

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

THESE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID
DE TLEMCEM
Faculté des Sciences

Présentée par :
REKKAB née HAMMOUMRAOUI Ilhem

**Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du
cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux
supportés sur oxydes métalliques.**

Soutenance prévue le 2010 devant la Commission d'Examen

JURY

Président Dr TABTI Boufeldja, Professeur, Université de Tlemcen
Examineurs Dr BENGUEDDACH Abdelkader, Professeur, Université d'Oran
Dr CHERIF Leila, Professeur, Université de Tlemcen
Dr BACHIR Redouane, Professeur, Université de Tlemcen
Dr KAPPENSTEIN Charles, Professeur, Université de Poitiers
Rapporteur Dr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, Professeur Université de Tlemcen

Je dédie ce travail à :

Mon mari pour sa patience et son amour

Mes enfants, à qui je demande pardon

Mes parents qui m'ont toujours soutenu

Mes frères, ma sœur

Ma belle sœur, mon neveu

et à tous ceux qui n'oublient jamais mon nom dans leur

prière et qui ne cessent de m'entourer de leur prévenance

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de deux laboratoires : Le laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université Abou bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur ***Abderrahim Choukchou-Braham***, Professeur à l'université de Tlemcen et au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) UMR 6503 de l'université de Poitiers, sous la direction du Professeur ***Charles Kappenstein***, Directeur de recherche au CNRS.

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur ***Abderrahim Choukchou-Braham***, pour m'avoir suivi le long de ma carrière (de 1992 à ce jour). Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadrée et guidée, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.

Je remercie le Professeur ***Charles Kappenstein***, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire durant 18 mois, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigué et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée.

J'adresse mes très sincères remerciements à Madame ***Laurence Pirault-Roy***, qui a dirigé cette thèse avec rigueur et compétence, pour ses précieux conseils, son aide, sa patience et la sympathie qu'elle a démontrée pendant mon séjour à Poitiers.

Mes remerciements vont également à Monsieur ***Boufeldja Tabti***, Professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a faite pour présider le jury de cette thèse.

Je suis très honorée de la présence de Messieurs ***Abdelkader Bengueddach***, Professeur à l'université d'Oran, ***Redouane Bachir***, Professeur à l'université de Tlemcen et Directeur du laboratoire LCSCO et Madame ***Leila Cherif***, Professeur à l'université de Tlemcen et les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury et en être les rapporteurs auprès de l'université.

Je remercie ***le Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*** ainsi que l'université de Tlemcen pour le financement qui m'a été accordé lors de mon séjour de dix huit mois à Poitiers.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à tout le personnel du laboratoire LCSCO et du laboratoire LACCO pour leurs amitiés, leurs encouragements ainsi que pour les agréables moments passés ensemble, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon affection.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	11
-----------------------------------	-----------

Chapitre I. Etude bibliographique

1. Oxydation du cyclohexane.....	17
1.1. Oxydation hétérogène.....	17
1.2. Oxydation homosupportée.....	24
1.3. Oxydation homogène.....	27
2. Catalyseurs à base de ruthénium supportés.....	34
2.1. Hydrogénation- Hydrogenolyse et Déshydrogénation.....	36
2.2. Synthèse de l'ammoniaque.....	37
2.3. Réaction de Fischer-Tropsch.....	38
2.4. Réaction d'oxydation.....	39
2.4.1. Oxydation des acides en phase aqueuse.....	39
2.4.2. Oxydation du NO ₂	40
2.4.3. Oxydation des alcanes volatils.....	40
Référence.....	42

Chapitre II. Techniques Expérimentales

1. Traitement des supports.....	47
2. Préparation des catalyseurs métalliques.....	48
2.1. Préparation par échange de ligands: Catalyseurs à base de ruthénium.....	48
2.2. Préparation par échange ionique : catalyseurs à base de platine ou de cobalt.....	48
2.2.1. Catalyseurs à base de platine.....	49
2.2.2. Catalyseurs à base de Cobalt.....	49
2.3. Traitement d'activation des catalyseurs.....	49
3. Techniques de caractérisations des catalyseurs.....	51
3.1. Caractérisation des supports.....	51
3.1.1. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	51
3.1.2. Mesure de l'acidité des supports.....	53
3.1.3. Diffractions des rayons X.....	53
3.2. Caractérisation de la phase métallique.....	54

3.2.1. Mesure de la teneur en métal par ICP-OES.....	54
3.2.2. Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption del'hydrogène..	56
3.2.3. Microscopie électronique en transmission.....	62
4.Évaluation des performances catalytiques en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertibutyle.....	65
Référence.....	70

Chapitre III. Préparation et Caractérisations des catalyseurs supportés

1. Traitement et Caractéristiques des supports.....	71
1.1. Surface spécifique et volume poreux.....	71
1.2. Acidité des supports.....	72
1.3. Diffractions des rayons X.....	74
2. Caractérisation des catalyseurs M/oxydes.....	81
2.1. Analyse par ICP-OES des catalyseurs.....	81
2.2. Acidité des catalyseurs.....	83
2. 3. Diffractions des rayons X.....	85
2.4. Chimisorption d'hydrogène.....	90
2.4.1. Catalyseur à base de ruthénium.....	90
2.4.2. Catalyseur à base de platine.....	93
2.5. Microscopie électronique en transmission.....	94
2.5.1. Catalyseurs à base de Ruthénium.....	94
2.5.1.1. Catalyseurs 3,7 % Ru/support.....	94
2.5.1.2. Catalyseurs 5 % Ru/support.....	103
2.5.1.3. Catalyseurs 1 % Ru/support.....	108
2.5.2. Catalyseurs à base de platine.....	110
2.5.3. Catalyseurs à base de cobalt.....	113
2.6. Comparaison des résultats obtenus par chimisorption et microscopie.....	114
2.6.1. Catalyseurs à base de ruthénium.....	114
2.6.2. Catalyseurs à base de platine.....	116
Référence.....	118

Chapitre VI. Evaluation des catalyseurs préparés

1. Etudes préliminaires.....	121
1.1. Réaction en présence d'acide acétique.....	122
1.1.1. Activité des supports.....	122
1.1.2. Influence du ruthénium.....	123
1.1.3. Effet de la masse du catalyseur.....	126
1.1.4. Oxydation du cyclohexanol.....	128
1.2. Réaction en présence d'acétonitrile.....	129
1.2.1. Effet de la masse du catalyseur.....	129
1.2.2. Oxydation du cyclohexanol.....	130
2. Etudes des performances des catalyseurs 3,7 % Ru/ M _x O _y	132
2.1. Dans l'acide acétique.....	132
2.2. Dans l'acétonitrile.....	137
2.3. Comparaison des solvants.....	139
3. Effet des conditions de la réaction.....	141
3.1. Impact du TBHP.....	141
3.2. Effet de la température.....	142
3.2.1. Détermination de l'énergie d'activation.....	145
4. Etude du vieillissement du catalyseur.....	148
5. Effet de la teneur en métal.....	150
5.1. Support : Alumine.....	150
5.1.1. Dans l'acide acétique.....	150
5.1.2. Dans l'acétonitrile.....	151
5.1.3. Comparaison des solvants.....	151
5.2. Support : Oxyde de titane TiO ₂	152
5.2.1. Dans l'acide acétique.....	152
5.2.2. Dans l'acétonitrile.....	152
5.2.3. Comparaison des solvants.....	153
5.3. Support : Cerine CeO ₂	153
5.3.1. Dans l'acide acétique.....	153
5.3.2. Dans l'acétonitrile.....	154
5.3.3. Comparaison des solvants.....	154

5.4. Support : Zircon ZrO ₂	154
5.4.1. Dans l'acide acétique.....	154
5.4.2. Dans l'acétonitrile.....	155
5.4.3. Comparaison des solvants.....	155
5.5. Support : Silice SiO ₂	155
5.5.1. Dans l'acide acétique.....	156
5.5.2. Dans l'acétonitrile.....	156
5.4.3. Comparaison des solvants.....	156
6. Effet de la nature du métal.....	157
6.1. Etude des catalyseurs 5 % et 1 % Pt/ M _x O _y	157
6.1.1. Support : Al ₂ O ₃	158
6.1.2. Support : TiO ₂	159
6.1.3. Support : ZrO ₂	160
6.2. Etude des catalyseurs 5 % et 1 % Co/ M _x O _y	161
6.2.1. Support : Al ₂ O ₃	162
6.1.2. Support : TiO ₂	162
6.2.3. Support : ZrO ₂	163
7. Conclusion générale.....	164
Référence.....	167

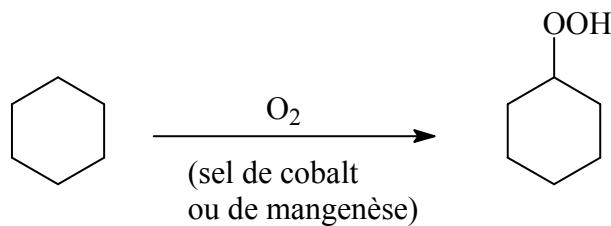
Discussion et conclusion générales

Discussion et conclusion générales.....	171
---	-----

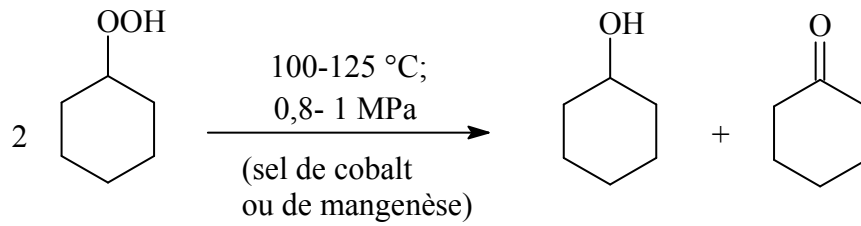
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Un certain nombre de produits de base de l'industrie chimique sont obtenus par des réactions d'oxydation impliquant des catalyseurs qui, le plus souvent, sont des carboxylates (de cobalt, de manganèse,...). Ainsi, certains procédés d'oxydation ménagée restent encore en exploitation, surtout pour les industriels qui disposent de la matière première, cependant la rentabilité ne semble pas toujours assurée.

L'oxydation de la cyclohexanone mélangée au cyclohexanol « mélange olone » conduit à l'acide adipique $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, un intermédiaire important dans la synthèse du Nylon 6-6. Bien que de nombreuses tentatives aient été effectuées pour réaliser directement le passage cyclohexane \longrightarrow acide adipique [1-2], il ne semble pas qu'elles aient encore débouché sur une réalisation industrielle. Ainsi, l'acide adipique est préparé de nos jours d'une seule façon. Le procédé consiste à oxyder le cyclohexane en mélange olone selon un processus d'auto oxydation radicalaire en chaîne qui produit comme intermédiaire un hydroperoxyde de cyclohexyle.



L'hydroperoxyde ainsi produit est décomposé en un mélange (= 50/50 d'alcool et de cétone). Les produits de la réaction étant plus facilement oxydés que le cyclohexane. Il faut que la conversion soit faible ($\leq 12\%$), de façon à avoir une sélectivité élevée (80-85 %) ; le cyclohexane non converti est donc recyclé pour aboutir à un rendement final de l'ordre de 90 %. Le mélange olone doit être purifié de façon à contenir moins de 1 % d'impuretés



A côté des deux produits principaux il ya déjà formation d'acide adipique ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$) et aussi de l'acide glutarique ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$) ainsi que de l'acide succinique ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) par dégradation oxydante. Ce procédé d'oxydation conduit à 80 % du cyclohexanol fabriqué aux U.S.A. ; 90 % de cette production servant à la synthèse du nylon et 7 % à celle du méthylcyclohexanol.

Pour surmonter ces difficultés, des tentatives ont été faites afin de synthétiser un catalyseur efficace pour l'oxydation du cyclohexane. Nous pouvons citer :

- Les catalyseurs mesoporeux tels que : TS-1 [3-4], VS-2 [5], Cr-MCM-41 [6-7] et Ti-MCM-41 [8].
- Les aluminophosphates de métaux (Co, Fe, Cu, Mn et Cr) [9-12].
- Les oxydes mixtes tel que : $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13] et $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ [14].
- Les zéolithes échangées avec les métaux (Pb, Co, Fe, Mn, Cu, Ni et Cr) [15-17].
- Les systèmes homogènes tels que : tétraphénylporphyrine et les phthalocyanines de métaux (Co, Fe et Mn) [18-19]
- Les systèmes homosupportés comme : tétraphénylporphyrine et les phthalocyanines de métaux (Co, Fe et Mn) supporté sur (l'alumine, la silice, la chitosane, la chitine et la cellulose) [20-23].

Les principaux problèmes dans l'oxydation du cyclohexane sont la pollution et la basse conversion. Cependant, en raison de l'importance de la cyclohexanone et du cyclohexanol dans l'industrie, il est important de développer un système catalytique efficace. Nous avons pu relever que durant ce premier semestre 2009, plus de dix articles sont apparus proposant de nouveaux systèmes catalytiques pour l'oxydation du cyclohexane [24-31] mais à ce jour, aucune tentative employant des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur des oxydes métalliques pour l'oxydation du cyclohexane n'a été rapportée. Dans cette optique, nous avons préparé et testé en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle, des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur différents oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 ,

CeO₂, Fe₂O₃ et MgO) puis nous avons cherché à développer d'autres catalyseurs supportés à base de métaux Pt et Co. Notre choix s'est porté sur le platine un métal noble qui, à ce jour, n'a pas été utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane. Par ailleurs, le cobalt, qui est un métal ordinaire, a été largement utilisé dans l'oxydation du cyclohexane, mais pas supporté sur les oxydes métalliques.

La première partie de cette thèse est consacrée à une étude bibliographique concernant l'oxydation du cyclohexane, ainsi que, les diverses applications du ruthénium supportés.

Les techniques expérimentales employées lors ce travail font l'objet d'un second chapitre.

La préparation et les caractérisations des catalyseurs à base de ruthénium, de platine et de cobalt sont présentées dans le chapitre trois.

Nous aborderons dans le quatrième chapitre les principaux résultats de l'oxydation du cyclohexane en présence des différents catalyseurs. Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction à savoir :

- ✓ L'effet du solvant
- ✓ La variation de la température
- ✓ La variation de la masse du catalyseur
- ✓ La variation du rapport : substrat / oxydant
- ✓ L'effet de la teneur en métal
- ✓ L'effet du métal

Enfin, dans la dernière partie de ce travail, nous présenterons une discussion générale avec une conclusion sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Référence :

- [1] Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamaru, Y. Takeda, M. Sano, K. Hashimoto et T. Miyake, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 276 (2007) 1.
- [2] S. A. Chavan, D. Srinivas et P. Ratnasamy, *J. Catal.* 212 (2002), 39.
- [3] T. Sooknoi et J. Limtrakul, *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 227.
- [4] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu et Y.Q. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 153.
- [5] P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy et P. Ratnasamy, *J. Catal.* 141(1993) 604.
- [6] S. Shylesh, P. P. Samuel et A.P. Singh, *Appl. Catal. A: Gen.* 318 (2007) 128.
- [7] A. Sakthivel et P. Selvam, *J. Catal.* 211 (2002), 134.
- [8] R. H. P. R. Poladi, C. C. Landry, *Microporous and Mesoporous Materials* 52 (2002) 11.
- [9] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang et X. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 223.
- [10] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu et Y. He, *Catal. Today* 93–95 (2004) 735.
- [11] S. K. Mohapatra et P. Selvam, *Topics in Catalysis* 22 (2003), Nos. 1/2, January.
- [12] R. Zhao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, X. Liu, Z. Zhang, Y. Wang, W. Zhan et G. Lu, *Green Chem.*, 8 (2006) 459.
- [13] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa et T. Funabiki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 299.
- [14] A. Bellifa, D. Lahcen, Y.N. Tchena, A. Choukchou-Braham, R. Bachir a, S. Bedrane et C. Kappenstein, *Appl. Catal., A: Gen.* 305 (2006) 1.
- [15] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R. J. Liu et Y. Q. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 153.
- [16] H. X. Yuan, Q. H. Xia, H. J. Zhan, X. H. Lu et K. X. Su, *Appl. Catal. A: Gen.* 304 (2006) 178.
- [17] I. Sokmen et F. Sevin, *J. Colloid and Interface Science* 264 (2003) 208.
- [18] C. C. Guo, G. Huang, X. B. Zhang et D.C. Guo, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 261.
- [19] X. B. Zhang, C. C. Guo, J. B. Xu et R. Q. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 154 (2000) 31.
- [20] G. Huang, S. Y. Liu, A. P. Wang, Y. A. Guo et H. Zhou, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 1183.
- [21] A. Ebadi, N. Safari et M. H. Peyrovi, *Appl. Catal. A: Gen.* 321 (2007) 135.
- [22] J. R. L. Smith, Y. Iamamoto et F. S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 23.
- [23] C. C. Guo, G. Huang, X. B. Zhang et D.C. Guo, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 261.
- [24] W. Zhou, B. Hu et Z. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 136.
- [25] S. Thakurta, P. Roy, G. Rosai, C.; J. Gomez-García, E. Garrriba et S. Mitra, *Polyhedron* 28 (2009) 695.

- [26] J. Tong, L. Bo, Z. Li, Z. Lei et C. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem.* (2009) Accepted Manuscript
- [27] G. Huang, S.Y. Liu, Y. A. Guo, A. P. Wang, J. Luo et C. C. Cai, *Appl. Catal. A: Gen.* 358 (2009) 173.
- [28] S. S. Reddy, B. D. Raju, A.H. Padmasri , P.K. S. Prakash et K.S. Rama Rao, *Catal. Today* 141 (2009) 61.
- [29] F. Adam, P. Retnam, A. Iqbal, *Appl. Catal. A: Gen.* 357 (2009) 93.
- [30] R. Kumar, S. Sithambaram et S. L. Suib, *J. Catal.* 262 (2009) 304.
- [31] A. J. Bonon, D. Mandelli, O. A. Kholdeeva, M. V. Barmatova, Y. N. Kozlov et G. B. Shulpin, *Appl. Catal. A: Gen.* (2009). Accepted Manuscript.

CHAPITRE I.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Oxydation du cyclohexane

Les alcanes sont des produits faiblement réactifs mais des matières premières facilement disponibles dans les charges pétrolières avec une faible toxicité comparée aux aromatiques.

Avec l'avènement des nouvelles lois environnementales, l'industrie se voit obliger d'utiliser ces hydrocarbures saturés. Il est donc nécessaire de développer des catalyseurs qui permettent de fonctionnaliser ce type de composés dans des conditions douces.

L'oxydation catalytique des hydrocarbures saturés en dérivés oxygénés, en particulier la transformation du cyclohexane a un intérêt industriel très important.

En effet, ses produits d'oxydation, cyclohexanone et cyclohexanol (olone) sont utilisés pour la production d'acide adipique et ϵ -caprolactame, précurseurs pour la fabrication du nylon. Industriellement, cette réaction est catalysée par des sels métalliques solubles ou des complexes.

En outre, le mélange olone est également employé comme dissolvant pour des laques, bases pour des savons et émulsions de détergent synthétique.

Beaucoup d'efforts ont été effectués pour développer de nouveaux catalyseurs pour oxyder le cyclohexane. Dans les paragraphes qui vont suivre, nous allons passer en revue les systèmes les plus intéressants pour ce processus avec différents catalyseurs et oxydants.

1.1. Oxydation hétérogène

L'oxydation sélective du cyclohexane, du n-hexane, du n-heptane et du n-octane par H_2O_2 en présence de silicates de vanadium VS-2 avec un rapport Si/V = 79, 122 et 161, a été proposée par P. R. Hari Prasad Rao et coll. [1]. Ces derniers ont remarqué que les silicates de vanadium donnaient des alcools primaires à partir des n-alcanes contrairement aux silicates de

titane TS-1. L'influence du solvant (acetonitrile, méthanol et acétone) a fait aussi l'objet de cette étude. Ils ont démontré que l'activité diminue en présence de solvants aprotiques, alors que les solvants polaires (acetonitrile) ont donné de bonnes activités du catalyseur. Un radical peroxy vanadium a été identifié par ESR qui arrache l'hydrogène de l'alcane formant un radical qui par la suite est hydroxylé en alcool selon le schéma suivant

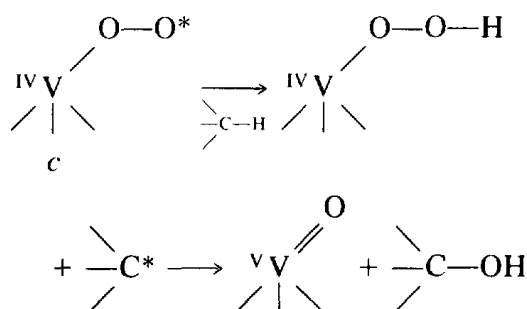


Schéma I.1 : Formation du radical peroxy vanadium [1].

S.E. Dapurkar et coll. [2] ont montré que le catalyseur VMCM-41, un matériau mesoporeux qui contient du vanadium avec un rapport Si/V = 25-200, donne une conversion de 99 % du cyclohexane lors de son oxydation par H₂O₂ dans l'acide acétique et en présence d'acétate d'éthyle comme initiateur. Il est par ailleurs très sélectif en cyclohexanol 94 %. L'étude du recyclage de ce catalyseur a montré une baisse en activité (90 % en conversion) dû à la perte des ions vanadium en solution.

A. Bellifa et coll. [3] ont étudié l'oxydation du cyclohexane catalysé par V₂O₅-TiO₂ en présence de différents solvants (acétone, méthanol, acetonitrile et acide acétique). Ils ont obtenu en présence d'acetonitrile, une sélectivité en cyclohexanol de 47 % et en présence d'acide acétique, une sélectivité en cyclohexanol de 56 %. En ce qui concerne l'activité de leur catalyseur, elle semble être meilleure en milieu acide à cause de la formation du complexe peracide. Ainsi, ils ont amélioré leur sélectivité en alcool et leur activité en milieu acide

K. Teramura et coll. [4] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire par photo irradiation à température ambiante et sans solvant en présence de V₂O₅/Al₂O₃. Cette photo catalyse a donné une sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone de 87 % avec un rapport ol/one = 3,8. Les conditions opératoires pour retrouver ses résultats sont : Une concentration en O₂ supérieure à 30 % et une longueur d'onde d'irradiation $\lambda < 300$ nm pour inhiber l'oxydation complète du cyclohexane en CO₂.

X. Li et coll. [5] ont étudié l'oxydation photo catalytique du cyclohexane par activation de l'oxygène en présence de TiO_2 préparé par la méthode de sol-gel. Les produits obtenus sont le cyclohexanol (produit majoritaire), la cyclohexanone et le CO_2 . Une sélectivité élevée en cyclohexanol (87 %) a été obtenue ou l'espèce Ti^{+3} du catalyseur joue le rôle le plus important. De plus la structure et la taille des particules gouvernent la sélectivité de la photo oxydation. Plus les particules sont petites, plus cette sélectivité est grande en cyclohexanol et l'activité est très faible lorsque TiO_2 de structure rutile est utilisé.

Récemment, l'oxydation photo catalytique du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone en présence du dichlorométhane catalysé par TiO_2 a été déterminée à $\lambda=303 \pm 5$ nm par M. A. Brusa et coll. [6]. Une sélectivité de 51 % en produits monooxygénés (cyclohexanol + cyclohexanone) a été obtenu pour un mélange équimolaire de $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$.

T. Sooknoi et coll. [7] ont testé les silicates de titane TS-1 de formule générale $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 . La réaction a été réalisée dans l'acide acétique durant 6 h et à des températures comprises entre 40 °C et 80 °C. Une augmentation de l'activité catalytique a été notée en présence de l'acide acétique comme solvant par rapport aux tests effectués en absence de ce solvant ou en présence d'acétate d'éthyle. Ces derniers ont expliqué cette augmentation d'activité par la formation d'acide peracétique (oxydation de l'acide acétique). Ce composé va par la suite faciliter la complexation des sites actifs de TiO_2 en présence de H_2O_2 . Ils ont aussi suggéré que le cyclohexanol est le produit primaire de l'oxydation du cyclohexane et qu'il subit une seconde oxydation pour former la cyclohexanone. Ils n'ont pas par ailleurs exclu la possibilité de la formation directe de la cyclohexanone à partir du cyclohexane.

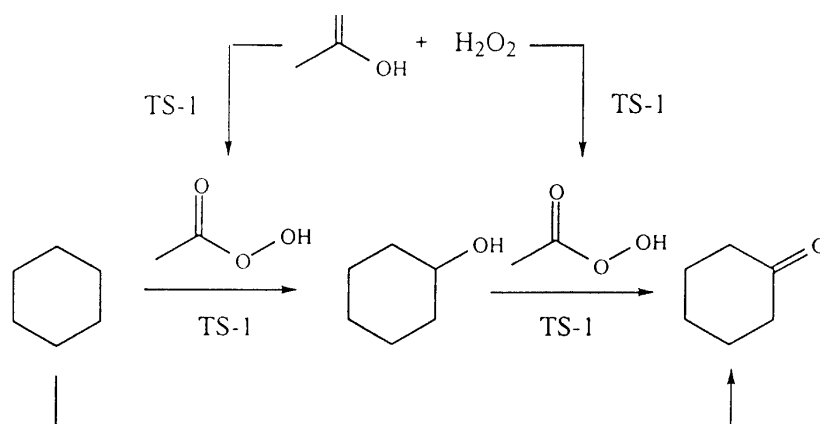


Schéma I.2: Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de TS-1 dans l'acide acétique [7].

R. Poladi et coll. [8] ont comparé l'activité de leur matériau Ti-MMM-1 (matériau microporeux et mesoporeux avec un rapport Si/Ti = 100) à celle de Ti-MCM-41 et TS-1 lors de l'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ sous pression et à 90 °C. En comparant leur catalyseur à Ti-MCM-41, ils ont remarqué que Ti-MMM-1 est plus actif avec 9,2 % de conversion du cyclohexane et plus sélectif en cyclohexanol et cyclohexanone. Ti-MMM-1 a donné un rapport molaire en produit cyclohexanone : cyclohexanol de 1,00:1,56 alors que celui de Ti-MCM-41 est 1,00:1,73 et TS-1 donne approximativement une quantité égale en cyclohexanone et cyclohexanol (1,00:1,05).

J. Wang et coll. [9] ont rapporté l'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP) dans le liquide ionique [emim]BF₄ en présence de TS-1 à 90 °C. Une conversion en cyclohexane de 13,2 % a été atteinte avec une sélectivité générale en cyclohexanol et cyclohexanone de 97,6 %. Les résultats sont regroupés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau I.1: Evolution de la sélectivité et l'activité dans l'oxydation du cyclohexane [9]

Solvant	Oxydant	t (h)	Cyclohexanone (mmole)	Cyclohexanol (mmole)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Acétone	TBHP	24	0,47	0,31	3,62	77,5
Sans solvant	TBHP	24	0,25	0,10	1,25	100
[emim]BF ₄	H ₂ O ₂	24	0,04	0,01	0,18	100
[emim]BF ₄	TBHP	6	1,49	0,37	6,77	99,0
[emim]BF ₄	TBHP	12	2,32	0,54	10,5	98,3
[emim]BF ₄	TBHP	18	2,90	0,68	13,2	97,6
[emim]BF ₄	TBHP	24	2,98	0,53	13,0	97,3

TS-1=0,15 g, cyclohexane= 27,8 mmole, H₂O₂ ou TBHP=55,6 mmole (80 % dans H₂O), liquide ionique= 5 ml (ou 15 ml acetone), T= 90 °C.

P. Selvam et coll. [10] ont aussi évalué l'activité catalytique de TiHMA, un matériau aluminophosphate mesoporeux de structure hexagonale substitué par le titane avec un rapport [Al+P]/Ti = 25 ; 50 ; 100 et 200, dans l'oxydation des hydrocarbures cycliques insaturés tels que le cyclohexane, le cyclooctane et le cyclododecane, par H₂O₂ en présence d'acide acétique et d'acétate d'éthyle comme initiateur. Une conversion de 90 % et une sélectivité de 95% en cyclohexanol a été obtenue lors de l'oxydation du cyclohexane. L'étude a montré que la présence d'initiateur et d'acide acétique est nécessaire pour l'oxydation en présence d'eau oxygénée. L'utilisation du TBHP, de l'oxygène moléculaire et de l'air donne aussi de bonnes conversions de 65 %, 47 % et 35 % respectivement correspondants à des sélectivités en cyclohexanol de 24 %, 92 % et 91 % respectivement. Le catalyseur est très stable et

régénérable. Le cyclooctane et le cyclododecane ont donné des conversions de 85 % et 87 % avec des sélectivités en alcools de 81,5 % et 75,5 % respectivement.

S. K. Mohapatra et coll. [11] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence d'aluminophosphate mesoporeux de Co (CoHMA). Une conversion élevée de 90 % et une excellente sélectivité en cyclohexanol (93 %) a été rapportée par les auteurs. Cette activité a été expliquée par la stabilisation du Co(II) dans la structure tétraédrique de HMA.

Les nano cristaux Co_3O_4 ayant des particules de tailles comprises entre 30 et 50 nm ont été synthétisés par L. Zhou et coll. [12] pour catalyser l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire. Pour des tailles de particules de l'ordre de 50 nm, le catalyseur Co_3O_4 a montré après 6h de réaction la meilleure activité et sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone, où une conversion de 7,6 % et une bonne sélectivité en produits oxygénés de 89,1 % sont obtenues. De plus Co_3O_4 a été recyclé cinq (5) fois. Une très faible diminution de l'activité a été notée alors que la sélectivité en produits est restée la même.

W. Yao et coll. [13] ont préparé le catalyseur à base de Cobalt dopé sur TiO_2 mesoporeux de structure anatase Co/TiO_2 pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de différents solvants (acide acétique, acetonitrile, acétone et méthanol). Une conversion de 100 % du cyclohexane et une sélectivité de 93 % en produits olone a été obtenue avec ce catalyseur en présence d'acide acétique. Ce résultat a été expliqué par la formation d'un complexe acide per acétique- titane très stable lorsqu'il réagit avec l'eau oxygénée. Ce complexe crée de très fortes interactions avec le cyclohexane qui subit l'oxydation en cyclohexanol et cyclohexanone. Ainsi, l'effet de synergie du cobalt dopé, la structure cristalline du TiO_2 mesoporeux, de l'acide acétique, et de H_2O_2 rendent le catalyseur Co/TiO_2 un catalyseur efficace pour l'oxydation of cyclohexane.

E. L. Pires et coll. [14] ont étudié l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par TBHP ou H_2O_2 en cyclohexanol et cyclohexanone en présence de Ce-Y dans des conditions douces ($T= 70\text{ }^\circ\text{C}$, pression atmosphérique et 24 h). Les résultats ont montré que les conversions du cyclohexane décroissent dans l'ordre suivant : en absence de solvant >1,2-dichloroethane >dichloromethane >acétone >acetonitrile >pyridine. En présence de TBHP, ils ont observé une diminution de la sélectivité en produits oxygénés lorsque les solvants basiques sont employés (acetonitrile et pyridine) et l'apparition du n-hexanal comme sous-produit. En présence de H_2O_2 une faible conversion (0,3 %) est notée où le cyclohexanol est le produit majoritaire.

Lors d'une autre étude, E. L. Pires et coll. [15] ont utilisé les silicates de cerine dans l'oxydation du cyclohexane par TBHP dans l'acétone à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Les produits formés sont le

cyclohexanol, la cyclohexanone et l'hydroperoxyde de cyclohexyle avec une conversion du cyclohexane de 12 %.

La réactivité des zéolites Y échangées avec les métaux Pb, Cu et Co pour l'oxydation du cyclohexane par O₂ en présence de la lumière visible a été proposée par I. Sokmen et coll. [16]. Les résultats obtenus ont montré l'ordre de conversion suivant : CuY > CoY > PbY. Ceci est attribué aux sites actifs libres de la zéolite Y. La formation du cyclohexanol est favorisée initialement, mais il est rapidement converti en cyclohexanone qui devient ainsi le produit majoritaire avec une sélectivité élevée (80 %).

Z. Wangcheng et coll. [17] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par O₂ et H₂O₂ comme initiateur dans un autoclave, en présence de cerine dopée sur MCM-48, des aluminosilicates de structure cubique. Sous les conditions opératoires suivantes : 0,5 MPa d'O₂ et 413 K pendant 5 h, ils ont atteint une conversion de 8,1 % en présence de 0,02 % Ce-MCM-48 et 98,7 % de sélectivité totale en produits oxygénés. Une diminution de la conversion et de la sélectivité en cyclohexanol ainsi qu'une augmentation de la sélectivité en cyclohexanone ont été rapportées lorsque la teneur en cerine augmente. De plus en testant CeO₂ toute seule, ils ont obtenu une conversion en cyclohexane de 3,1 % avec une sélectivité de 35 % en cyclohexanol et 54 % en cyclohexanone.

A. Sakthivel et coll. [18] ont testé le catalyseur Cr-MCM-41, des aluminosilicates de structure hexagonale, en présence d'acide acétique comme solvant, H₂O₂ comme oxydant et l'acétate d'éthyle comme initiateur. Le catalyseur a montré une excellente activité ou plus de 98,9 % de cyclohexane a été converti en cyclohexanol avec une sélectivité de 93 %. Une baisse d'activité du catalyseur (72 %) a été observée après une seconde réutilisation due à l'ionisation du chrome qui est passé dans la solution.

L'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire en présence des catalyseurs (Co, Fe, Mn, Cu, Ni, Cr) contenus dans la ZSM-5 mesoporeuse, préparés par échange ionique ; ou une série M/ZSM-5 a été calcinée à 823 K pendant 8 h et une autre M-ZSM-5 séchée à 393 K pendant 12 h ; ont fait l'objet d'étude par H. X. Yuan et coll. [19]. L'influence des différents paramètres (Température, Pression, temps, Métal et oxydant) sur la réaction d'oxydation a été réalisée. Les catalyseurs à base de Co (Co/ZSM-5 et Co-ZSM-5) ont montré les meilleures activités en oxydation sélective du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone où une conversion de 10 % en cyclohexane est obtenue avec 97 % en sélectivité des produits oxygénés et ceci à T=393 K et P= 1 atm.

L'oxydation du cyclohexane est généralement réalisée en présence de solvant organique tel que l'acetonitrile, l'acétone, l'acide acétique et le méthanol. J. Y. Wang et coll.

[20] propose la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle dans un solvant ionique [emim]BF₄ en présence des catalyseurs M(Cu, Co, Mn, Ni et Fe)-ZSM-5. Un bon rendement et une sélectivité élevée des produits ont été obtenus en présence du solvant ionique comparé aux solvants organiques. L'activité du catalyseur Fe-ZSM-5 est supérieure à celle des autres métalliques MZSM-5 une conversion de 20,9 % et une sélectivité de 98,2 % en produits oxygénés désirés est obtenue à la température de 90 °C. Le système catalyseur/ liquide ionique a été facilement recyclé par simple décantation et une insignifiante perte en activité a été notée.

