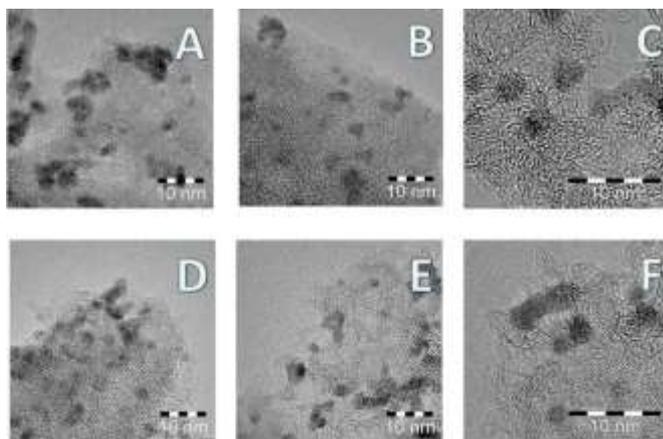


Figure 5 :
(A-C)-images MET du 5% Pd(OH)₂/C.
(D-E)-images MET du 20% Pd(OH)₂/C⁶.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

• **Zhao et al.**⁷ ont synthétisé le **20%Pt/C** par **imprégnation sous ultrasons et micro-ondes** :

Cette méthode consiste à mélanger du H_2PtCl_6 avec de l'éthylène glycol et du charbon (XC-72), les mettre dans un bain à ultrasons et puis les chauffer dans un four à micro-ondes à 800W. Le catalyseur est ensuite filtré, lavé et séché à $T = 100^\circ C$.

Caractérisations :

✓ La **DRX** a montré des pics caractéristiques de la phase (cfc) du Pt à $2\theta = 39,7^\circ$; $46,2^\circ$ et $67,5^\circ$ et un pic à $2\theta = 25^\circ$ attribué au charbon.

On a remarqué que l'intensité des pics de diffraction **augmentait** avec l'augmentation du pH du milieu réactionnel induisant la **diminution** de la taille des particules du Pt.

✓ La **MET** a donné la **taille** des nanoparticules du Pt qui a **diminué** quand le **pH** a **augmenté** : **5,5nm** à **pH = 3,4** et **2,7nm** à **pH = 9,5**.

Les auteurs ont remarqué une **petite agglomération** des particules métalliques à **pH = 3,4** ce qui peut expliquer la **taille plus importante** des nanoparticules du Pt à cette valeur de pH.

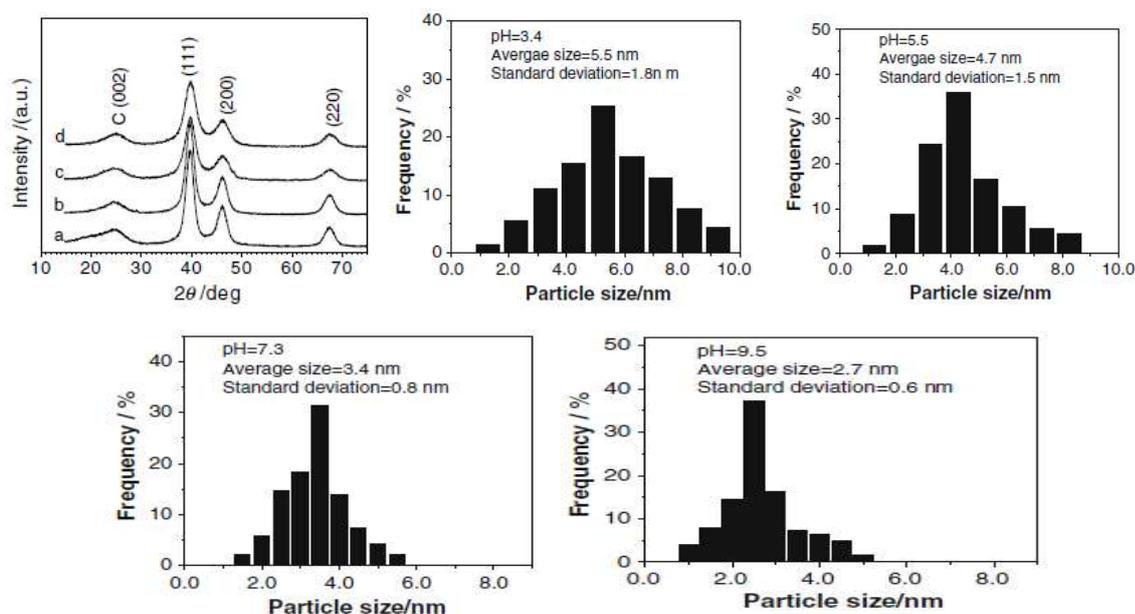


Figure 6 :

1-diffractogramme du Pt/C à : (a) pH=3,4 ; (b) pH=5,5 ; (c) pH=7,3 ; (d) pH=9,5.
2-histogrammes de la distribution des tailles des nanoparticules du Pt à différents pH⁷.

• **Kaprielova et al.**⁸ ont synthétisé le **5% Pt/C** par **imprégnation sous flux d'argon** :

○ **Méthode A** : consiste à mélanger le **charbon** (Norit) avec du H_2PtCl_6 sous **agitation** puis à envoyer un flux d'**argon** à $T = 80^\circ C$. Le catalyseur est filtré, lavé et séché à **température ambiante**.

○ **Méthode B** : consiste à envoyer un flux d'**argon** sur le **charbon** à $T = 80^\circ C$ puis à ajouter le H_2PtCl_6 . Le catalyseur est filtré, lavé et séché à **température ambiante**.

Caractérisations :

- ✓ La **MET** a montré une **dispersion hétérogène** des nanoparticules du Pt sur la surface du charbon pour les deux catalyseurs préparés. Certaines zones étaient très appauvries en Pt.
- ✓ La **BET** a donné une **surface spécifique** égale à **951m²/g** pour les deux catalyseurs.

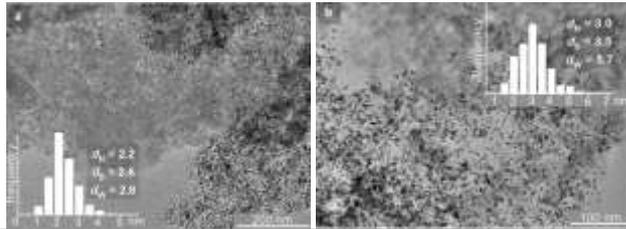


Figure 7 :
(a)-image MET du 5%Pt/C(A).
(b)-image MET du 5%Pt/C(B)⁸.

1.2. Synthèse colloïdale :

- **Lemus et al.⁹** ont synthétisé le **3% Pt/C** par la **synthèse colloïdale** :
 - **Synthèse ex-situ** : consiste à mélanger du **H₂PtCl₆** avec de **poly-vinyl-pyrrolidone (PVP)** sous **agitation**, puis à ajouter l'agent réducteur **NaBH₄** et enfin le **charbon** à la suspension colloïdale.
 - **Synthèse in-situ** :
 - i. **Méthode 1** : consiste à mélanger l'**acide chloroplatinique** avec le **PVP** sous **agitation**, puis à ajouter le **charbon** et enfin le **NaBH₄**.
 - ii. **Méthode 2** : consiste à mélanger la solution d'**acide chloroplatinique** avec le **charbon** sous **agitation**, puis à ajouter le **PVP** et enfin le **NaBH₄**.

Caractérisations :

- ✓ La **MET** a donné les tailles de nanoparticules du Pt pour chaque méthode :
 - **4, 6nm** pour la méthode **ex-situ**.
 - **3, 5nm** pour la méthode **in-situ 1**.
 - **3, 4nm** pour la méthode **in-situ2**.

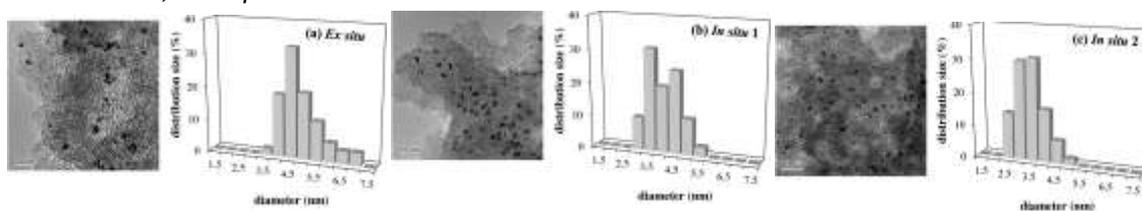


Figure 8 :
(a)-image MET et histogramme de distribution des tailles de la méthode ex-situ.
(b)- image MET et histogramme de distribution des tailles de la méthode in-situ1.
(c)- image MET et histogramme de distribution des tailles de la méthode in-situ2⁹.

- **Chan-Thaw et al.¹⁰** ont synthétisé le **Au/TiO₂** par **synthèse colloïdale** :
 Où ils ont mélangé du **NaAuCl₄** avec du **Poly-vinyl alcool (PVA)** sous **agitation**, puis ont ajouté du **NaBH₄** et enfin le **TiO₂**. Le catalyseur est ensuite filtré, lavé et séché à **T = 80°C**.

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

• **Villa et al.**¹¹ ont synthétisé le **1% Au/AC** par synthèse colloïdale :

En mélangeant du **NaAuCl₄** avec du **PVA** sous **agitation**, puis en ajoutant du **NaBH₄** et le support en dernier. Le catalyseur est filtré, lavé et séché à **T = 80°C**.

Caractérisations :

- ✓ La **MET** a révélé une taille des nanoparticules métalliques égale à **3,6 nm**.

1.3. Réduction :

• **Cheng et al.**¹² ont synthétisé le **20% Pd/C** par réduction simple:

La méthode consiste à mélanger du **PdCl₂** avec du **NH₄OH** et du **NaOH** avant d'ajouter le **charbon (XC-72)** sous **agitation**, puis à introduire l'agent réducteur **NaBH₄**. Le catalyseur **Pd/C** est filtré, lavé et séché à **T = 100°C**.

Les caractérisations de ce catalyseur sont montrées dans la **figure 3**.

• **Alekseenko et al.**¹³ ont synthétisé le **20% Pt/C** par réduction en phase liquide en utilisant différents réducteurs. La méthode consiste à mélanger le **charbon** avec du **H₂PtCl₆** sous **agitation**, puis à ajouter l'agent réducteur : **HCOH**, **NaBH₄**, **HCOOH**, l'**éthylène glycol**. Les catalyseurs sont ensuite filtrés, lavés et séchés.

Caractérisations :

- ✓ La **DRX** a donné des pics caractéristiques des nanoparticules du Pt à **2θ = 40°; 48°; 69°**, ces derniers étaient bien définis dans le cas du **HCOH** et **NaBH₄**.
- ✓ La **MET** a montré que le **formaldéhyde** a donné le catalyseur possédant la taille des nanoparticules du Pt la plus faible et qui est égale à **1,8 nm**.

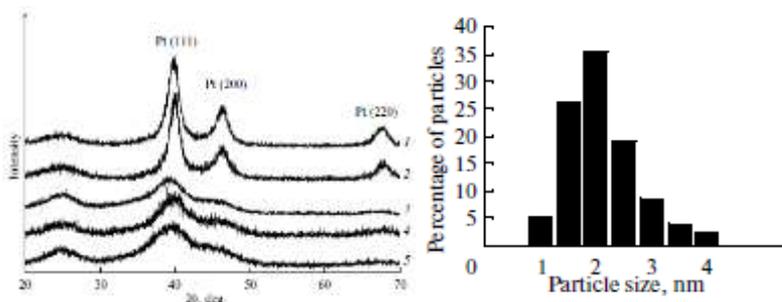


Figure 9 :

1-diffractogrammes des catalyseurs préparés avec différents réducteurs : (1)HCOH ; (2)NaBH₄ ; (3)commercial ; (4)EG ; (5)HCOOH.

2-histogramme de la distribution de la taille des nanoparticules du Pt¹³.

I.4. Conclusion :

Nous avons donc un **très large choix** pour la **synthèse** des catalyseurs qui engendre une **multiplicité** de **propriétés** représentant ainsi de grands avantages.

En **tenant** également **compte** des **produits chimiques disponibles au laboratoire**, nous avons **retenu** la **synthèse colloïdale** utilisant le **PVA** comme **agent dispersant** et le **NaBH₄** comme agent **réducteur** pour la **synthèse** des **catalyseurs Pd/C, Pt/C et Au/C**. A titre de **comparaison**, le catalyseur **Pd/C** sera également **préparé** par **simple imprégnation**. Pour le catalyseur **Pd(OH)₂/C**, il sera **synthétisé** par **imprégnation** en utilisant du **LiOH** pour **former l'hydroxyde de palladium**.

II. Tests catalytiques :

D'innombrables réactions ont été réalisées à l'aide des catalyseurs cités auparavant. Parmi ces dernières, une réaction très intéressante fera l'objet de notre étude vue son importance dans l'industrie de la chimie fine.

II.1. Hydrogénation de la cinnamaldéhyde :

La réaction a généralement lieu dans des **réacteurs** en **inox** ou en **verre**, avec **agitation**, à des **températures** allant de l'**ambiante** à **150°C** selon la **nature du métal** et à des **pressions** allant de l'**atmosphérique** à **50atm** en **H₂** au maximum.

La **cinnamaldéhyde** étant très **peu soluble** dans l'**eau**, l'utilisation d'autres solvants **polaires** tels que les **alcools** ou **apolaires** tels que les **alcane**s est nécessaire.

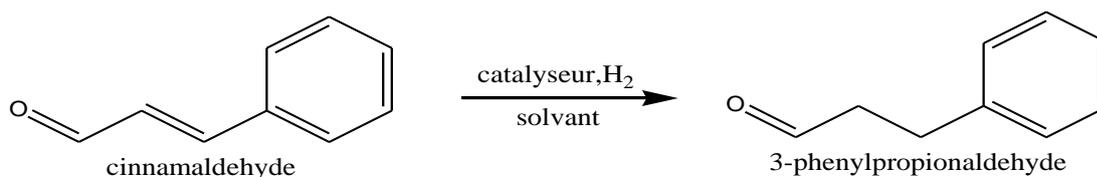


Schéma 1 :
Réaction d'hydrogénation sélective de la
cinnamaldéhyde

- **Galvagno et al.**¹⁴ ont étudié la réaction avec le **Ru/C**, dans l'**éthanol** comme solvant. Les produits obtenus lors de cette réaction étaient : l'**hydrocinnamaldéhyde**, l'**alcool cinnamylique** (produits directs), le **phénylpropanol**, le **β-méthylstyrène** et le **phénylpropane** (produits indirects).
- **Zhang et al.**¹⁵ ont étudié cette réaction avec le **5%Pd/C** en utilisant des solvants **non polaires** tels que le **toluène** et l'**heptane** d'une part et des solvants **polaires** tels que le **méthanol** et le **butanol** d'autre part.

Les produits obtenus avec les deux types de solvants sont montrés dans le schéma suivant :

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

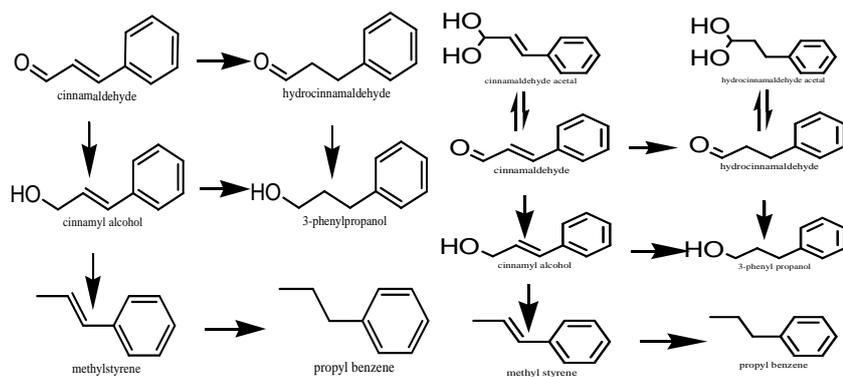


Schéma 2 :
Produits formés avec les solvants non-polaires (à gauche)
Produits formés avec les solvants polaires (à droite)

- **Wa et al.**¹⁶ ont étudié la réaction avec le **3% Pt/C (nano tubes)** dans l'**isopropanol** comme solvant. Les produits obtenus sont regroupés dans le schéma suivant :

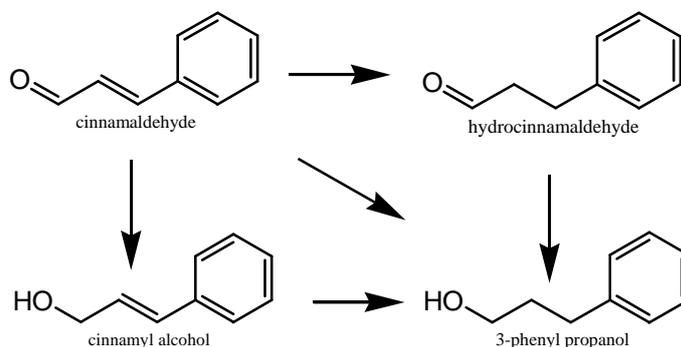


Schéma 3 :
Produits de la réaction

- **Hong et al.**¹⁷ ont étudié la même réaction avec le **Au/SiO₂** qui s'est montré **sélectif à 73%** pour la formation de l'**hydrocinnamaldéhyde**, **23% en alcool cinnamylique** et **4% en phénylpropanol**. Les produits de la réaction sont montrés dans le schéma suivant :

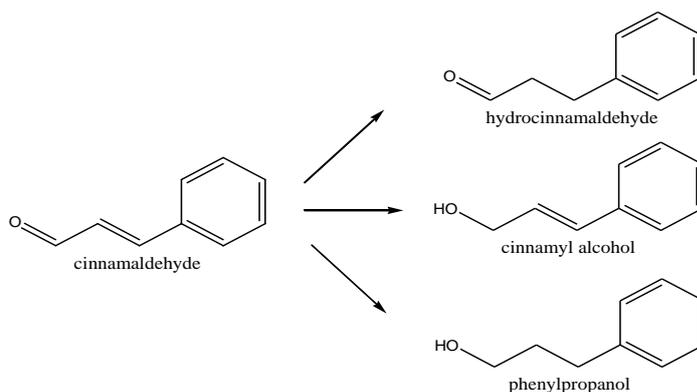


Schéma 4 :
Produits de la réaction

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

- Erasmus et al.¹⁸ ont étudié l'hydrogénation de la cinnamaldehyde avec le Pd/ γ -Al₂O₃ avec l'éthanol comme solvant.
- Le produit principal de la réaction était l'hydrocinnamaldehyde avec une conversion de 82% du réactif de départ.
- Le Pd s'est donc montré sélectif dans l'hydrogénation de la double liaison C-C.

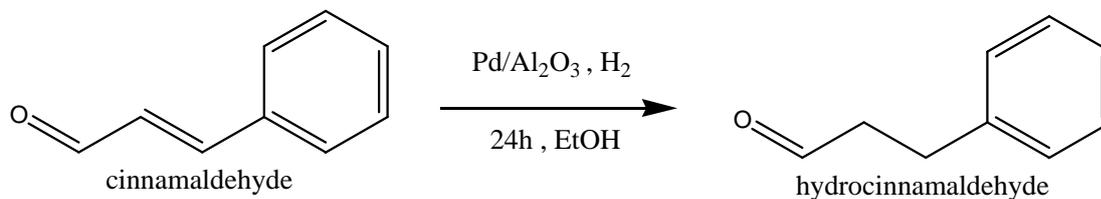


Schéma 5 :
Réaction et produit de la réaction

- Jahjah et al.¹⁹ ont étudié la réaction avec le Pd/C et le Pt/C dans le méthanol et dans l'eau. La conversion était totale au bout de 2h seulement dans le méthanol, alors qu'elle n'a atteint que 68% au bout de 6h de réaction dans l'eau. Les produits principaux obtenus dans les deux réactions nous ont révélé que le Pd est sélectif dans l'hydrogénation de la double liaison C=C et que le Pt est sélectif dans l'hydrogénation de la double liaison C=O. Le schéma suivant résume les produits obtenus :

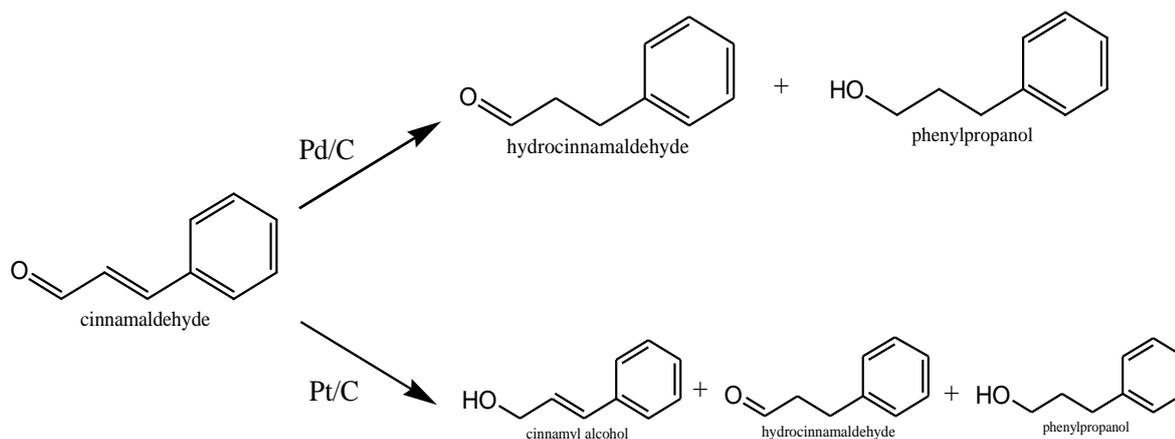


Schéma 6 :
Produits des deux réactions

- Pham-Huu et al.²⁰ ont étudié l'hydrogénation de la cinnamaldehyde avec le Pd/C (nano tubes) dans le dioxane comme solvant pour éviter la formation de sous produits indésirables quand les alcools sont utilisés. Les produits de la réaction étaient : l'hydrocinnamaldehyde à 98% (produit direct) et des traces de phénylpropanol (produit indirect). Ce qui confirme encore une fois la sélectivité du Pd dans l'hydrogénation de la C=C.

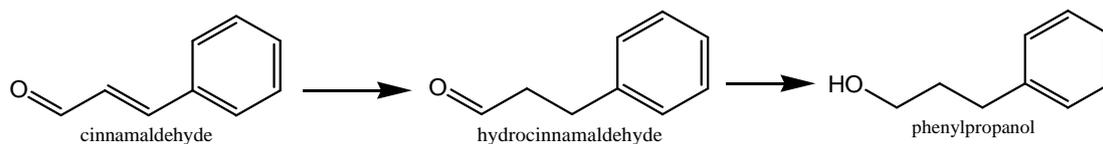


Schéma 7 :
Produits de la réaction

- **Hajek et al.**²¹ ont étudié la réaction avec le **Pt/Tamis Moléculaires** avec le **cyclohexane** comme solvant. Les produits obtenus étaient : l'**hydrocinnamaldehyde**, l'**alcool cinnamylique** (produits directs) et le **phénylpropanol** (produit indirect).