G. Lu et coll. [21-22] ont oxydé le cyclohexane en présence des catalyseurs à base d'or supporté sur MCM-41 (aluminosilicates de structure hexagonale) et sur SBA-15 (silicates de structure hexagonale) en absence de solvant. L'activité des catalyseurs x % Au/MCM-41 augmente avec la teneur en métal ou le catalyseur 1,21 % Au/MCM-41 conduit à une conversion de 19 %. La présence du cyclohexane comme solvant et réactif donne une sélectivité en cyclohexanol allant de 16 % à 36 % avec un TOF allant de 1907 h⁻¹ à 11214 h⁻¹.

L. X. Xu et coll. [23] ont réalisé l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène catalysé par x % Au/Al₂O₃ (x= 0,2 ; 0,6 et 1). L'activité des catalyseurs diminue avec l'augmentation de la teneur en or et des TOF de 16136 h⁻¹, 4508 h⁻¹ et 2592 h⁻¹ ont été calculés pour les teneurs 0,2 % ; 0,6 % et 1 % respectivement. Ce comportement est expliqué par un effet de taille des particules. L'analyse MET a montré que les catalyseurs à 2 % en or présentent des particules de tailles petites (3–6 nm) alors que les catalyseurs à 1 % en métal ont des particules qui dépassent 10nm. Par ailleurs, la sélectivité en produits oxygénés (alcool et cétone) n'est pas élevée. Un recyclage des catalyseurs a été également tenté. L'activité et la sélectivité n'ont pas changé, ces catalyseurs présentent ainsi une bonne stabilité.

L'oxydation du cyclohexane par O₂ et le TBHP comme initiateur en présence de d'aluminophosphates : MeAPO-11, MeAPO-5 et MeAPSO-34 (Me = Co, Mn, Cr et V) a été tenté par P. Tian et coll. [24]. Les catalyseurs MeAPO-11 ont montré les meilleures activités par rapport aux catalyseurs MeAPO-5 et MeAPSO-34. CoAPO-11 a donné la meilleure activité (TON= 28,6 h⁻¹) et une bonne sélectivité en produits oxygénés (88,5 %). Le cyclohexanol est le produit majoritaire en présence de tous les catalyseurs, sauf pour celui qui contient le Cr qui est plutôt sélectif en cyclohexanone. Le mécanisme proposé par cette équipe indique que l'hydroperoxyde de cyclohexyle CHHP formé est un intermédiaire qui donne :
cyclohexanone ← CHHP → cyclohexanol → cyclohexanone.

Un nouveau matériel FeCoMnAPO-5 a été préparé par L. Zhou et coll. [25] pour catalyser l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire. Le catalyseur tri métallique a montré une bonne activité (conversion molaire = 6,8 %) de l'oxydation du cyclohexane en alcool, cétone et hydroperoxyde de cyclohexyle par rapport à FeAPO-5 dont la conversion est de 2 %, MnAPO-5 dont la conversion est de 3,7 % et CoAPO-5 qui a donné une conversion de 5,6 %. Le recyclage du catalyseur deux (2) fois n'a montré aucune diminution de l'activité et de la sélectivité.

S. Mahapatra et coll. [26] ont étudié les activités des orthovanadates LnVO_4 et les molybdovanadates $\text{LnMo}_{0,15}\text{V}_{0,85}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}$ et Nd) dans la photo catalyse du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone ainsi que celle du benzène en phénol. Le catalyseur CeVO_4 a montré une activité photo catalytique et des sélectivités en produits oxygénés supérieures comparé aux autres catalyseurs. Ils ont aussi noté que les molybdovanadates sont plus actifs que les orthovanadates car ils possèdent des cations vacants qui facilitent la mobilité des électrons. Un mécanisme radicalaire incluant des radicaux cyclohexyl, peroxy et hydroperoxy, a été proposé pour le cyclohexane et des constantes de vitesse ont été calculées.

1.2. Oxydation homosupportée

Le tetraporphyrine de fer FeTPP supporté sur la chitosane a été préparé et testé dans l'oxydation du cyclohexane par l'air en absence de solvant et d'initiateur, en cyclohexanol et cyclohexanone par C. C. Guo et coll. [27]. Les résultats obtenus ont révélés que les groupes amino de la chitosane coordonnés axialement et les atomes de fer forment les liaisons entre le support et le FeTPP et qui sont plus actives que les FeTPP non supportés. Sous les conditions réactionnelles rapportées de 418 K et 0,8 MPa, l'oxydation aboutit à 10,5 % de conversion, une sélectivité de 79 % en olone et un TON de $1,4 \cdot 10^5$. Le catalyseur non supporté donne une conversion deux fois plus petite et un TON vingt deux (22) fois plus petit que celui obtenu avec le supporté.

Récemment, G. Huang et coll. [28] ont préparé les catalyseurs tetraphenylporphyrine de Manganèse (Mn TPP) supporté sur la chitosane (CTS), la chitine (CTN) et la cellulose (CLS) pour l'oxydation du cyclohexane en présence d'air comme oxydant. Les catalyseurs préparés à partir de supports nitriques (CTS et CTN) ont montré une sélectivité élevée en cyclohexanol et cyclohexanone par rapport à celui supporté sur la cellulose qui ne contient pas d'azote. Les catalyseurs sont classés par ordre d'activité comme suit : Mn TPP/CLS > Mn

TPP/CTS > MnTPP/CTN. Ils ont expliqué ceci par la formation d'espèces radicalaires ($\text{PMn}^{\text{III}}\text{O}$) actives entre l'oxygène moléculaire et Mn TPP sur le support (microenvironnement). Ainsi le type de support influe sur l'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs. Le centre du cation Mn de la porphyrine et le microenvironnement des supports déterminent conjointement l'activité et la sélectivité des catalyseurs supportés.

J. R. L. Smith et coll. [29] ont utilisé en solution homogène les catalyseurs porphyrines de Manganèse (III) supportés sur la silice pour l'oxydation du pentane et cyclohexane par l'iodosylbenzène. L'oxydation en milieu inerte (sous azote) a donné le cyclohexanol comme produit majoritaire (39 %) alors que l'oxydation en présence d'oxygène a favorisé la formation de la cyclohexanone. Ce résultat démontre que l'oxygène participe à la formation des cétones. Un mécanisme a été proposé (voir schéma I.3) où un atome d'hydrogène est arraché de l'alcane par l'oxo manganèse(V) donnant naissance à un radical alkyle et un hydroxy porphyrine de manganèse (IV).

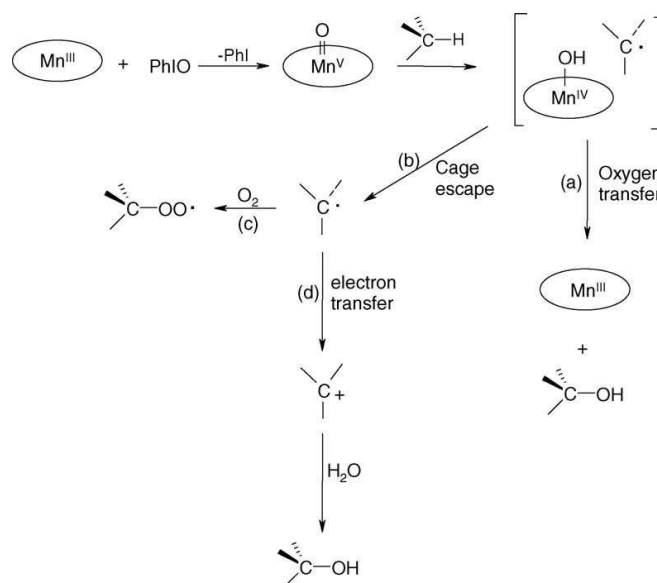


Schéma I.3: Mécanisme d'oxydation du cyclohexane par l'iodosylbenzène en présence de porphyrines de Manganèse(III) supportés sur silice [29].

D. Veghini et coll. [30] ont préparé des sels tungstosiliciques de manganèse à partir du complexe Mn (1,4,7-triméthyl-1,4,7-triazacyclononane). Ce composé insoluble dans la plupart des solvants, a été utilisé comme catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 à température ambiante. Une conversion de 82 % a été obtenue avec une sélectivité en cyclohexanol de 88 % et un TON égale à 333. Les performances du catalyseur ont été

directement comparées à celle du complexe de manganèse. Ils ont remarqué des sélectivités comparables mais l'activité du sel est plus petite que celle du catalyseur homogène.

L'oxydation du cyclohexanol a donné, en présence du sel, la cyclohexanone avec une conversion de 99 %, une sélectivité de 99 % et un TON égale à 392.

A. Ebadi et coll. [31] ont synthétisé des phthalocyanines de Co, Fe et Mn supportés sur γ -alumine pour catalyser l'oxydation du cyclohexane par l'air en phase gazeuse en absence de solvants et d'agents oxydants. Ces metallophthalocyanines (MPc) supportés sur l'alumine semblent efficace pour la réaction d'oxydation du cyclohexane dans un intervalle de température entre 300-400 °C et une pression de 1 atm. Sous ces conditions réactionnelles, l'ordre de l'activité catalytique des catalyseurs est le suivant: CoPc/ γ -alumine > FePc/ γ -alumine > MnPc/ γ -alumine > γ -alumine. Une conversion de 32,6 % en cyclohexane et une sélectivité de 37,3% en cyclohexanol + cyclohexanone ont été obtenues avec le catalyseur 10 % CoPc / γ -alumine.

Des complexes bimétalliques de vanadium/cobalt supportés sur alumine ont été synthétisés et testés dans l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire par M. J. L. Kishore et coll. [32]. La réaction catalytique a montré une conversion de 20 % ou la cyclohexanone est produite quatorze (14) fois plus que le cyclohexanol. Dans d'autres travaux, ces auteurs [33] ont utilisé des complexes de vanadium-Salen et de cobalt-Salen, des conversions de 5-20 % ont été obtenues avec une formation en cyclohexanol quarante cinq (45) fois plus importante que celle en cyclohexanone.

En outre, le complexe de vanadium (VO^{2+}) supporté sur la silice modifiée par des carbamates a été préparé et testé dans l'oxydation du cyclohexane par G. S. Mishra et coll. [34]. Après 16 h de réaction dans un réacteur batch à 110 °C, l'hydroxylation du cyclohexane par O_2 a donné le cyclohexanol comme produit majoritaire avec une sélectivité de 78,95 % et la cyclohexanone avec une sélectivité de 4,53 %.

M. Salavati-Niasari et coll. [35] ont préparé des complexes de tétrahydro-salophen de métaux de Transition (M = Mn(II), Co(II), Ni(II) et Cu(II)) où (salophen = N,N-bis-(salicylidene)-1,2-phenylenediamine; $H_2[H_4salophen]=2-(\{2-[(hydroxybenzyl)amino]anilino\}$ encapsulé dans la zeolite-Y. Ces nouveaux complexes nanocomposite ont été testé dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 dans l'acetonitrile à 70 °C pendant 2 h. Les complexes tétrahydro-salophen de cuivre(II) encapsulés dans la zéolite [Cu(H₄salophen)]-NaY sont plus actives que les complexes de cobalt(II), manganèse (II) et nickel(II) comme il est montré sur le Tableau ci-dessous.

Tableau I.2: Oxydation du cyclohexane en présence des différents complexes [35].

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
		Ol	One
[Mn(salophen)]-NaY	6,5	8,7	91,3
[Mn(H4salophen)]-NaY	15,3	26,8	73,2
[Co(salophen)]-NaY	23,1	24,6	75,4
[Co(H4salophen)]-Na-Y	36,9	45,1	54,9
[Ni(salophen)]-NaY	1,7	8,6	91,4
[Ni(H4salophen)]-NaY	6,9	18,5	81,5
[Cu(salophen)]-NaY	37,4	27,9	72,1
[Cu(H4salophen)]-NaY	53,8	48,5	51,5
Cu(II)-NaY	10,6	11,7	88,3

Cyclohexane=10 mmol; catalyseur= $1,02 \cdot 10^{-5}$ mol; H_2O_2 = 20 mmol; CH_3CN = 5 ml ; t= 2 h; T=70 °C.

Les auteurs ont noté que les propriétés catalytiques des complexes dépendaient de leur géométrie et de l'environnement stérique des sites actifs. Ils sont aussi très stables et peuvent être réutilisés plusieurs fois sans perdre de leurs activités.

1.3. Oxydation homogène

Les Acides molybdovanadophosphoriques de formule générale $H_{3+x}[PMo_{12-x}V_xO_{40}]$ (avec $x = 1,2,3$) ont été utilisés comme catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 dans l'acetonitrile à 65 °C par N. A. Alekar et coll.[36]. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau I.3 : Activités des acides molybdovanadophosphoriques dans oxydation du cyclohexane [36].

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)		TON
		Cyclohexanol	cyclohexanone	
$H_4[PMo_{11}VO_{40}]$	15,9	66,2	33,8	147,4
$H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$	13,5	61,2	38,8	108,8
$H_6[PMo_9V_3O_{40}]$	12,2	59,9	40,1	97,3

Catalyseur =0,025 mmole, Substrat = 0,02 mole, H_2O_2 = 0,02 mole, T = 65°C et t = 2 h.

L'acide $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ est le meilleur catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane avec une conversion de 16 % et un TON égale à 147,4. Les analyses IR et RMN du V^{5+} ont révélé la formation d'espèces peroxy -Vanadium qui activent les liaisons C-H du cyclohexane pour former l'hydroperoxyde de cyclohexyle qui se décompose par la suite en cyclohexanol et cyclohexanone.

L'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par des complexes polyoxotungstates de type Keggin $PW_{11}Fe$ [37] en présence d'acetonitrile et à 80 °C, a donné une conversion élevée (76 %) en hydroperoxyde de cyclohexyle (CHHP) avec une sélectivité de 75 %. Le même type de produit a été observé lorsque le cyclooctane a été oxydé en présence de ces catalyseurs. Le Cyclododecane a donné uniquement l'alcool et la cétone. Ils ont aussi montré que l'oxydation des cycloalcanes par H_2O_2 et catalysé par $PW_{11}Fe$ est un processus radicalaire.

Des tetraphenylporphyrines de fer, de manganèse et de cobalt ont été synthétisés par C. C. Guo et coll. [38] puis utilisés dans l'oxydation du cyclohexane par l'air en absence de solvant et d'additifs. Ces catalyseurs ont montré une activité lorsque la température de la réaction est supérieure à 100 °C et sous pression > 0,4 MPa. La nature du metalloporphyrine, de la température, de la pression et la concentration du catalyseur influent sur la conversion du cyclohexane et les produits. L'activité du tetraphenylporphyrine de cobalt est supérieure à celle du fer et du manganèse. La conversion obtenue est supérieure à 16,2 % avec une sélectivité de 82 % en alcool et cétone et un TON de 400 sous les conditions optimums de 0,6 MPa, T=140 °C et 4 ppm de porphyrine de cobalt.

Les sels tetrabutylammonium tungstophosphates de type sandwich de formule générale $B-\alpha-[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{n-}$, $M = Co^{II}$, Mn^{II} et Fe^{III} ont été utilisés comme catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane et du cyclooctane par H_2O_2 [39], en alcools, cétones et hydroperoxydes de cyclohexyle (HPCH) en proportions variables (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence des sels tetrabutylammonium tungstophosphates [39].

Polyoxometalate	Conversion (%)	TON	H ₂ O ₂ (%)	Sélectivité (%)		
				One	Ol	HPCH
Co ₄ (PW ₉) ₂	91	609	81	60	40	0
Mn ₄ (PW ₉) ₂	98	654	76	55	45	0
Fe ₄ (PW ₉) ₂	100	1333	96	20	10	70

Cyclohexane/ H₂O₂ (30%)=1/4, catalyseur= 1,5 mol dans 1,5mL de CH₃CN, T= reflux, t=12 h.

Avec l'ion Fe sandwich, l'hydroperoxyde de cycloalkyle fut généralement le produit majoritaire. La conversion des cycloalcanes était toujours supérieure à 68 %. Le complexe sandwich de Fe a montré la meilleure efficacité catalytique avec des TON de 1333 pour le cyclohexane et de 1930 pour le cyclooctane.

L'oxydation des cycloalcanes par l'oxygène et les nitrites d'isoamyle en présence d'ions cobalt et manganèse, a été tentée par Y. Suzuki et coll. [40]. L'acide adipique a été directement obtenu par oxydation du cyclohexane en présence du système composé d'isoamyl nitrite, Co(acac)₃ et Mn(acac)₃ selon le schéma I.4. Ils ont montré que le nitrite contribue à la dissociation initiale des liaisons C-H et à l'étape déterminante de la vitesse alors que les ions Co et Mn contribuent aux étapes consécutives de l'oxydation. Les meilleures conditions opératoires retenues furent 5 mol % isoamyl nitrite, 0,04 mol % Co(acac)₃, 0,04 mol %, Mn(acac)₃ à 120 °C et P_{O₂} 0,91 MPa. Une sélectivité en acide adipique de 40% a été obtenue

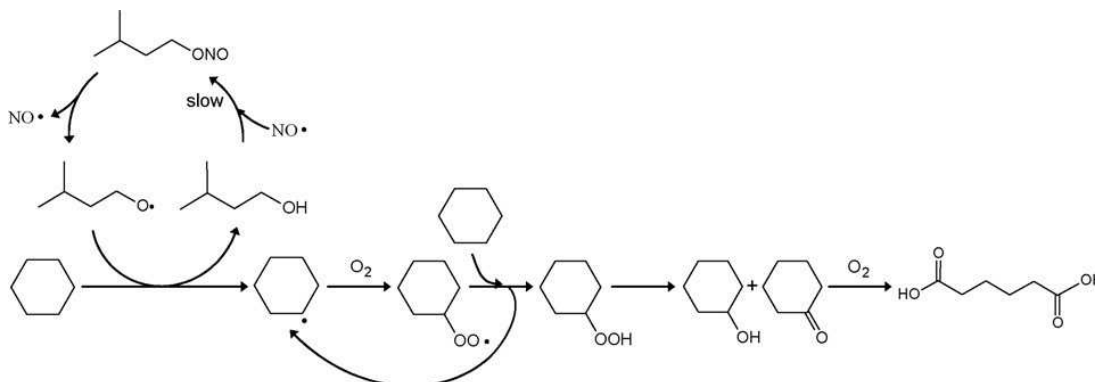


Schéma I.4: Oxydation du cyclohexane en acide adipique [40].

A. C. Silva et coll. [41] ont oxydé le cyclohexane par H_2O_2 ou l'hydroperoxyde de tert-butyle dans l'acétonitrile en présence de complexes de cuivre ; $[Cu(BMPA)Cl_2]$ (1) et $\{[Cu(BMPA)Cl_2][Cu(BMPA)(H_2O)Cl] [Cu(BMPA)Cl][CuC_{14}]\}$ (2) ou BMPA est (bis-(2-pyridylmethyl)amine). Les produits obtenus sont le cyclohexanol, la cyclohexanone, l'hydroperoxyde de cyclohexyle (CHHP) et l'acide adipique (A.A). Le complexe 2 a donné le meilleur résultat avec un rendement de 68 % en produits après 24 h de réaction en présence de H_2O_2 . En général, H_2O_2 a montré des résultats meilleurs que l'hydroperoxyde de tertibutyle tel qu'il est montré dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Distribution des produits d'oxydation du cyclohexane après 24 h [41].

Catalyseur	Oxydant	Rendement (%)				TON
		Ol	One	CHHP	A.A	
(1)	H_2O_2	0,85	0,35	2,6	1,5	52,6
(1)	TBHP	/	/	/	/	/
(2)	H_2O_2	52,3	14,6	0	2,0	688,9
(2)	TBHP	4,4	5,5	0,81	0,49	111,5

Rapport catalyseur:substrat:oxydant = 1:1000:1000, T= 25 °C, acétonitrile.

L'activité catalytique des complexes $[Cu(salen)-POM]$, $[H_2salen=N,N'$ -bis(salicylidene) ethylenediamine] incluant des complexes polyoxometalate de type Keggin (POM), $K_8SiW_{11}O_{39}$, a été étudiée par V. Mirkhani et coll. [42] dans l'oxydation des alcanes et alcènes, à 80 °C dans l'acétonitrile utilisant H_2O_2 comme oxydant. Après 10 h de réaction, 47 % de cyclohexane a été converti pour donner comme produit majoritaire la cyclohexanone avec une sélectivité de 87 % et du cyclohexanol avec une sélectivité de 13 % avec un TOF égale à $2,35 h^{-1}$.

D. Ma et coll. [43] ont utilisé les Metallodeuteroporphyrines-IX-diméthylesters de Cu(II), Co(II), Ni(II) et Zn(II) dans l'oxydation du cyclohexane par O_2 sans solvant ni cocatalyseurs. La réaction a été réalisée à T=150 °C et sous P= 0,8 MPa. Tous les metallodeuteroporphyrines ont montré une bonne activité et le deuteroporphyrine-IX-diméthylester de Co(II) a donné le meilleur résultat avec une conversion en cyclohexane de 18,6 %, une sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone de 84,6 % et un TON = $8,5 \times 10^4$. De plus, ils ont noté que la conversion du cyclohexane et le TON du catalyseur deuteroporphyrin-IX-diméthylester de Co(II) sont dix (10) fois plus importants que ceux du tetraphenylporphyrine de Co(II).

Le complexe undécacarbonylé d'osmium(0) [44] catalyse efficacement l'oxygénation des alcanes (cyclohexane, cyclooctane, n-heptane, isooctane, etc.) avec le peroxyde d'hydrogène, aussi bien qu'avec l'hydroperoxyde de tertibutyle ou l'acide meta-chloroperoxybenzoïque dans l'acétonitrile à 70 °C. Les alcanes sont oxydés en alcools, cétones et hydroperoxydes alkyles correspondants. L'oxydation des alcanes linéaires et embranchés montre une régio-sélectivité très basse ce qui prouve que la réaction est radicalaire. Les produits d'oxygénation n'ont pas été formés quand la réaction a été effectuée sous l'atmosphère d'argon et il a été conclu ainsi que l'oxygénation se produit par l'intermédiaire de la réaction entre les radicaux alkyls et oxygène atmosphérique. En résumé, le complexe Os(0) est un générateur de radicaux d'hydroxyle beaucoup plus puissant que les dérivés solubles du fer (qui est un analogue de l'osmium dans le tableau périodique).

R. Kumar et coll. [45] ont utilisé des cryptomelanes d'oxydes de manganèse (H-K-OMS-2) dans l'oxydation du cyclohexane par le TBHP à 80 °C dans l'acétonitrile. Une conversion de 60 %, une sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone de 90 % et un TON de 73 a été rapporté par ces auteurs. Ils ont noté que la conversion augmente avec le nombre de sites acides du catalyseur et un mécanisme a été proposé

D. Chatterjee et coll. [46] ont longuement étudié les complexes de ruthénium pour l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone et du cyclohexène en cyclohexène-1-ol. Une sélectivité de 16 % en cyclohexanol et 4 % en cyclohexanone a été rapporté pour l'oxydation de cyclohexane par le TBHP en présence du complexe [Ru(amp)(bipy)Cl] où (amp= N-(hydroxyphenyl)salicyldimine et bipy= 2,2 bipyridyle).

Alors qu'avec le complexe cationique $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{app})(\text{pic})\text{H}_2\text{O}]^+$ avec (app=N-hydroxyphenyl.pyridine-2 carboxaldimine et pic= acide picolinique [47-48], 17 % de cyclohexanone a été formée et des traces d'alcool ont été observées. En oxydant le cyclohexanol ils ont obtenu 67 % de cyclohexanone. Ils ont démontré qu'un complexe Ru^{V} -oxo se forme et est l'espèce active dans le processus d'oxydation (schéma I.5).

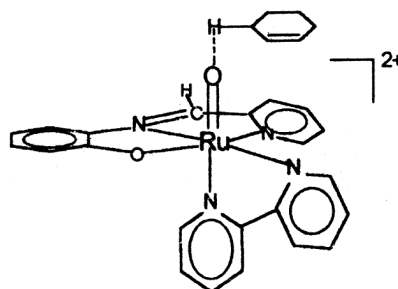


Schéma I.5: Le complexe Ru^{V} -oxo lors de l'attaque du cyclohexène [46].

De plus les complexes de ruthénium ayant des ligands de type Schiff [49] ont donné des sélectivités en cyclohexanol et en cyclohexanone de 70 % et 30 % respectivement. L'étude de l'oxydation du cyclohexanol a révélé la formation de la cyclohexanone avec une sélectivité de 61 %. Ils supposent la formations d'espèces Ru-oxo avec une valence élevée, catalytiquement très actives qui insèrent leurs oxygènes dans la liaison C-H des hydrocarbures saturés et insaturés.

R. S. Shukla [50] a étudié le système complexe RuCl_3 -pyridine-acide acétique- O_2 qui s'est avéré efficace dans l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone (98 %) et des traces de cyclohexanol à 30 °C et à pression atmosphérique. La formation du complexe binucléaire oxo-Ru(III) catalyse l'oxydation avec une vitesse qui augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur et de la pression d' O_2 . Le schéma I.6 proposé par R. S. Shukla est le suivant :

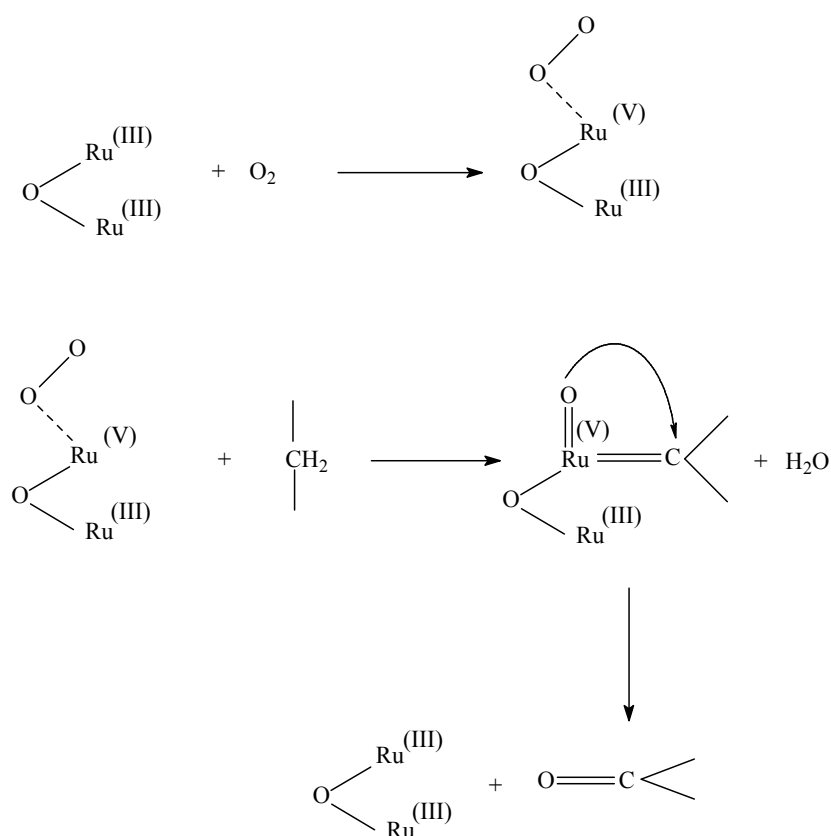


Schéma I.6: Oxydation du cyclohexane par le complexe oxo-Ru(III) [50].

L'oxydation catalytique des oléfines, du cyclohexène et du cyclohexane par l'iodosylbenzène à 25 °C en présence de tetrapyridylporphyrine de manganèse(III) contenant

un complexe cationique de ruthénium connu sous le nom de porphyrine de tetraruthenate a été tenté par L. L. Romualdo et coll. [51]. Ce catalyseur a montré une remarquable activité où 97% de cyclohexane est converti en cyclohexanol et cyclohexanone.

G. S. Nunes et coll. [52] ont étudié un complexe de ruthénium $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{H}_3\text{CCO}_2)_6(\text{py})_2(\text{L})]\text{PF}_6$, $\text{L} =$ méthanol, diméthyle sulfoxyde pour l'oxydation du cyclohexène et du cyclohexane. Ce complexe peut être activé par le TBHP et l'iodosylbenzène conduisant à un intermédiaire réactif de type $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}} = \text{O}]^+$. Ces espèces réagissent avec les liaisons C-H du cyclohexane via le mécanisme radicalaire suivant :

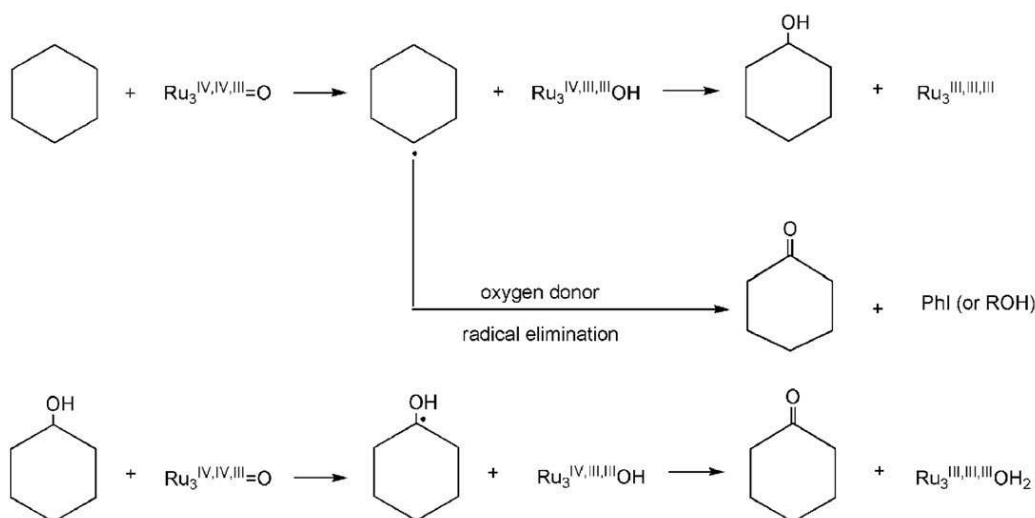


Schéma I.7: Oxydation du cyclohexane catalysée par l'espèce oxo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{H}_3\text{CCO}_2)_6(\text{py})_2\text{O}]^+$, ou $[\text{Ru}_3^{\text{IV,IV,III}} = \text{O}]^+$ [52].

Ainsi, les complexes de ruthénium ont montré de bonnes réactivités en oxydation du cyclohexane où des conversions dépassant 97 % ont été rapportées.

L'oxydation du cyclohexane a été largement étudiée. Les résultats obtenus de conversion et de sélectivité en produits sont difficilement comparables en raison de la grande variété des catalyseurs employés (homogènes, homosupportés et hétérogènes) et des conditions opératoires retenues ou certains travaillent sous conditions de température et de pression assez élevées. Cependant, aucune étude ne traite en détail l'oxydation du cyclohexane catalysée par du ruthénium supporté en présence de différents solvants. Cette étude nous permettra entre autre de déterminer s'il y a interaction entre le solvant et le catalyseur et nous permettra d'approfondir nos connaissances du mécanisme d'oxydation des alcanes et de déterminer des paramètres cinétiques. Ces paramètres sont essentiels lorsque l'on

désire passer à l'échelle industrielle. De plus, suite aux recherches réalisées au sein de notre laboratoire [53-56] nous avons essayé de tester ces catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexane par TBHP.

2. Catalyseurs à base de ruthénium supportés

Généralités sur le ruthénium :

Le ruthénium est un élément rare du même groupe que le platine. Il a été découvert en 1828 par Gottfried W. Osann dans les résidus des mines de platine. Il est isolé en 1844 par le chimiste russe Karl K. Klaus, son nom vient du russe ruthenia. Il possède des propriétés catalytiques importantes qu'il soit employé à l'état réduit ou à l'état d'oxydes. Avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, et le platine il fait partie du « groupe du platine ». On le rencontre la plupart du temps à l'état natif (sous forme de métal) ou en alliage avec du platine. Le minéral le plus important est la laurite (RuS_2). On rencontre également des traces de ruthénium dans une série de minerais de nickel et de cuivre. La production mondiale s'élève à environ 12 tonnes par an; c'est souvent un sous-produit de l'extraction des métaux précieux de la « mine du platine »: iridium, rhodium, platine et palladium. Il est inaltérable à l'air et pratiquement inattaquable par les acides, y compris l'eau régale, à moins d'ajouter du chlorate de potassium.

Propriétés physiques et chimiques du ruthénium métal :

La configuration atomique du ruthénium ($Z= 44$) est $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$. Il est placé dans le groupe 8 (VIII B) entre le fer et l'osmium et entre le technétium (groupe 7) et le rhodium (groupe 9) dans le tableau périodique. Le ruthénium est un solide blanc argenté métallique. Quelques propriétés physiques sont présentées dans le Tableau suivant :

Tableau I.6 : Propriétés physiques du ruthénium métal

Ru	
Numéro atomique	44
Masse atomique	101,07 g/ mole
Configuration électronique	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹
Structure	Hexagonale
Rayon atomique (pm)	130
Température de fusion (K)	2607
Température d'ébullition (K)	4423
Energie de fusion (KJ/mol)	24
Energie de vaporisation (KJ/mol)	595
Volume molaire (m ³ / mol)	8,17 10 ⁻³
Electronégativité (Pauling)	2,2
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	710,2

Les domaines d'application les plus importantes du ruthénium sont :

- Les bougies haut de gamme ont des électrodes recouvertes d'un alliage de platine et de ruthénium.
- En alliage, le ruthénium permet de rendre résistants le platine et le palladium et d'en faire par exemple des électrodes ou ...des plumes pour stylo.
- Il renforce également la résistance du titane à la corrosion.
- Il sert à la fabrication de disques durs depuis 2001. Il s'agit d'un revêtement de trois atomes d'épaisseur entre deux couches magnétiques. Ce matériau permet actuellement de stocker jusqu'à 25,7 Gbits/pouce² et permettra d'aller jusqu'à 400 Gbits/pouce².
- Supraconducteur
- Catalyse asymétrique en chimie organique (réduction de liaison carbonyle par exemple).

Les catalyseurs à base de ruthénium supportés sur les oxydes se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes, nous citerons :

2.1. Hydrogénation- Hydrogenolyse et Déshydrogénation

Les réactions d'hydrogénation–déshydrogénation catalytiques ont fait l'objet de nombreuses études.

G. C. Bond et coll. [57] ont testé les catalyseurs Ru/SiO₂, Ru/TiO₂ et Ru/Al₂O₃ pour l'hydrogenolyse des alcanes. Leur étude a montré que l'activité et les TOF des catalyseurs dépendaient du support, du précurseur utilisé ainsi que des conditions de la réaction d'hydrogenolyse.

L'hydrogenolyse du butane en présence de Ru/Al₂O₃ a été étudié par A. M. Valiente et coll. [58]. Ils ont montré que les précurseurs métalliques, la méthode de préparation et les tailles des particules du métal influençaient directement sur la réaction. L'utilisation de Ru(NO)(NO₃)₃ et Ru(C₅H₇O₃)₃ conduit à des sites de ruthénium à grandes surfaces pour l'adsorption de H₂ et CO et surtout à une multiple adsorption du butane pour la formation du méthane. L'utilisation de RuCl₃ conduit à des résidus chloriques à la surface du catalyseur ce qui affecte l'adsorption de H₂ et CO et provoque une diminution de l'activité catalytique du ruthénium.

B. B. Baeza et coll. [59] ont testé des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'alumine et le charbon actif dans l'hydrogénation des aldéhydes α - β -insaturés. Leur étude s'est aussi étendue aux catalyseurs Ru-MgO/support et Ru-CeO₂/support préparé par imprégnation successive. L'ajout de promoteur Ce et Mg a provoqué une diminution de l'activité des catalyseurs. Par ailleurs, ils ont noté une amélioration de la sélectivité en alcools insaturés en présence Ru-CeO₂/support et spécialement sur le charbon, dû à la création de nouveaux sites à la surface qui activent les liaisons C=O de l'aldéhyde et favorisent son hydrogénation en alcool. La présence de Mg n'affecte pas la sélectivité.

Dans d'autres travaux récents, B. B. Baeza et coll. [60] ont réalisé l'hydrogénation du paracétamol en présence de ruthénium supporté sur alumine ou le charbon et modifié par ajout de Mg, Na et Ce. Les catalyseurs modifiés semblent être plus sélectifs en trans isomère par rapport aux monométalliques. La stereoselectivité des catalyseurs modifiés est expliquée par le caractère acido- basique à la surface des catalyseurs, qui éventuellement contrôle le mode d'adsorption de la molécule de paracétamol et probablement un équilibre tautomérique se forme avec le 4-acetamidocyclohexene-1-ol. Ainsi, la réaction dépend du catalyseur et du support utilisé.

Le reformage du méthane en présence des catalyseurs Ru/SiO₂ et Ru/Al₂O₃ a été réalisé par P. F. Aparicio et coll. [61]. L'étude a montré que le Ru métallique est l'unique site

actif sur le catalyseur Ru/SiO₂, par contre sur le catalyseur Ru/Al₂O₃, le support joue également un rôle clef lors du reformage.

L'hydrogénation de CO et CO₂ en présence de ruthénium supporté sur (Al₂O₃, Mg-Al₂O₄, MgO et Charbon) a été étudiée par Z. Kowalczyk et coll. [62]. Ils ont montré que l'activité catalytique est fortement affectée par la taille des particules métalliques ainsi, plus la particule métallique est petite plus le catalyseur est actif, et par les interactions métal –support. Il a été montré que les supports oxydes sont les plus actifs car la densité électronique est très importante. Dans le cas du Ru/C, le support couvre la surface du métal et bloque ainsi les sites actifs. Le catalyseur Ru/ Al₂O₃ est le plus actif.

Les catalyseurs Ru/Fe₂O₃ ainsi que les oxydes de fer ont été utilisés par A. Basinska et coll. [63] dans la déshydrogénation du butanol. L'étude des propriétés acido basique des différents oxydes a montré que l'activité augmentée avec le caractère acido basique. Ils ont aussi noté une augmentation de l'activité et de la sélectivité en aldéhydes et en esters lorsque le ruthénium fut supporté sur le Fe₂O₃.

2.2. Synthèse de l'ammoniaque

Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur l'oxyde de magnésium représentent de nouveaux matériaux, très actifs dans la synthèse de l'ammoniaque.

D. Szmigiel et coll. [64-65] ont proposé l'utilisation de Ru/MgO, Ba-Ru/MgO et Cs-Ru/MgO lors de la synthèse de l'ammoniaque. L'étude a montré de très bonnes activités des catalyseurs dont le classement est : Ba-Ru/MgO > Cs-Ru/MgO >> Ru/MgO. Il a été supposé que le césium intervient autant que promoteur électronique du catalyseur alors que le barium intervient dans la structure du catalyseur qui contrôle la concentration des sites actifs. Le support a un effet négligeable sur le mécanisme de la synthèse.

Cette étude a été également menée par S. E. Siporin et coll. [66] ou une étude cinétique a été investie. Cette équipe a utilisé deux modèles de mécanisme pour la synthèse de l'ammoniaque en présence de Ru/MgO, Ba-Ru/MgO, Cs-Ru/MgO et La-Ru/MgO. La réaction en présence des différents catalyseurs est d'ordre 1 par rapport à N₂ et zéro par rapport à NH₃. Par contre, l'ordre par rapport à H₂ dépend du choix du promoteur. Ainsi, Ba et La réduisent considérablement les inhibitions de H₂ par rapport à Cs dans le catalyseur Ru/MgO.

Récemment, J. Iwamoto et coll. [67] ont synthétisé de l'ammoniaque en présence de x % Ru/MgO préparé par la méthode de sol gel. Cette étude a montré que la meilleure vitesse

de formation de l'ammoniaque est obtenue avec le catalyseur 7,7 % Ru/MgO qui possède l'aire spécifique la plus élevée (290 m²/g).

Par contre, les catalyseurs Ru/MgO-C et K-Ru/MgO-C préparé par irradiation microonde et par imprégnation pour la synthèse de NH₃ a été proposé par Q. C. Xu et coll. [68]. De petites et uniformes particules métalliques ont été observées (1,3-2,0 nm). Les résultats ont montré que le catalyseur K-Ru/MgO-C est le plus actif (5631 mol h⁻¹ g⁻¹ cat) sous une pression de 0,20 MPa à 683 K. Le catalyseur K-Ru/MgO-C préparé par irradiation est 2,2 fois plus actif que celui préparé par imprégnation.

La décomposition de l'ammoniaque en H₂ a été aussi tentée en présence des catalyseurs Ru et Ni supportés sur SiO₂, MCM-41 et SBA-15 par X. K. Li et coll. [69]. Il en ressort que les catalyseurs à base de ruthénium présentent les meilleures activités que leurs analogues supportés sur Ni et la meilleure activité est obtenue avec le catalyseur supporté sur MCM-41.

2.3. Réaction de Fischer-Tropsch.

Les catalyseurs de ruthénium supportés ont aussi été utilisés dans les réactions de Fischer-Tropsch.

L'influence du caractère acido basique des catalyseurs de ruthénium supportés sur Al₂O₃, ZrO₂ et TiO₂ dans la réaction de Fischer-Tropsch pour l'obtention des alcools a été menée par P. Josefina et coll. [70]. Ils ont trouvé que Ru/Al₂O₃ présente une forte acidité mais une faible activité en formation d'alcool. Alors que les catalyseurs Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂ sont moins acides, respectivement, que celui supporté sur alumine. Leurs activités décroissent avec la décroissance de leurs acidités. Ils ont prouvé que plus le support du catalyseur est réductible plus il est sélectif en alcool. Ce comportement a été expliqué par un transfert d'électron du métal vers le support.

Par ailleurs, M. Nurunnabi et coll. [71-72] ont testé Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ et Ru/Mn/Al₂O₃ pour catalyser une réaction de Fischer Tropsch. Ils ont observé une conversion élevée de CO avec les catalyseurs Ru/Al₂O₃. La présence de Mn dans le catalyseur lui a conféré une excellente activité et stabilité. L'addition de Mn favorise l'augmentation de la densité électronique autour du métal actif à la surface.

2.4. Réaction d'oxydation

Les catalyseurs à base de ruthénium ont été rapportés comme étant puissants pour les réactions d'oxydation sélective ou complète. Parmi elles, nous citerons :

2.4.1. Oxydation des acides en phase aqueuse

L. Oliviero et coll. [73] ont testé les catalyseurs 5 % Ru/CeO₂ dans les réactions d'oxydation (WAO) de l'acide maléique par l'oxygène. L'activité des catalyseurs augmentent avec l'augmentation de l'aire spécifique. Cette différence d'activité catalytique entre les catalyseurs à grande aire spécifique et ceux aux faibles surfaces spécifiques a été attribué à la morphologie du support et aux interactions métal support.

Alors que N. Perkas et coll. [74] ont expliqué la différence d'activité obtenue avec les catalyseurs (Ru/TiO₂, Ru/ZrO₂) par la différence de la taille des particules métalliques des catalyseurs (Ru/TiO₂, Ru/ZrO₂) lors de l'oxydation des acides (acétique, succinique et coumarique) en phase aqueuse, le catalyseur Ru/TiO₂ présente des particules de taille comprise entre 2,5 nm à 3,0 nm et Ru/ZrO₂ des tailles allant de 2,9 nm à 4,0 nm.

J. Mikulova et coll. [75] ont testé les catalyseurs à base de Ru et Pt supportés sur CeO₂, Zr_{0,1}Ce_{0,9}O₂ et Zr_{0,1}(Ce_{0,75}-Pr_{0,5})O₂ dans l'oxydation catalytique de l'acide acétique par l'air (COWA). L'étude a montré que le catalyseur Pt /CeO₂ qui possède la surface spécifique la plus élevée est le plus actif. Pour les catalyseurs à base de ruthénium, la conversion la plus élevée après 3 h, est obtenue avec Ru/Zr-Ce-O (88 %). Des espèces carbonylés Ce(CO₃) OH mises en évidence par FT-IR et DRX. Elles se sont formées durant la réaction d'oxydation et plus particulièrement sur les catalyseurs à base de platine qui possèdent une dispersion élevée. Ces carbonyles inhibent la réaction et sont responsables de la diminution de l'activité des catalyseurs. De plus, l'étude a montré que les catalyseurs à base de ruthénium sont plus performants que ceux à base de platine.

L'oxydation catalytique du 2-chlorophénol (2-CP) par l'air (COWA) en présence de Ru/ZrO₂ a été tentée par N. Li et coll. [76]. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation de deux précurseurs [Ru(NO)(NO₃)₃ et RuCl₃]. L'optimisation des conditions opératoires (température, pression, pH de la solution (2-CP), vitesse de rotation et concentration de la solution) a fait l'objet de cette étude. Ainsi, l'énergie d'activation calculée du 2-chlorophénol 2-CP sur Ru/ZrO₂ est de 36 kJ/mol. L'ordre de la réaction dépend de la pression en oxygène ;

elle décroît de 1 à zéro lorsque la pression en oxygène dépasse 4 MPa. Aussi la conversion en 2-CP croît avec l'augmentation du pH du milieu réactionnel. Enfin, le catalyseur préparé à partir du précurseur $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ est plus actif que celui préparé à partir du précurseur chloré, car l'adsorption du (2-CP) à la surface du catalyseur est favorisée en absence de chlore.

D. P. Minh [77] ont traité des effluents acides d'huile d'olive via une réaction (COWA) en présence de Ru/ZrO_2 et Ru/TiO_2 . L'étude a montré une très bonne stabilité des catalyseurs et une régénéralité par simple réduction. L'activité a été reliée à la nature du sel métallique ainsi qu'à la nature du support. Les chlorures de ruthénium donnent des catalyseurs ayant des dispersions faibles par rapport aux nitrosyl nitrate de ruthénium. La surface spécifique de la zircone ($107 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) semble lui conférer une meilleure activité que l'oxyde de titane ($36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

2.4.2. Oxydation du NO_2

P. Siva Sankar Reddy et coll. [78] ont oxydé NO_2 en présence de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparé par deux méthodes : imprégnation et précipitation. Ils ont observé une meilleure conversion du NO_2 en présence du catalyseur imprégné, qui présente des espèces métalliques Ru^0 à la surface. Le catalyseur préparé par déposition-précipitation montre la formation d'espèces cationiques de ruthénium à surface, ce qui conduit une diminution de son activité.

2.4.3. Oxydation des alcanes volatils

L'oxydation du méthane en H_2 et CO en présence de Rh/SiO_2 et Ru/SiO_2 a été réalisée par Q.G. Yan et al. [78]. L'étude a montré une bonne conversion du méthane. La sélectivité en produits (H_2 et CO) est meilleure avec le catalyseur Rh/SiO_2 . Celui-ci semble réaliser une oxydation directe alors que le catalyseur Ru/SiO_2 conduit à un processus indirect.

Une étude semblable a été réalisée par A. Berman et coll. [80] qui ont utilisé Ru supporté sur l'oxyde mixte ($\text{Al}_2\text{O}_3+4,8 \text{ \%MnO}_x$). Ils ont montré que le mécanisme de la réaction passe par quatre étapes: adsorption du méthane sur la surface du ruthénium ; adsorption des vapeurs sur le support du catalyseur sous la forme moléculaire ; dissociation des vapeurs à la surface du métal et l'oxydation à la surface du carbone.

R. Lanza et coll. [81] ont montré que le catalyseur Ru/SiO_2 se désactive facilement lors de l'oxydation du méthane dû aux faibles liaisons entre le métal et le support et surtout à la formation de RuO_4 . Le catalyseur $\text{Ru}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ est actif mais présente une faible

sélectivité en raison de la cerine qui possède un pouvoir de stockage d'oxygène. Au contraire, le catalyseur Ru/Al₂O₃ donne de très bonnes activités et sélectivités en produits (H₂ et CO).

J. Okal et coll. [82] ont étudié les performances du catalyseur Ru/Al₂O₃ sur l'oxydation du butane. La présence de chlore provenant du précurseur provoque une diminution de la dispersion et de l'activité du catalyseur. De plus ils ont observé la formation de Ru_xO_y durant la réaction qui semble contribuer à l'augmentation de l'activité du catalyseur.

Conclusion :

L'oxydation du cyclohexane a fait l'objet de nombreuses études. Cependant, les résultats sont difficilement comparables en raison des conditions opératoires retenues et des catalyseurs employés.

Ces dix dernières années, la capacité des catalyseurs à base de ruthénium à catalyser plusieurs réactions a été largement étudiée. Cependant, le ruthénium supporté sur les oxydes métalliques pour l'oxydation du cyclohexane n'a pas été tentée. Ainsi, une étude comparative des propriétés de catalyseurs à base de différents métaux (Ru, Pt et Co) semble nécessaire pour démontrer les performances du métal. Enfin le choix du support est très important car il ne permet pas seulement de stabiliser des particules métalliques, mais également de fournir, par l'interaction métal –support, des sites actifs participants à la réaction.

C'est donc vers les axes : évaluation des métaux (Ru, Pt et Co) en oxydation du cyclohexane, influence du support et effet des conditions opératoires de la réaction test, que sont orientées les recherches effectuées au cours de ce travail et dont les résultats sont exposés dans les chapitres suivants.

Référence :

- [1] P. R. Hari Prasad Rao, A. V. Ramaswamy et P ; Ratnasamy, *J. Catal.* 141(1993) 604.
- [2] S.E. Dapurkar, A. Sakthivel et P. Selvam, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (2004) 241.
- [3] A. Bellifa, D. Lahcen, Y.N. Tchena, A. Choukchou-Braham, R. Bachir a, S. Bedrane et C. Kappenstein, *Appl. Catal., A: Gen.* 305 (2006) 1.
- [4] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa et T. Funabiki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 299.
- [5] X. Li, G. Chen, Y. Po-Lock et C. Kutal, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 1246.
- [6] M.A. Brusa, Y. Di Iorio, M.S. Churio, M.A. Grela, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 (2007) 29.
- [7] T. Sooknoi, J. Limtrakul, *Appl. Catal. A: Gen.* 233 (2002) 227.
- [8] R. H. P. R. Poladi, C. C. Landry, *Microporous and Mesoporous Materials* 52 (2002) 11.
- [9] J. Wang, H. Zhao, X. Zhang, R. Liu et Y. Hu, *Chin. J. Chem. Engin.*, 16(3) (2008) 373.
- [10] P. Selvam et S. K. Mohapatra, *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 137.
- [11] S. K. Mohapatra et P. Selvam, *Topics in Catalysis* 22(2003), Nos. 1/2, January.
- [12] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang et X. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 223.
- [13] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang et Z. Yan, *Catal. Comm.* 7 (2006) 387.
- [14] E. L. Pires, J. C. Magalhaes, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 231.
- [15] E. L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 157.
- [16] I. Sokmen et F. Sevin, *J. Colloid and Interface Science* 264 (2003) 208.
- [17] Z. Wangcheng, L. Guanzhong, G. Yanglong, G. Yun, W. Yanqin, W. Yunsong, Z. Zhigang et L. Xiaohui, *J. of rare earths*, Vol. 26, No. 4, Aug. (2008) 515.
- [18] A. Sakthivel et P. Selvam, *J. Catal.* 211(2002) 134.
- [19] H. X. Yuan, Q. H. Xia, H. J. Zhan, X. H. Lu et K. X. Su, *Appl. Catal. A: Gen.* 304 (2006) 178.
- [20] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R. J. Liu et Y. Q. Hu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 279 (2008) 153.
- [21] G. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang et J. Suo, *Appl. Catal., A: Gen.* 280 (2005) 175.
- [22] G. Lu, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang et J. Suo, *Catal. Lett.*, Vol. 97, Nos. 3–4, September 2004.
- [23] L. X. Xu, C. H. He, M. Q. Zhu et S. Fang, *Catal. Lett.*, Vol. 114, Nos. 3–4, April 2007.
- [24] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu et Y. He, *Catal. Today* 93–95 (2004) 735.
- [25] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X. Li et F. Wang, *Catal. Lett.*, Vol. 99, Nos. 3–4, February 2005.

- [26] S. Mahapatra, R. Vinu, T.N. Guru Row et G. Madras, *Appl. Catal. A: Gen.* 351 (2008) 45.
- [27] C. C. Guo, G. Huang, X. B. Zhang, D.C. Guo, *Appl. Catal. A: Gen.* 247 (2003) 261.
- [28] G. Huang, S. Y. Liu, A. P. Wang, Y. A. Guo et H. Zhou, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 1183.
- [29] J. R. L. Smith, Y. Iamamoto et F. S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 23.
- [30] D. Veghini, M. Bosch, F. Fischer et C. Falco, *Catal. Comm.* 10 (2008) 347.
- [31] A. Ebadi, N. Safari et M. H. Peyrovi, *Appl. Catal. A: Gen.* 321 (2007) 135.
- [32] M. J. L. Kishore, G.S. Mishra et A. Kumar, *J. M. Catal. A: Chem.* 230 (2005) 35.
- [33] G.S. Mishra, A. Kumar, *Catal. Lett.* 81 (2002) 113.
- [34] G. S. Mishra et A. Kumar, *Catal. Lett.*, Vol. 81, Nos. 1–2, July 2002.
- [35] M. Salavati-Niasari, M. Shakouri-Aran et F. Davar, *Microporous and Mesoporous Materials* 116 (2008) 77.
- [36] N. A. Alekar, S. B. Halligudi, R. Rajani, S. Gopinathan et C. Gopinathan, *React. Kinet. Catal. Lett.* 72(2001) No. 1, 169.
- [37] M. M.Q. Simoes, I. C.M.S. Santos, M. Salette S. Balula, J. A.F. Gamelas, A. M.V. Cavaleiro, M. G. P.M.S. Neves et J. A.S. Cavaleiro, *Catal. Today* 91–92 (2004) 211.
- [38] C. C. Guo, M. F. Chu, Q. Liu, Y. Liu, D. C. Guo et X. Q. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 303.
- [39] I. C.M.S. Santos, J. A.F. Gamelas, M. S. S. Balula, M. M.Q. Simoes, M. G. P.M.S. Neves, J. A.S. Cavaleir et A. M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 41.
- [40] Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamaru, Y. Takeda, M. Sano, K. Hashimoto et T. Miyake, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 276 (2007) 1.
- [41] A. C. Silva, T. L. Fernandez, N. M.F. Carvalho, M. H. Herbst, J. Bordinhao, A. H. Jr, J. L. Wardell, E. G. Oestreiche et O.A.C. Antunes, *Appl. Catal., A: Gen.* 317 (2007) 154.
- [42] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork et N. Rasouli, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2411.
- [43] D. Ma, B. Hu, C. Lu, *Catal. Comm.* 10 (2009) 781.
- [44] G. B. Shul'pin, A. R. Kudinov, L. S. Shul_pina, E. A. Petrovskaya, *J. Organometal. Chem.* 691 (2006) 837.
- [45] R. Kumar, S. Sithambaram et S. L. Suib, *J. Catal.* 262 (2009) 304.
- [46] D. Chatterjee, A. Mitra et S. Mukherjee, *Polyhedron* 18 (1999) 2659.
- [47] D. Chatterjee, A. Mitra, *Inorg. Chem. Comm.* 3(2000) 640.
- [48] D. Chatterjee, A. Mitra et B.C. Roy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161(2000) 17.
- [49] D. Chatterjee, A. Mitra et R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Act.* 357 (2004) 980.

- [50] R. S. Shukla, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (1) (2005) 109.
- [51] L. L. Romualdo, A. L. Bogado, E. M.A. Valle, I. S. Moreira, J. Ellena, E. E. Castellano, M. P. de Araujo et A. A. Batista, *Polyhedron* 27 (2008) 53.
- [52] G. S. Nunes, A. D.P. Alexiou et H. E. Toma, *J. Catal.* 260 (2008) 188.
- [53] I. Hammoumraoui-Rekkab, Thèse de Magister, Tlemcen, 1998.
- [54] S. El Korso, Thèse de Magister, Tlemcen, 2002.
- [55] R. Soulimane-Benabadji, Thèse de Magister, Tlemcen, 2002.
- [56] R. Bachir, I. Hammoumraoui et A. Choukchou-Braham, *J. Soc. Alger. Chim.*, 2002, 12(2), 179.
- [57] G. C. Bond, A. D. Hooper, *Appl. Catal. A: General* 191 (2000) 69.
- [58] A. M.Valiente, M. C. Alarcon, A. G. Ruiz et I. R. Ramos, *Appl. Catal. A: Gen.* 283 (2005) 23.
- [59] B. B.Baeza, I. R.Ramos et A. G.Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.* 205 (2001) 227.
- [60] B. B. Baeza, A. G. Ruiz et I. R. Ramos, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4805.
- [61] P. F.Aparicio, I. R.Ramos, J.A. Anderson et A. G.Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 183.
- [62] Z. Kowalczyk, K. Stołecki, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, E. Wilczkowska et Z. Karpinski, *Appl. Catal. A: Gen.* 342 (2008) 35.
- [63] A. Basinska, R. Klimkiewicz et F. Domka, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 287.
- [64] D. Szmigiel, H. Bielawa, M. Kurtz, O. Hinrichsen, M. Muhler, W. Rarog, S. Jodzis, Z. Kowalczyk, L. Znak, et J. Zielinski, *J. Catal.*, **205**, (2002) 205.
- [65] D. Szmigiel, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, M. Glinski, M. Kielak, Z. Kaszkur et Z. Kowalczyk, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 105.
- [66] S. E. Siporin et R. J. Davis, *J. Catal.*, 225 (2004) 359.
- [67] J. Iwamoto, M. Itoh, Y. Kajita, M. Saito et K. Machida, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 941.
- [68] Q. C. Xu, J. D. Lin, J. Li, X. Z. Fu, Y. Liang et D. W. Liao, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 1881.
- [69] X. K Li, W. J Ji, J. Zhao, S. J. Wang et C.T. Au, *J. Catal.* 236 (2005) 181.
- [70] M. J. Perez-Zurita, M. Dufour, Y. Halluin, A.Griboval, L. Leclercq, G. Leclercq, M. Goldwasser, M. L. Cubeiro et G. Bond, *Appl. Catal., A: Gen.* 274 (2004) 295.
- [71] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba et I. Takahara, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1531.
- [72] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba et I. Takahara, *Appl. Catal. A: Gen.* 340 (2008) 203.

- [73] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J. W. Ponton, I. S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B: Env.* 35 (2001) 1.
- [74] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken et M. Besson, *Appl. Catal., B: Env.* 59 (2005) 121.
- [75] J. Mikulova, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein et D. Duprez, *Appl. Catal. B: Env.* 72 (2007) 1.
- [76] N. Li, C. Descorme et M. Besson, *Appl. Catal. B: Env.* 71 (2007) 262.
- [77] D. Pham-Minh, P. Gallezot et M. Besson, *Appl. Catal. B: Env.* 73 (2007) 236.
- [78] P. Siva Sankar Reddy, N. Pasha, M.G.V. Chalapathi Rao, N. Lingaiah, I. Suryanarayana et P.S. Sai Prasad, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1406.
- [79] Q.G. Yan, T.H. Wu, W.Z. Weng, H. Toghiani, R.K. Toghiani, H.L. Wan et C.U. Pittman Jr., *J. Catal.*, 226 (2004) 247.
- [80] A. Berman, R.K. Karn et M. Epstein, *Appl. Catal. A: Gen.* 282 (2005) 73.
- [81] R. Lanza, P. Canu et S.G. Jaras, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 57.
- [82] J. Okal et M. Zawadzki, *Appl. Catal. B: Env.* xxx (2008) xxx. Available online 25 November 2008

CHAPITRE II.

**TECHNIQUES
EXPERIMENTALES**

L'objectif de ce travail de recherche est de préparer et de caractériser des catalyseurs monométalliques Ru/M_xO_y supportés (Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, Fe₂O₃) et d'évaluer leurs performances catalytiques en oxydation du cyclohexane. De plus, d'autres catalyseurs monométalliques à base de Co et de Pt supportés sur Al₂O₃, ZrO₂ et TiO₂ ont été préparés pour évaluer les performances du métal sur la même réaction catalytique. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique sont détaillées dans les paragraphes suivants.

1. Traitement des supports

Les supports utilisés pour préparer les catalyseurs présentent des propriétés différentes. En effet nous avons choisi d'évaluer des supports avec des propriétés différentes : acide (Al₂O₃) ou basique (MgO), réductible (CeO₂), amorphe (SiO₂), à faible site acide de Lewis (ZrO₂), (Fe₂O₃), et enfin un support conduisant à de fortes interactions avec le métal (TiO₂). Tous les supports sont commerciaux (Tableau II.1) et se présentent sous forme de poudre très fine ce qui impose des traitements préalables avant l'imprégnation des précurseurs métalliques.

Tableau II.1 : Origine commerciale des supports utilisés

Support	Origine
Al ₂ O ₃ (Oxid C)	Degussa
CeO ₂	Aldrich
ZrO ₂	Aldrich
TiO ₂ (P25)	Degussa
SiO ₂	Aldrich
MgO	Strem Chemicals
Fe ₂ O ₃	Aldrich

Les supports sont ainsi mis en présence d'eau (200 ml d'eau pour 100 g de support) afin de former une pâte. Cette pâte est séchée pendant une nuit à l'étuve à 120 °C, puis broyée

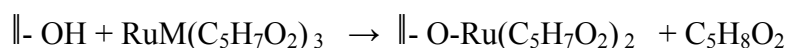
et enfin tamisée pour ne retenir que les particules ayant un diamètre compris entre 0,1 mm et 0,25 mm. Le support tamisé subit enfin un traitement thermique de façon à le purifier.

Le traitement consiste en une calcination sous air (20 % O₂, 80 % N₂) avec un débit de 60 ml/min à 500 °C pendant 4 h.

2. Préparation des catalyseurs métalliques

2.1. Préparation par échange de ligands: Catalyseurs à base de ruthénium

Pour préparer ces catalyseurs, nous avons utilisé le 2,4- pentanedionate ou acétylacétonate de ruthénium (III), Ru(acac)₃ comme précurseur organométallique. Le dépôt se fait par échange de ligands avec le support, en solution dans un solvant organique (Acétone). Au contact de la solution du complexe organométallique, l'hydrogène du groupement hydroxyle de la surface du support peut être substitué par une molécule de complexe :

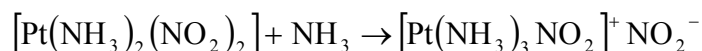


2.2. Préparation par échange ionique : catalyseurs à base de platine ou de cobalt

La préparation de catalyseurs par échange ionique consiste à échanger les complexes métalliques anioniques ou cationiques avec le support. En effet, le support en suspension dans l'eau a tendance à se polariser et à se charger électriquement. Cependant, la plupart des oxydes utilisés se chargent différemment selon le pH. Les particules de ces supports sont chargées positivement en milieu acide et s'entourent d'anions. Au contraire, elles sont chargées négativement en milieu basique et s'entourent de cations. A une valeur donnée du pH, les particules de support sont neutres : il n'y a ni adsorption de cations ni adsorption d'anions. Ce pH définit le point isoélectrique du support. Selon le support et le pH de la solution, il est possible d'adsorber des complexes métalliques anioniques ou bien cationiques [1].

2.2.1. Catalyseurs à base de platine :

Le précurseur utilisé dans ce cas est le de dinitrodiammine platine (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, et les catalyseurs sont préparés par échange en solution ammoniacale ($\text{pH} = 12$). Ce composé est en effet peu soluble dans l'eau à température ambiante, mais sa solubilité augmente nettement en présence d'ammoniaque grâce à la formation du complexe cationique suivant :



Le cation ainsi formé peut s'échanger à la surface du support polarisé négativement. Le pH fortement basique ($\text{pH} = 12$) favorise l'échange du complexe chargé positivement.

2.2.2. Catalyseurs à base de Cobalt :

Le précurseur utilisé pour préparer les catalyseurs à base de cobalt est le nitrate de cobalt hexahydraté $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le dépôt se fait par échange anionique en milieu légèrement acide ($\text{pH} = 5,5$). En effet, l'ion Co^{2+} s'hydrate en solution aqueuse réagit avec l'eau selon la réaction acidobasique.



Les ions H_3O^+ libérés permettent d'acidifier le milieu et de polariser la surface du support (quelques gouttes d'acide nitrique sont ajoutées lors de l'imprégnation pour favoriser l'acidification du milieu).

2.3. Traitement d'activation des catalyseurs

La préparation des catalyseurs consiste tout d'abord à imprégner le sel précurseur sur le support en présence d'un excès de solvant (acétone ou H_2O) pendant 24 h. Après imprégnation du support, évaporation du solvant et séchage, deux étapes sont nécessaires pour activer les catalyseurs. Le Tableau II.2 regroupe les différentes étapes de préparation des catalyseurs supportés.

Tableau II.2 : Etapes de préparation des métaux supportés

Métal	Ru	Co	Pt
Précurseur	Ru (acac) ₃	CoN ₂ O ₆ .6H ₂ O	Pt(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂
Imprégnation	M g support + V ml solution de ruthénium + V' ml acétone	M g support + V ml solution de cobalt + V' ml H ₂ O	M g support + V ml solution de platine + V' ml H ₂ O
Mise en contact	12h sur banc automatique	12 h sur banc automatique	12 h sur banc automatique
Evaporation	Bain de sable entre 45 °C et 80 °C	Bain de sable entre 45 °C et 80 °C	Bain de sable entre 45 °C et 80 °C
Séchage	1 nuit à 120 °C dans l'étuve	1 nuit à 120 °C dans l'étuve	1 nuit à 120 °C dans l'étuve
Calcination	Pas de calcination	Sous air O ₂ dilué dans l'argon (20%) à 400 °C durant 4 h	Sous air à 400 °C durant 4 h
Réduction	Sous H ₂ à 350 °C durant 4 h	Sous H ₂ à 400 °C durant 4 h	Sous H ₂ à 400 °C durant 4 h

Calcination :

La calcination est employée ici dans le but de transformer les précurseurs métalliques précurseurs en oxydes métalliques. La poudre séchée dans l'étuve est introduite dans un réacteur parcouru par un débit d'air et portée à 350 °C ou 400 °C (selon le catalyseur) dans un four pendant 4 h.

Réduction :

Lors de la calcination, le métal est oxydé. Cette réduction a pour but de permettre au métal contenu dans le catalyseur de retrouver son nombre d'oxydation zéro, état dans lequel le métal est souvent le plus actif.

Mode opératoire :

Réglage du débit :

On purge tout d'abord le réacteur avec un gaz neutre (argon), afin d'expulser l'air. Ensuite on règle un débit de gaz constitué de 20 % O₂ et 80 % d'argon pour la calcination, et de 100 % H₂ pour la réduction. Le débit est réglé à 60 ml/min de gaz à l'aide d'un débitmètre. Si la calcination et la réduction doivent se succéder, une purge par l'argon est impérative entre les deux étapes.

Réglage du four :

Le four est réglé de manière à ce qu'il chauffe jusqu'à 350 °C ou 400 °C avec une élévation de température contrôlée (5 °C/min). Des systèmes de sécurité sont activés si la chaleur du four dépasse les 370 °C ou 420 °C. La chaleur du four est stabilisée durant 4 h, le four est ensuite arrêté et refroidi jusqu'à 50 °C. Le réacteur est ensuite purgé par l'argon jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante.

3. Techniques de caractérisations des catalyseurs

3.1. Caractérisation des supports

3.1.1. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

La surface spécifique des supports a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) à l'aide d'un appareil micromeritics Tristar 3000.

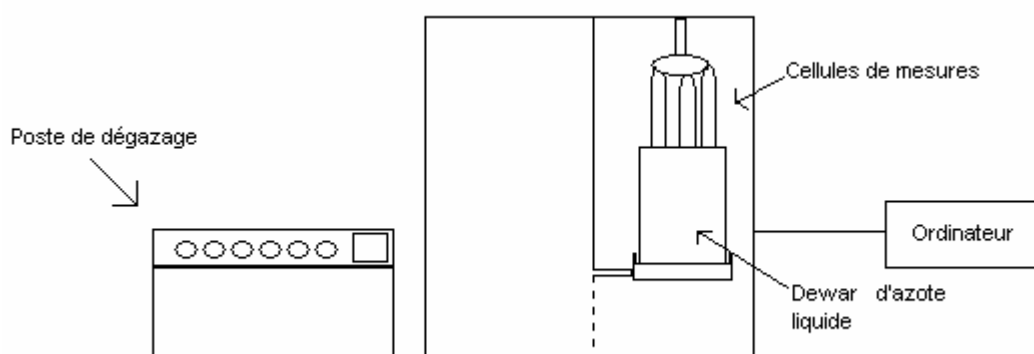


Figure II.1: Vue schématique du Tristar 3000, Micromeritics

Cette méthode repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules d'azote à 77 K, la quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de

monocouche. Connaissant l'aire occupée par une mole d'azote, on peut déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

avec S la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3), N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), S' la surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 , $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), V_M le volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et m la masse de l'échantillon en (g).

Pour réaliser la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous un mélange d'hélium et d'azote. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée sur un poste de mesure puis dans un Dewar d'azote liquide (77 K) pour déterminer l'isotherme d'adsorption.

Le modèle BET permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption ($0,01 < P/P_0 < 0,2$), puis d'en déduire la surface de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis les plus grands. La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption.