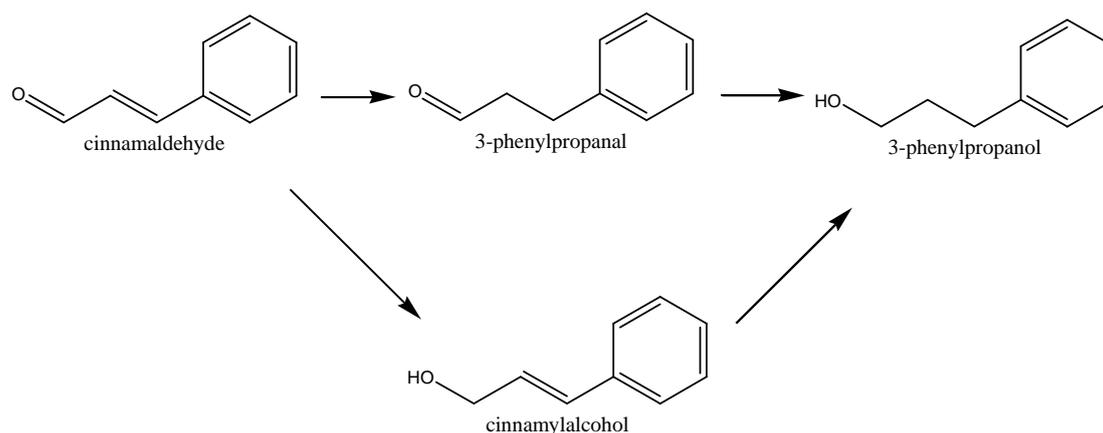


Schéma 8 :
Produits de la réaction

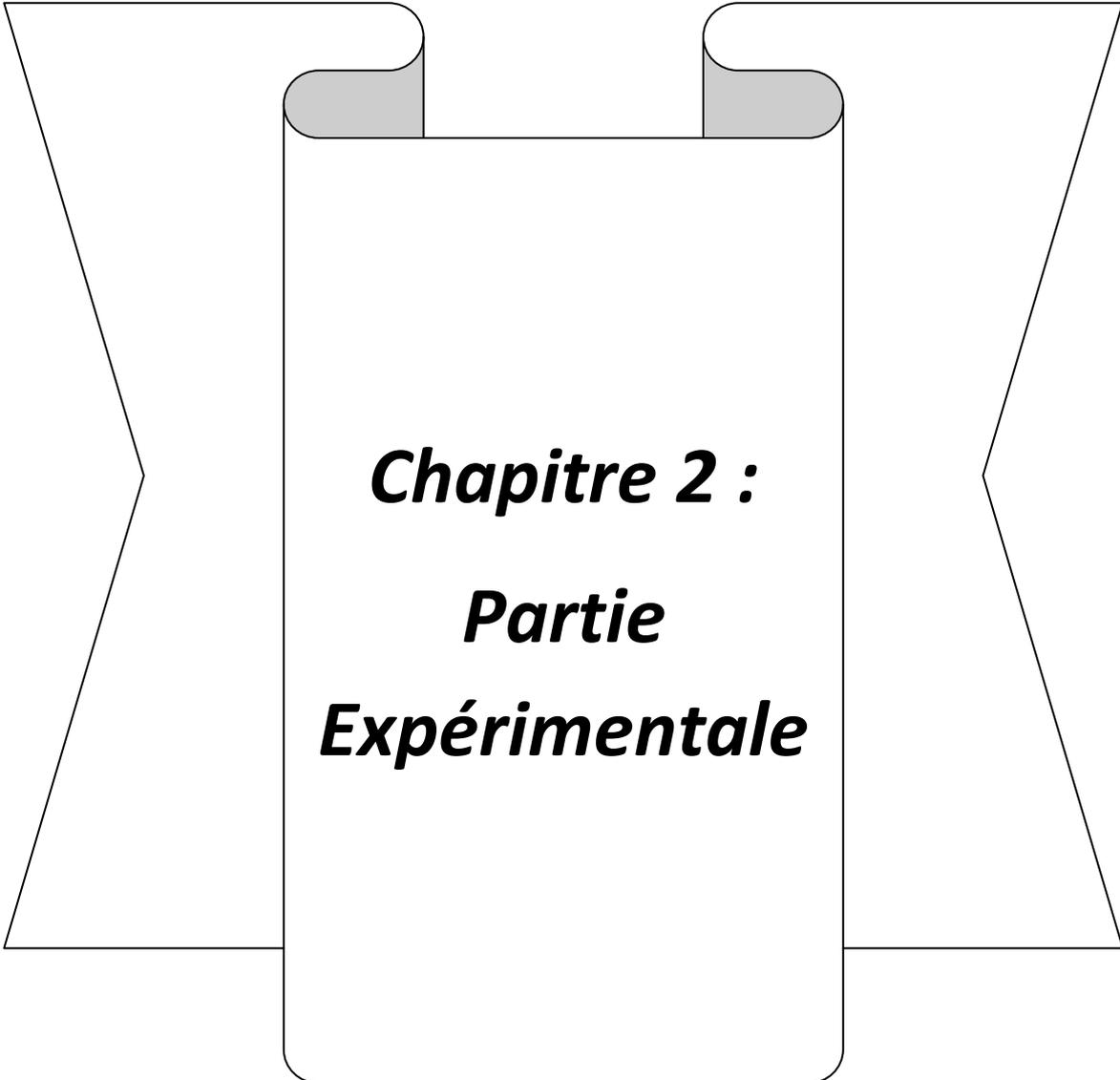
II.2. Conclusion :

L'hydrogénation de la cinnamaldehyde est une réaction **très étudiée** en conséquence de l'**importance** de ses produits dans la **fabrication** de plusieurs **substances essentielles** pour l'industrie de la **pharmacie** et de la **chimie fine**.

Nous avons vu qu'en **changeant les conditions** de la réaction : **température**, **pression**, **nature du solvant**, **catalyseur**, nous jouons aussi sur la **nature des produits obtenus**, ce qui nous permet d'**orienter** la réaction vers la formation des **produits ciblés**.

Références :

1. Li, W.; Zhao, X.; Manthiram, A., Room-temperature synthesis of Pd/C cathode catalysts with superior performance for direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (10), 3468-3476.
2. Chen, M.; Wang, Z. B.; Zhou, K.; Chu, Y. Y., Synthesis of Pd/C catalyst by modified polyol process for formic acid electrooxidation. *Fuel Cells* **2010**, 10 (6), 1171-1175.
3. Liu, Z.; Hong, L.; Tham, M. P.; Lim, T. H.; Jiang, H., Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources* **2006**, 161 (2), 831-835.
4. Ishida, T.; Tsunoda, R.; Zhang, Z.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Ohashi, H.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M., Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 150, 523-531.
5. Pearlman, W. M., Noble metal hydroxides on carbon nonpyrophoric dry catalysts. *Tetrahedron Letters* **1967**, 8 (17), 1663-1664.
6. Albers, P. W.; Möbus, K.; Wieland, S. D.; Parker, S. F., The fine structure of Pearlman's catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (7), 5274-5278.
7. Zhao, J.; Chen, W.; Zheng, Y.; Li, X.; Xu, Z., Microwave polyol synthesis of Pt/C catalysts with size-controlled Pt particles for methanol electrocatalytic oxidation. *Journal of materials science* **2006**, 41 (17), 5514-5518.
8. Kaprielova, K. M.; Ovchinnikov, I. I.; Yakovina, O. A.; Lisitsyn, A. S., Synthesis of Pt/C catalysts through reductive deposition: ways of tuning catalytic properties. *ChemCatChem* **2013**, 5 (7), 2015-2024.
9. Lemus, J.; Bedia, J.; Calvo, L.; Simakova, I.; Murzin, D. Y.; Etzold, B.; Rodriguez, J.; Gilarranz, M., Improved synthesis and hydrothermal stability of Pt/C catalysts based on size-controlled nanoparticles. *Catalysis Science & Technology* **2016**, 6 (13), 5196-5206.
10. Chan-Thaw, C. E.; Chinchilla, L. E.; Campisi, S.; Botton, G. A.; Prati, L.; Dimitratos, N.; Villa, A., AuPt Alloy on TiO₂: A Selective and Durable Catalyst for l-Sorbose Oxidation to 2-Keto-Gulonic Acid. *CHEMSUSCHEM* **2015**, 8 (24), 4189-4194.
11. Villa, A.; Carine, E.; Schiavoni, M.; Campisi, S.; Wang, D.; Prati, L., Fragrances by selective oxidation of long-chain alcohols. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, 35 (6), 945-951.
12. Cheng, N.; Lv, H.; Wang, W.; Mu, S.; Pan, M.; Marken, F., An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (21), 7246-7249.
13. Alekseenko, A.; Guterman, V.; Volochaev, V.; Belenov, S., Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts. *Inorganic Materials* **2015**, 51 (12), 1258-1263.
14. Galvagno, S.; Capannelli, G.; Neri, G.; Donato, A.; Pietropaolo, R., Hydrogenation of cinnamaldehyde over Ru/C catalysts: effect of Ru particle size. *Journal of molecular catalysis* **1991**, 64 (2), 237-246.
15. Zhang, L.; Winterbottom, J. M.; Boyes, A. P.; Raymahasay, S., Studies on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/C catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1998**, 72 (3), 264-272.
16. Ma, H.; Wang, L.; Chen, L.; Dong, C.; Yu, W.; Huang, T.; Qian, Y., Pt nanoparticles deposited over carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Communications* **2007**, 8 (3), 452-456.
17. Hong, Y.-C.; Sun, K.-Q.; Zhang, G.-R.; Zhong, R.-Y.; Xu, B.-Q., Fully dispersed Pt entities on nano-Au dramatically enhance the activity of gold for chemoselective hydrogenation catalysis. *Chemical Communications* **2011**, 47 (4), 1300-1302.
18. Erasmus, E., Hydrogenation of cinnamaldehyde over an ionic cobalt promoted alumina-supported palladium catalyst. *South African Journal of Chemistry* **2013**, 66, 00-00.
19. Jahjah, M.; Caron, B.; Menuel, S.; Monflier, E.; Djakovitcha, L.; Pinela, C., Hydrogenation of cinnamaldehyde with heterogeneous catalyst in the presence of cyclodextrins. *Arkivoc* **2011**, 7, 406-415.
20. Pham-Huu, C.; Keller, N.; Ehret, G.; Charbonniere, L. c. J.; Ziessel, R.; Ledoux, M. J., Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, 170 (1), 155-163.
21. Hajek, J.; Kumar, N.; Francova, D.; Paseka, I.; Mäki-Arvela, P.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pt-Modified Molecular Sieve Catalysts. *Chemical engineering & technology* **2004**, 27 (12), 1290-1295.



Chapitre 2 :
Partie
Expérimentale

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons **détailler le travail** que nous avons effectué durant le stage au niveau du laboratoire, en commençant par les **synthèses des catalyseurs**, leurs **caractérisations** et enfin les **tests catalytiques**.

I. Produits utilisés :

Produits	Propriétés	Fournisseur
$Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O$	$M = 230.43 \text{ g/mol}$ Pureté : +40%	Sigma Aldrich
$[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$	$M = 387.21 \text{ g/mol}$ Pureté : + 50%	Sigma Aldrich
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$	$M = 397.80 \text{ g/mol}$ Pureté : 99%	Sigma Aldrich
PVA (poly-vinyl-alcool)	$M = 44000 \text{ g/mol}$ Pureté : +99%	Sigma Aldrich
$NaBH_4$	$M = 37.83 \text{ g/mol}$ Pureté : +99%	Sigma Aldrich
charbon actif	Purum	Riedel-de Haën
$LiOH \cdot H_2O$	$M = 41.96 \text{ g/mol}$ Pureté : 98,5%	Sigma Aldrich
Acide acétique	$M = 60.05 \text{ g/mol}$ Pureté : +99%	Sigma Aldrich
éthanol	$M = 46.07$ Pureté : 96%	Sigma Aldrich
cinnamaldéhyde	$M = 132.16 \text{ g/mol}$ Pureté : 98%	Fluka

II. Synthèse des catalyseurs :

II.1. Catalyseurs 5%Pd/C, 5%Pt/C et 5%Au/C :

Ces catalyseurs ont été synthétisés par **voie colloïdale** consistant à **réduire le métal en solution à l'aide d'un agent réducteur ($NaBH_4$)** puis à le déposer sur le support.