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation suivante

$$d = \frac{4 \cdot V}{S} \cdot 10^4 \text{ avec}$$

d = diamètre moyen (Å)

V = volume poreux total (cm^3 / g)

S = surface spécifique (m^2 / g)

3.1.2. Mesure de l'acidité des supports

Principe :

L'acidité d'un support peut être suivie par l'adsorption de molécules sonde à la surface. Le suivi peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration d'élongation ou de vibration des molécules adsorbées. L'adsorption de la pyridine permet de différencier les sites de Bronsted (bandes pyridine PyH^+ 1540 cm^{-1}) et les sites acides de Lewis (bandes pyridinium PyL 1455 cm^{-1}).

Protocole :

L'analyse infrarouge s'effectue sur une pastille de 16 mm de diamètre et de masse variant entre 20 et 30 mg. La pastille subit un traitement sous vide secondaire à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Le spectre de référence est alors enregistré à température ambiante. La pyridine est ensuite injectée après refroidissement de l'échantillon à $150 \text{ }^\circ\text{C}$. On procède ensuite à l'élimination totale sous vide de la pyridine faiblement adsorbée pendant une heure à 150°C . Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre 1300 à 4000 cm^{-1} avec un spectrophotomètre NICOLET 750 MAGMA IRT à transformation de fourrier (résolution 2 cm^{-1}) du service de Mesure Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers. Le nombre total de sites acides de Bronsted et de Lewis est déterminé de la soustraction entre le spectre enregistré à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et le spectre de référence. On peut ainsi éliminer l'absorbance intrinsèque du catalyseur. D'autre part la température de 150°C permet d'ignorer la pyridine physisorbée. Le catalyseur subit alors une thermodésorption progressive à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, $350 \text{ }^\circ\text{C}$ et $450 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de mesurer les forces des sites acides. Un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température. La concentration des sites de Lewis capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située à 1455 cm^{-1} en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés

3.1.3. Diffractions des rayons X

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont

ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractogramme Bruker D5005 de géométrie θ - θ du service de Mesures Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers. Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

où d est la taille moyenne des cristallites (\AA), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident (\AA), β la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage [$\beta = (\beta^{\circ}_{\text{exp}} - \beta^{\circ}_{\text{app}})^{1/2}$, rad] et θ l'angle de Bragg.

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2s.

3.2. Caractérisation de la phase métallique :

3.2.1. Mesure de la teneur en métal par ICP-OES

La spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif (ICP-OES) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium, c'est-à-dire que les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions

par une sorte de flamme extrêmement chaude : jusqu'à 8 000 K, mais en général autour de 6 000 K pour les applications géochimiques. Certains appareils sont cependant dotés d'une option dite « à plasma froid », qui chauffent à plusieurs centaines de K tout de même, permettant l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites.

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2 000 watts de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma ; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène. Les torches à plasma HF (haute fréquence) qui servent à créer et confiner la décharge à l'intérieur de l'inducteur (tout en isolant électriquement le plasma de l'inducteur) doivent assurer le transport et la pénétration de l'échantillon dans le plasma.

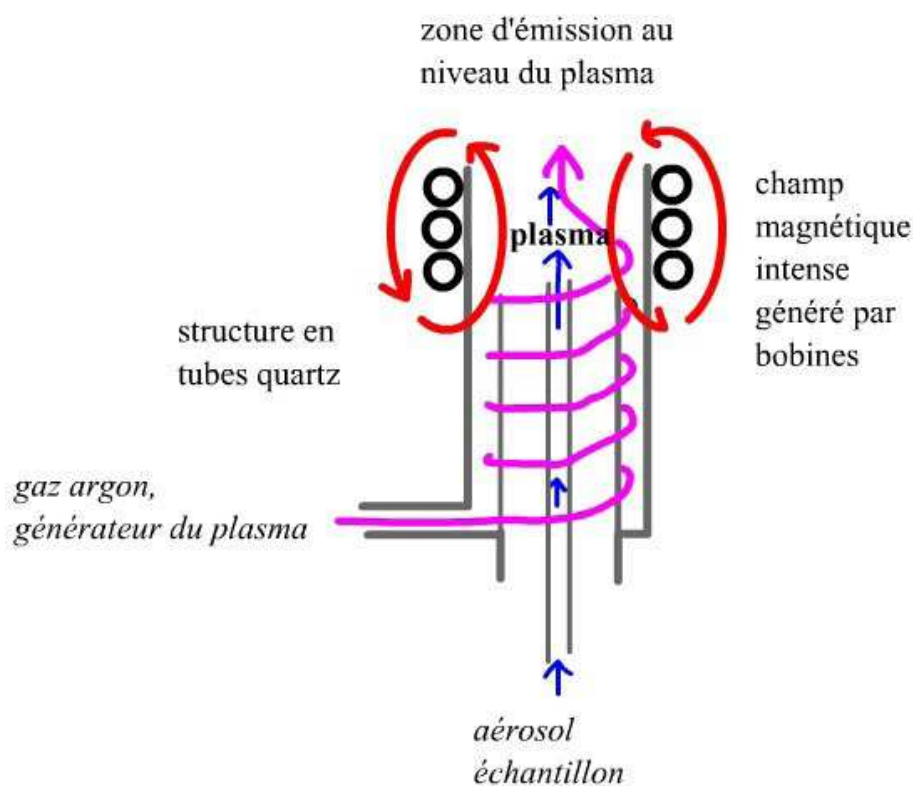


Figure II.2: Vue schématique d'un spectromètre d'émission optique à plasma par couplage inductif

Préparation des échantillons par dissolution (aussi appelée minéralisation par voie humide).

La voie la plus employée est celle de la dissolution, en général dans un acide, afin d'analyser la solution. Celle-ci est injectée dans le plasma sous la forme d'un fin aérosol, généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur), ultrasonique ou physico-chimique (*electrospray*). Les particules les plus fines sont ensuite sélectionnées par des méthodes de ségrégation physique (centrifugation, impact sur un obstacle, sédimentation) dans une chambre de nébulisation. Récemment, certains nébuliseurs dits « à injection directe » ont été développés, permettant la formation de l'aérosol directement au sein du plasma, avec l'avantage d'économiser la partie de l'échantillon autrement perdue dans la chambre de nébulisation et augmentant ainsi le rendement de l'aérosol généré allant au plasma. Les mesures ont été réalisées sur un appareil OPTIMA 2000 DV au sein du service de Mesure Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers.

3.2.2. Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption de l'hydrogène

Cette technique repose sur la capacité que possèdent certains métaux à adsorber des molécules d'hydrogène. Ainsi, des quantités connues de gaz sont injectées sur le catalyseur, ce qui permet de déterminer l'isotherme d'adsorption. Par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de cette isotherme et connaissant la stœchiométrie d'adsorption gaz-métal, on peut calculer le nombre de molécules chimisorbées par la phase active [2]

La détermination de l'accessibilité métallique de catalyseurs supportés par adsorption d'hydrogène a été abondamment discutée dans la littérature [2-5].

Une stœchiométrie par adsorption $H/M_S = 1,0$ à $1,2$ est généralement observée pour de nombreux systèmes catalytiques à base de Ru, Pt, Pd et Ir [6-7]. Cependant, on peut trouver dans certains cas une stœchiométrie d'adsorption nettement supérieure à l'unité. Ainsi Bergeret et al [2] cite certaines études donnant des valeurs $H/M_S = 2,0$ sur le Pt ou Rh et jusqu'à $2,7$ sur des catalyseurs à base d'iridium supportés sur la silice ou l'alumine. Ces résultats, obtenus notamment sur des catalyseurs finement dispersés, ont été expliqués par des adsorptions multiples d'atomes d'hydrogène sur des sites de faibles coordinations (coins et arêtes) [8] Cependant, d'autres phénomènes peuvent également conduire à une stœchiométrie d'adsorption supérieure à l'unité [2-5]. En effet, l'hydrogène adsorbé sur le métal peut diffuser vers le support (spillover) et perturber considérablement la mesure. Ce phénomène a

été observé sur de nombreux supports (carbone, silice, silice- aluminium, alumine) et dépend de nombreux facteurs (la température, la présence d'eau ou d'impuretés tels que le chlore, la pression partielle en hydrogène, etc...). La présence d'espèces métalliques partiellement réduites à l'interface métal-support peut également fausser la mesure de chimisorption. L'hydrogène introduit pour réaliser la chimisorption est alors consommé par la réduction de ses espèces, conduisant ainsi à des valeurs apparentes $H/M_S > 1$. Enfin, certains métaux comme le palladium ont tendance à absorber l'hydrogène sous forme d'hydrures, ce qui peut conduire à surestimer la quantité adsorbée. Au contraire, dans certains cas la stœchiométrie d'adsorption d'hydrogène est inférieure à l'unité. Ce résultat est généralement obtenu lorsque de fortes interactions métal-support (SMSI) gênent l'adsorption d'hydrogène du fait du recouvrement du métal par du support partiellement réduit.

Par conséquent, il est préférable de valider les valeurs d'accessibilité métallique déduites de la chimisorption d'hydrogène par d'autres méthodes d'analyse telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique. Cependant, la diffraction des rayons X s'est avérée inappropriée compte tenu des faibles teneurs métalliques de nos catalyseurs et des interactions avec le support. Nous avons donc surtout utilisé la microscopie électronique pour valider nos mesures de tailles des cristallites.

Pour réaliser la mesure, on place 0,5 g de catalyseur dans un réacteur (Figure II.3) et on réalise un dégazage du réacteur par une pompe primaire puis une pompe secondaire jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^{-5} à 10^{-6} mbar.

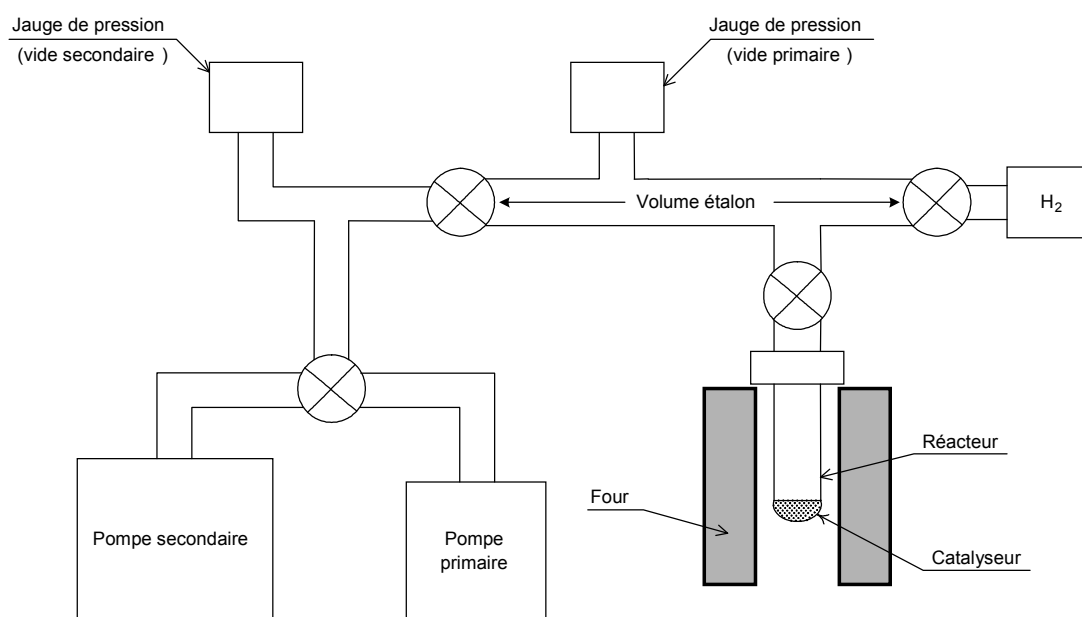


Figure II.3: Montage de mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

L'échantillon est ensuite réduit pendant deux heures sous pression statique d'hydrogène (750 mbar) à la température maximale atteinte lors de la réduction effectuée au cours de la préparation, soit 350 °C. Le réacteur est ensuite à nouveau dégazé à cette température de façon à éliminer tout hydrogène adsorbé au cours de la réduction. Enfin, le réacteur est refroidi à la température à laquelle seront réalisées les mesures. On détend alors dans le volume total $V = V_0 + V_R$ donc sur le catalyseur, des quantités connues de gaz emmagasinées à pression P_0 dans le volume étalon V_0 . La différence de pression observée après chaque introduction de gaz a deux origines : la détente dans le volume du réacteur V_R , détente qui est quantifiable, et la fraction d'hydrogène adsorbée par le métal. On peut alors facilement déterminer cette fraction adsorbée.

Le nombre de molécules introduites N_0 est :

$$N_0 = \frac{P_0 V_0}{RT} N_A$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits et T la température, les grandeurs étant exprimées en unités SI.

Une partie (N'') de ce nombre N_0 de molécules s'adsorbe sur le catalyseur, l'autre (N') restant en phase gaz conduit à la pression P' dans le volume total V . On peut déterminer le nombre de molécules N' qui est :

$$N' = \frac{P'V}{RT} N_A$$

Par conséquent le nombre de molécules adsorbées sur le catalyseur est :

$$N'' = N_0 - N'$$

En multipliant les introductions de gaz, on peut déterminer l'isotherme d'adsorption.

Pour mesurer l'accessibilité métallique des catalyseurs, la méthode employée est celle de la « double isotherme » [2].

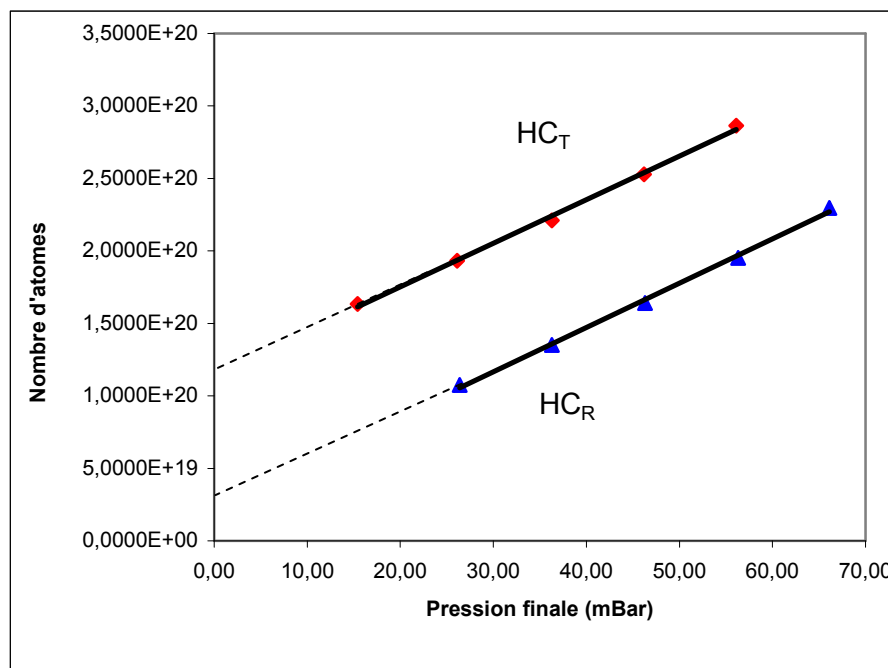


Figure II.4 : Exemple d'isothermes d'adsorption de l'hydrogène total (HC_T) et réversible (HC_R)

Le catalyseur subit une première adsorption d'hydrogène conduisant à une isotherme extrapolable à pression nulle en $(HC)_T$: quantité d'hydrogène total adsorbé. Le catalyseur est alors soumis à un vide secondaire durant 30 min à température ambiante pour les catalyseurs à base de platine, à 100 °C pour les catalyseurs à base de ruthénium, puis subit une seconde adsorption d'hydrogène conduisant à une isotherme extrapolable en $(HC)_R$: quantité réversible d'hydrogène adsorbée. La différence $(HC)_T - (HC)_R$ appelée « hydrogène irréversible » $(HC)_I$, permet alors de déterminer le nombre d'atomes métalliques de surface et donc de calculer l'accessibilité métallique.

Les propriétés de la cérine imposent un protocole différent pour réaliser la chimisorption d'hydrogène. En effet, cet oxyde est réductible et cette réduction est catalysée par les métaux présents à la surface de ce support comme par exemple le ruthénium ce qui conduit à l'obtention de rapports apparents $H/M_S > 1$ [9-10]. Dans le but de limiter cet effet, il est préconisé d'effectuer l'adsorption à basse température, de l'ordre de -82 °C.

Compte tenu de cette basse température, la détermination de l'accessibilité métallique par volumétrie dans le montage expérimental précédent s'avère inappropriée. Nous avons donc procédé par adsorption de pulses d'hydrogène. Après prétraitement du catalyseur (réduction 2 h à 350 °C sous 30 ml.min⁻¹ d'hydrogène puis dégazage 2 h à 350 °C sous

Argon), des pulses d'hydrogène sont injectées dans le réacteur placé à -82 °C (bain d'acétone refroidi par l'azote liquide) jusqu'à saturation. La consommation d'hydrogène est suivie par chromatographie (colonne Tamis 5A) équipée d'un détecteur à conductivité thermique et reliée à un intégrateur. Une première série de pulses permet de déterminer la quantité $(HC)_T$. Après 10 min de purge sous argon, une nouvelle série de pulses est injectée ce qui permet de déterminer la quantité $(HC)_R$. La différence $(HC)_T - (HC)_R$ nous donne alors le nombre d'atomes métalliques de surface et par suite l'accessibilité.

Relation entre accessibilité métallique et taille des particules

En admettant une stœchiométrie d'adsorption $H/M_S = 1$ [2-5], nous pouvons estimer le nombre d'atomes métalliques de surface et donc calculer l'accessibilité métallique ou dispersion D (l'incertitude sur D étant estimée à $\pm 5\%$) :

$$D = \frac{N_S}{N_T} \times 100$$

avec N_S : nombre d'atomes de métal en surface, N_T : le nombre total d'atomes de métal.

A partir de la valeur de l'accessibilité métallique, on peut déterminer la taille moyenne des particules du métal. En supposant les particules cubiques de taille d et reposant sur une face, leur surface accessible est $S = 5d^2$, leur volume $v = d^3$ et leur masse $m = \rho d^3$ (ρ étant la masse volumique du métal). Pour 1 g de catalyseur comprenant N particules métalliques de taille d , ces grandeurs deviennent

$$S = 5 N d^2 \quad (1)$$

$$V = N d^3 \quad \text{et} \quad M_0 = N \rho d^3$$

De plus, la masse M_0 des particules métalliques dans 1 g de catalyseur est égale :

$$M_0 = \frac{x_m}{100}$$

ou x_m est la teneur métallique massique du catalyseur $x_m\%$ M/support. On a alors :

$$\frac{x_m}{100} = N \rho d^3 \quad (2)$$

En faisant le rapport (1) et (2) on obtient :

$$\frac{x_m}{100 S} = \frac{\rho d}{5} \quad (3)$$

La surface métallique S par gramme de catalyseur peut également s'exprimer :

$$S = a N_s = a \frac{D N_T}{100} \quad (4)$$

où a est l'encombrement d'un atome de surface (voir tableau II.3). On a de plus :

$$N_T = \frac{x_m}{100 M} N_A \quad (5)$$

avec M la masse molaire du métal et N_A le nombre d'Avogadro. La combinaison des relations (3), (4) et (5) donne :

$$\frac{100 M}{a D N_A} = \frac{\rho d}{5}$$

que l'on peut écrire sous la forme

$$d \times D = \frac{500 M}{\rho a N_A}$$

Cette expression traduit la relation qui existe entre la taille des particules métalliques et l'accessibilité du catalyseur. Elle est utilisable quelle que soit la teneur en métal du catalyseur. A partir de cette expression et connaissant les valeurs des différents paramètres pour le métal étudié, on peut calculer la valeur du produit $d \times D$. Les données et les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II.3. Les valeurs de l'encombrement surfacique portées dans ce tableau correspondent aux valeurs moyennes de l'encombrement d'un atome de surface sur les différents types de faces cristallines [2].

Tableau II.3 : Données physico-chimiques des métaux utilisés

Métal	Masse molaire (g. mol ⁻¹)	Masse volumique (g. cm ⁻³)	Encombrement surfaccique (Å ²)	D x d (nm)
Ru	101,07	12,30	6,35	107,4
Pt	195,08	21,45	8,08	93,6
Co	58,93	8,90	5,43	101,22

3.2.3. Microscopie électronique en transmission

Application de la technique

Cette technique permet tout d'abord l'observation directe des catalyseurs à l'échelle nanométrique et renseigne sur la forme et la répartition des particules métalliques à la surface du support. Il est également possible d'évaluer la distribution de taille des particules métalliques et d'en apprécier l'homogénéité ou, le cas échéant, l'hétérogénéité. On peut en effet, après mesure d'un grand nombre de particules, tracer des histogrammes de répartition en pourcentage de particules de taille d_i (c'est-à-dire n_i ou $100 n_i / \sum n_i$ en fonction de d_i).

Il est ensuite possible de calculer $d = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ ou d est le diamètre équivalent à celui déduit des mesures de chimisorption d'hydrogène [2]. On peut alors comparer les deux valeurs et s'assurer de leur cohérence.

Eléments constitutifs d'un microscope électronique en transmission

Un microscope électronique en transmission comprend un canon à électrons et un ensemble de lentilles (bobines électromagnétiques). Deux types de canons à électrons sont principalement utilisés: les canons à émission thermoélectronique et les canons à émission de champ (FEG: Field Emission Gun). Dans le premier cas, un filament est porté à une température très élevée jusqu'à émission des électrons. Les matériaux les plus couramment utilisés comme filament sont W et LaB₆ qui présentent des températures de fusion suffisamment élevées (2715 °C pour LaB₆ et 3422 °C pour W). Le filament est relié à la source de tension (on parle de cathode chaude) et le potentiel de l'anode est nul. La différence de potentiel qui existe entre les deux électrodes est à l'origine de l'accélération des électrons. Dans le cas des canons à émission de champ, un champ électrique intense est appliqué à la pointe du métal (généralement W). Le système comprend alors deux anodes: la première fournit la tension nécessaire à l'extraction des électrons et la seconde permet leur accélération. Le tableau II.4 présente un comparatif de différentes sources d'électrons. Les canons à émission de champ optimisent les performances des microscopes grâce à un faisceau électronique plus lumineux et un domaine énergétique plus étroit. Néanmoins, un ultravide est requis pour le bon fonctionnement des canons à émission de champ, ce qui en fait une technologie très coûteuse car nécessite l'emploi de pompes à diffusion ou de pompes ioniques.

Par conséquent, les canons à émission thermoélectrique sont plus répandus car, bien qu'offrant des performances moindres, leur coût reste plus raisonnable.

Tableau II.4 : Caractéristiques des sources d'électrons [11].

Source d'électron	Thermoélectronique W	Thermoélectronique LaB ₆	Emission de champ W
Température de travail (K)	2800	1400-2000	300
Densité du courant (A.cm ⁻²)	1	10 ²	10 ⁵
Luminosité du canon (A.cm ⁻² . Sr ⁻¹)	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁸
Diamètre du crossover* (μm)	30	10	0,01
Largeur du domaine énergétique (eV)	1-2	0,5-2,0	0,2-0,4
Durée de vie (h)	~50	~1000	~1000
Vide requis (Pa)	10 ⁻² -10 ⁻³	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁹

* Crossover : première zone de convergence du faisceau d'électrons

Le système d'illumination de l'échantillon est constitué de deux condensateurs, d'un objectif et d'un système de lentilles de projection pour agrandir l'image. Les électrons traversent l'objet placé sur une lame mince près de la face d'entrée de l'objectif, puis sont recueillis sur un écran fluorescent ou par une caméra qui transmet un signal numérique à un ordinateur. L'ensemble du système est maintenu sous vide pour éviter la diffusion des électrons par les atomes de gaz ambiants.

Cette étude a été réalisée sur un microscope électronique de transmission du service de Mesures Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers (Philips CM 120)

Tableau II.5: Caractéristiques techniques principales du microscope utilisé

Appareil	Philips CM 120
Source d'électrons	Thermoélectronique LaB6
Tension accélération	120 kV
Résolution point à point en mode TEM	0,35 nm
Taille minimal de spot en mode STEM	~1 nm
Système d'acquisition des images	argentique

Préparation des échantillons

L'analyse des catalyseurs par microscopie électronique en transmission peut être gênée par l'épaisseur et le degré de cristallinité du support, qui crée parfois un contraste très insuffisant entre le métal et le support. C'est pourquoi deux modes de préparation des échantillons sont utilisés

Préparation des échantillons pour l'observation directe

La poudre à observer est broyée, mise en suspension dans l'éthanol, puis agitée par des ultrasons pour disperser les amas de particules. On dépose alors une goutte de la suspension obtenue sur une grille porte-objet et on laisse l'éthanol s'évaporer à l'air. Cette grille est constituée d'un tamis métallique en cuivre recouvert d'un film de carbone très fin et transparent aux électrons.

Préparation des échantillons par inclusion

Cette méthode est utilisée de manière à limiter l'effet du support. L'échantillon étant plus mince, la résolution et le contraste sont légèrement améliorés. Ainsi les particules sont généralement plus visibles même sur les parties de l'échantillon présentant des amas, d'où un examen statistique facilité.

Le catalyseur en poudre fine est inclus dans une résine SPURR. Après polymérisation de la résine, des coupes de 40 nm sont réalisées à l'aide d'un ultra-microtome équipé d'un couteau diamant. Ensuite, quelques coupes sont déposées sur la grille porte-objet pour l'observation.

Dimensions statistiques

Quelque soit le mode de préparation des échantillons, seule une faible quantité du catalyseur est utilisée (quelques milligrammes), une fraction seulement de cette quantité est effectivement déposée à la surface de la grille porte-objet, et l'observation n'est effectuée que sur quelques zones de cette grille. Ainsi il faut considérer des résultats de microscopie électronique avec réserve et ne pas oublier la dimension statique de cette technique d'analyse : les résultats obtenus peuvent être non représentatifs de l'ensemble du catalyseur. Il importe donc de corréliser les résultats obtenus avec des méthodes d'analyse réalisées sur des masses d'échantillons plus importantes comme par exemple la chimisorption d'hydrogène.

4. Evaluation des performances catalytiques en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle

Afin de réaliser les expériences nous avons utilisé les produits suivants :

Tableau II.6: Caractéristiques des réactifs utilisés

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexane	Prolabo	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle	Aldrich	70
Triphenylephosphine	Aldrich	/
Acetonitrile	Aldrich	98
Acide acétique	Aldrich	95

L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70% en masse. Aussi, il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, 6,5 ml de cyclohexane (60 mmole) sont mélangés à 8,5 ml de TBHP (60 mmole) en solution aqueuse dans un erlen meyer pendant 24 h. La phase organique est par la suite séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter.

L'analyse par titrage iodométrique de la phase aqueuse a montré que plus de 90 % de TBHP est transféré dans le cyclohexane C₆H₁₂.

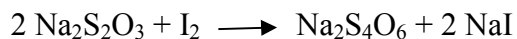
Le dosage iodométrique se fait comme suit :

Dans un bécher, 0,5 mL de la phase aqueuse est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 5 mL d'acide sulfurique concentré est dilué avec 10 ml d'eau distillée, ensuite les deux béchers sont mélangés et 0,5 mL de ce mélange est additionné à une solution d'iodure de

potassium KI (1 g dissout dans 10 mL d'eau distillée). La solution devient jaunâtre par formation d'I₂ selon la réaction suivante.



La solution jaunâtre est ensuite dosée avec du thiosulfate de sodium (0,1M)



le nombre de mole de TBHP restant dans la phase aqueuse sera donc :

$$n_{\text{TBHP}} = [\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / 2$$

Les tests catalytiques d'oxydation du cyclohexane C₆H₁₂ sont effectués comme suit : Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant (Figure II.5), nous introduisons le mélange cyclohexane-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique) et 50 ml de solvant (acétonitrile ou acide éthanoïque). Après avoir maintenu sous agitation le mélange à 70 °C (reflux), nous additionnons 0,05 g de catalyseur. A cet instant, nous considérons le temps t₀. Le chauffage à reflux permet de travailler à température modérée en évitant les pertes de matière : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon.

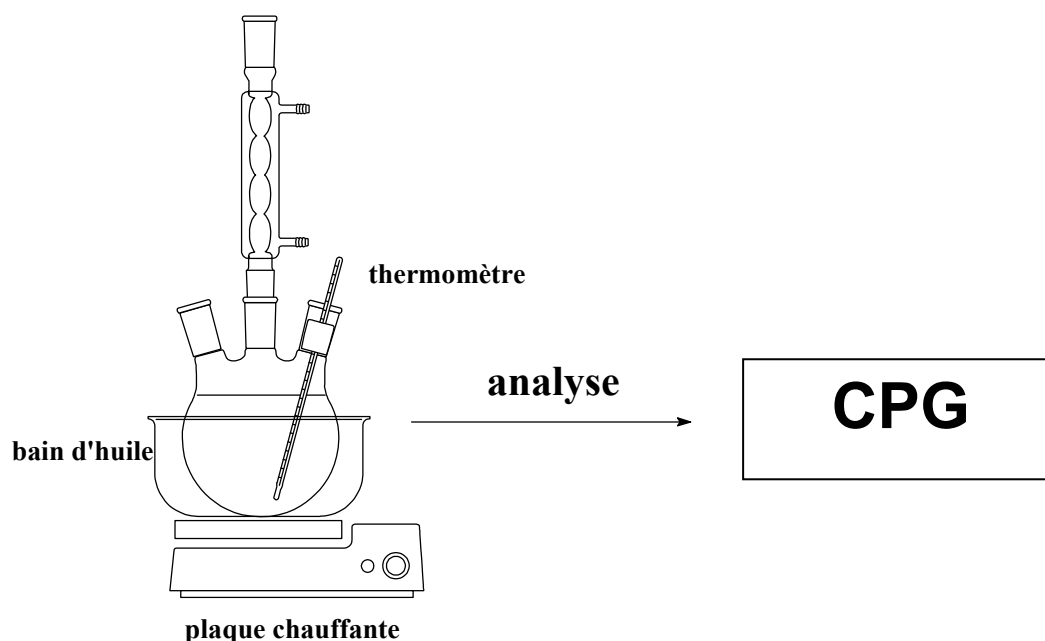


Figure II.5: Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane

La réaction suivante peut alors avoir lieu :

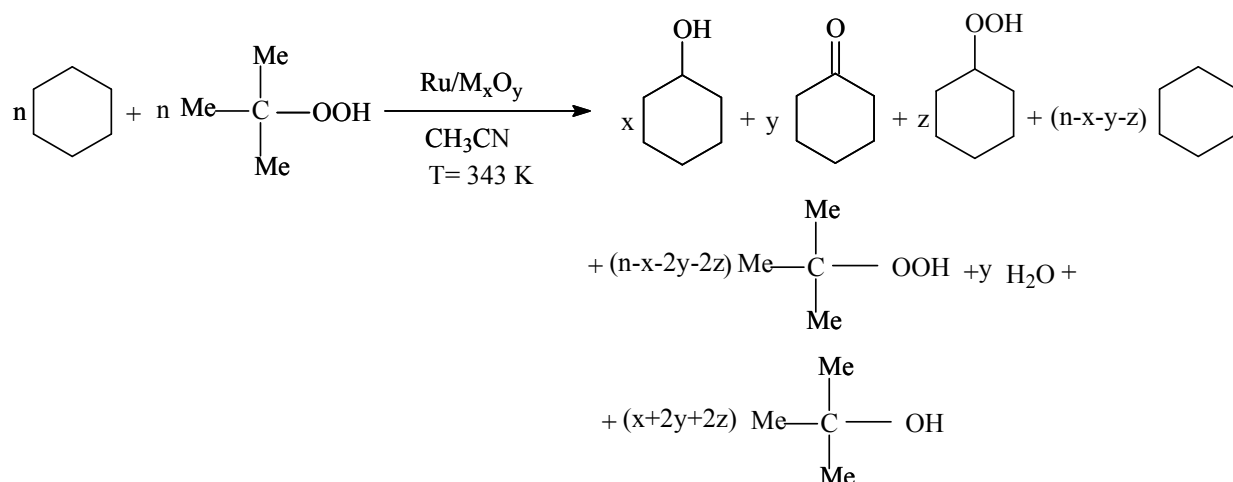
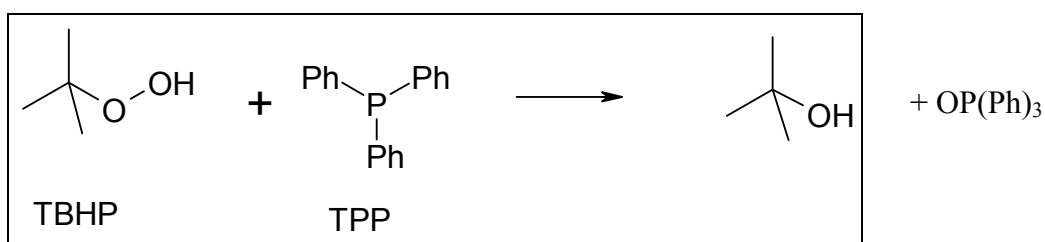


Schéma II.1: Oxydation du cyclohexane en considérant le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'hydroperoxyde de cyclohexyle comme seuls produits.

Des prélèvements de 0,1 mL sont effectués régulièrement à la seringue dans le ballon: avant ajout du catalyseur puis après 5 mn, 10 mn, 30 mn, 1h puis toutes les heures jusqu'à 6h, soit 10 prélèvements et donc un total de 1 mL sur un volume total de solution de 65 mL. Afin d'éliminer le TBHP restant et d'éviter qu'il ne détruise la colonne, le prélèvement est mis en contact pendant 25 minutes avec 0,5mL d'une solution de triphénylphosphine (25mL d'acétonitrile à laquelle on ajoute 1,23g de triphénylphosphine).



L'hydroperoxyde de cyclohexyle éventuellement formé par la réaction sera lui aussi réduit en alcool par triphénylphosphine.

Enfin, 0,5 μ L de la solution (Prélèvement + solution de P(Ph)₃) est injecté dans la colonne de la chromatographie à phase gazeuse équipée d'une colonne capillaire CP –WAX 52 CB et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le Tableau II.6 détaille les conditions d'analyse.

Tableau II.7: Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Chromatographie	Varian CP 3800 GC
Colonne	CP –WAX 52 CB
Température injecteur	270 °C
Température colonne	175 °C
Température détecteur	(FID) 300 °C
Split ratio	10
Gaz vecteur (débit)	H ₂ (26,4 cm ³ /min)
Débit colonne	2,2 cm ³ /min
Durée de l'analyse	10 min

Les temps de rétention des produits purs (cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone, tertiobutanol, acétonitrile et acide acétique) sont donnés ci-dessous.

Tableau II.8: Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse définies

Composé	Temps de rétention (min)
Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)	1,73
Cyclohexanol (C ₆ H ₁₂ O)	7,57
Cyclohexanone (C ₆ H ₁₀ O)	6,30
Tertiobutanol (C ₄ H ₁₀ O)	1,82
Acétonitrile (CH ₃ CN)	2,53
Acide acétique(CH ₃ COOH)	9,2

Le cyclohexane, le cyclohexanol et la cyclohexanone sont les réactifs et produits de la réaction d'oxydation. Le tertiobutanol est obtenu comme sous produit après décomposition de l'hydroperoxyde de tertiobutyle. L'acétonitrile et l'acide acétique sont les solvants utilisés dans la réaction.

Les temps de rétention n'excédant pas 8 minutes, les injections pour analyser les effluents gazeux peuvent se faire environ toutes les 10 minutes.

A partir de ces données, une analyse qualitative des chromatogrammes obtenus permet d'identifier les produits formés et de suivre leur évolution au cours de la réaction.

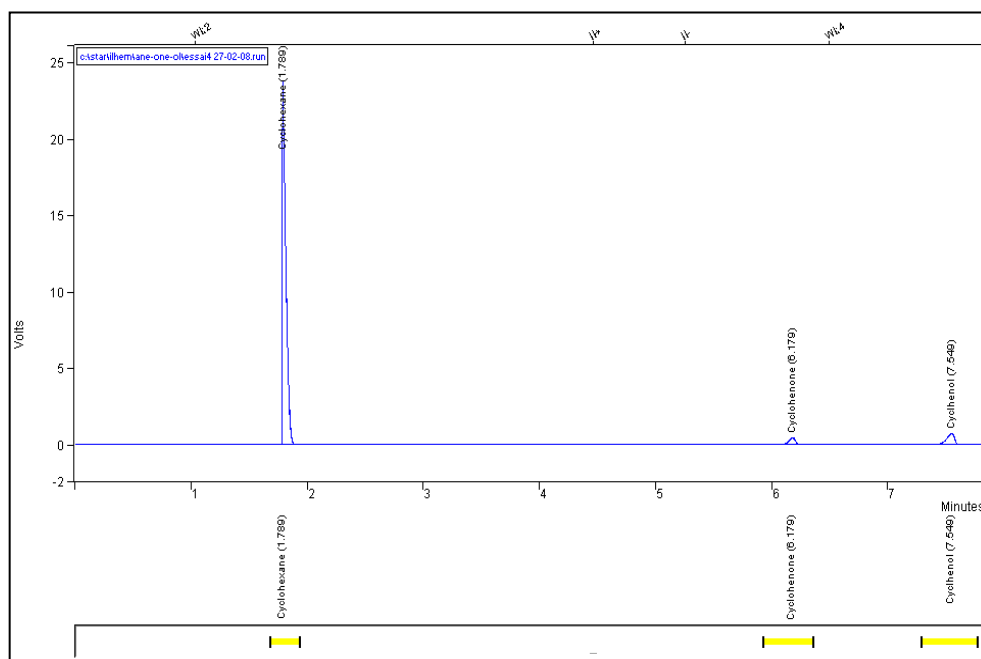


Figure II.6 : Exemple de chromatogramme obtenu

L'aire de chaque pic peut également permettre une analyse quantitative grâce à l'aire de pics de référence (courbes d'étalonnage). Ainsi, l'activité (conversion du cyclohexane) et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées comme suite :

$$\text{Conversion} = \frac{N_{\text{C}_6\text{H}_{12}} - N_{\text{C}_6\text{H}_{12}}(t)}{N_{\text{C}_6\text{H}_{12}}} \times 100 \quad \text{et} \quad \text{Sélectivité} = \frac{N_i(t)}{\sum N_i(t)} \times 100$$

où $N_{\text{C}_6\text{H}_{12}}(t=0)$ est la quantité de cyclohexane injectée,

$N_{\text{C}_6\text{H}_{12}}(t)$ est la quantité de cyclohexane au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),

N_i est la quantité de l'espèce i au temps t .

Référence :

- [1] J. P. Brunelle, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211.
- [2] G. Bergeret et P. Gallezot, In: *Handbook of heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, (1997) 439.
- [3] J. J. F. Scholten, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3 (1979) 685.
- [4] J. J. F. Scholten, A. P. Pijpers et A. M. L. Hustings, *Catal. Rev. – Sciences and Engineering*, 27(1985) 151.
- [5] C. H. Bartholomew, *Catalysis*, 11 (1994) 93.
- [6] D. O. Uner, M. Pruski et T. S. King, *J. Catal.*, 156 (1995) 60.
- [7] J. Okal, M. Zawadzki, L. Kepinski, L. Krajczyk et W. Tylus, *Appl. Catal. A: Gen.* 319 (2007) 202.
- [8] B. Kip, F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger et R. Prins, *J. Catal.*, 105 (1987) 26.
- [9] A. Trovarelli, *Catal. Rev.-Science and Engineering*, 38 (1996) 439.
- [10] S. Bernal, J. J. Calvino, J. M. Gatica, C. L. Cartes et J. M. Pintado, *Catal. Sci. Series*, 2 (2002) 85.
- [11] B. D. William, C. B. Carte, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS SUPPORTÉS

L'objectif de cette étude est de préparer des catalyseurs à base de Ru, Pt et Co supportés sur différents oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 et MgO) et de les caractériser par des techniques complémentaires. Ces échantillons sont destinés à être évalués en oxydation du cyclohexane.

1. Traitement et Caractéristiques des supports

Les supports commerciaux se présentent sous formes de poudre très fines, ce qui impose un traitement préalable (détails expérimentaux présentés dans le chapitre II). Ce traitement permet d'obtenir des particules de supports de diamètre compris entre 0,1 mm et 0,25 mm. Les supports ont tout d'abord été caractérisés avant leur imprégnation par des précurseurs métalliques.

1.1. Surface spécifique et volume poreux

Les résultats de la caractérisation des différents supports par adsorption d'azote sont représentés dans le Tableau III.1 ; Ces résultats ont été obtenus à l'aide des méthodes BET et BJH.

Tableau III.1: Surface spécifique et caractéristiques de la porosité des supports

Support	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)
Al_2O_3	95	0,74	31
TiO_2	43	0,27	25
CeO_2	66	0,25	15
ZrO_2	35	0,26	29
SiO_2	66	0,23	13
MgO	36	0,13	15
Fe_2O_3	17	0,17	39

Les supports étudiés présentent des surfaces spécifiques variées. L'alumine possède la surface spécifique la plus grande ($95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec des tailles moyennes de pores de 31 nm. La silice et la cerine ont des aires spécifiques très proches ($\sim 66 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec des tailles de pores voisines (14 nm et 15 nm respectivement). La zircone et l'oxyde de magnésium ont les mêmes surfaces spécifiques ($35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais des tailles de pores très différentes. La zircone possède des tailles de pores deux fois plus grande que celle de l'oxyde de magnésium. L'oxyde de titane qui a tailles de pores voisins à ceux de la zircone possède une aire spécifique plus grande ($43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). L'oxyde de fer possède de grands pores et donc son aire spécifique est la plus faible de tous les échantillons étudiés.

1.2. Acidité des supports

L'adsorption de la pyridine sur l'alumine montre la présence de sites acides de Lewis (1455 cm^{-1}). Par contre, nous pouvons constater l'absence des bandes caractéristiques de l'adsorption de la pyridine sur des sites acides de Bronsted (formation de l'ion pyridinium conduisant à deux bandes d'adsorption à 1545 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}). La bande à 1495 cm^{-1} est généralement attribuée à la contribution des deux sites acides [1-2].

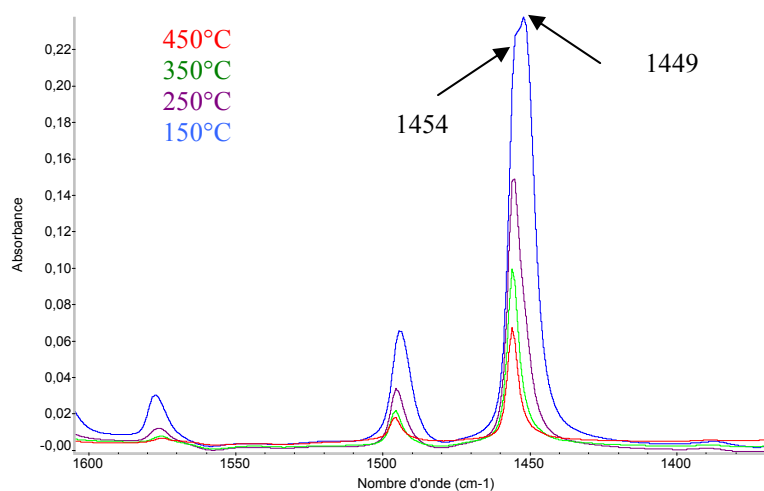


Figure III.1 : Spectre infrarouge de la thermodésorption de la pyridine sur alumine

L'alumine ne présente donc pas d'acidité de Bronsted, par contre une faible acidité de Lewis ($150 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $60 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à $250 \text{ }^\circ\text{C}$) est observée.

Tableau III.2: Acidité de Lewis des différents supports en fonction de la température.

T $^\circ\text{C}$	Acidité de Lewis ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)						
	Al_2O_3	TiO_2	CeO_2	ZrO_2	SiO_2	MgO	Fe_2O_3
150	150	6	9	52	30	/	/
250	60	1	/	9	/	/	/
350	25	/	/	4	/	/	/
450	18	/	/	/	/	/	/

Les autres supports utilisés présentent tous des sites acides de Lewis plus faibles que ceux de l'alumine (Tableau III.2). Le classement des supports par leurs forces d'acidité de Lewis est comme suite : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$

Le support Fe_2O_3 n'a pas été analysé par I.R, nous ignorons donc sa position dans le classement.

1.3. Diffractions des rayons X

Les structures cristallines des supports Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO et Fe_2O_3 ont été déterminés par DRX.

Le diffractogramme obtenu pour l'alumine est reproduit dans la Figure III.2.

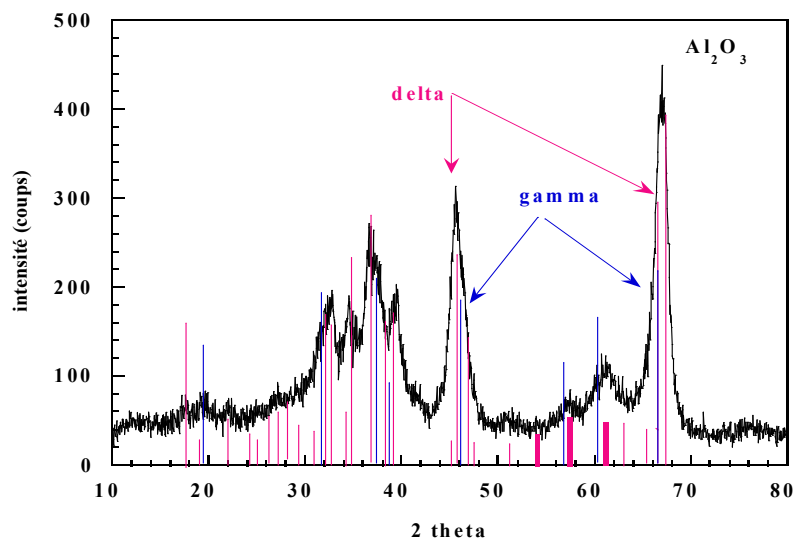


Figure III.2 : Diffractogramme du support alumine

Deux variétés différentes d'alumine ont pu être identifiées sur ce diffractogramme: l'alumine δ et l'alumine γ dont les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3: Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur Al_2O_3

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	46-1215		a = 7,934
	(indexée)	Orthorhombique	b = 7,956
			c = 11,711
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	50-0741	Cubique à face	a = 7,939
	(indexée)	centrée	

La caractérisation par diffraction des rayons X du support TiO_2 nous a permis d'obtenir le diffractogramme reproduit dans la Figure III.3.

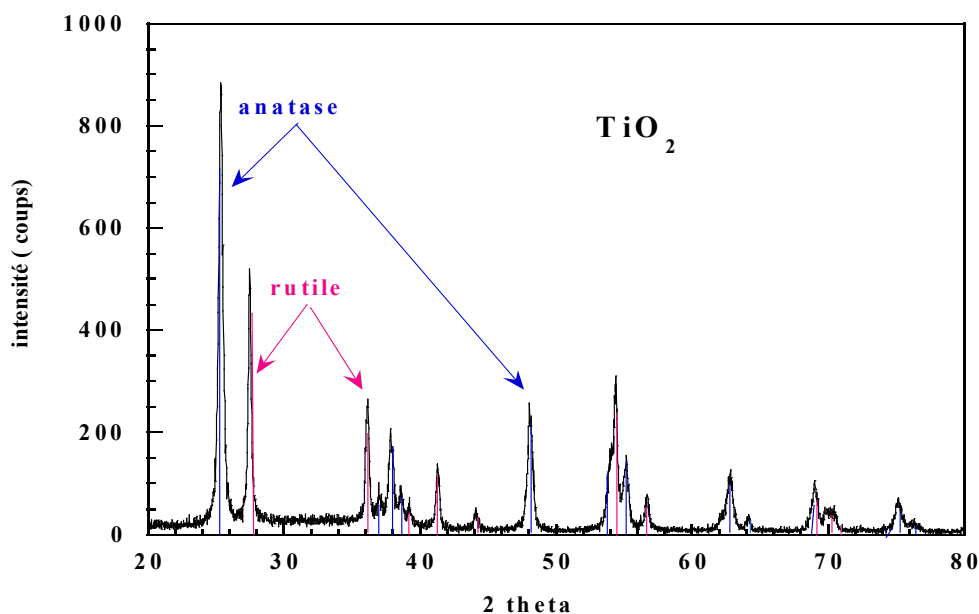


Figure III.3 : Diffractogramme du support oxyde de titane

Deux variétés différentes de TiO_2 ont été mises en évidence sur ce diffractogramme : l'anatase (66 %) et le rutile (34 %). Les caractéristiques de ces structures cristallines sont présentées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4: Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur TiO_2

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
	21-1276		a = 4,593
Rutile	(haute)	Quadratique	c = 2,959
	21-1272		a = 3,785
Anatase	(haute)	Quadratique centrée	c = 9,514

La caractérisation par diffraction des rayons X du support CeO_2 nous a permis d'obtenir le diffractogramme reproduit dans la Figure III.4.

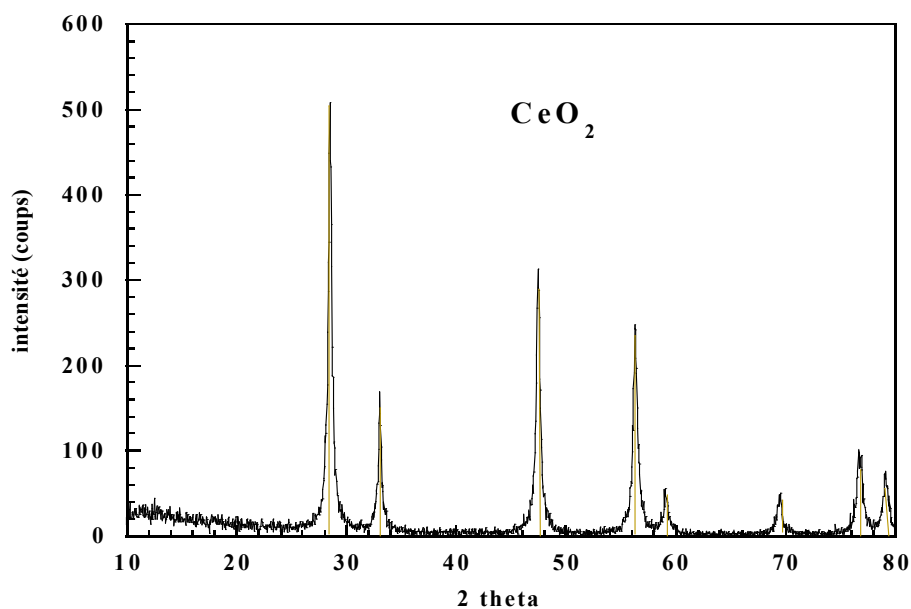


Figure III.4 : Diffractogramme du support cerine

A partir de ce diffractogramme, nous avons pu mettre en évidence la structure cristalline du support CeO_2 . Ses caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau III.5.

Tableau III.5: Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur CeO_2

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
CeO_2	65-2975 calculé	Cubique a face centrée	$a = 5,411$

Deux variétés différentes de ZrO_2 ont été mises en évidence sur son diffractogramme (Figure III.5). Les caractéristiques de ces structures cristallines sont présentées dans le Tableau III.6.

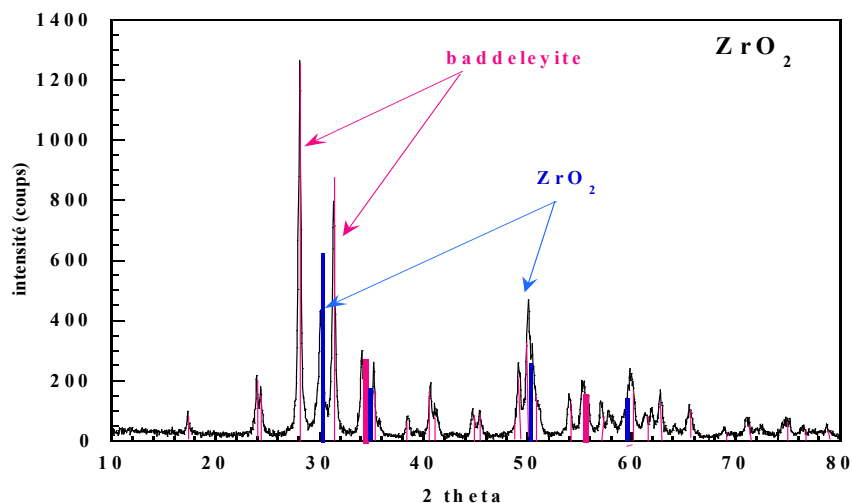


Figure III.5 : Diffractogramme du support oxyde de zircon

Tableau III.6: Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur ZrO_2

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
baddeleyite	37-1484	Monoclinique	a = 5,3129
	(haute)		b = 5,2125
			c = 5,1471
ZrO_2	49-1642	Cubique à face centrée	a = 5,128
	(indexée)		

La caractérisation par diffraction des rayons X du support SiO_2 nous a permis d'obtenir le diffractogramme reproduit dans la Figure III.6.

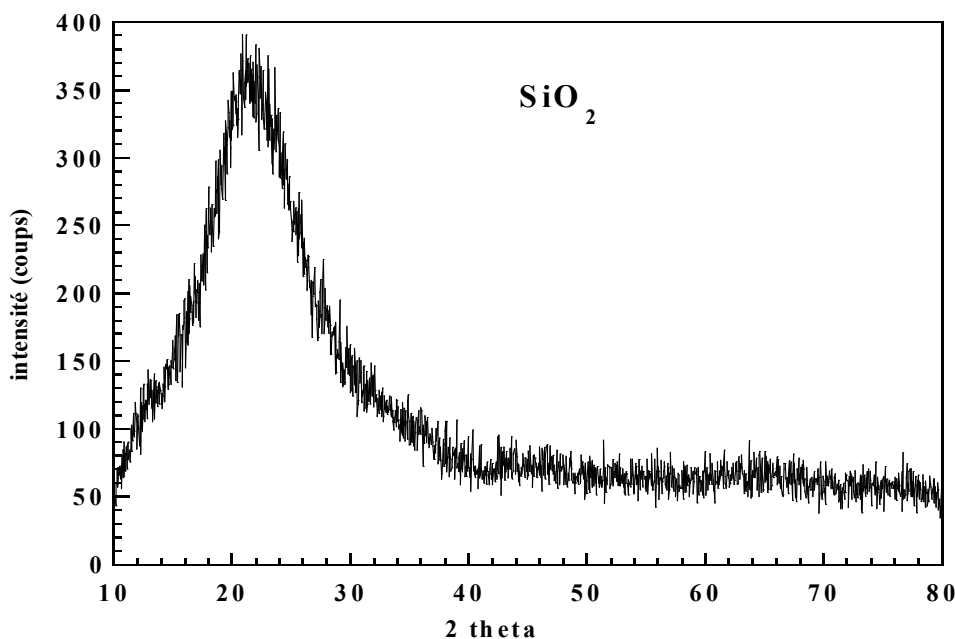


Figure III.6 : Diffractogramme du support silice

A partir de ce diffractogramme, nous avons pu constater que la silice présente un large pic centré autour de $2\theta = 22^\circ$, elle est amorphe. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur SiO_2

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
SiO_2	51-1379 (haute)	Tetragonale	$a = 12,843$ $c = 25,196$

Aussi, nous avons déterminé la structure cristalline du support MgO. Le diffractogramme obtenu est reproduit dans la Figure III.7.

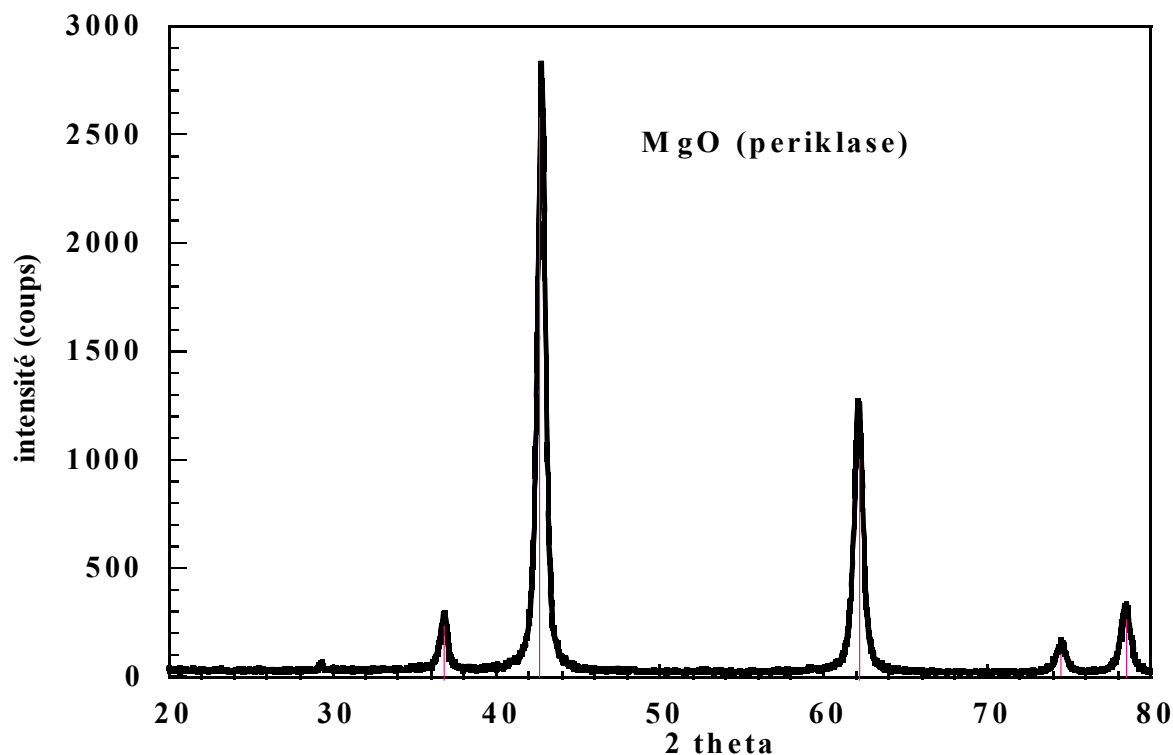


Figure III.7 : Diffractogramme du support oxyde de magnésium

La structure cristalline mise en évidence sur le support MgO est représentée dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur MgO

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
MgO	74-1225	Cubique à face	a = 4,22
Periklase	(calculée)	centrée	

Enfin, le diffractogramme obtenu pour l'oxyde de fer est reproduit dans la Figure III.8.

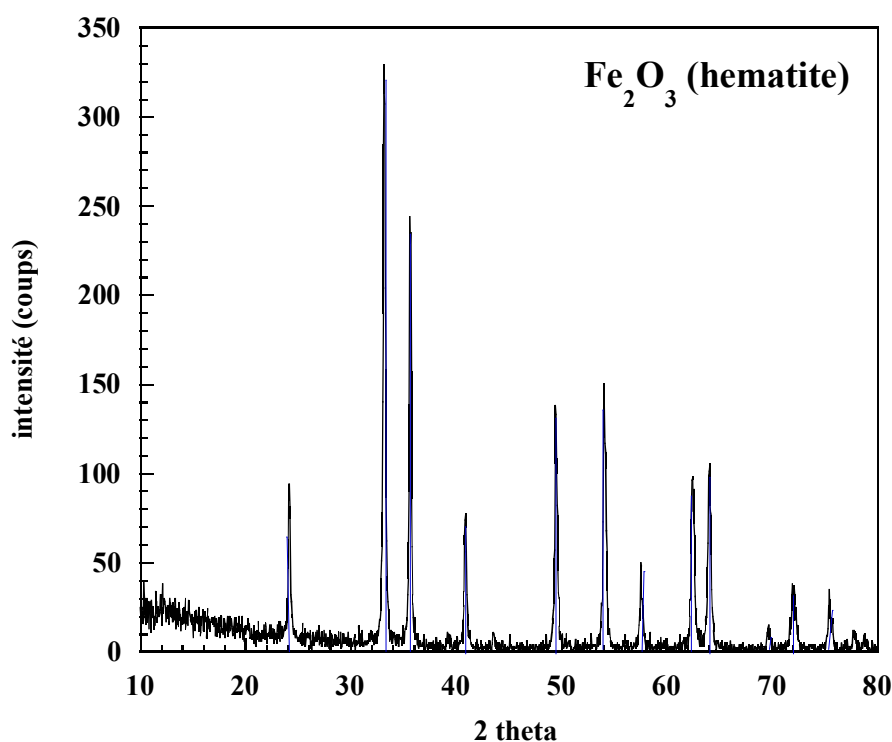


Figure III.8 : Diffractogramme du support oxyde de fer

L'oxyde de fer Fe₂O₃ se présente sous la variété hématite. Les caractéristiques de cette structure cristalline sont présentées dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur Fe₂O₃

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
Hématite	33-0664	Rhomboédrique	a = 5,035
	haute		c = 13,74

2. Caractérisation des catalyseurs M/ oxyde

Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation du support par excès de solvant. Les sels précurseurs métalliques utilisés ainsi que le mode d'échange sont récapitulés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10: Sels précurseurs métalliques et mode d'échange pour la préparation des catalyseurs

Métal	Sel précurseur	Espèce échangée
Ru	$\text{Ru}(\text{acac})_3$	ligand
Pt	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	Cation
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Anion

Des précurseurs non chlorés ont été choisis afin d'éviter la présence de chlore sur les catalyseurs. Le chlore est en effet difficilement éliminé lors des traitements thermiques et peut perturber les performances des catalyseurs. Les détails de préparation des catalyseurs ont déjà été présentés dans le Chapitre II.

Cependant, il est important de noter que les catalyseurs à base de ruthénium ne subissent pas une calcination car au cours de leur préparation, l'oxyde métal se sublime à 280 °C et une importante perte en masse peut alors être observée (26 %). Ils sont directement réduits à 350 °C. Les catalyseurs à base de platine et de cobalt, quant à eux, sont calcinés et réduits à 400 °C.

2.1. Analyse par ICP-OES des catalyseurs

Le Tableau III.11 présente la teneur en métal des catalyseurs à base de ruthénium analysés par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif par le service central d'analyses du CNRS de Vernaison (France).

Tableau III.11 : Teneur en métal des catalyseurs à base de ruthénium

Catalyseurs	Teneur en métal théorique	Teneur en métal (%)
Ru/Al ₂ O ₃	1	1,02
	5	3,7
	5	5,56
Ru/ TiO ₂	1	0,91
	5	3,69
	5	4,4
Ru/ CeO ₂	5	3,71
	5	4,76
Ru/ ZrO ₂	1	0,95
	5	3,70
	5	4,94
Ru/ SiO ₂	5	3,3
	5	4,98
Ru/MgO	5	3,7
Ru/Fe ₂ O ₃	5	4

Le catalyseur 5,56 % Ru/Al₂O₃ montre une teneur relativement élevée. En effet, suite à une erreur de calcul, nous avons utilisé une quantité plus élevée de précurseur.

Deux lots de catalyseurs à base de platine et cobalt ont été analysés par ICP-OES OPTIMA 2000 DV au sein du laboratoire de Mesures Physiques de l'UMR 6503 de l'Université de Poitiers. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.12.

Tableau III.12 : Teneur en métal des catalyseurs à base de Platine et de Cobalt

Catalyseurs	Teneur en métal théorique	Teneur en métal (%)
	1	1,02
Pt/Al ₂ O ₃	5	5,06
	1	1,03
Pt / TiO ₂	5	5,00
	1	0,98
Pt / ZrO ₂	5	4,94
	1	1,07
Co/Al ₂ O ₃	5	5,08
	1	0,87
Co / TiO ₂	5	4,76
	1	0,92
Co / ZrO ₂	5	5,07

Les analyses par ICP-OES ont montré que les teneurs en métal des catalyseurs à base de platine et de cobalt sont très proches pour les deux teneurs (1 %, 5 %).

2.2. Acidité des catalyseurs

La Figure III.9. représente le Spectre infrarouge de la thermodesorption de la pyridine sur Ru/Al₂O₃.

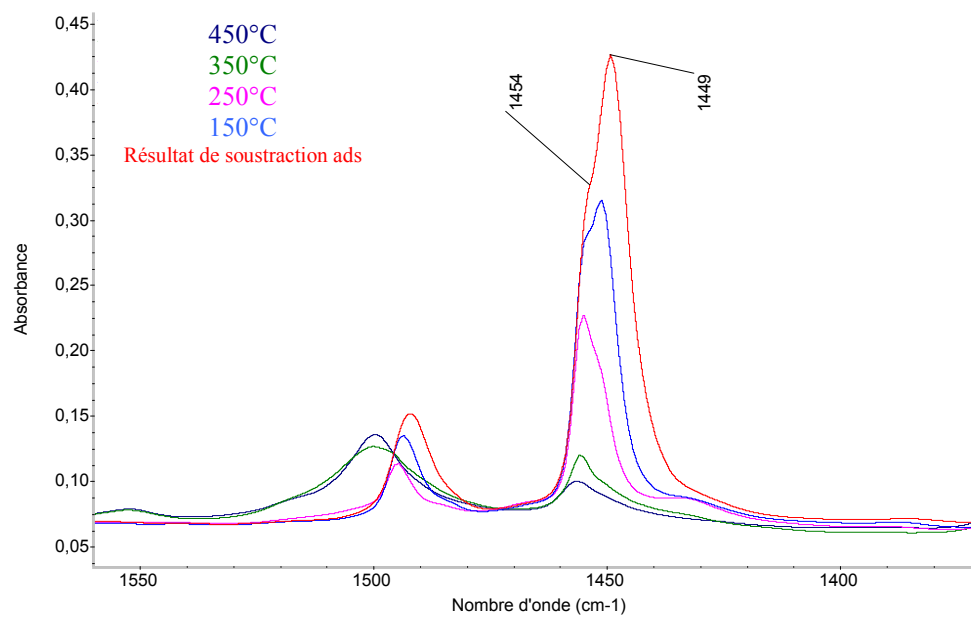


Figure III.9 : Spectre infrarouge de la thermodésorption de la pyridine sur Ru/Al₂O₃

Les bandes caractéristiques de la pyridine relevées sur le spectre infrarouge du catalyseur Ru/Al₂O₃ montrent la présence des sites de Lewis à 1449 cm⁻¹ et 1454 cm⁻¹.

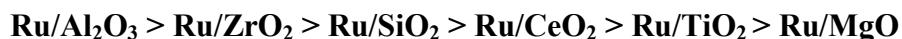
Le Tableau III.13 regroupe les résultats de l'analyse IR de la pyridine pour l'ensemble des catalyseurs synthétisés.

Tableau III.13 : Acidité de Lewis des différents catalyseurs en fonction de la température.

T °C	Acidité de Lewis (μmol.g ⁻¹)						
	Ru/Al ₂ O ₃	Ru/TiO ₂	Ru/CeO ₂	Ru/ZrO ₂	Ru/SiO ₂	Ru/MgO	Ru/Fe ₂ O ₃
150	150	6	9	53	30	/	/
250	72	0	/	11	/	/	/
350	25	/	/	5	/	/	/
450	18	/	/	/	/	/	/

L'acidité des catalyseurs préparés est presque identique à celle des supports correspondants, ceci indique que l'ajout du métal n'influe pas sur l'acidité des supports.

Le classement des catalyseurs par ordre croissant d'acidité reste le même que celui des supports à savoir :



M. J. Perez-Zurita et coll. [3] ont étudié l'acidité d'un certains nombre de catalyseurs. Leur classement est similaire à celui que nous avons établi.



Par ailleurs, K. Okumura et coll. [4] ont établi un autre classement pour les catalyseurs à base de palladium supportés sur les oxydes métalliques.



2. 3. Diffractions des rayons X

Tous les catalyseurs préparés ont également été caractérisés par DRX. A partir de ces diffractogrammes, nous avons pu mettre en évidence les diffractions du ruthénium métallique.

Le diffractogramme du 3,71 % Ru/Al₂O₃ présenté sur la Figure III.10 montre bien l'apparition du métal ruthénium à $2\theta = 38^\circ$; 44° ; 69° .