Ci-dessous un exemple des calculs effectués pour déterminer les quantités exactes de chaque produit chimique.

➤ On va préparer $m=0,5g$ de catalyseur à 5% en Pd.

$$\begin{array}{lcl} 0,5g & \longrightarrow & 100\% \\ m_{Pd}^0 & \longrightarrow & 5\% \end{array}$$

$$m_{Pd}^0 = 0,025g ; M_{Pt} = 106,42 \text{ g/mol}$$
$$m(\text{préc}_{Pd}) = ?? ; M_{Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O} = 230,43 \text{ g/mol}$$

$$\checkmark m(\text{préc}_{Pd}) = 0,05413g$$

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

$$\begin{array}{lcl} 0,5\text{g} & \longrightarrow & 100\% \\ m_{\text{charbon}} & \longrightarrow & 95\% \\ & \checkmark & m_{\text{charbon}} = 0,475\text{g} \\ & & \checkmark \end{array}$$

- $m_{\text{Pd}} / m_{\text{PVA}} = 1/0,5 = 2$ solution à 1% en PVA (en poids)

$$\begin{array}{lcl} m_{\text{PVA}} = m_{\text{Pd}} / 2 = 0,025 / 2 & \Rightarrow & m_{\text{PVA}} = 0,0125\text{g} \\ 1\text{g de PVA} & \longrightarrow & 100\text{g de solution} \\ 0,0125\text{g de PVA} & \longrightarrow & m_{\text{solution de PVA}} \\ & \checkmark & m_{\text{solution de PVA}} = 1,25\text{g} \end{array}$$

- $n_{\text{Pd}} / n_{\text{NaBH}_4} = 1/4 = 0,25$

$$\begin{array}{l} n_{\text{NaBH}_4} = n_{\text{Pd}} / 0,25 = (0,025/106,42) / 0,25 \Rightarrow n_{\text{NaBH}_4} = 9,3967 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \\ m = n \cdot M = 9,3967 \cdot 10^{-4} \cdot 37,83 \\ \checkmark m_{\text{NaBH}_4} = 0,0355\text{g} \end{array}$$

• Protocol :

Nous avons mélangé le précurseur du palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec une solution à 1% en PVA « alcool polyvinylique » et 40mL d'eau, sous agitation pendant 5min. Puis nous avons ajouté le NaBH_4 au mélange en laissant sous agitation pendant 5min. Pour finir, nous avons ajouté le charbon actif et avons laissé sous agitation pendant 24h avant de sécher le catalyseur dans un bain de sable à 80°C.

✚ Remarque : les calculs sont les mêmes pour tous les autres catalyseurs.

II.2. Catalyseur 10%Pd/C :

Ce catalyseur a été préparé par **synthèse colloïdale** qui consiste à **réduire le métal en solution avant sa déposition sur le support** et par **imprégnation classique** qui consiste à **mettre le métal en contact avec le support afin d'assurer la déposition des particules métalliques sur le support**.

II.2.1. Synthèse colloïdale :

• Protocol :

Le catalyseur est préparé en mélangeant le précurseur du palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec le **charbon actif** et 40mL d'eau, sous agitation pendant 5min. Puis en ajoutant la solution de PVA au mélange et laissant sous agitation pendant 5min. Le NaBH_4 a été ajouté à la fin et la suspension colloïdale a été laissée sous agitation pendant 24h avant de sécher le catalyseur dans un **bain de sable** à 80°C.

II.2.2. Imprégnation classique :

• Protocol :

Il faut mélanger le précurseur du palladium $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avec 40mL d'eau et laisser le mélange sous agitation pendant 5min. Ajouter ensuite le **charbon actif** et laisser sous agitation pendant 24h. Sécher dans un **bain de sable** à 80°C.

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

II.3. Catalyseur 5%Pd(OH)₂/C :

Pour préparer ce catalyseur on a fait une **imprégnation** du **métal sur le support** suivie d'une **oxydation** à l'aide d'une **base** pour avoir l'**hydroxyde métallique** supporté.

• Protocol :

Nous avons d'abord mélangé le précurseur métallique **Pd(NO₃)₂,H₂O** et le **support** en solution avec **50mL d'eau**. Puis avons mis le mélange sous **agitation vigoureuse** pendant **10 min** à **T=80°C**. Nous avons ensuite ajouté le **LiOH,H₂O** tout en arrêtant le chauffage et en laissant **sous agitation** pendant **24h**. Sécher le catalyseur dans un **bain de sable** à **80°C** puis le laver avec de l'**acide acétique**.

III. Traitement thermique des catalyseurs :

Le traitement thermique des catalyseurs consiste à les exposer à un **flux de gaz** à de **hautes températures**, afin d'**éliminer les ligands** du sel précurseur ainsi que toute trace d'**humidité** ou d'**impuretés**, **libérant** ainsi les **pores** du catalyseur, et **augmentant** par la suite sa **surface spécifique**.

Il existe deux types de traitements :

- La **calcination** qui se fait sous flux d'**air** ou d'un mélange d'**O₂** et de **N₂**
- La **réduction** qui se fait sous flux de **H₂**

❖ Conditions du traitement des catalyseurs :

Tableau 2 : conditions de calcination et de réduction de chaque catalyseur

Catalyseur	Type de traitement	Débit de gaz	Montée	Durée
5% Pd/C	Calcination	N ₂ : 48mL/min O ₂ : 12mL/min	20°C/min	1h à 500°C
10% Pd/C (col)	Calcination + réduction	N ₂ : 32 mL/min O ₂ : 8 mL/min	2°C/min	2h à 400 °C
		H ₂ : 40 mL/min	2°C/min	2h à 400 °C
10% Pd/C (imp)	Calcination + réduction	N ₂ : 24 mL/min O ₂ : 6 mL/min	2°C/min	2h à 400 °C
		H ₂ : 30 mL/min	2°C/min	2h à 400 °C
5% Pt/C	Calcination	N ₂ : 48 mL/min O ₂ : 12 mL/min	20°C/min	1h à 500°C
5% Au/C	Calcination	N ₂ : 48 mL/min O ₂ : 12 mL/min	20°C/min	1h à 500°C

Les deux catalyseurs qui ont subi une **calcination suivie d'une réduction** nécessitent un refroidissement d'une nuit, suivi d'une **purge** avec du N_2 entre les deux traitements.

Les traitements ont été faits dans des **réacteurs en quartz et en verre**.

IV. Caractérisations des catalyseurs :

IV.1. Surface spécifique:

Cette technique nous permet de faire une analyse **texturale** des catalyseurs en déterminant leur **surface spécifique** ainsi que le **diamètre** ou la **taille de leurs pores**.

IV.1.1. Appareillage :



Figure 1 : Appareil d'adsorption/désorption d'azote « Quantachrome NOVA 1000e »

IV.1.2. Principe :

La méthode de **Brunauer, Emmett et Teller** consiste à déterminer la **quantité de gaz** nécessaire pour former une « **monocouche** » à la surface du solide. Connaissant le **nombre de molécules** de gaz qui constituent la **monocouche** et la **surface qu'occupe une molécule de gaz**, on peut aisément calculer la **surface spécifique** du solide ainsi que la **taille** de ses **pores**¹.

IV.1.3. Protocol :

- Mettre une petite masse du **charbon** dans une **cellule pesée avant et après introduction du support** et la placer dans le compartiment du **dégazage** (à gauche) pendant **6h à 350°C**.
- Une fois le dégazage achevé, placer la cellule dans le compartiment d'**analyse** (à droite) et remplir le **dewar** avec de l'**azote liquide** et **lancer l'analyse**.
- Récupérer les **informations** et les **résultats traités** avec le logiciel.

IV.2. Diffraction des Rayons X :

La **DRX** nous permet d'effectuer une analyse **structurale** des catalyseurs en **identifiant** les différentes **phases cristallines** présentes et estimant approximativement la **taille de leurs particules**.

IV.2.1. Appareillage :



Figure 2 : Diffractomètre des Rayons X « Rigaku Mini Flex 600 »

IV.2.2. Principe :

La **distance inter-réticulaire** notée « d_{hkl} » caractéristique des **plans réticulaires**, est à l'origine de cette technique. Quand le faisceau des **rayons X** rencontre ces plans, il est **diffracté** selon des **angles spécifiques** dépendant des d_{hkl}^2 .

Cette technique repose sur la **loi de Bragg** qui a pour formule $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}}$ où :

- ✓ λ est la longueur d'onde du faisceau des rayons X.
- ✓ θ est l'angle de diffraction des rayons X.
- ✓ n est l'ordre de diffraction.

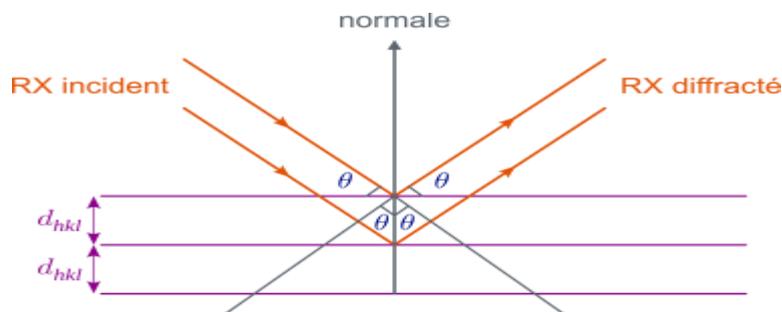


Figure 3 : principe de la loi de Bragg

IV.2.3. Protocol :

-Mettre le catalyseur en **poudre** dans le **porte échantillon**, bien le presser pour former une **surface lisse et homogène** puis placer le tout à l'intérieur de l'appareil.

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

-Régler les paramètres de l'analyse. Dans notre cas :

- $2\theta \in [35^\circ - 70^\circ]$

- pas = $0,005^\circ$

- temps d'acquisition = $0,5\text{ s}$

-Lancer l'analyse et récupérer le catalyseur à la fin, cette analyse n'étant pas destructrice.

IV.2.4. Calculs:

✚ La distance inter-réticulaire d_{hkl} se calcule par la loi de Bragg citée en (IV.2.2. Principe)

✚ La taille des particules métalliques se calcule par la loi de Scherrer : $d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$

avec : $K = c^{ste} = 0,9$ et β = largeur à mi-hauteur du pic

IV.3. Spectroscopie d'Absorption Atomique :

La SAA est une technique d'analyse **quantitative** qui permet de **quantifier un élément chimique** (en solution). Nous l'utiliserons pour déterminer le **taux de dépôt** de nos **métaux** sur le support, autrement dit la **teneur réelle en métal** dans le catalyseur.

IV.3.1. Appareillage :



Figure 4 : Spectroscopie d'absorption atomique « Perkin Elmer Instrument AAnalyst 300 »

IV.3.2.Principe :

La **flamme** « air-acétylène » **atomise** l'élément à doser, qui **absorbe** à son tour des **photons** qui lui sont **spécifiques** et dont la source est une **lampe à cathode creuse** qui est aussi **spécifique** à chaque élément. Le **nombre de photons** étant **proportionnel** au **nombre d'atomes** de l'élément à doser nous permet donc de connaître la **concentration** de ce dernier dans la solution à analyser en **mg/L³**.

IV.3.3.Protocol :

✓ Préparation de la solution mère :

Cette solution correspond à la **concentration maximale** du métal que l'appareil peut détecter. Elle sert à préparer les **solutions étalons** pour construire la **courbe d'étalonnage** « **abs = f (C_(mg/L))** ».

❖ Solution mère pour le 5%Au/C :

Prélever **0,1mL** d'une solution de **HAuCl₄** (10mg/L) et la **diluer** dans **100mL** d'eau distillée pour avoir une concentration de **10 ppm** (concentration maximale) en **Au**.

❖ Solution mère pour le 5%Pd/C et les 10%Pd/C :

Peser **21,65 mg** de **Pd(NO₃)₂.H₂O** et la dissoudre dans **1 L** d'eau distillée pour avoir une concentration de **10 ppm** (concentration maximale) en **Pd**.

✓ Préparation des solutions étalons :

Ces solutions servent à donner la **courbe d'étalonnage** « **abs = f (C_(mg/L))** » qui nous aidera à déterminer la **teneur** de notre **métal** en solution.

Nous préparons généralement cinq solutions étalons de **10 mL** pour minimiser l'erreur et avoir une bonne droite.

La préparation est la même pour les deux métaux suivant la loi **C₁V₁ = C₂V₂** où :

C₁ = 10 ppm, **V₁** = volume à prélever de la solution mère, **C₂ = 1, 2, 4, 6, 8 ppm** et **V₂** = volume d'eau distillée à ajouter pour compléter les 10 mL.

S₁ = 1 ppm : 1 mL de la solution mère + 9 mL d'eau distillée

S₂ = 2 ppm : 2 mL de la solution mère + 8 mL d'eau distillée

S₃ = 4 ppm : 4 mL de la solution mère + 6 mL d'eau distillée

S₄ = 6 ppm : 6 mL de la solution mère + 4 mL d'eau distillée

S₅ = 8 ppm : 8 mL de la solution mère + 2 mL d'eau distillée

✓ Préparation des solutions à analyser :

Ce sont les solutions qui nous donneront la **concentration** du **métal** en solution.

❖ Catalyseur 5% Au/C :

Dissoudre **16 mg** du catalyseur dans **3 mL** d'eau régale (**2,25mL** de **HCl** + **0,75mL** de **HNO₃**) puis les diluer dans **100 mL** d'eau distillée. (Diluer encore si nécessaire)

Injecter la solution dans l'appareil et noter la concentration donnée.

❖ Catalyseurs 5% et 10% Pd/C :

Dissoudre **10 mg** de chaque catalyseur dans **3 mL** d'eau régale (**2,25mL** de **HCl**+ **0,75mL** de **HNO₃**) puis les diluer dans **100 mL** d'eau distillée. (Diluer encore si nécessaire)

Injecter les solutions dans l'appareil et noter les concentrations données.

V. Tests catalytiques :

L'**activité** des catalyseurs a été testée dans la réaction de l'**hydrogénation de la cinnamaldéhyde**.

- Dans un premier temps, la réaction a été menée dans un **ballon tricol** avec **agitation magnétique**, à **température ambiante** et sous **pression atmosphérique d'hydrogène**.

Notre mélange réactionnel était constitué de : **3mL de cinnamaldéhyde**, **6mL d'éthanol** et de **0,1 g de catalyseur** et la réaction a duré **7h**.

Avant de lancer l'agitation il faut faire un système de **vide/H₂** plusieurs fois (c'est-à-dire envoyer un flux d'hydrogène dans le ballon puis l'aspirer avec une pompe à vide) pour s'assurer de l'**absence** de toute **impureté** dans notre milieu réactionnel.

L'hydrogène était rempli dans un **ballon Baudruche** qui était relié au ballon tricol comme c'est montré dans le montage suivant :



Figure 5 : 1^{er} dispositif expérimental de la réaction de l'hydrogénation de la cinnamaldéhyde

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

- Dans un second temps, la réaction a été menée dans le **réacteur en inox** avec **agitation**, à **température ambiante** et sous une pression de **30 bars** en **hydrogène**.

Notre mélange réactionnel était constitué de **3 mL de cinnamaldéhyde**, de **6 mL d'éthanol** et de **0,1 g de catalyseur**, la réaction a duré **12h**.

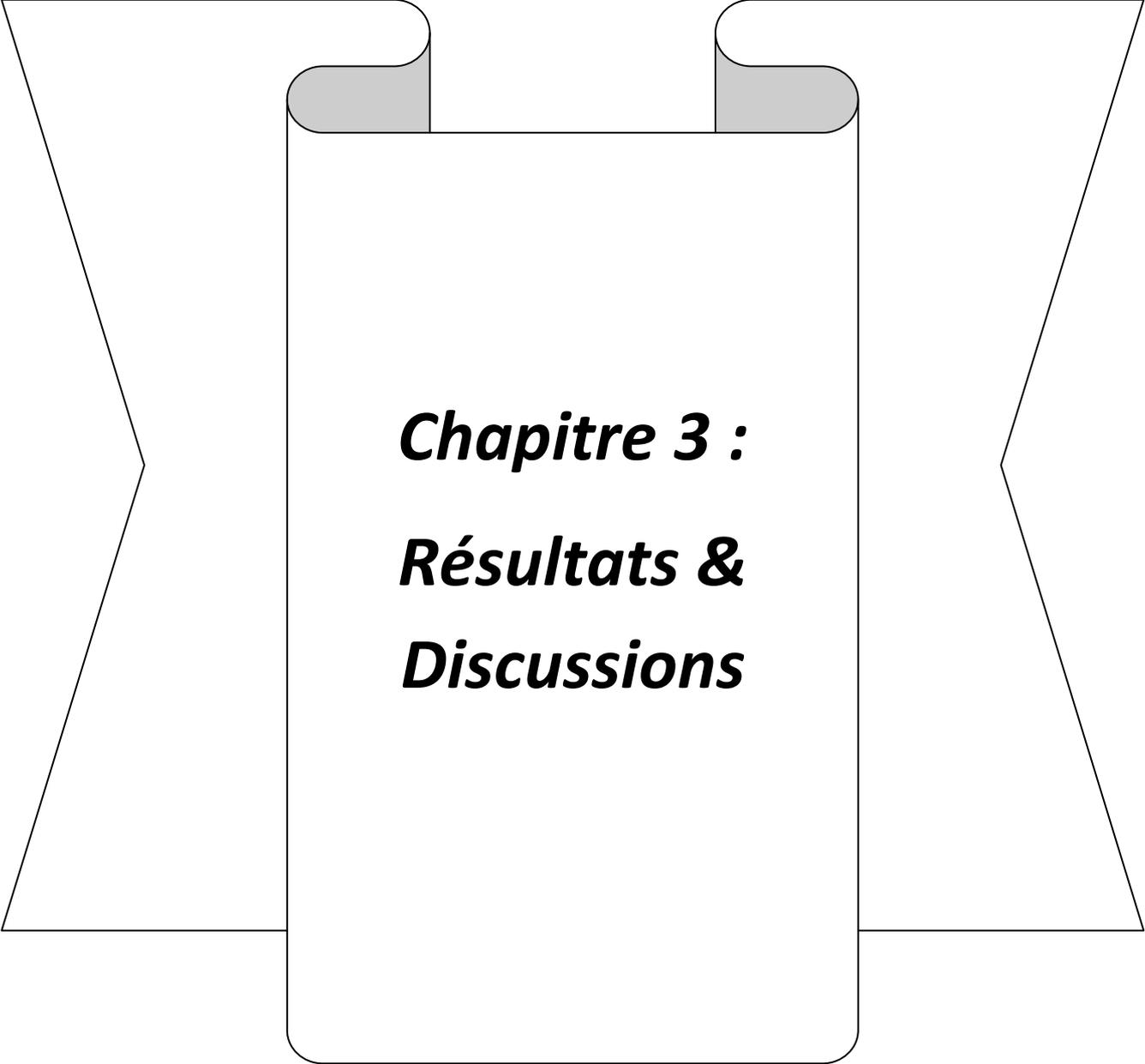
Avant de lancer la réaction il faut faire des **purges en hydrogène** pour s'assurer que notre milieu réactionnel ne contient pas d'**impuretés**.



Figure 6 : 2nd dispositif expérimental de la réaction de l'hydrogénation de la cinnamaldéhyde en réacteur sous pression

Références :

1. Soubeyrand, E. Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille, **2012**. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides.
2. Verstraete, J. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse, **2005**. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulats siliceux naturel.
3. Christian, M. Thèse de Doctorat, Université de Paris, **2007**. Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave.



Chapitre 3 :
Résultats &
Discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons les **différents résultats obtenus** lors de ce travail.

I. Synthèse des catalyseurs :

Le tableau suivant regroupe les différents catalyseurs synthétisés.

Tableau 1 : Récapitulatif des catalyseurs préparés

Catalyseurs	Méthode de synthèse	Masse préparée (g)	Masse récupérée après traitement (g)
5% Pd/C	Colloïdale	0,5	0,0477
5% Pd(OH) ₂ /C	Imprégnation	0,5	0,4
5% Pt/C	Colloïdale	0,5	0,0161
5% Au/C	Colloïdale	0,5	0,0284
10% Pd/C	Colloïdale	1	0,4
10% Pd/C	Imprégnation	1	0,6

Nous constatons que pour les trois premiers catalyseurs (**5%Pd, Pt et Au**), une **perte en masse très importante** est observée à l'issue du traitement thermique. Le charbon étant **trop fin**, il est passé à **travers le verre fritté** du réacteur qui était positionné en **vertical**, induisant ainsi la **chute drastique de la masse**.

Dans le cas des deux catalyseurs à **10% en Pd**, nous avons travaillé avec un **réacteur horizontal**, et avons utilisé de la **laine de verre** pour **bloquer** la sortie de ce dernier, tout en **réduisant le débit des gaz**. En conséquence, la **perte en masse fut beaucoup moins prononcée**.

Le catalyseur **10% Pd(OH)₂/C** n'ayant subi qu'un **lavage** à l'acide acétique au lieu d'un traitement thermique, la **quasi-totalité** de la masse a été récupérée en fin de synthèse.

Nous signalons que nous pouvons **minimiser cette perte en masse**, en améliorant la **résistance mécanique du charbon**.

II. Caractérisations :

II.1. Adsorption/désorption d'azote sur charbon actif :

La figure suivante montre l'**isotherme d'adsorption** de l'**azote** sur le **charbon** :

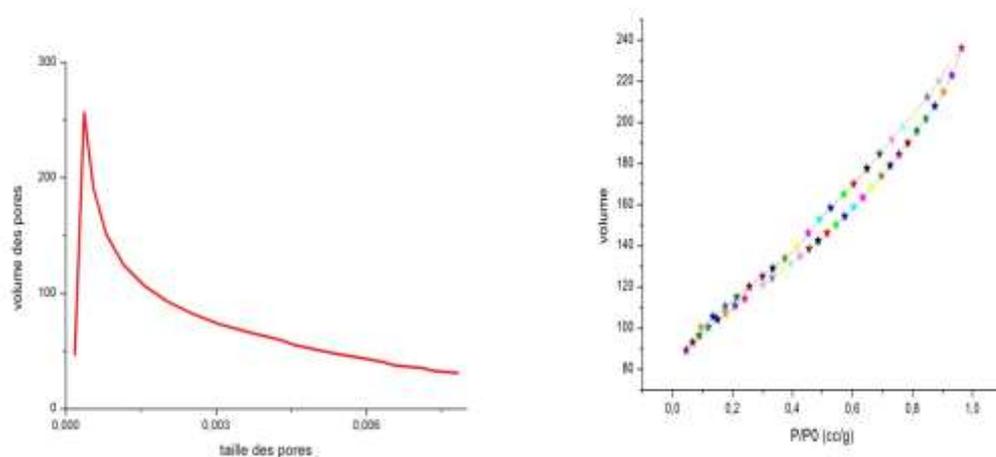


Figure 1 : isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur le charbon (à droite) et distribution de la taille de pores (à gauche).