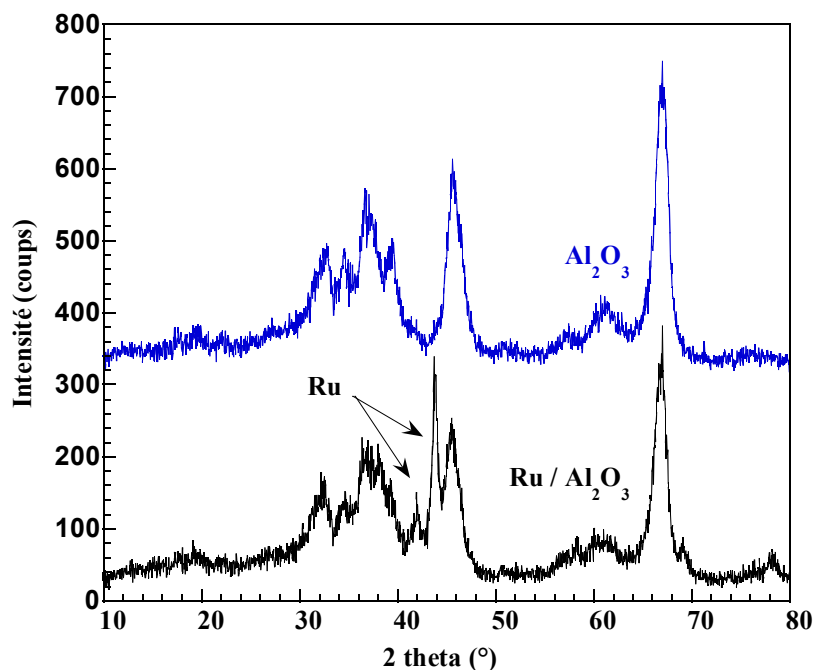


Figure III.10: Diffractogramme du catalyseur 3,71%Ru/Al₂O₃

Il en va de même pour le diffractogramme du catalyseur 3,3 % Ru/SiO₂ où la silice amorphe facilite mise en évidence du pic du ruthénium à $2\theta = 38^\circ, 42^\circ, 44^\circ, 58^\circ, 69^\circ$ et 78° . L'oxyde de ruthénium RuO₂ qui diffracte à $2\theta = 28^\circ, 35^\circ$ et 54° n'apparaît pas sur le diffractogramme. Ce résultat montre que le ruthénium est présent sous forme de particules cristallisées à l'état métallique et non à l'état oxydé

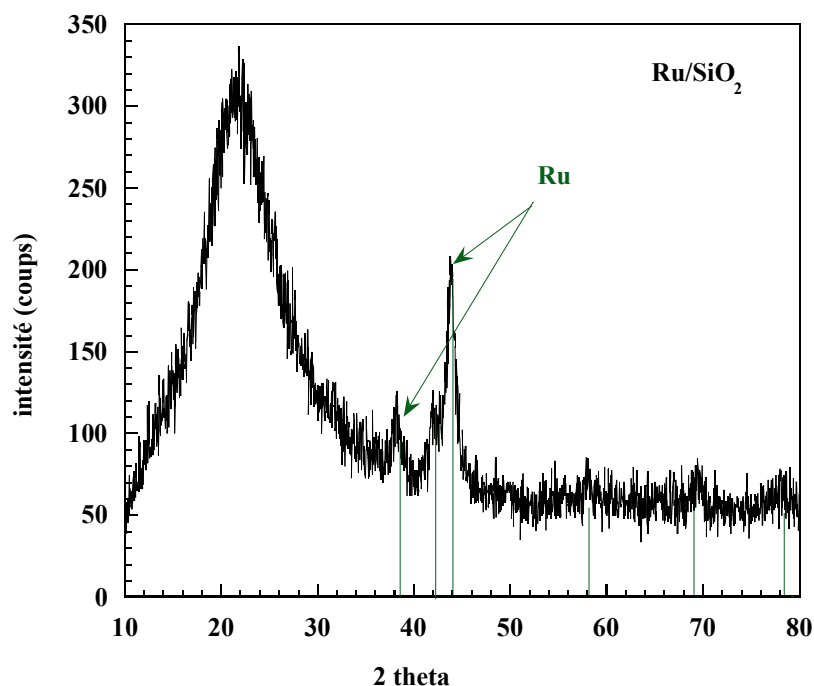


Figure III.11: Diffractogramme du catalyseur 3,3%Ru/ SiO₂

Par contre, le diffractogramme du catalyseur 4 % Ru/Fe₂O₃ montre la formation de fer métallique qui diffracte à $2\theta = 45^\circ$ et 65° . Ceci rend l'étude catalytique de ce matériau assez difficile (intervention de deux métaux).

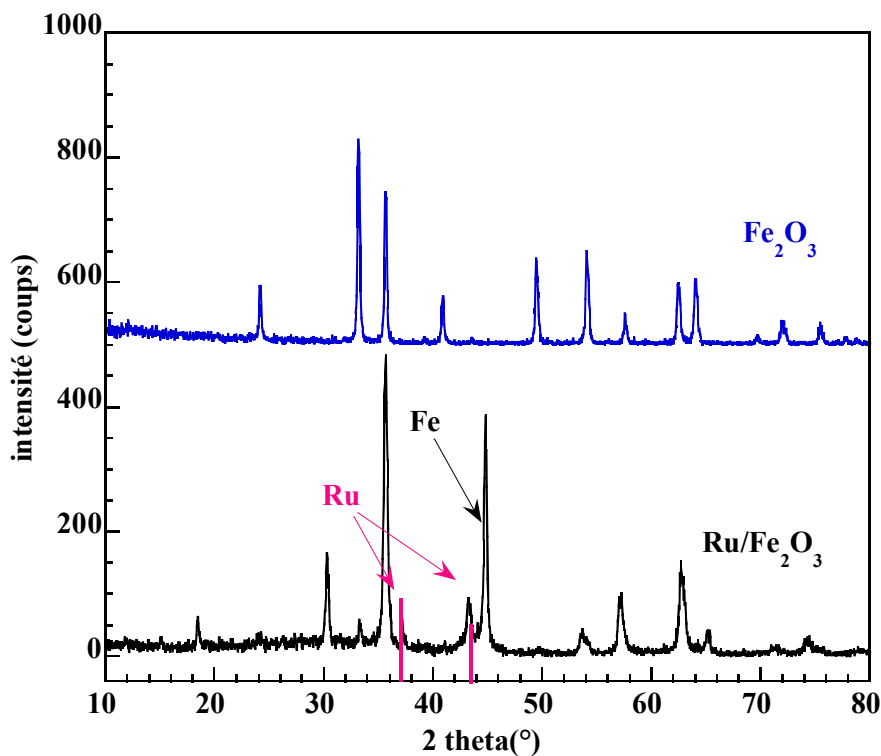


Figure III.12: Diffractogramme du catalyseur 4 % Ru/ Fe₂O₃

Nous notons, aussi, l'absence de l'oxyde de ruthénium RuO₂ cristallisé dans tous les catalyseurs

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de platine montrent que le métal diffracte à 2θ = 39,76 ° ; 46,24 ° et 67,45 °.

Tableau III.14 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur le Platine

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
Platine	88-2343 haute	Cubique à face centrée	a = 3,93
			b= 3,93
			c = 3,93

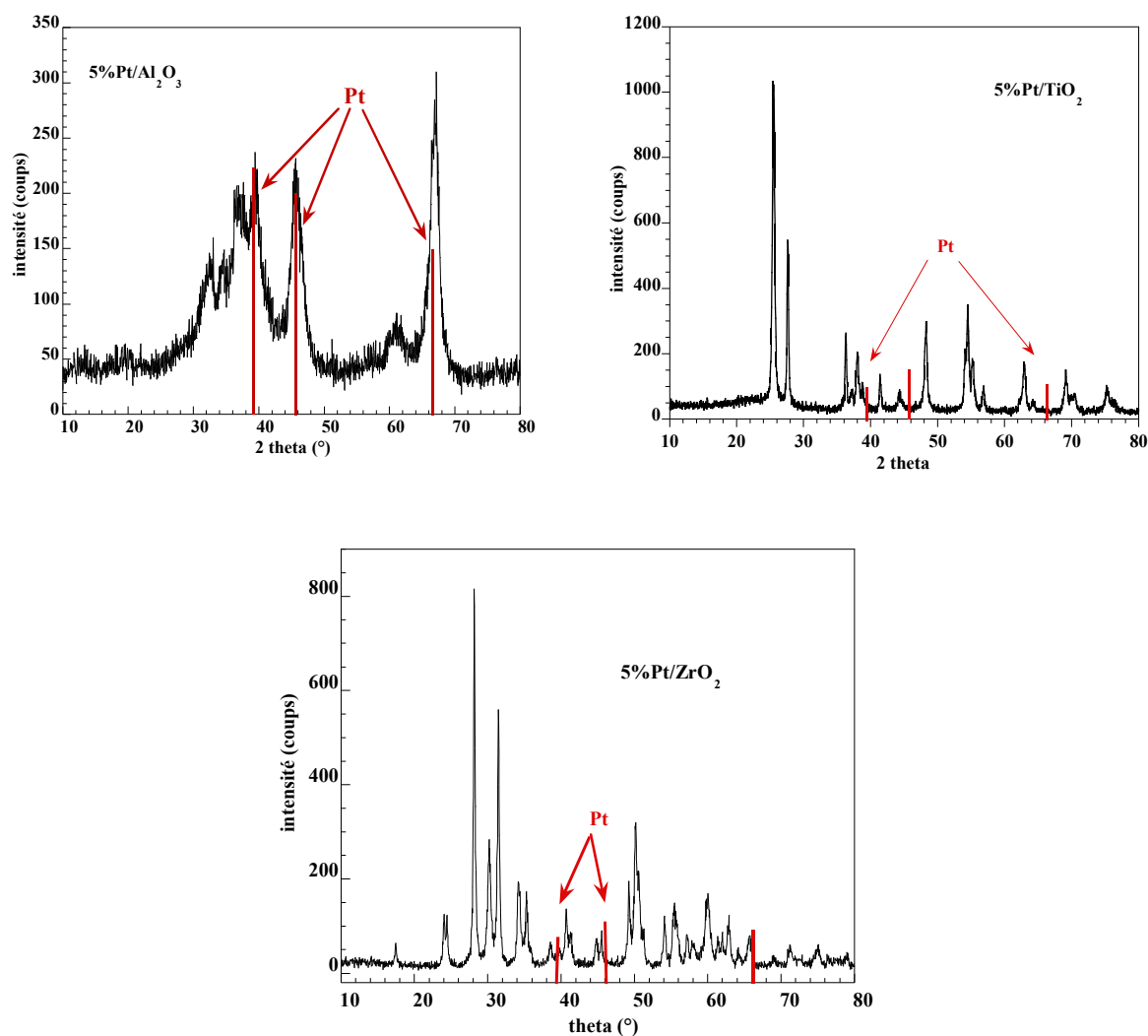


Figure III.13: Diffractogrammes des catalyseurs 5 % Pt/M_xO_y

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de cobalt, quant à eux, indiquent l'existence d'oxydes métalliques (CoO et Co₃O₄) (Figure III.14) et l'absence du Co métallique. L'oxyde Co₃O₄ diffracte à $2\theta = 31^\circ$ et 37° et l'oxyde CoO diffracte à $2\theta = 32^\circ, 34^\circ, 36,5^\circ, 42,5^\circ$ et $61,6^\circ$. Un même résultat a été signalé par A. Bao et coll. [5] qui ont noté la présence de CoO et Co₃O₄ pour le catalyseur 5 %Co/Al₂O₃. Ces auteurs ont étudié la réduction du catalyseur in situ par DRX. Ils ont démontré que cette réduction s'effectue en deux étapes : Co₃O₄ se réduit en CoO puis CoO se réduit en Co métallique.

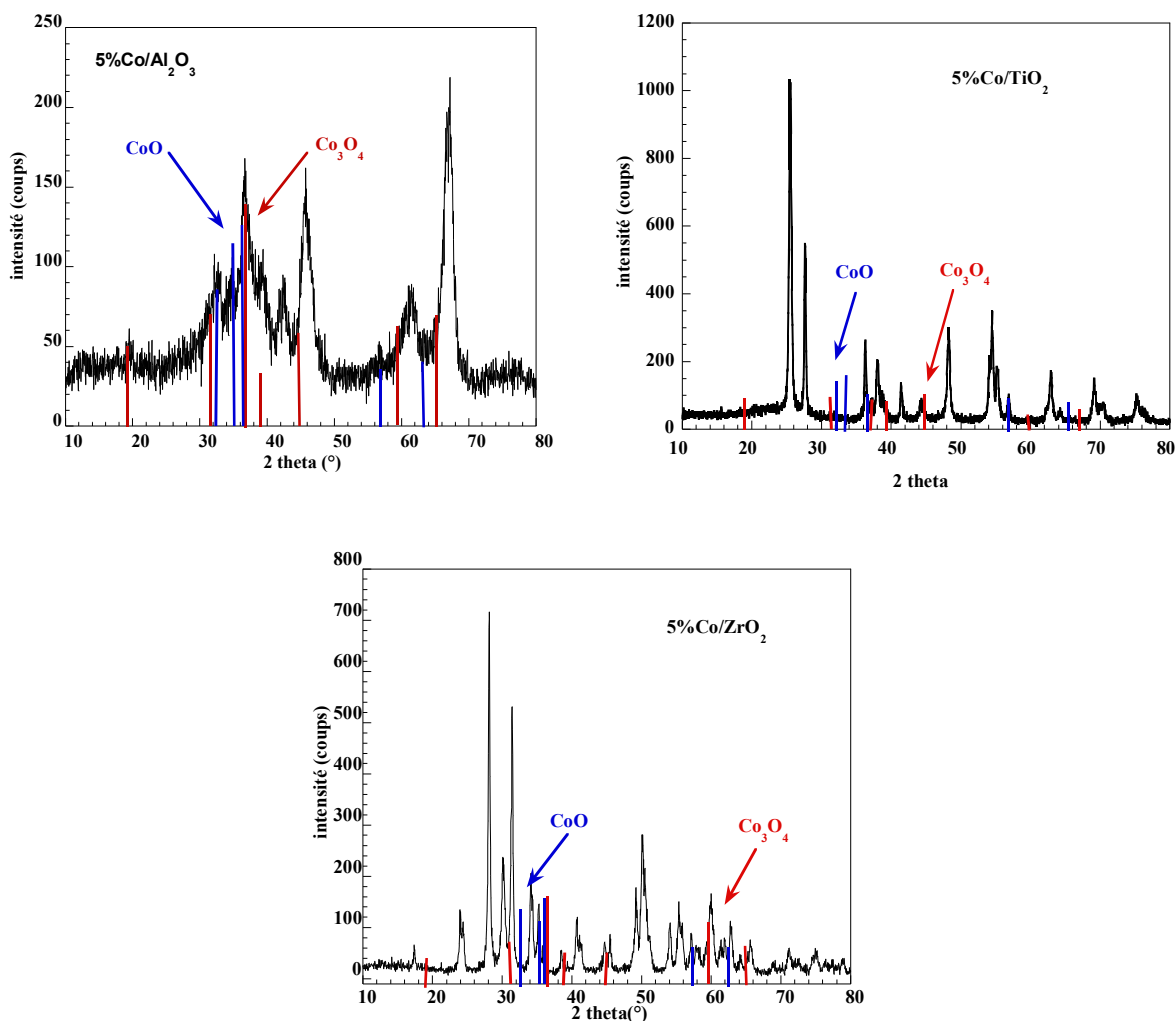


Figure III.14: Diffractogramme des catalyseurs 5 % Co/M_xO_y

Tableau III.15 : Caractéristiques des structures cristallines mises en évidence sur les oxydes de cobalt.

	Fiche PDF (qualité)	Structure cristalline	Paramètre de la maille (Å)
CoO	42-1300 (indexée)	Cubique à face centrée	a = 4,544 b = 4,544 c = 4,544
Co ₃ O ₄	42-1467 (indexée)	Cubique à face centrée	a = 8,0837 b = 8,0837 c = 8,0837

2.4. Chimisorption d'hydrogène

Le détail des protocoles expérimentaux relatifs à cette technique a été décrit dans le Chapitre II. L'accessibilité métallique des catalyseurs a été déterminée par volumétrie à température ambiante pour ceux supportés par le platine et à 100 °C dans le cas du ruthénium [6-7]. Pour le cas des catalyseurs supporté sur la CeO₂, nous avons procédé par adsorption de pulses d'hydrogène à température de -82 °C. Les phénomènes de spillover sont en effet très importants sur cet oxyde et il est préconisé d'effectuer l'adsorption à basse température [8-9].

2.4.1. Catalyseur à base de ruthénium

La stœchiométrie d'adsorption a été largement étudiée dans la littérature [7] et discutée dans le chapitre précédent, il a donc été admis que le rapport H/MS est égale à 1. Le Tableau III.16 présente les résultats de la chimisorption de l'hydrogène sur les catalyseurs à base de ruthénium.

Tableau III.16 : Résultats de la chimisorption d'hydrogène pour les catalyseurs à base de ruthénium

Catalyseur	Teneur en métal (%)	Accessibilité métallique (%)	d (nm)	Température de chimisorption (°C)	D x d
Ru/ Al ₂ O ₃	1,02	20	5,3	100	107,4
	3,70	25	4,3		
	5,56	45	2,4		
Ru/ TiO ₂	0,91	52	2,0		
	3,69	37	2,9		
	4,4	22	4,9		
Ru/ZrO ₂	0,95	30	3,6		
	3,70	34	3,2		
	4,94	38	2,8		
Ru/ SiO ₂	3,30	29	3,7		
	4,98	27	4,0		
Ru/ MgO	3,70	23	4,6		
	/	/	/		
Ru/ CeO ₂	3,71	6	18	-82	
	4,76	/	/		

En comparant les catalyseurs ayant la même teneur en métal, nous remarquons que l'accessibilité métallique du ruthénium est liée directement à l'acidité des supports. En effet, plus le support est acide plus la mobilité des particules métalliques à la surface du support est favorisée et par conséquent la formation de grosses particules est obtenue. Nous remarquons aussi que le catalyseur supporté sur MgO, un support basique, donne lui aussi de grosses particules.

L'augmentation de la dispersion des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ avec la teneur en métal peut être aussi expliquée par le fait que l'alumine est un support mesoporeux de grande surface spécifique (95 m².g⁻¹) présentant des diamètres de pores égale à 31nm. De même, les catalyseurs supportés sur la zircone montrent un comportement identique malgré que ce support ait une surface spécifique plus petite (35m².g⁻¹) mais des diamètres de pores très proches (30 nm). Par ailleurs, la dispersion des catalyseurs supportés la silice diminue avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Ceci peut être dû aux petits pores (14 nm) du support amorphe. La valeur obtenue pour les catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane reste difficilement explicable, car ce support a une surface de 43 m².g⁻¹ et des pores assez larges de l'ordre de 26 nm.

En outre, nous remarquons que pour tous les catalyseurs, une diminution de la taille des particules avec l'augmentation de la teneur en métal sauf pour ceux supportés sur alumine. Ce résultat a été aussi obtenu par J. Okal et coll. [10]. En effet, le catalyseur 3,5 % Ru/Al₂O₃ présente des tailles moyennes de particule de 4,7 nm alors que le catalyseur 4,6 % Ru/Al₂O₃ montre des tailles moyennes de 2,6 nm.

Il a été rapporté par certains auteurs [3,11-15] que l'interaction du ruthénium avec de l'alumine est très faible ce qui provoque l'agglomération du ruthénium. Ceci aussi explique les grandes tailles de particules pour les catalyseurs Ru/Al₂O₃.

En ce qui concerne les catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane, les particules métalliques grandissent généralement avec la teneur en métal en raison des très fortes interactions entre le métal et le support.. Un comportement similaire a été signalé par P. Panagiotopoulou et coll. [16] qui ont utilisé un support (TiO₂) possédant une surface spécifique égale à 42 m².g⁻¹. Néanmoins, L. Li et coll. [17] ont trouvé un résultat inverse. Ces auteurs ont obtenu pour le catalyseur 3,87 %Ru/ TiO₂ une dispersion de 57,4 %, pour le catalyseur 0,95 %Ru/TiO₂ une dispersion de 71,3 % et pour 0,48 %Ru/ TiO₂ une dispersion de 72,8 %.

Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane et la zircone ont été synthétisés et caractérisés par BET, DRX et MET par N. Perkas et coll. [18]. L'analyse BET des supports a montré que TiO_2 et ZrO_2 présentent des diamètres de pores de l'ordre de 25 nm et 30 nm respectivement. Ces auteurs ont observé pour les catalyseurs Ru/TiO_2 ayant des teneurs en métal comprises entre 1 et 6 %, des particules métalliques de tailles allant de 2,5 nm à 3,0 nm et pour ceux supportés sur la zircone (3-4) % Ru/ZrO_2 des particules métalliques de tailles allant de 2,9 nm à 4,0 nm.

Par ailleurs, T. Mitsui et coll. [19] qui ont préparé 1 % ruthénium supporté sur Al_2O_3 , ZrO_2 et CeO_2 ont obtenu des dispersions suivantes : 20,7 %; 31,6 % et 29,6 % correspondant à des tailles de ruthénium égales à 6,5 ; 4,2 et 4,5 nm, respectivement. Ces résultats confirment les nôtres.

V. Mazierri et coll [20] ont mené une étude sur les catalyseurs 4 % $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ et 4% Ru/SiO_2 pour la réaction d'hydrogénation du benzène. Ils ont remarqué que le catalyseur 4% Ru/SiO_2 présente une dispersion (35 %) plus grande que celle du catalyseur 4 % $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ (11 %) car les interactions entre le métal et le support sont plus importantes avec la silice qu'avec l'alumine. En outre, les espèces formées (hydroxydes et oxychlorures insolubles) avec les sites basiques de l'alumine à la surface inhibent la diffusion du Ru à l'intérieur des pores. Pour notre part, nous n'avons pas retrouvé ce résultat mais plutôt l'inverse.

2.4.2. Catalyseur à base de platine

Les catalyseurs à base de platine ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.17.

Tableau III.17 : Résultats de la chimisorption d'hydrogène pour les catalyseurs à base de platine

Teneur en métal % Pt	Support	Accessibilité métallique (%)	d (nm)	Température de chimisorption (°C)	D x d
5,06	Al ₂ O ₃	28	3,3	Ambiante	93,6
1,02		20	4,7		
4,94	ZrO ₂	52	1,8	Ambiante	
0,98		/	/		
5,00	TiO ₂	49	2,2	Ambiante	
1,03		60	1,5		

La dispersion métallique des catalyseurs supportés sur l'alumine est faible comparée à celle obtenue pour les catalyseurs supportés sur la zircone ou l'oxyde de titane, conduisant ainsi à de grosses particules de platine métalliques. L'augmentation de la dispersion des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ avec la teneur en métal peut là encore être expliquée par la mésoporosité de l'alumine. M.C. Alvarez-Galvan et coll. [21] ont obtenu une dispersion de 22 % pour leur catalyseur 0,7 % Pt/Al₂O₃. Par contre, G. Corro et coll. [22] ont noté une dispersion de 35 % pour leur catalyseur 1,02 % Pt/Al₂O₃. Aussi, S. K. Jain et coll.[23] ont utilisé pour leur étude sur l'oxydation du CO le catalyseur 5 % Pt/Al₂O₃ ayant une dispersion de 29 %. Les catalyseurs Pt/TiO₂ ont montré une augmentation de la taille des particules avec celle de la teneur en métal dû aux fortes interactions du support avec le métal (SMSI). Les catalyseurs 5 % Pt/ZrO₂ une accessibilité grande indiquant la formation de petites particules (1,8 nm).

L'accessibilité métallique des catalyseurs à base de cobalt n'a pas pu être déterminée car l'analyse DRX a montrée que les particules sont constituées de métal oxydé.

2.5. Microscopie électronique en transmission

Cette étude vise à déterminer la taille moyenne des particules métalliques des catalyseurs. L'ensemble des catalyseurs supportés ont été étudiés sur le microscope électronique de transmission (Philips CM 120). Les clichés pris sur les échantillons nous ont permis de mesurer les particules métalliques et de construire les histogrammes de répartition en taille des particules. La taille moyenne a ensuite été calculée à l'aide de la relation :

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

où d est le diamètre équivalent à celui déduit des mesures de chimisorption d'hydrogène [24].

Toutefois, l'examen des catalyseurs déposés sur CeO₂ n'a pas permis de mesurer assez de particules. En effet, l'insuffisance de contraste dû au support a rendu difficile l'observation des particules métalliques.

Les paragraphes suivants présentent les images, les histogrammes obtenus ainsi que la taille moyenne des particules mesurées.

2.5.1. Catalyseurs à base de Ruthénium

2.5.1.1. Catalyseurs 3,7 % Ru/support

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission ainsi que les histogrammes de répartition des tailles des particules des catalyseurs à base de ruthénium sont reproduits sur les Figures III.15.

(a)

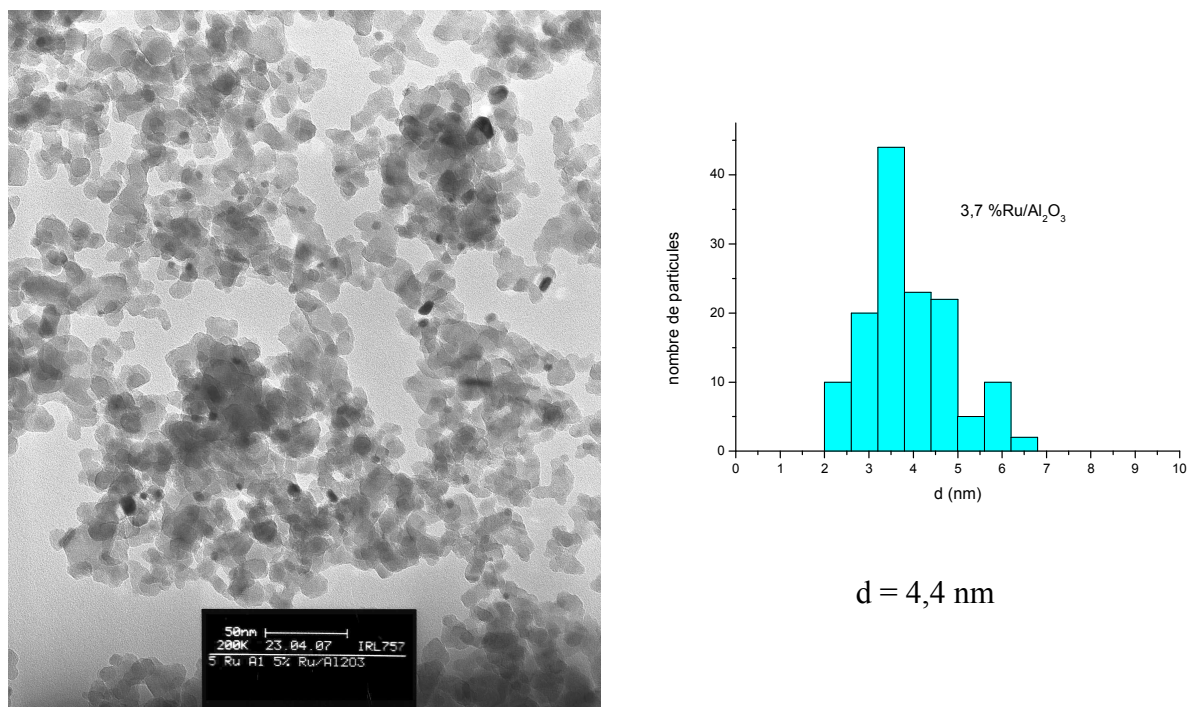


Figure III.15a : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/Al₂O₃

Sur le cliché MET du catalyseur 3,7 % Ru/ Al₂O₃ nous pouvons constater la présence de particules métalliques. Nous remarquons que la distribution de la taille des particules du catalyseur Ru/Al₂O₃ est assez large. En effet, un certain nombre de particules assez grosses (jusqu'à 7 nm) ont été mesurées alors que d'autres mesurent environ 2 nm. Ainsi, la distribution de ces particules conduit à une taille moyenne de 4,4 nm. Le nombre de particules pris en considération est autour de 160.

J. Okal et coll. [10] ont obtenu pour les catalyseurs 3,5 % Ru/Al₂O₃ une distribution assez large de particules (1 nm- 24 nm) et des tailles jusqu'à 35 nm ont été également détectées. La taille moyenne des particules calculée est égale à 4,7 nm.

(b)

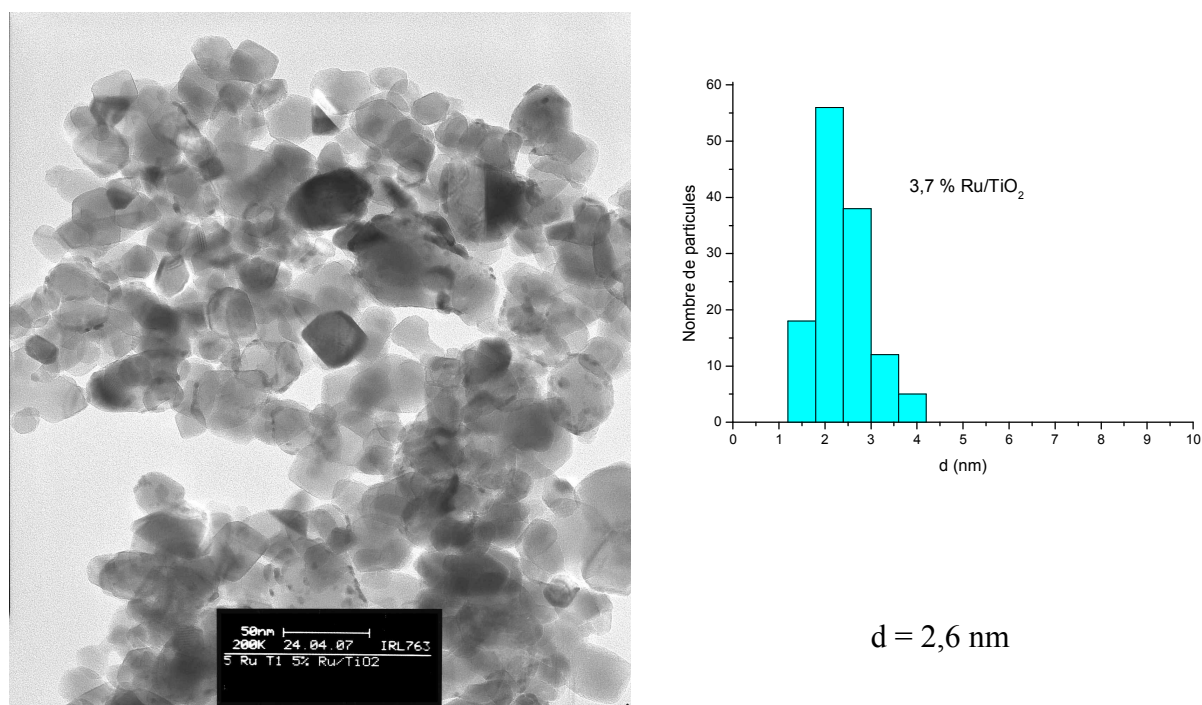


Figure III.15b : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/TiO₂

L'image microscopique du catalyseur Ru/TiO₂ montre bien les grosses particules du support sur lesquelles les petites particules métalliques se sont déposées. Nous pouvons noter que la distribution des particules du catalyseur Ru/TiO₂ présente une allure gaussienne centrée autour d'une taille moyenne de l'ordre de 2,6 nm. Ce catalyseur présente donc des tailles de particules assez homogènes. Le nombre de particules pris en considération est de 132.

Perkas et coll. [18] ont obtenu des tailles moyennes de 2,5 nm similaires aux nôtres pour leur catalyseur 3 % Ru/TiO₂. De même, M. Triki et coll. [25] ont obtenu pour le catalyseur 3 % Ru/TiO₂ des particules métalliques de taille moyenne de l'ordre de 2 nm. Ces particules sont légèrement plus petites que celles que nous avons préparées

(c)

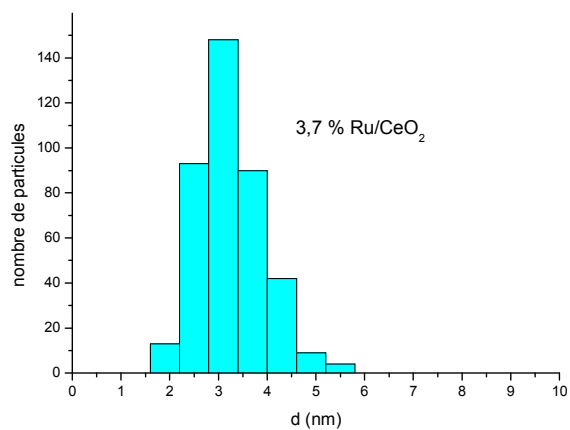
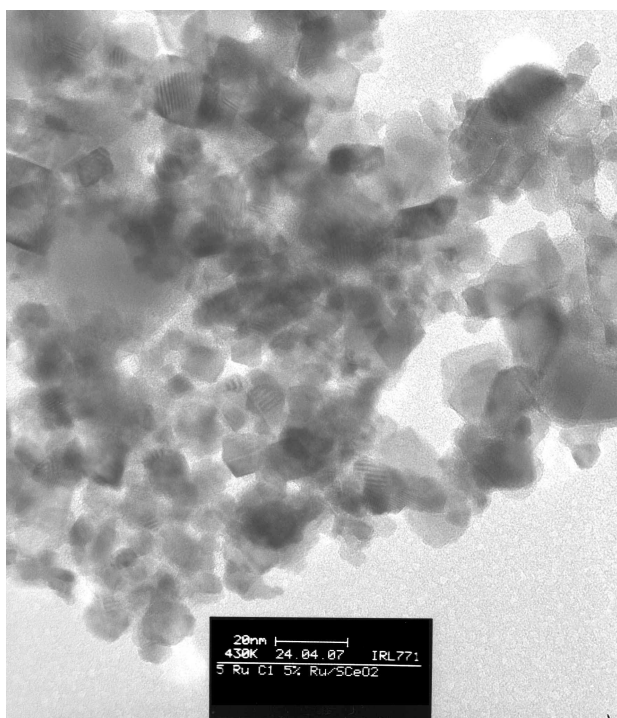
 $d = 3,8 \text{ nm}$

Figure III.15c : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/CeO₂

L'insuffisance de contraste due au support CeO₂ a rendu difficile l'observation des particules métalliques du catalyseur. La distribution des tailles de particules obtenues est de 3,8 nm.

(d)

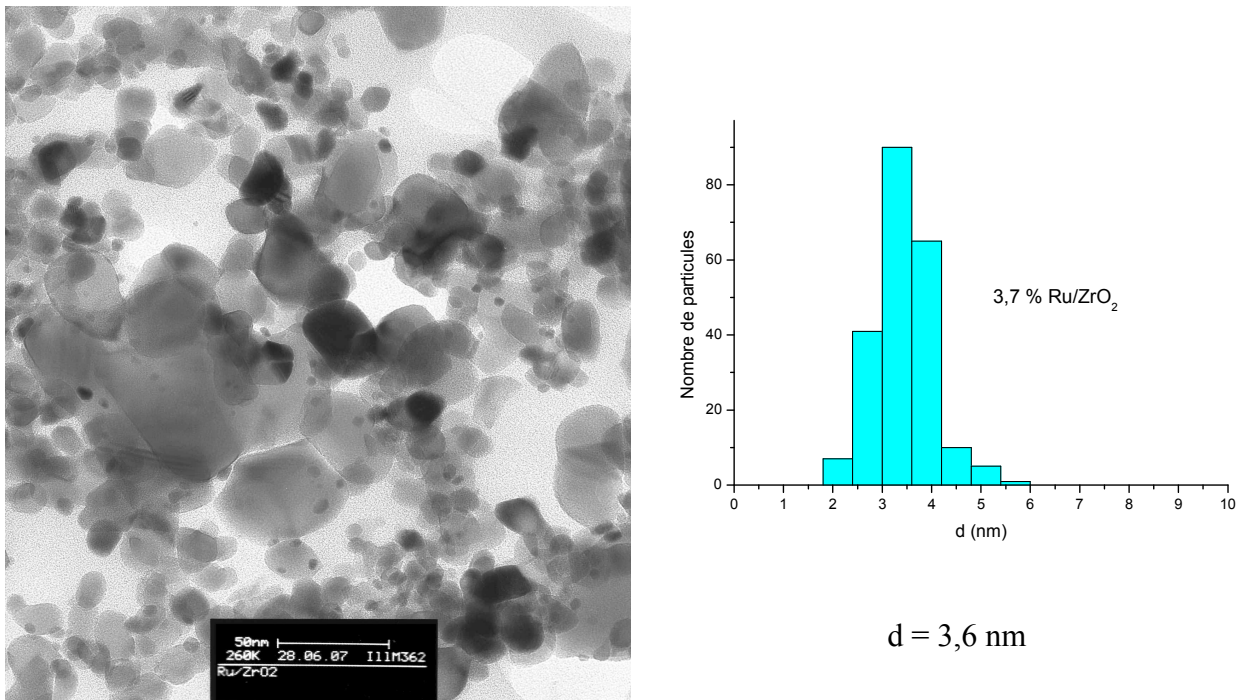


Figure III.15d : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/ZrO₂

L'allure de l'histogramme du catalyseur Ru/ZrO₂ montre une large distribution des particules. Le diamètre des particules est compris entre 2 nm et 5,7 nm, et la taille moyenne est de 3,6 nm. Le nombre de particules pris en considération est autour de 220. Ce résultat a été également retrouvé par N. Perkas et coll. [18] pour le catalyseur 3 % Ru/ZrO₂. En effet, une taille moyenne de 4,0 nm a été calculée.