L'**isotherme** est de **type IV** ce qui veut dire que le **charbon** est **mésoporeux**. La **boucle d'hystérésis** est de **type H₄** qui correspond à une **condensation capillaire (transition brutale de la phase gaz présente dans les mésopores à la phase liquide sous l'effet d'interactions avec la surface du charbon générant des pores en fentes uniformes)**¹.

Tableau 2 : résultats de l'analyse texturale par adsorption/désorption d'azote

Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume des pores (cm ³ /g)
365	3	0,231

Nous remarquons que le **charbon actif** présente une **importante surface spécifique de 365m²/g**. Toutefois, une **grande surface spécifique n'implique pas toujours une bonne dispersion du métal**. Nous avons vu dans le **chapitre 1** que certains catalyseurs de métaux nobles sur charbon présentent une **répartition assez hétérogène du métal à la surface du support avec des zones clairement appauvries en particules métalliques**².

II.2. Spectroscopie d'absorption atomique :

Cette technique a été utilisée afin de **déterminer les teneurs réelles en métal** sur chaque catalyseur. En effet, au **cours de la synthèse**, il est **possible** que seule **une partie** de la phase **métallique** soit **réellement déposée** sur le **support** induisant ainsi des **teneurs réelles inférieures aux teneurs théoriques**. Ceci est d'autant **plus vrai** que la **quantité de métal à déposer est grande**.

La figure suivante représente les **courbes d'étalonnage « abs = f(C_m) »** de l'**or** et du **palladium**.

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

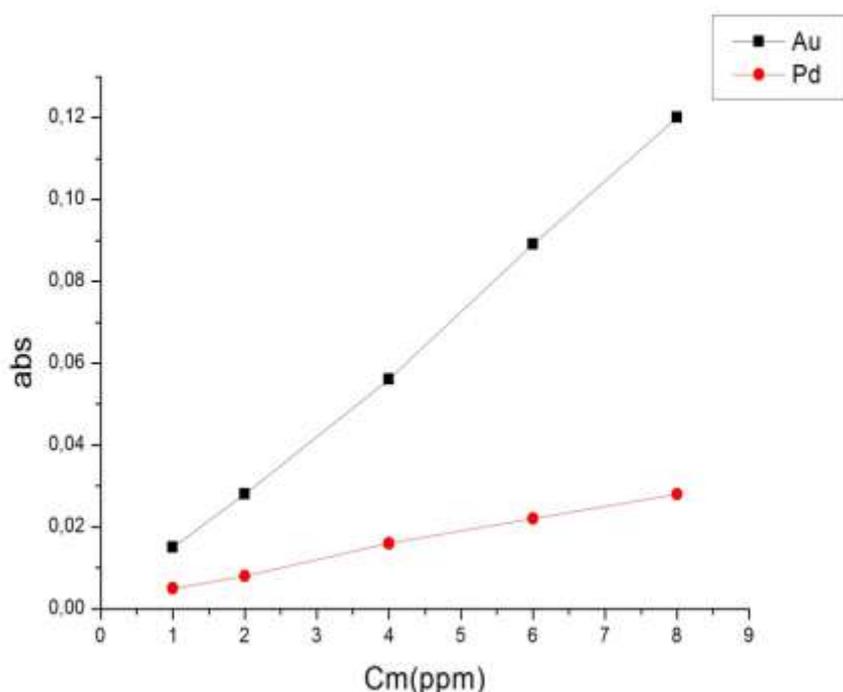


Figure 2 : courbes d'étalonnages du Pd et du Au

Après étalonnage, les solutions de catalyseurs dissous ont été analysées. Les concentrations des solutions analysées nous ont servi à calculer le taux de dépôt de la phase active, d'où les teneurs réelles en métal. Toutes les données sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 3 : taux de dépôt de la phase métallique au cours de la synthèse

Catalyseur	Teneur théorique en métal (%)	Concentration mesurée (ppm)	Taux de dépôt (%)
Pd/C	5	5,506	100
Pd/C (col)	10	8,729	90
Pd/C (imp)	10	6,887	70
Au/C	5	8,956	100

Nous remarquons d'après ce tableau que **tout le métal** introduit au cours de la synthèse est **déposé sur le support**, exception faite du catalyseur **10% Pd/C** préparé par **impregnation** où le **taux de dépôt** n'est que de **70%**, soit une **teneur réelle en palladium** de **7%** au lieu de **10%**. Le **même catalyseur** préparé par **synthèse colloïdale** arrive à un **taux de dépôt** de palladium de **90%**, soit une **teneur réelle** de **9%** de Pd/C. Pour les catalyseurs **5% Pd/C** et **5% Au/C**, toute la phase active a été déposée.

II.3. Diffraction des rayons X :

A titre de **comparaison**, nous avons d'abord **caractérisé** les catalyseurs **5% Pd, Pt et Au** en présence de **PVA (avant calcination)**. Dans les trois cas, le **diffractogramme présente un bruit de fond très important, recouvrant partiellement les pics de diffraction**.

A titre d'exemple, les **figures suivantes** montrent les **diffractogrammes** obtenu avec les catalyseurs **5% Pd/C & 5%Pt/C**.

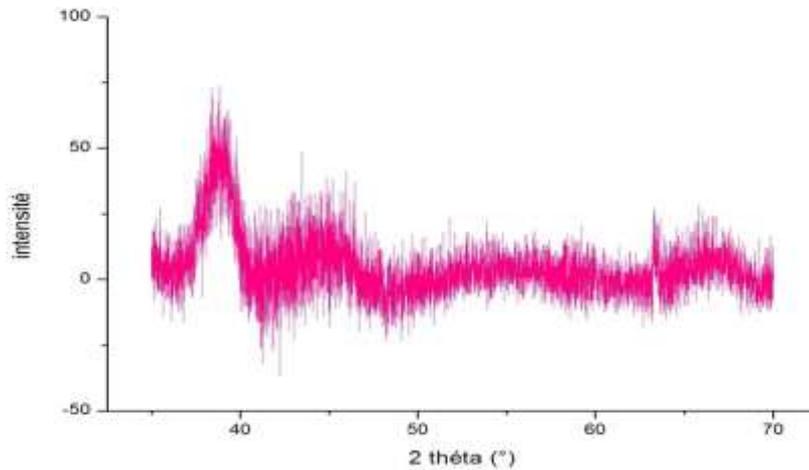


Figure 3 : diffractogramme du catalyseur 5% Pd/C avant calcination

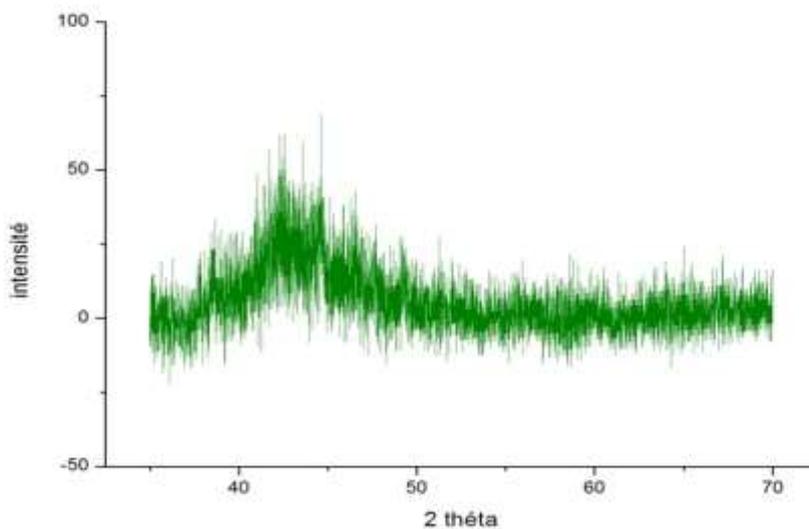


Figure 4: diffractogramme du catalyseur 5% Pt/C avant calcination

Le **bruit de fond important** peut être attribué à la présence du **polymère (PVA)** utilisé lors de la **synthèse colloïdale** de ces catalyseurs, ces derniers n'ayant **pas** subi de **traitement thermique**, le **PVA n'a pas été éliminé** et **couvre** donc leur **surface**. Le **pic principal du palladium**, situé à **39,8°** et celui du **platine**, situé à **44,32°** indiqueraient que les **particules**

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

métalliques sont de **faible taille (2 – 4 nm)** mais ce **calcul** comporte **trop d'erreur** du fait de la **mauvaise définition des pics**.

Par la suite, les **catalyseurs** seront **caractérisés après traitement thermique** (sauf dans le cas du **Pd(OH)₂/C** où seul **un lavage** à l'acide acétique est utilisé).

Les figures 4 et 5 montrent les **diffractogrammes** des catalyseurs **5%Pd/C** après **calcination** (figure 5) et **10%Pd/C** après **calcination + réduction** (figure 6).

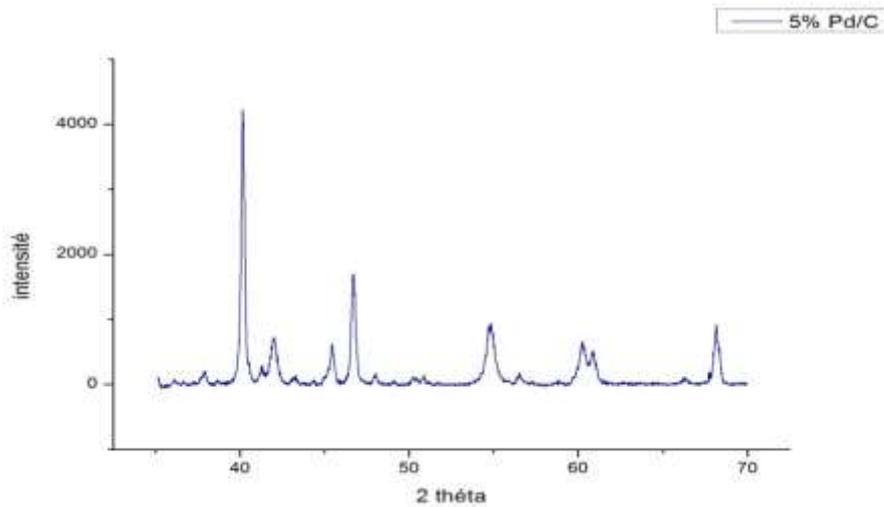


Figure 5 : diffractogramme du catalyseur 5% Pd/C après calcination

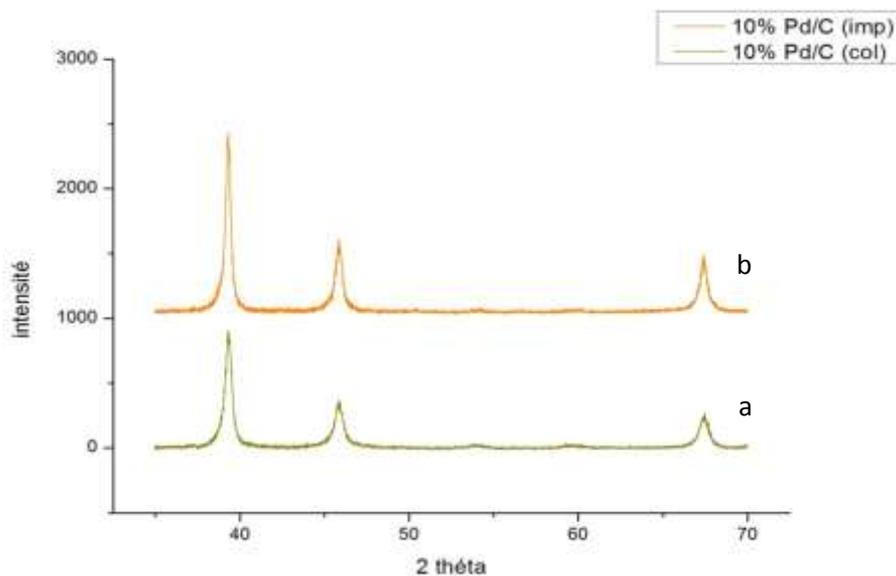


Figure 6 : Diffractogrammes des catalyseurs après traitement thermique (a) : 10% Pd/C préparé par synthèse colloïdale, (b) : 10% Pd/C préparé par imprégnation

A l'issue de la **calcination** (figure 5), le **diffractogramme présente de nombreux pics bien définis** indiquant une **bonne cristallisation** du matériau et une **taille des particules relativement importante**.