(e)

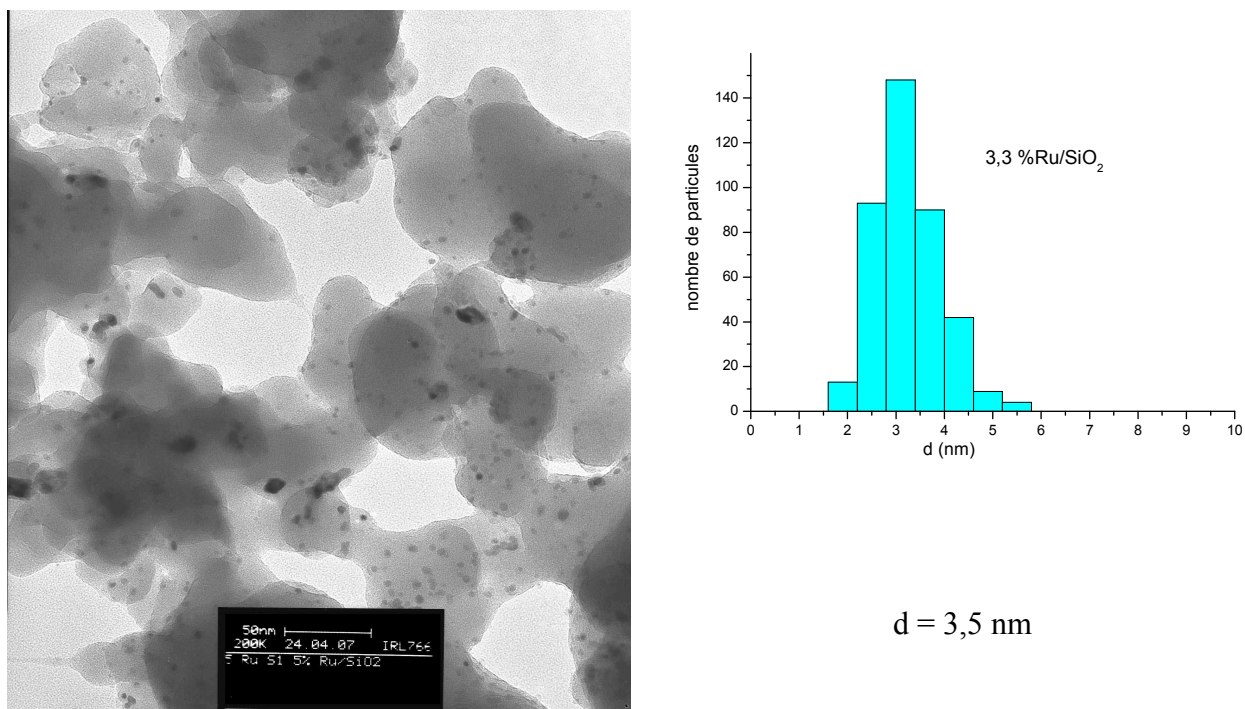


Figure III.15e : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/SiO₂

Le cliché microscopique du catalyseur Ru/SiO₂ montre bien la texture amorphe de la silice et la dispersion des petites particules métalliques.

La distribution en taille des particules obtenue sur une population de 400 particules présente une allure gaussienne centrée autour d'une taille moyenne de l'ordre de 3,5 nm. Ce catalyseur est donc relativement homogène en ce qui concerne la taille des particules.

V. Mazierri et coll. [20] ont obtenu pour le catalyseur 4 % Ru/SiO₂ une taille moyenne égale à 3,2 nm.

(f)

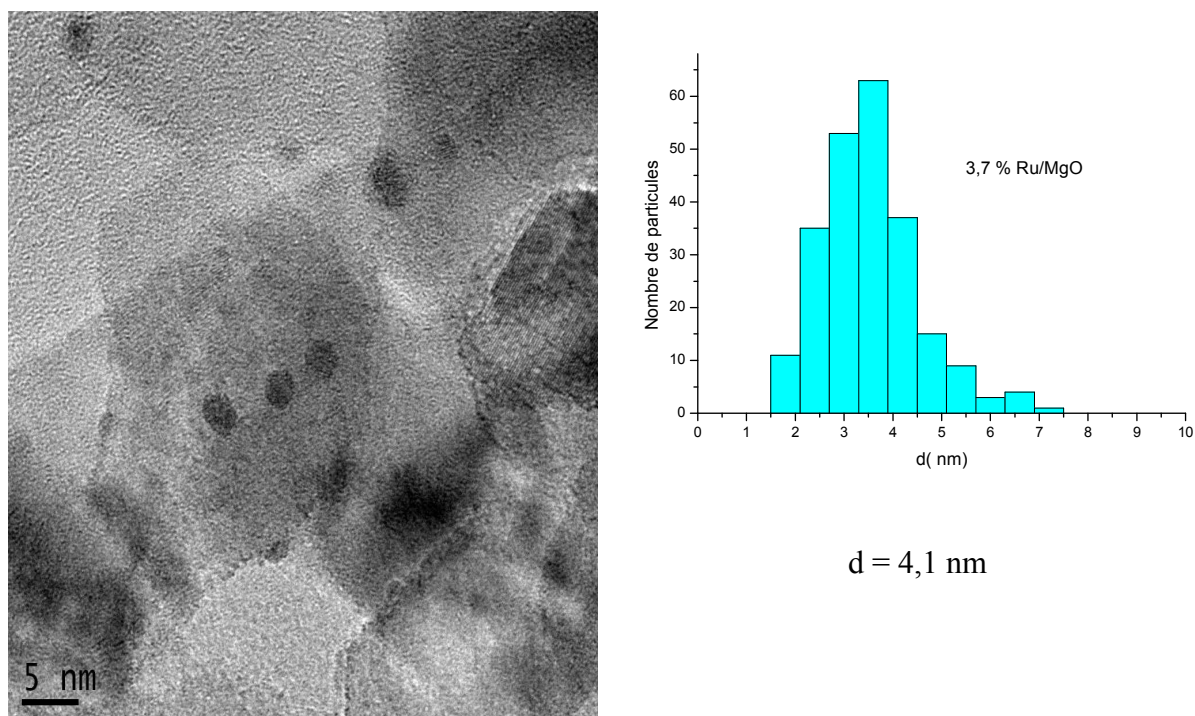


Figure III.15f : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/MgO

Ce cliché a été pris avec le nouvel appareil de microscopie. Les particules métalliques apparaissent de formes plutôt sphériques. Nous remarquons que la distribution de la taille des particules du catalyseur Ru/MgO est assez large. En effet, un certain nombre de particules assez grosses (jusqu'à 7 nm) ont été mesurées alors que d'autres mesurent environ 2 nm. Ainsi, la distribution de ces particules conduit à une taille moyenne de 4,1 nm. Le nombre de particules pris en considération est autour de 230.

J. Iwamoto et coll. [26] ont obtenu pour les catalyseurs 4,4 % Ru/ MgO des tailles moyennes comprises entre 4-5 nm.

(g)

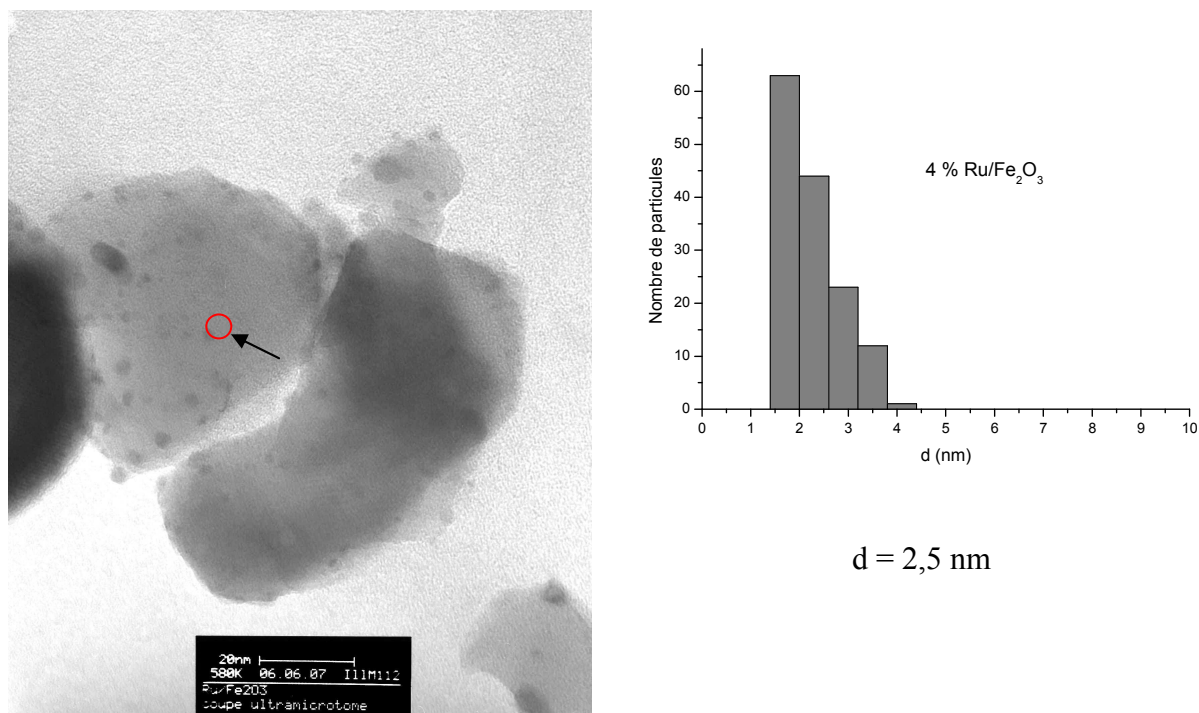


Figure 14g : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur Ru/Fe₂O₃.

L'histogramme relatif au catalyseur Ru/Fe₂O₃ présente une gamme assez large de tailles de particules. Cet échantillon ne semble donc pas très homogène.

L'analyse par EDX (spectroscopie en énergie dispersive des électrons X) à l'échelle d'une particule métallique nous a aussi permis d'identifier le ruthénium et le fer. Nous avons ainsi pu quantifier la teneur en fer métallique de la particule. Les résultats obtenus sont proposés dans la Figure III.16.

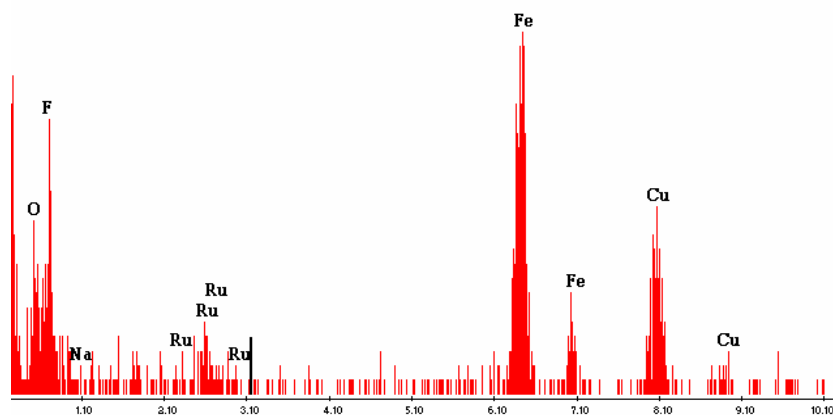


Figure III.16 : Résultats des analyses EDX du catalyseur 4 % Ru/Fe₂O₃

Les analyses EDX font apparaître du cuivre qui provient de la grille sur laquelle est déposé l'échantillon, du fluor et du sodium qui appartiennent à l'appareil ainsi que ceux de l'oxygène. Nous observons aussi les niveaux énergétiques du ruthénium et du fer métallique. Les calculs réalisés sur plusieurs clichés nous permis de trouver un rapport Fe/ Ru = 5. De plus nous avons calciné, réduit le support tout seul l'analyse DRX est représentée sur la Figure III.17.

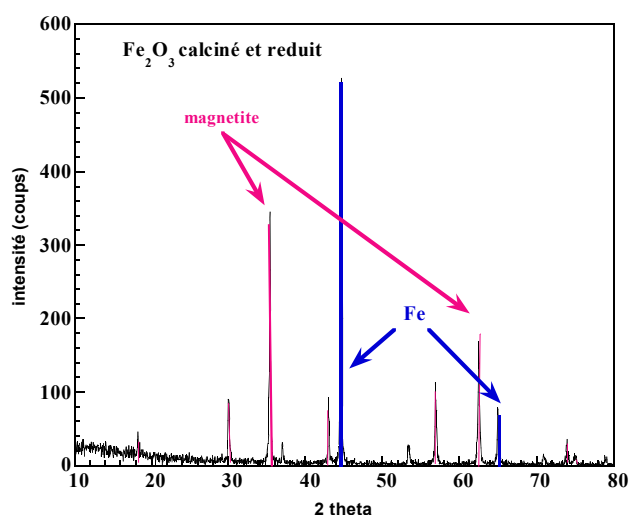


Figure III.17 : Diffractogramme de Fe₂O₃ calciné et réduit

Ainsi, nous avons noté la transformation de l'oxyde de fer Fe_2O_3 de la variété hématite qui diffracte à $2\theta = 33^\circ$, $35,66^\circ$ et 54° ; en variété magnétite qui elle apparaît à $2\theta = 35,4^\circ$, 57° et $62,5^\circ$; et l'apparition du fer métallique à $2\theta = 44,66^\circ$ et 65° .

2.5.1.2. Catalyseurs 5% Ru/ support

Les images M.E.T des catalyseurs à 5 % ainsi que la distribution des tailles moyennes sont représentées sur les Figures III.18 suivantes.

(a)

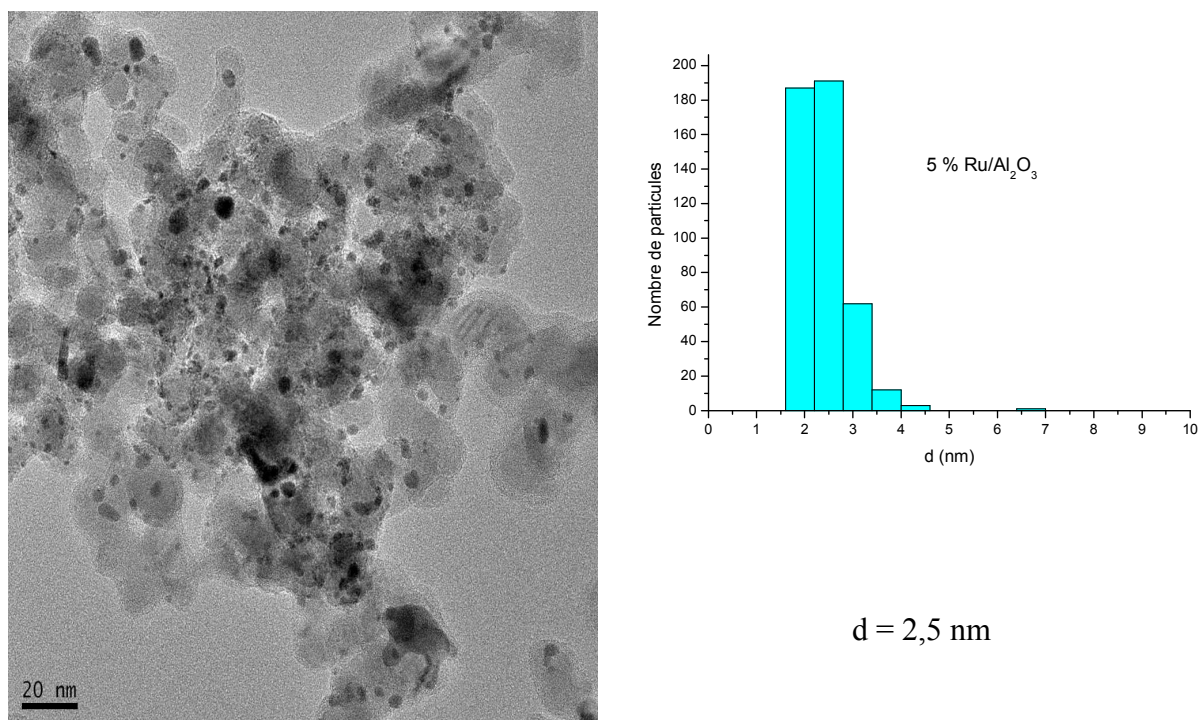


Figure III18a : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 %Ru/Al₂O₃

Le catalyseur supporté sur alumine est caractérisé par M.E.T afin de définir la morphologie du solide et la taille des cristallites du ruthénium. Les particules de ruthénium se distinguent par un contraste avec la surface de support, elles apparaissent plus sombres. L'histogramme de distribution de taille des particules métalliques montre une gamme assez large de petites particules qui ne dépasse pas les 4 nm. La taille moyenne calculée par comptage de plus de 470 particules est égale à 2,5 nm. Cette taille moyenne (2,6 nm) a été rapportée par J. Okal et coll. [10] pour le catalyseur 4,6 %Ru/Al₂O₃. En revanche, M. Nurunnabi et coll. [27] ont trouvé une taille moyenne plus grande de l'ordre de 8,3 nm.

(b)

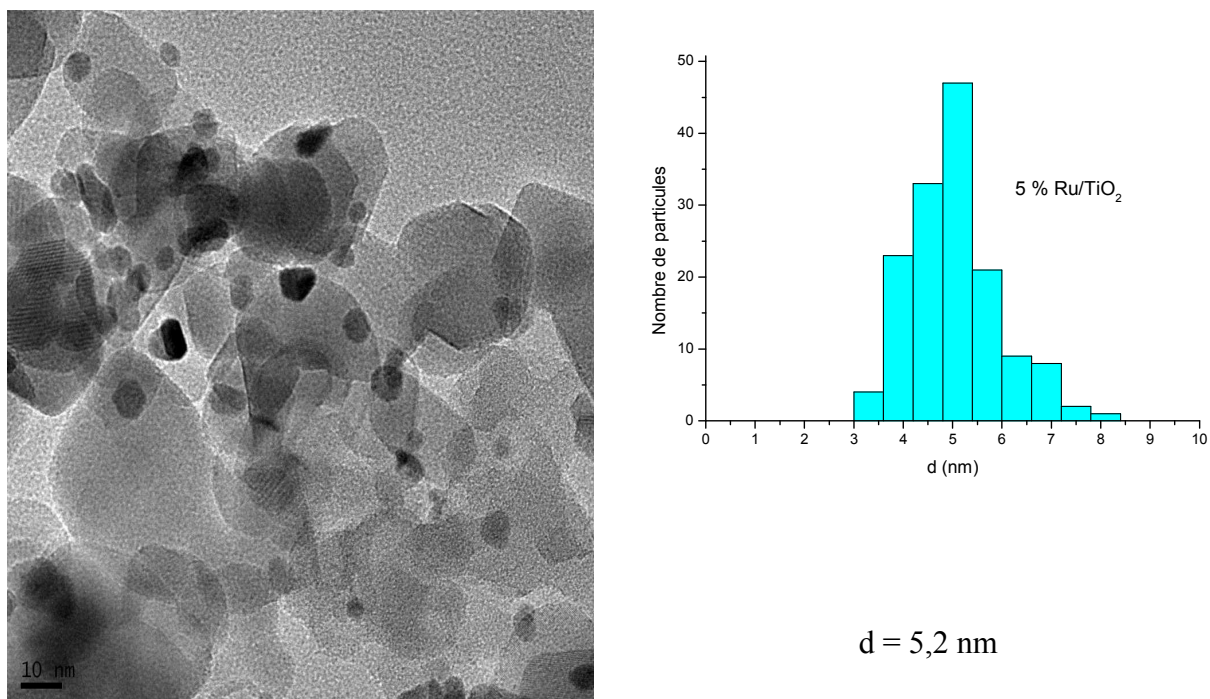


Figure III.18b : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Ru/TiO₂

Le cliché obtenu pour le catalyseur 5 % Ru/TiO₂ montre bien les particules sphériques du métal ainsi que la morphologie du support. Le nombre des particules mesurées est de 150. Le diamètre moyen calculé est égal à 5,2 nm. Les mesures microscopiques réalisées par Shen et coll. [28] ont montré que leur catalyseur 5 % Ru/TiO₂ présente des particules de tailles allant de 1 à 14 nm avec une majorité des tailles de particules se situant dans un intervalle compris entre 1 et 6 nm donnant une taille moyenne de 4,1 nm. Leurs mesures de dispersions ont donné un résultat de 20 % qui correspond à une taille égale à 5,4 nm.

(c)

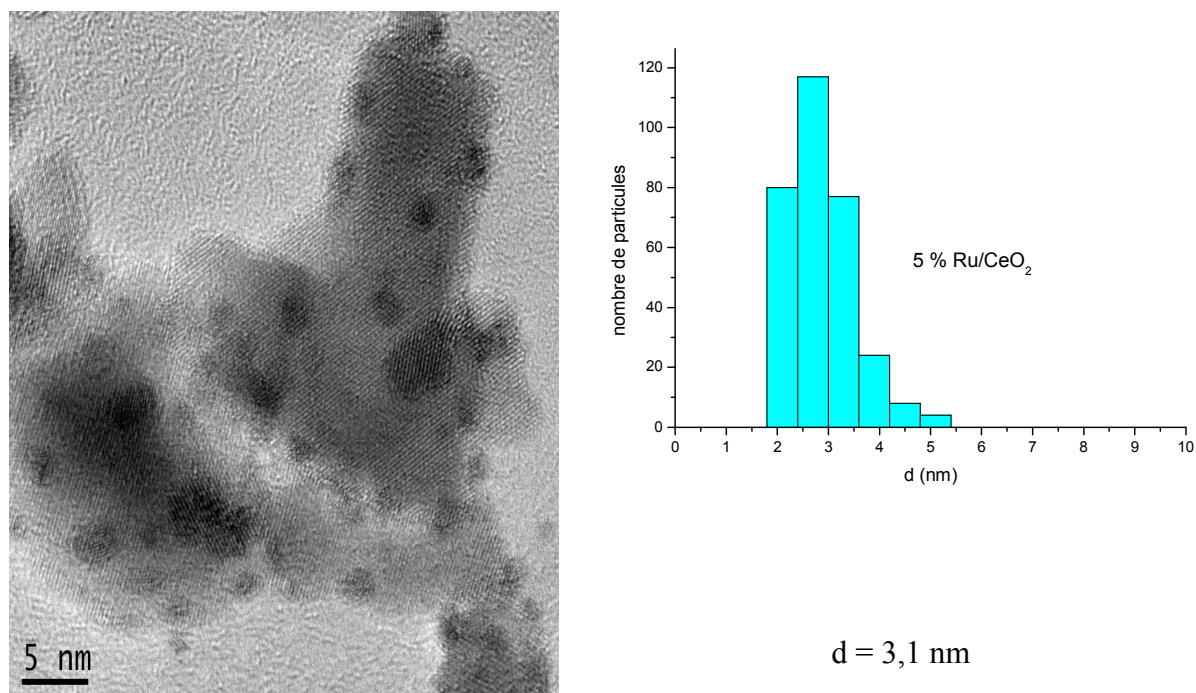


Figure III.18c : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Ru/CeO₂

Les images M.E.T du catalyseur 5 % Ru/CeO₂ ont été réalisées sur un nouveau microscope JOEL dont les performances sont meilleures que celles du microscope Philips utilisé pour les premières analyses. Les résultats d'analyse de la taille des particules sont portés sur la Figure III.18c et montrent une large gamme de particules ayant des tailles qui varient de 1 nm jusqu'à plus de 5 nm. Le nombre des particules mesurées est 330. Le diamètre moyen calculé est égal à 3,1 nm. L. Oliviero et coll. [29] ont obtenu pour le catalyseur 5 % Ru/CeO₂ des particules de taille plus grandes allant de 8-12 nm. Un résultat différent a été publié par J. Mikulova et coll. [30]. Ces auteurs ont observé de grandes agglomérations du métal ruthénium et une taille moyenne de 30 nm est calculée par M.E.T.

(d)

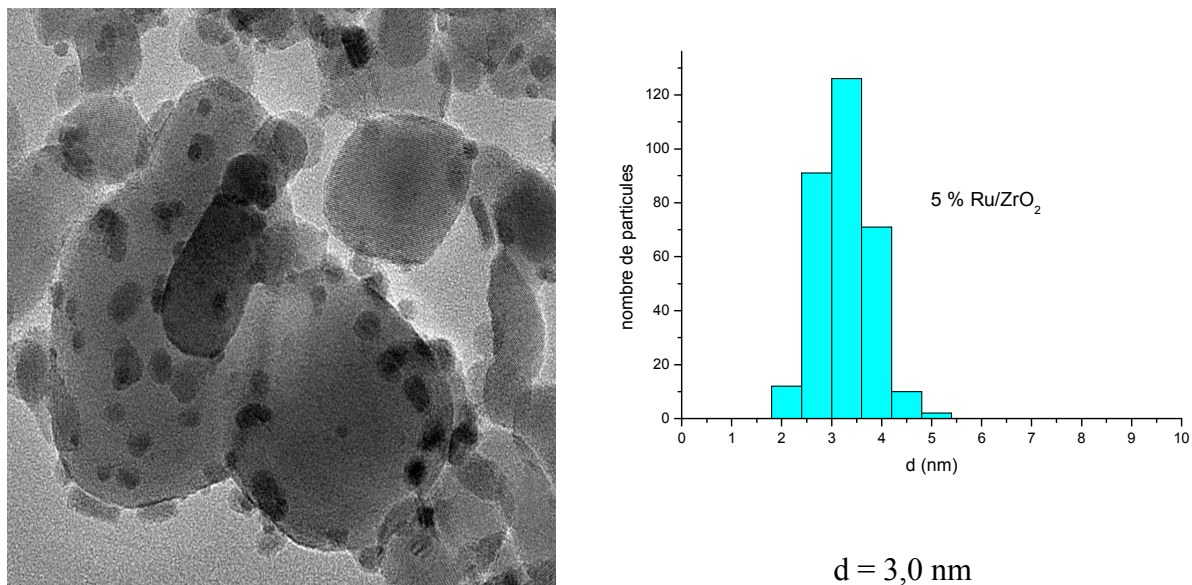


Figure III.18d : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Ru/ZrO₂

Nous pouvons noter que la distribution des particules du catalyseur 5 % Ru/ZrO₂ présente une allure gaussienne centrée autour d'une taille moyenne de l'ordre de 3,0 nm. Ce catalyseur présente donc une taille de particules assez homogène. Le nombre de particules pris en considération est de 300.

(e)

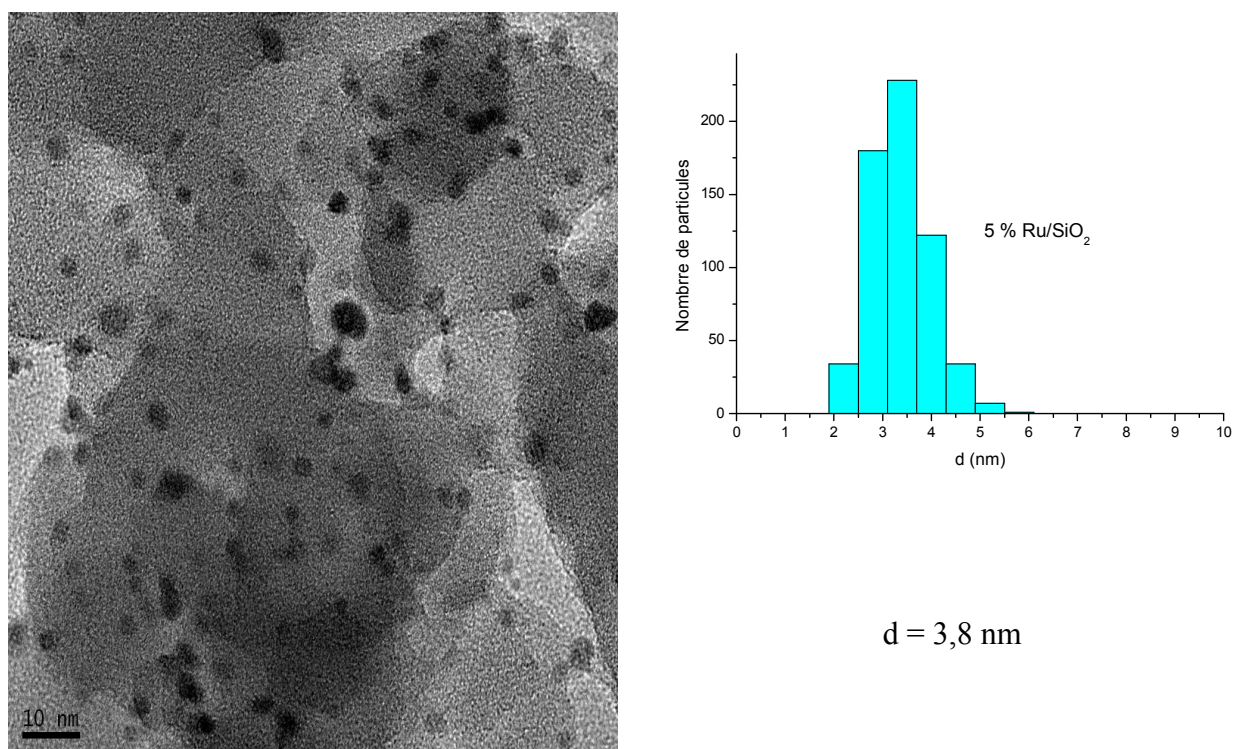


Figure III.18e : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Ru/SiO₂

L'allure de l'histogramme obtenu pour le catalyseur 5 % Ru/SiO₂ est assez surprenante. On observe en effet un très nombre de particules de diamètre inférieurs à et 3 nm. Ainsi, bien que la taille moyenne des particules soit de 3,8 nm, cette répartition plutôt hétérogène risque d'influencer le comportement du catalyseur vis-à-vis l'oxydation du cyclohexane si la taille des particules est décisive. M. Musolino et coll. [31] et P. Panagiotopoulou et coll. [16] ont obtenu pour les catalyseurs 5 % Ru/SiO₂, des tailles moyennes de l'ordre de 5,2 nm et 5,5 nm respectivement.

2.5.1.3. Catalyseurs 1% Ru/support

Nous avons aussi analysé par microscopie électronique les catalyseurs avec une teneur en métal de 1 % supporté sur les oxydes suivants: Al_2O_3 et TiO_2 .

Les images M.E.T ainsi que les histogrammes de distribution des tailles sont représentés sur les Figures III.19

(a)

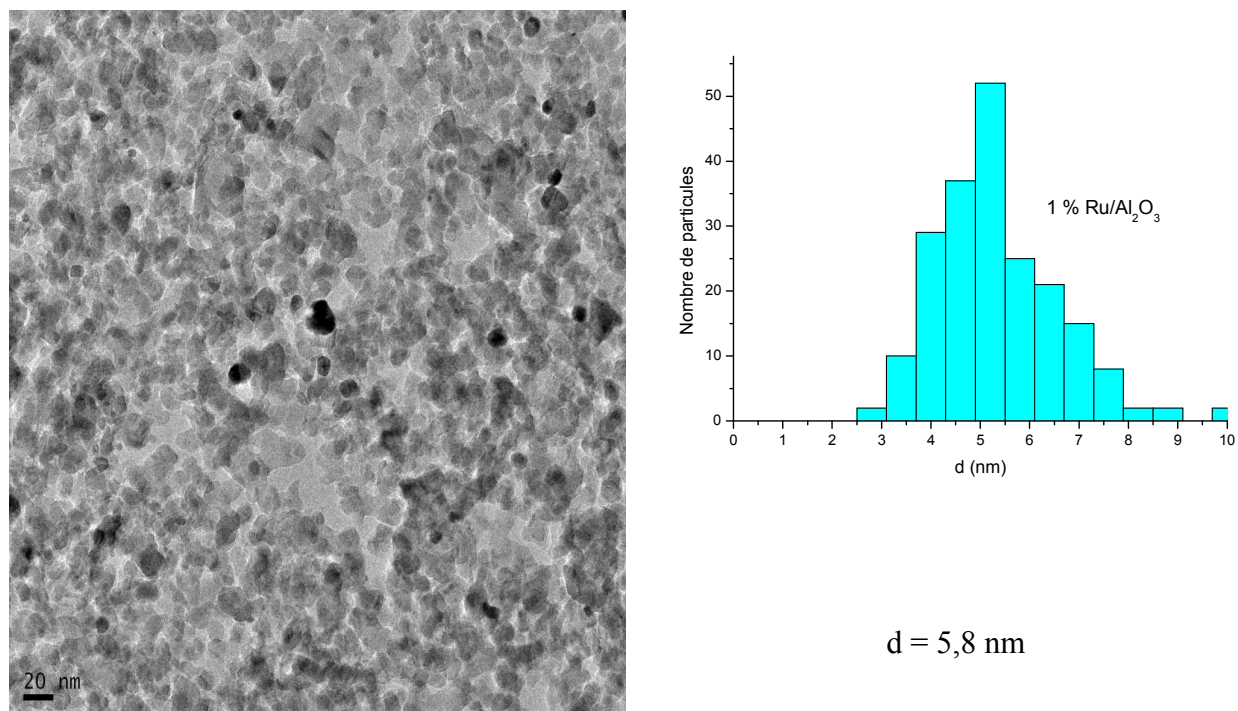


Figure III.19 a : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 1 % Ru/ Al_2O_3 .

L'image microscopique obtenue pour le catalyseur 1 % Ru/ Al_2O_3 révèle d'assez grosses particules métalliques. Les résultats des diamètres moyens montrent que la taille moyenne est de 5,8 nm. C. La Fontaine [32] a obtenu des particules de taille moyenne 3,8 nm alors que R. Souliname-Benabadji [33] a trouvé une taille moyenne plus grande (8,3 nm).