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

La comparaison avec la banque de données ICDD a permis d'identifier la présence de palladium métallique Pd⁰ et d'oxyde de palladium PdO. Ceci est tout à fait normal du fait que le catalyseur n'a pas été réduit. La taille moyenne des particules de Pd est estimée à 40 nm, celle du PdO à 25 nm. Ces tailles moyennes, importantes, sont dues au fait que nous avons eu un problème lors de la calcination (montée en température de 20°C.min⁻¹) ce qui engendre inévitablement un frittage de la phase métallique^[3-4].

Les résultats sont regroupés en tableau 4.

Tableau 4 : attribution des pics de diffraction du catalyseur 5% Pd/C calciné

Catalyseurs	2θ (°)	Attribution des pics	d _{hkl} (Å)	β* (°)	Taille moyenne des particules (nm)
5% Pd/C	40,1	Pd ⁰	2,2436	0,197	40 pour Pd
	41,9	PdO	2,1506	0,436	
	45,4	PdO	1,9946	0,195	
	46,6	Pd ⁰	1,9442	0,244	
	54,8	PdO	1,6719	0,502	25 pour PdO
	60,3	PdO	1,5334	0,490	
	60,8	PdO	1,5204	0,330	
	68,1	Pd ⁰	1,3748	0,262	

* β : largeur du pic à mi-hauteur (FWHM)

Les diffractogrammes de la figure 6 montrent que tout le PdO est réduit en Pd à l'issue du traitement thermique de réduction à 400°C. Seuls les pics de Pd⁰ sont présents, comme indiqué dans le tableau 5.

Tableau 5 : attribution des pics de diffraction des catalyseurs 10% Pd/C calcinés et réduits et la taille des particules métalliques

Catalyseurs	2θ (°)	Attribution des pics	d _{hkl} (Å)	β* (°)	Taille moyenne des particules (nm)
10% Pd/C (col)	39,2	Pd ⁰	2,2914	0,424	17
	45,8	Pd ⁰	1,9782	0,570	
	67,5	Pd ⁰	1,3863	0,634	
10% Pd/C (imp)	39,2	Pd ⁰	2,2908	0,320	23
	45,8	Pd ⁰	1,9780	0,434	
	67,3	Pd ⁰	1,3885	0,464	

* β : largeur du pic à mi-hauteur (FWHM)

La taille moyenne des particules de palladium est d'environ 17 nm pour le catalyseur préparé par synthèse colloïdale et de 23 nm pour celui préparé par imprégnation. Ces tailles relativement importantes pourraient s'expliquer par la forte charge en palladium (10% en masse) de ces deux catalyseurs et du faible encrage de ces particules sur le support. En effet, classiquement en catalyse, les matériaux à base de métaux nobles sont synthétisés à de très faibles teneurs (0,5 - 2%), ce qui associé à une bonne surface spécifique et une

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

bonne interaction métal/support, conduit à des particules métalliques très petites (<2 nm)⁴.

La figure suivante représente le **diffractogramme** du catalyseur 5% Pd(OH)₂/C lavé avec du CH₃COOH.

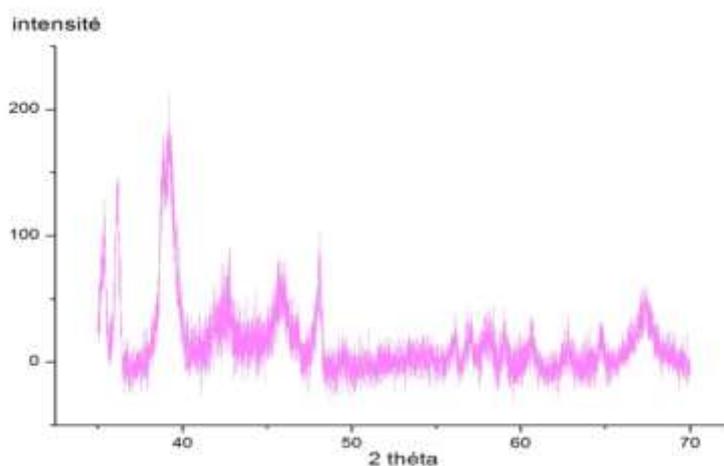


Figure 7 : diffractogramme du catalyseur 5% Pd(OH)₂/C

Nous remarquons la **présence de nombreux pics de diffraction relativement larges et peu intenses**. Ceci est **caractéristique de fines particules de la phase métallique (la largeur des pics étant inversement proportionnelle à la taille des particules)**.

Tableau 6 : attribution des pics de diffraction du catalyseur 5% Pd(OH)₂/C

Catalyseur	2θ (°)	Attribution des pics	d _{hkl} (Å)	β* (°)	Taille moyenne des particules (nm)
5% Pd(OH) ₂ /C	35,3	Pd(OH) ₂	Pic incomplet		7
	36,1	Pd ₂ O	2,4804	0,283	
	39,0	Pd(OH) ₂	2,3029	0,966	
	42,2	PdO	2,1360	2,060	
	45,8	Pd(OH) ₂	1,9770	1,300	
	60,5	PdO	1,5279	0,370	
	67,4	PdO ₂	1,3877	1,140	

* β : largeur du pic à mi-hauteur (FWHM)

La **comparaison avec la banque de données ICDD** montre la **coexistence** de plusieurs phases cristallines, à savoir : Pd(OH)₂, phase majoritaire, Pd₂O, PdO et PdO₂. L'**existence des oxydes de palladium** peut être **expliquée** par l'**utilisation du LiOH** pour **passer des nitrates de palladium** (sel précurseur) à l'**hydroxyde de palladium**, sans **aucun traitement thermique** ultérieur. En revenant vers la **littérature**, les articles décrivant la **synthèse** de catalyseurs

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

$Pd(OH)_2/C$ n'ont **pas** utilisé la **DRX** pour **mettre en évidence** les **phases cristallines**^[5-6-7]. Seule la **MET** a été utilisée pour **estimer la taille moyenne** des **particules de palladium**.

En plus des **catalyseurs** à base de **palladium**, nous avons également **caractérisé** le catalyseur **5%Au/C** par **diffraction des rayons X** (figure 6). Ce catalyseur a été **calciné 1h** à **500°C** avec une **montée de 20°C.min⁻¹**.

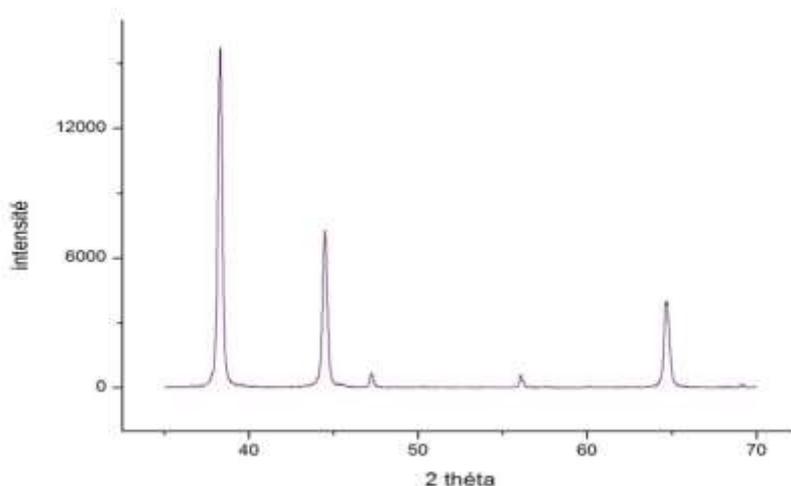


Figure 8 : diffractogramme du catalyseur 5% Au/C après calcination

La figure montre bien la **présence de pics de diffraction** de l'**or**. Ces **pics** sont **fins** et **intenses** révélant clairement de **grosses tailles** des **particules d'or**, estimées à **35nm** à partir de la relation de **Debye-Scherrer**. Les petits **pics** à $2\theta = 47,2^\circ$, 56° et 69° correspondent au **charbon cristallin**. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'**or** est connu pour **former difficilement** des **nanoparticules** ; il a **tendance** à l'**agglomération** particulièrement sous **effet thermique**. Mais dans notre cas, il était **nécessaire de calciner** le catalyseur à **500 °C** pour s'assurer de l'**élimination totale** du **PVA**⁸.

Tableau7 : attribution des pics de diffraction du catalyseur 5% Au/C et taille des particules métalliques

Catalyseur	2θ (°)	Attribution des pics	d_{hkl} (Å)	β^* (°)	Taille moyenne des particules (nm)
5% Au/C	38,2	Au^0	2,3508	0,267	35
	44,4	Au^0	2,0363	0,265	
	64,6	Au^0	1,4409	0,254	

* β : largeur du pic à mi-hauteur (FWHM)

III. Résultats des tests catalytiques :

L'hydrogénation de la **cinnamaldéhyde** a été testée avec les catalyseurs suivants, **sans traitement thermique** : **5% Pd/C**, **5% Pd(OH)₂/C**, **5% Pt/C** et **5% Au/C**.

Le **suivi** de la **réaction**, a été réalisé par **chromatographie sur couche mince (CCM)**. Un mélange **50:50** en volume d'**hexane** et **acétate d'éthyl** a été utilisé comme **éluant**.

La **CCM** nous a révélé qu'il n'y avait **aucun produit** de la réaction (il n'y avait **aucune tache** indiquant le contraire), et ce quel que soit le catalyseur utilisé.

Une première explication provient du fait que les catalyseurs en question (**5% Pd/C**, **5% Pt/C** et **5% Au/C**) ont été synthétisés par **voie colloïdale** impliquant l'**utilisation** du polymère **PVA**. **Sans traitement thermique** postérieur, le **PVA recouvre la surface** des catalyseurs (support et métal compris) ce qui implique que les **sites actifs** ne sont plus **accessibles aux réactifs**, d'où une apparente **désactivation** des catalyseurs et donc leur **inaptitude** à **former des produits**.

En réalité, l'équipe d'**A. Villa et al.**^[8-9] a déjà **synthétisé** de nombreux catalyseurs à base d'**or supportés** sur **différents supports** par voie **colloïdale**. Ces catalyseurs ont été **efficacement utilisés** dans des **réactions d'oxydation sélective en phase liquide sans éliminer le PVA**. Ceci ne semble **pas** être le **cas** pour l'**hydrogénation** de la **cinnamaldéhyde**.

Pour le catalyseur **5% Pd(OH)₂/C**, malgré le fait qu'il ne contient **pas** de **PVA**, il n'a **pas** donné de **produits** non plus. Ceci pourrait être dû à la **taille importante** de ces **particules métalliques (7 nm)**.

D'autre part, une autre **explication** de l'**inactivité** de nos catalyseurs pourrait provenir de la **faible teneur en métal**. En effet, les catalyseurs à base de **palladium** classiquement utilisés en **chimie organique** ont des **teneurs massiques** entre **10** et **20%** ^[10-11]. D'ailleurs, la **commande** qui nous a été **formulée** portait sur des catalyseurs à **10%** en **Pd**. Nous avons **réduit** cette **teneur** pour des raisons de **coût** en **espérant conserver l'activité**, cela s'avère être un **mauvais choix**.

La même réaction a été testée avec les catalyseurs **10% Pd/C (col)** et **10% Pd/C (imp) calcinés puis réduits** à **400°C** afin de s'assurer que le **palladium** est bien à l'**état métallique Pd⁰**. Cette fois-ci, nous avons utilisé un **réacteur en inox** sous **pression de 30 bars** d'**hydrogène**.

Le **suivi** de la **réaction** a été réalisé par **CCM**, qui a hélas démontré l'**absence** de tout **produit**. Cette constatation, est octroyée au fait que la **taille des particules** du **Pd** dans les deux catalyseurs (**17 nm** pour le **10% Pd/C (col)** et **23 nm** pour le **10% Pd/C (imp)**), est trop **importante**. Des particules de tailles plus faibles (**1-2 nm**) devraient être **plus actives**.

Par ailleurs, il n'est **pas impossible** que de **faibles quantités de produits soient formées** mais que nous **n'arrivions pas à détecter** par simple **CCM**.

IV. Conclusion :

L'étude a porté sur des catalyseurs à base de palladium (5 et 10%), de platine (5%) et d'or (5%) tous supportés sur du charbon actif.

La caractérisation du support par adsorption/désorption d'azote a révélé une importante surface spécifique de 365 m²/g avec des mésopores en fentes d'un diamètre moyen de 3 nm.

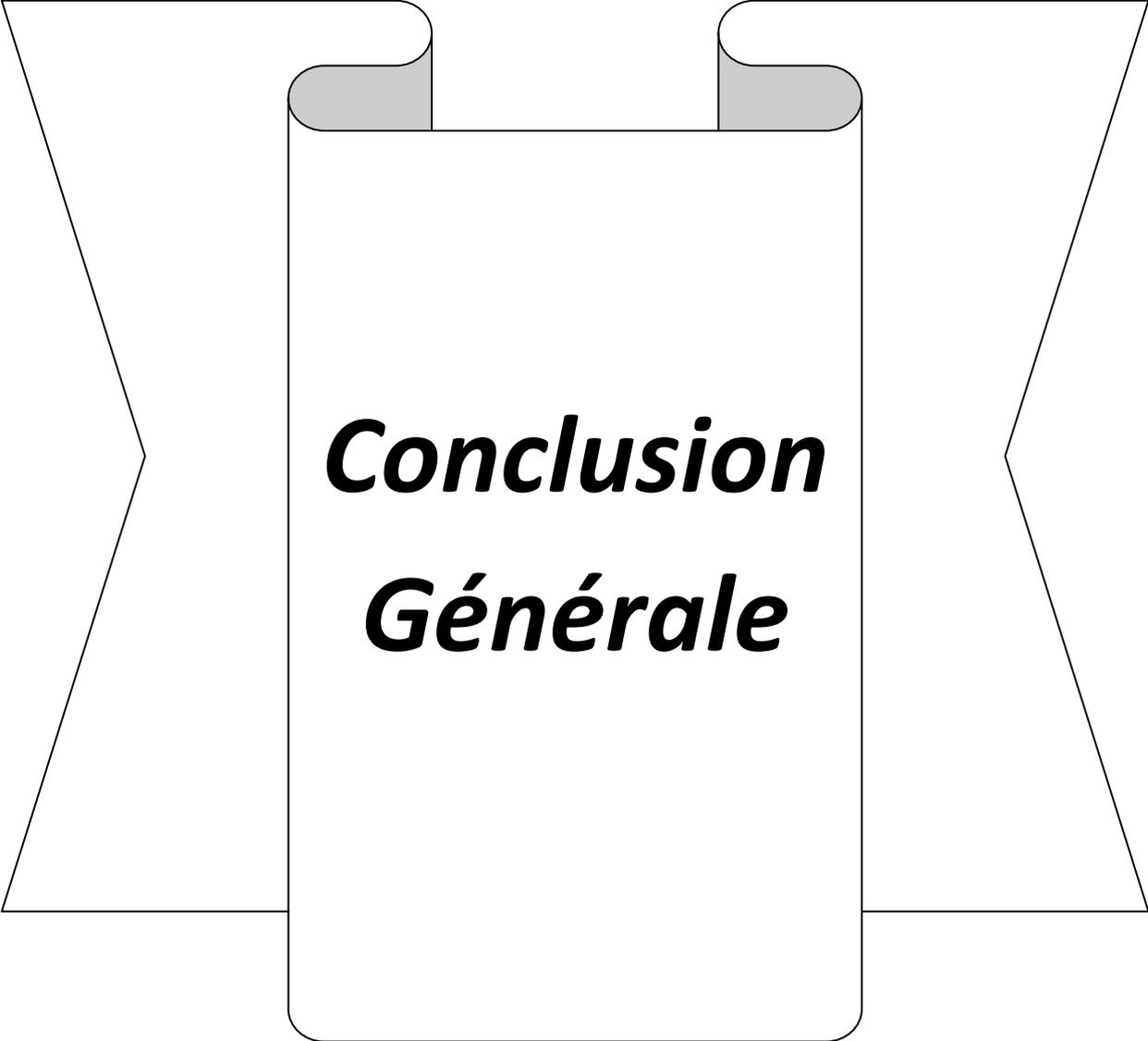
La caractérisation par spectroscopie d'absorption atomique a révélé un dépôt total de la phase active pour l'ensemble des catalyseurs.

La caractérisation par diffraction des rayons X a montré qu'en présence de PVA, un important bruit de fond recouvre partiellement les pics de diffraction. Après calcination, le palladium se retrouve sous forme de particules métalliques Pd⁰ et d'oxyde PdO. Ce n'est qu'après réduction que tout l'oxyde est réduit en Pd⁰. Pour l'ensemble des catalyseurs, une taille importante de particules métalliques a été observée (entre 7 et 40 nm).

Ces particules assez volumineuses sont supposées être à l'origine de l'inactivité de nos catalyseurs en hydrogénation de la cinnamaldéhyde.

Références :

1. Sing, K. S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, 57 (4), 603-619.
2. Kaprielova, K. M.; Ovchinnikov, I. I.; Yakovina, O. A.; Lisitsyn, A. S., Synthesis of Pt/C catalysts through reductive deposition: ways of tuning catalytic properties. *ChemCatChem* **2013**, 5 (7), 2015-2024.
3. Bedrane, S.; Descorme, C.; Duprez, D., Towards the comprehension of oxygen storage processes on model three-way catalysts. *Catalysis Today* **2002**, 73 (3), 233-238.
4. Bedrane, S.; Descorme, C.; Duprez, D., Investigation of the oxygen storage process on ceria- and ceria-zirconia-supported catalysts. *Catalysis Today* **2002**, 75 (1), 401-405.
5. Ishida, T.; Tsunoda, R.; Zhang, Z.; Hamasaki, A.; Honma, T.; Ohashi, H.; Yokoyama, T.; Tokunaga, M., Supported palladium hydroxide-catalyzed intramolecular double C H bond functionalization for synthesis of carbazoles and dibenzofurans. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 150, 523-531.
6. Pearlman, W. M., Noble metal hydroxides on carbon nonpyrophoric dry catalysts. *Tetrahedron Letters* **1967**, 8 (17), 1663-1664.
7. Albers, P. W.; Möbus, K.; Wieland, S. D.; Parker, S. F., The fine structure of Pearlman's catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, 17 (7), 5274-5278.
8. Villa, A.; Carine, E.; Schiavoni, M.; Campisi, S.; Wang, D.; Prati, L., Fragrances by selective oxidation of long-chain alcohols. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, 35 (6), 945-951.
9. Wang, D.; Villa, A.; Porta, F.; Prati, L.; Su, D., Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (23), 8617-8622.
10. Li, W.; Zhao, X.; Manthiram, A., Room-temperature synthesis of Pd/C cathode catalysts with superior performance for direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2 (10), 3468-3476.
11. Chen, M.; Wang, Z. B.; Zhou, K.; Chu, Y. Y., Synthesis of Pd/C catalyst by modified polyol process for formic acid electrooxidation. *Fuel Cells* **2010**, 10 (6), 1171-1175.

The image shows a stylized graphic of a book cover. It features a central white rectangular area with rounded corners, containing the text 'Conclusion Générale' in a bold, italicized black font. This central area is flanked by two white, trapezoidal shapes that resemble the pages of an open book. At the top of the central area, there are two small, rounded rectangular tabs, each with a light gray fill, suggesting a bookmark or a page indicator.

***Conclusion
Générale***

Conclusion Générale

Ce travail porte sur l'étude de nanoparticules de métaux nobles supportés sur charbon actif. L'étude se compose de trois volets ; (A) la synthèse des catalyseurs, (B) leurs caractérisations et finalement (C) l'évaluation de leur activité catalytique.

La première étape a consisté à déterminer la synthèse optimale pour chacun des catalyseurs. Ces derniers étant largement demandés et utilisés dans le domaine de la catalyse, nous avons un vaste choix de synthèses. Les seules contraintes par lesquelles nous avons été limités, furent la disponibilité des produits chimiques et du matériel nécessaires pour la fabrication des catalyseurs.

Nous avons donc optés pour des synthèses facilement réalisables au sein de notre laboratoire, par voie colloïdale en utilisant le PVA comme agent dispersant et NaBH_4 comme agent réducteur ainsi que par imprégnation pour Pd/C et imprégnation en présence de LiOH pour $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$.

La seconde étape été dédiée aux différentes méthodes de caractérisations des catalyseurs. Cette phase est cruciale, car ces techniques d'analyses nous permettent de mettre en évidence les propriétés physico-chimiques de nos matériaux.

La caractérisation du support par adsorption/désorption d'azote a révélé une importante surface spécifique de $365 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des mésopores en fentes d'un diamètre moyen de 3 nm.

La spectroscopie d'absorption atomique a révélé un dépôt total de la phase active pour l'ensemble des catalyseurs.

La diffraction des rayons X a montré qu'en présence de PVA, un important bruit de fond recouvre partiellement les pics de diffraction. Après calcination, le palladium se retrouve sous forme de particules métalliques Pd^0 et d'oxyde PdO . Ce n'est qu'après réduction que tout l'oxyde est réduit en Pd^0 . Pour l'ensemble des catalyseurs, une taille importante de particules métalliques a été observée (entre 7 et 40 nm).

La troisième et dernière étape fut consacrée aux tests catalytiques. Ces derniers ont porté sur la réaction d'hydrogénation sélective de la liaison C=C dans la molécule de cinnaldéhyde. Cette réaction a été envisagée soit sous pression faible d'hydrogène (ballon de baudruche) ou sous pression élevée (réacteur inox sous pression). Dans les deux cas, aucune activité catalytique n'a été détectée par CCM. Ceci pourrait être attribué à l'importante taille des particules métalliques pour l'ensemble des catalyseurs.

Perspectives :

- **L'optimisation des propriétés physico-chimiques** de nos **catalyseurs** est le point le **plus important** du travail à venir. En effet, l'**objectif** est d'aller vers des **tailles de particules métalliques inférieures à 5 nm** pour espérer une **meilleure activité catalytique**. Pour cela, il est possible de **jouer sur les paramètres expérimentaux de la synthèse** dans le but d'**améliorer l'interaction métal/support, indispensable pour une bonne dispersion du métal**.
- Il est également envisageable de **remplacer le charbon actif commercial** par des **carbones de synthèse, type CMK, plus propice à un meilleur encrage des particules métalliques**.
- Enfin, il est également **important de revoir et optimiser les conditions expérimentales** de nos **tests catalytiques** et d'opter pour une **technique d'analyse plus sensible** pour la **détection des réactifs et produits** de la réaction (comme la **CPG** ou la **HPLC**).