(b)

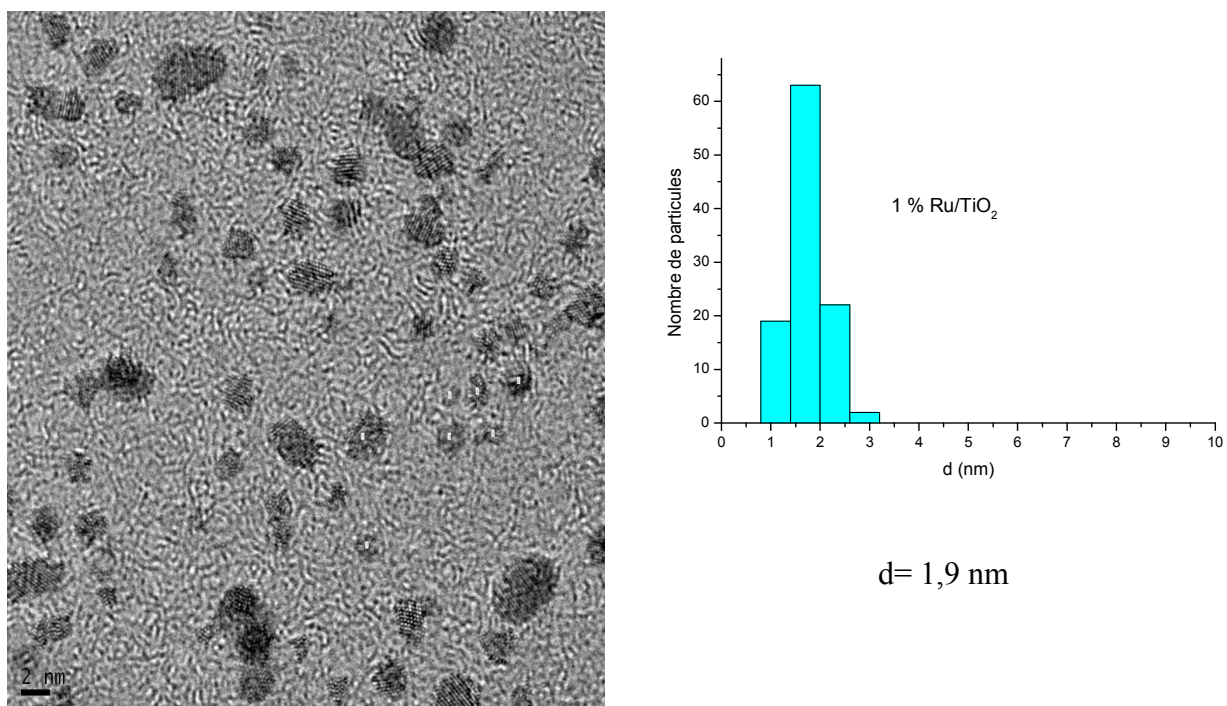


Figure III.19b : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 1 %Ru/TiO₂.

Le cliché présenté sur la Figure III.19 b indique une dispersion homogène des petites particules de ruthénium. La distribution en taille obtenue sur une population de 100 particules présente une allure gaussienne centrée autour d'une taille moyenne de l'ordre de 1,9 nm. Ce catalyseur est donc relativement homogène en ce qui concerne la taille des particules. L'image microscopique présentée par L. Li et coll. [17] dans son article montre une distribution homogène des particules de ruthénium avec une taille moyenne de 5 nm alors que l'analyse par chimisorption de CO a donné une dispersion égale à 71,3 % correspondant à une taille moyenne de 1,5 nm.

2.4.2. Catalyseurs à base de platine

Les catalyseurs à base de platine ont été analysés par microscopie électronique pour déterminer la morphologie et la taille des particules métalliques. Les résultats sont représentés sur les Figures III.20.

(a)

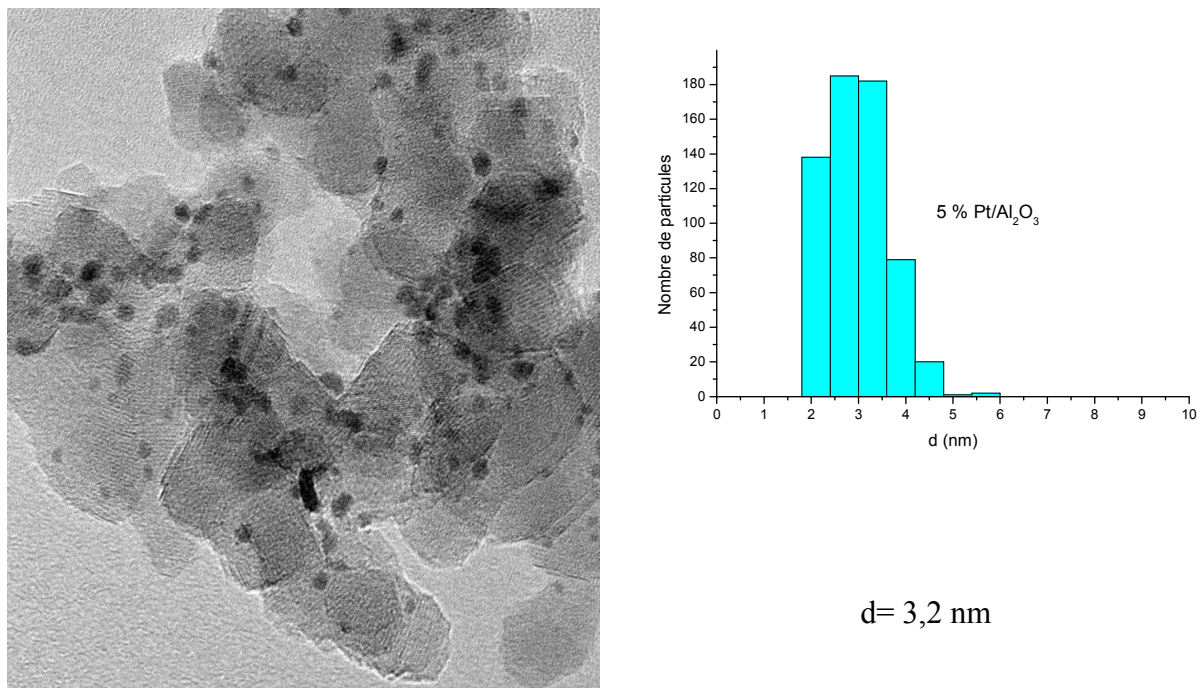


Figure III.20a : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Pt/Al₂O₃.

L'image microscopique montre bien les particules métalliques dispersées sur le support. L'allure de l'histogramme du catalyseur 5 % Pt/Al₂O₃ présente une distribution des tailles comprise entre 2 nm et 4,5 nm et la taille moyenne observée est de 3,2 nm. Le nombre de particules pris en considération est autour de 680. Les analyses microscopiques de S. K. Jain et coll. [23] ont montré que leur catalyseur 5 % Pt/Al₂O₃ est bien dispersé et ne présente pas d'agglomérations de platine. La distribution de taille des particules appartient à un intervalle compris entre 2-7 nm où la majorité des diamètres sont entre 4 et 5 nm. Par ailleurs, le catalyseur 5 % Pt/ γ -Al₂O₃ [34] a donné par analyse des images microscopiques en comptant plus de 300 particules, une taille moyenne de 2,04 nm correspondant à une dispersion égale à 48 %. K. Lehnert et coll. [35] ont obtenu des dispersions de 60 % correspondant à des tailles d'environ 1,8 nm pour les catalyseurs 3 % Pt/Al₂O₃. L'analyse par MET a confirmée ce résultat où une taille moyenne de 1,6 nm a été calculée.

(b)

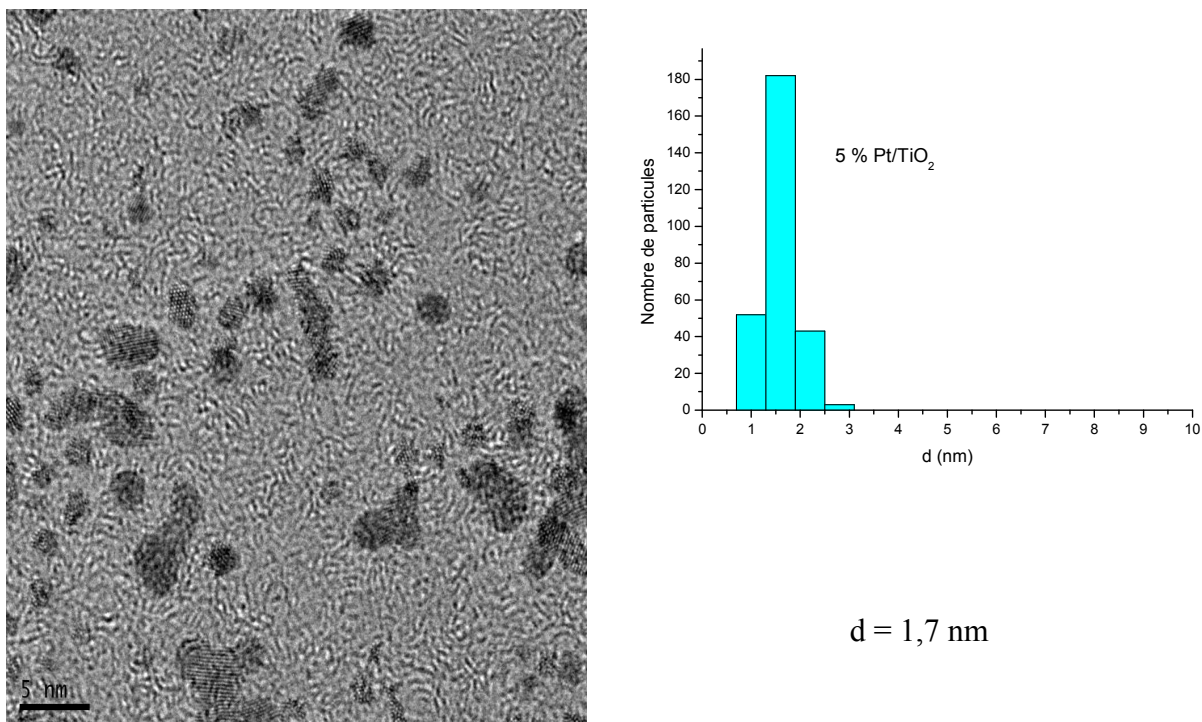


Figure III. 20b : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Pt/TiO₂

L'allure de l'histogramme du catalyseur 5 % Pt/TiO₂ montre une large distribution des particules. Le diamètre des particules est compris entre 1 nm et 2,7 nm, et la taille moyenne est de 1,7 nm. Le nombre de particules pris en considération est autour de 280. N. Perkas et coll. [18] ont obtenu pour leurs catalyseurs 4,2 % Pt/TiO₂ une taille moyenne de platine égale à 2,6 nm.

(c)

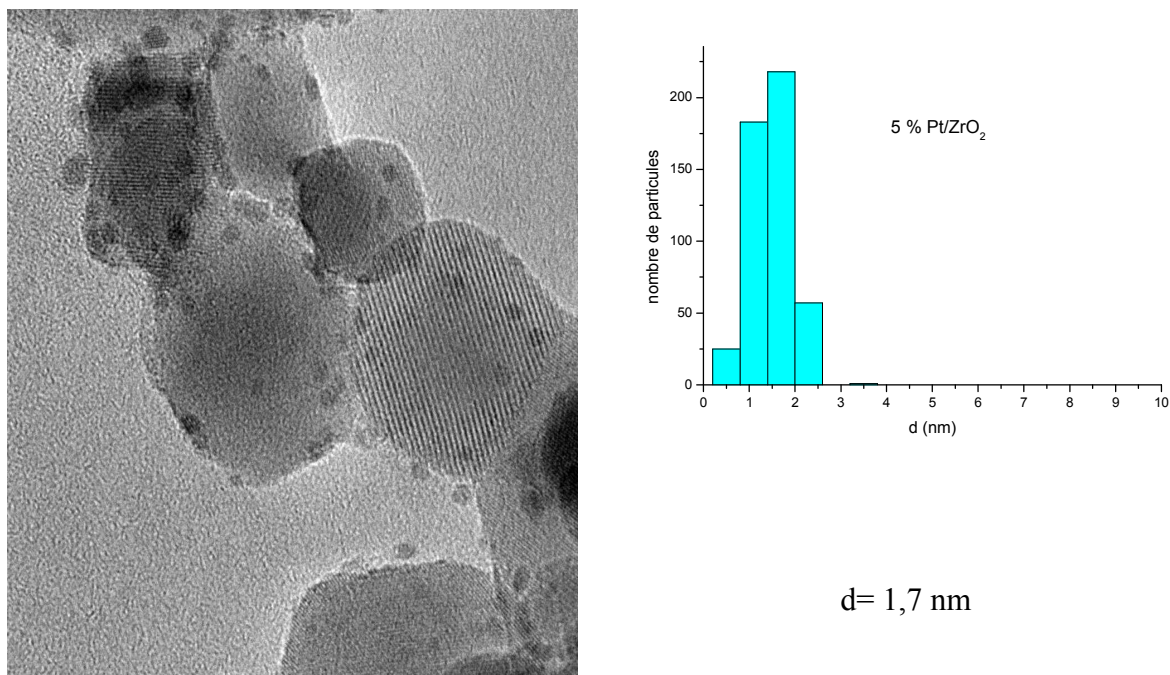
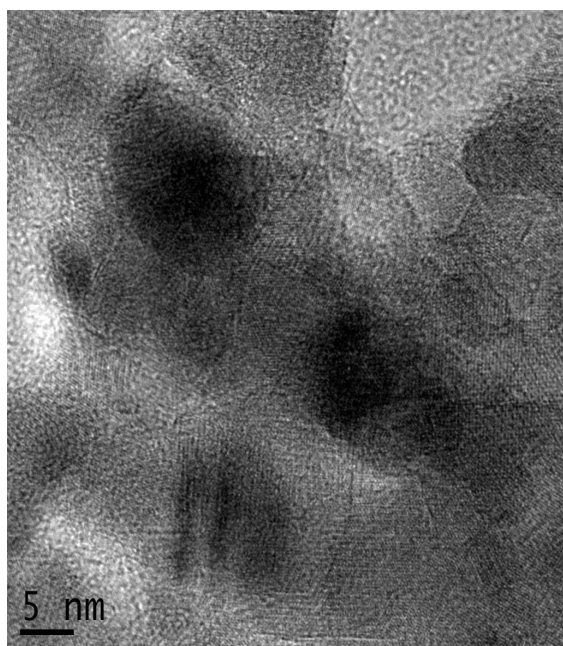


Figure III. 20c : Images de Microscopie Electronique à transmission et histogrammes de répartition en taille des particules du catalyseur 5 % Pt/ZrO₂

Les particules métalliques du catalyseur 5 % Pt/ZrO₂ représentées sur l'image de microscopie électronique apparaissent bien dispersées sur le support. Nous pouvons noter que l'histogramme de distribution des particules est centré autour de la taille moyenne 1,7 nm. Nous pouvons donc dire que ce catalyseur est plutôt homogène. Le nombre de particules pris en considération est d'environ 500 particules. Dans la même étude, N. Perkas et coll. [18] ont signalé que leurs catalyseurs 4 % Pt/ZrO₂ présentent des particules dont la taille moyenne ne dépasse pas 2,6 nm. De plus, S. M. de Lima et coll. [36] ont obtenu pour le catalyseur 1,5 % Pt/ZrO₂ une taille moyenne de particules de 3,22 nm.

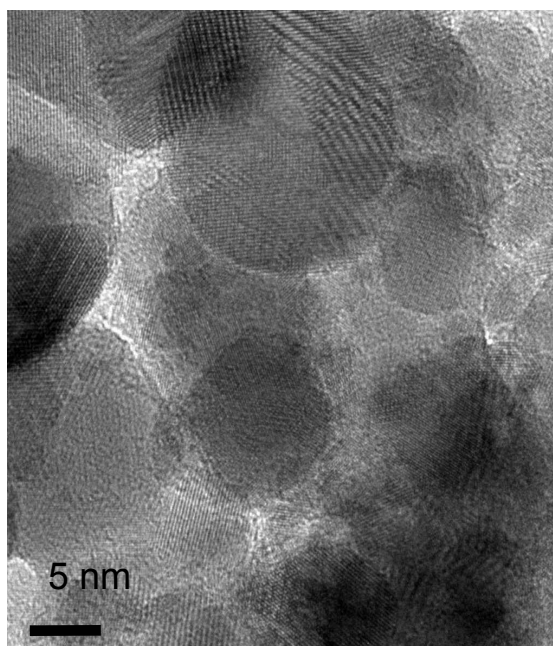
2.5.3. Catalyseurs à base de cobalt

Les images microscopiques des catalyseurs à base de cobalt montrent la formation d'agglomérations ce qui rend l'estimation de la taille moyenne des particules impossible. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X a révélé la coexistence de deux espèces oxydes de cobalt (Co_3O_4 et CoO). La taille moyenne des agglomérations des deux catalyseurs est comprise entre 8-10 nm.



5%Co/ Al_2O_3

(a)



5 %Co/ ZrO_2

(b)

Figure III.21 : Images de Microscopie Electronique à transmission des catalyseurs

5 %Co/ Al_2O_3 et 5 %Co/ ZrO_2

L'analyse microscopique de l'oxyde Co_3O_4 réalisée par L. Zhou et coll. [37] a révélé que cet oxyde présente une morphologie de plaquette formant dans la plupart des cas des agglomérations assez larges.

2.6. Comparaison des résultats obtenus par chimisorption et microscopie

Les catalyseurs étudiés ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission. La première méthode permet de déterminer l'accessibilité métallique des catalyseurs tandis que la microscopie conduit à une taille moyenne de particules. Pour comparer les résultats des deux méthodes, nous avons calculé pour chaque métal la valeur du produit $d \times D$ (produit de la taille moyenne des particules d en nm, et de la valeur de l'accessibilité métallique D en %) en supposant que les particules sont cubiques avec 5 faces accessibles. Les calculs sont détaillés dans le chapitre II et les résultats sont reportés dans le Tableau III.18.

Tableau III.18: Valeurs calculés du produit $d \times D$ pour les différents métaux

	Ru	Pt	Co
$d \times D$	107,4	93,6	/

A partir de ces valeurs, on peut calculer la taille moyenne des particules d'un catalyseur à partir de son accessibilité métallique et inversement. Le tableau 18 récapitule les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission.

2.6.1. Catalyseurs à base de ruthénium

Le Tableau III.19 récapitule les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission pour tous les catalyseurs à base de ruthénium.

Tableau III.19: Comparaison des résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission.

Catalyseur	Teneur en métal (%)	Chimisorption d'hydrogène		Microscopie électronique en transmission	
		d (nm)	D (%)	d (nm)	D (%)
Ru/Al ₂ O ₃	1,02	5,3	20	5,8	18
	3,71	4,3	25	4,4	24
	5,56	2,4	45	2,5	42
Ru/TiO ₂	0,91	2,0	52	1,9	56
	3,69	2,9	37	2,6	41
	4,4	4,9	22	5,2	20
Ru/CeO ₂	3,71			3,8	28
	4,76	/	/	3,1	34
Ru/ZrO ₂	0,95	3,6	30	/	/
	3,70	3,2	34	3,6	30
	4,94	2,8	38	3,0	36
Ru/SiO ₂	3,30	3,7	29	3,5	30
	4,98	4,0	27	3,8	28
Ru/MgO	3,70	4,6	23	4,1	26

Nous pouvons constater une bonne corrélation entre les deux techniques employées pour caractériser les catalyseurs à base de ruthénium. Les légères différences que l'on observe sont en effet tout à fait acceptables compte tenu des incertitudes inhérentes à ces techniques. Les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène sont donc validés par les analyses en microscopie électronique en transmission.

A l'aide des résultats obtenus nous constatons que les tailles des particules pour les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ diminuent avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Ce constat est noté également pour les catalyseurs supportés sur CeO₂ et ZrO₂. Par contre, une augmentation de taille des particules avec la teneur en métal est observée pour les catalyseurs supportés sur TiO₂ et SiO₂.

2.6.2. Catalyseurs à base de platine

De même, l'analyse des catalyseurs à base de platine confirme la bonne corrélation entre la chimisorption de l'hydrogène et la microscopie électronique en transmission. Les résultats sont reportés dans le Tableau III.20.

Tableau III.20: Comparaison des résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission.

Catalyseur	Teneur en métal (%)	Chimisorption d'hydrogène		Microscopie électronique en transmission	
		d (nm)	D (%)	d (nm)	D (%)
Pt/Al ₂ O ₃	1,02	4,7	20	/	/
	5,06	3,3	28	3,2	29
Pt/ZrO ₂	0,98	3,02	31	/	/
	4,94	1,8	52	1,7	54
Pt/TiO ₂	1,03	1,5	60	/	/
	5,00	2,2	49	1,7	54

Nous observons des résultats recueillis par microscopie et par chimisorption de l'hydrogène que pour les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ et ZrO₂, l'accessibilité métallique augmente avec l'augmentation de la teneur en platine. Par contre, les catalyseurs supportés sur TiO₂ montrent une diminution de l'accessibilité métallique avec l'augmentation de la teneur en platine. Ce comportement a déjà été rencontré avec les catalyseurs à base de ruthénium supporté.

Conclusion

L'objectif de cette étude était de préparer des catalyseurs monométalliques à base de ruthénium, de platine et de cobalt supportés sur des oxydes métalliques en vue de leur évaluation en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle. Pour cette réaction, nous souhaitons comparer les performances des métaux (Ru, Pt et Co) ainsi que l'influence des différents supports.

Les catalyseurs à base de ruthénium sont activés uniquement par réduction car au cours de la calcination, l'oxyde de ruthénium formé se sublime et une perte de 26 % en métal est observée. Leurs diffractogrammes confirment la présence de l'espèce métallique et indiquent l'absence de particules cristallisées d'oxyde de ruthénium.

Ces catalyseurs présentent une large gamme d'accessibilité métallique et les résultats obtenus par chimisorption d'hydrogène et par microscopie électronique en transmission sont concordants.

Les catalyseurs à base de platine sont activés par calcination et par réduction. Les accessibilités métalliques observées pour ces catalyseurs sont plus élevées.

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de cobalt montrent la formation d'oxydes de cobalt (CoO et Co₃O₄) et l'absence de métal. Les images microscopiques révèlent la présence d'agglomérations de ces oxydes. Ainsi une étude de chimisorption d'hydrogène n'a pu être réalisée.

Les catalyseurs ainsi caractérisés vont être étudiés en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertio-butyle en conditions douces.

Référence

- [1] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J.M. Lopes, F. Ramoa Ribeiro et M. Guisnet, *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 251.
- [2] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti et L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 1401.
- [3] M. J. Perez-Zurita, M. Dufour, Y. Halluin, A.Griboval, L. Leclercq, G. Leclercq, M. Goldwasser, M. L. Cubeiro et G. Bond, *Appl. Catal., A: Gen.* 274 (2004) 295.
- [4] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka et M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 325.
- [5] A. Bao, K. Liew et J. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304, Issues 1-2, (2009) 47.
- [6] D. O. Uner, M. Pruski et T. S. King, *J. Catal.*, 156 (1995) 60.
- [7] J. Okal, M. Zawadzki, L. Kepinski, L. Krajczyk et W. Tylus, *Appl. Catal. A : Gen.* 319 (2007) 202.
- [8] A. Trovarelli, *Catal. Rev.- Sciences and Engineering*, 38 (1996) 439.
- [9] S. Bernal, J. J. Calvino, J. M. Gatica, C. L. Cartes et J. M. Pintado, *Catal. Sci. Series*, 2 (2002) 85.
- [10] J. Okal et M. Zawadzki, *Appl. Catal. B: Environ.* 89 Issues 1-2, (2009) 22.
- [11] H. Abrevaya, M.J. Cohn, W.M. Targos et H.J. Robota, *Catal. Lett.* 7 (1990) 183.
- [12] T. Mizushima, K. Tohji, Y. Udagawa et A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7887.
- [13] G.C. Bond et J.C. Slaat, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 96 (1995) 163.
- [14] Y.-F. Han, M. Kinne et R.J. Behm, *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 123.
- [15] S.Y. Chin, O.S. Alexeev et M.D. Amiridis, *Appl. Catal. A: Gen.* 286 (2005) 157.
- [16] P. Panagiotopoulou, D. I. Kondarides et X. E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 Issues 3-4 (2009) 470.
- [17] L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li et Z. Hao, *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 224.
- [18] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken et M. Besson, *Appl. Catal., B: Environ.* 59 (2005) 121.
- [19] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal., B: Environ.* 8 (2008) 56.
- [20] V. Mazierri, N. Figoli, F. C. Pascual et P. Largentiére, *Catal. Lett.*, Vol. 102, Nos. 1–2, July 2005.
- [21] M.C. Alvarez-Galvan, R.M. Navarro, F. Rosa, Y. Briceno, M.A. Ridaio et J.L.G. Fierro, *Fuel* 87 (2008) 2502.
- [22] G. Corro, C. Cano et J. L. G. Fierro, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2601.

- [23] S. K. Jain, E. M. Crabb, L. E. Smart, D. Thompsett et A. Steele, *Appl. Catal. B: Environ.* Accepted Manuscript.
- [24] G. Bergeret et P. Gallezot, In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2, 1997. pp. 439.
- [25] M. Triki, Z. Ksibi, A. Ghorbel et F. Medina, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 431.
- [26] J. Iwamoto, M. Itoh, Y. Kajita, M. Saito et K. Machida, *Catal. Comm.*, 8 (2007) 941.
- [27] M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba et I. Takahara, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1531.
- [28] X. Shen, L. J. Garces, Y. Ding, K. laubernds, R. P. Zerger, M. Aindow, E. J. Neth et S. L. Suib, *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 187.
- [29] L. Oliviero, J. Barbier Jr., D. Duprez, H. Wahyu, J. W. Ponton, I. S. Metcalfe et D. Mantzavinos, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2001) 1.
- [30] J. Mikulova, S. Rossignol, J. Barbier Jr., D. Mesnard, C. Kappenstein et D. Duprez, *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 1.
- [31] M. G. Musolino, C. V. Caia, C. Busacca, F. Mauriello et R. Pietropaolo, *Appl. Catal. A: Gen.* 357 (2009) 106.
- [32] C. Lafontaine, Thèse de Doctorat, Poitiers, 2007.
- [33] R. Soulimane-Benabadji, Thèse de Magister, Tlemcen, 2002.
- [34] H. Kivrak, A. Mastalir, Z. Kiraly et D. Uner, *Catal. Comm.*, 10(6) (2009) 1002.
- [35] K. Lehnert et P. Claus, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2543.
- [36] S. M. de Lima, A. M. Silva, I. O. da Cruz, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Matto et F. B. Noronha, *Catal. Tod.*, 138 (2008) 162.
- [37] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X. Li et F. Wang, *Catal. Lett.*, Vol. 99, Nos. 3–4, February 2005.

CHAPITRE IV.

EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS PRÉPARÉS

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés en oxydation du cyclohexane, nous avons réalisé une première étude visant de définir les conditions opératoires. Un certain nombre de paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir réellement entamer l'étude de l'oxydation du cyclohexane. En effet, pour pouvoir mener une comparaison pertinente des différents catalyseurs, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences.

Nous avons ainsi testé les supports (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO et Fe_2O_3) autant que catalyseurs pour l'oxydation du cyclohexane en présence de deux solvants (acide acétique ou acétonitrile). Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de différents paramètres opératoires tels que la masse du catalyseur, la température ou la quantité d'oxydant.

De plus, pour mieux comprendre la réaction, nous avons étudié l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'oxydation du cyclohexane.

1. Etudes préliminaires :

Tout d'abord nous avons réalisé quelques tests afin d'évaluer les possibilités de réaction en l'absence de catalyseur ou en l'absence d'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.1 suivant.

Tableau IV.1 : essais préliminaires

C_6H_{12}	TBHP	Solvant = 50 ml	Catalyseur 3,7% Ru/ Al_2O_3	Résultats après 6 h; (T = 70 °C)
60 mmoles	60 mmoles	Acétonitrile	Sans catalyseur	Pas d'oxydation
60 mmoles	-	Acétonitrile	0,05 g	Pas d'oxydation
60 mmoles	-	Acide acétique	-	Pas d'oxydation
60 mmoles	-	Acide acétique	0,05 g	Pas d'oxydation
60 mmoles	60 mmoles	Acide acétique	-	Pas d'oxydation

Nous avons constaté que la réaction ne peut avoir lieu qu'en présence simultanée de catalyseur et d'hydroperoxyde de tertiobutyle. Notons que l'acide acétique ; qui peut jouer le rôle d'agent oxydant ; n'a aucun effet sur la réactivité même en présence du catalyseur.

Afin de tester nos conditions expérimentales, nous avons aussi suivi la quantité de cyclohexane dans le ballon durant 6 h en présence de TBHP et d'acétonitrile mais sans catalyseur. Après 6 h à 70°C, la quantité de cyclohexane trouvée par chromatographie en phase gazeuse est toujours de 60 mmole. Nous pouvons donc conclure que nos conditions expérimentales ne provoquent pas l'évaporation et donc la perte de notre réactif.

De plus, nous avons titré la quantité de TBHP restant en solution, dans ces mêmes conditions. Après 6 h à 70°C, la quantité de TBHP est toujours de 60 mmole ce qui montre que ce produit ne se décompose pas au cours du temps en l'absence de réaction et de catalyseur.

1.1. Réaction en présence d'acide acétique

1.1.1. Activité des supports :

Afin d'évaluer l'activité des supports pour la réaction d'oxydation du cyclohexane, nous les avons testés. Les résultats sont représentés sur le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Oxydation du cyclohexane en présence des supports

support	Produits après 6 h (mmole)				Conversion (%)	Olone sélectivité (%)	One/Olone
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀ OH	C ₆ H ₁₀ O	Autres			
Al ₂ O ₃	51,6	1	0,4	7	14	16,8	0,30
TiO ₂	50	0,8	0,4	8,8	13,7	15	0,35
CeO ₂	53,7	0,4	0,3	5,5	10,5	12,4	0,44
ZrO ₂	53,5	0,4	0,4	5,7	10,8	12,1	0,47
SiO ₂	53,8	0,7	1,1	4,4	10,3	28,6	0,62
MgO	55,2	0,4	0,6	3,7	8,0	21,4	0,60

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

L'oxydation du cyclohexane en présence des oxydes métalliques a donné comme produits : du cyclohexanol, de la cyclohexanone et d'autres sous produits qui n'ont pas été identifiés par chromatographie. Certains auteurs ont pu identifier certains de ces sous produits tels que : l'hydroperoxyde de cyclohexyle [1-3], l'acide adipique [3-6], des oléfines et des aldéhydes [7,6]. Pour notre part, nous avons identifié par CPG/SM : l'hydroperoxyde de cyclohexyle CHHP, le dialdéhyde ($C_6H_{10}O_2$) et l'heptanal.

Ces oxydes présentent des conversions ne dépassant pas 15 % avec des sélectivités en mélange olone (environ 30 %). Ses résultats sont en concordance avec ceux de Bellifa et al. [8]. L'alumine a donné la meilleure conversion (14 %) avec une sélectivité en produits olone de 17 %. Les résultats de l'oxyde de titane ne sont pas trop différents de ceux de l'alumine et donne la quantité la plus élevée en sous produits (8,8 mmoles). Les oxydes CeO_2 et ZrO_2 ont conduit à des résultats très proches en activité et sélectivité. L'oxyde amorphe SiO_2 donne une conversion similaire à celles de CeO_2 et ZrO_2 et une meilleure sélectivité en mélange olone (environ 29 %).

Nous constatons que la conversion la plus élevée est obtenue en présence d'alumine qui est le support le plus acide de la série, alors que MgO qui est le plus basique, a le moins converti le cyclohexane. Ainsi nous pouvons dire que le caractère acide d'un support a un effet direct sur l'oxydation. D'autre part, TiO_2 qui est très peu acide, a montré une conversion en cyclohexane comparable à celle obtenue avec l'alumine. Ce résultat peut être expliqué par la propriété de l'oxyde de titane à avoir de fortes interactions avec l'acide acétique (formation de complexe peracide).

1.1.2. Influence du ruthénium

Nous avons ensuite testés les catalyseurs contenant 3.7% de ruthénium déposés sur le support afin d'évaluer la modification des performances. Afin de comparer l'activité de ces catalyseurs, il serait intéressant de calculer l'activité ou les fréquences de travail des sites actifs (TOF, turnover frequencies). Pour cela, il faut calculer le nombre de moles de cyclohexane converties, le diviser par le nombre de moles du métal à la surface du catalyseur (calculé à partir de la masse du catalyseur et de son accessibilité métallique) puis le diviser par le temps (6 h).

La Figure IV.1 présente les conversions des supports et des catalyseurs à base de ruthénium (3,7%).

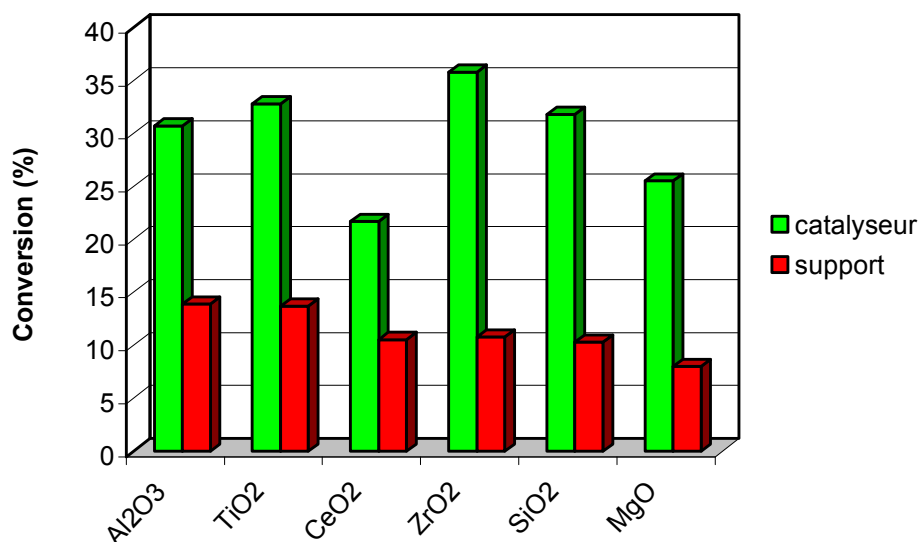


Figure IV.1 : Effet des supports sur l'activité

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Nous remarquons en effet que tous les supports sont actifs lors de l'oxydation du cyclohexane, mais la présence du métal améliore nettement l'activité de la réaction. Notons que cette amélioration n'est pas la même pour tous les catalyseurs. Nous pouvons donc parler ici d'une réaction bi fonctionnelle où le support et le métal interviennent en même temps.

Ce résultat a été aussi rencontré par A. Ebadi et coll. [7] lors de l'oxydation du cyclohexane en présence de métallophthalocyanine supporté sur l'alumine. Ils ont obtenu une amélioration très nette de l'activité des catalyseurs.

De même, nous avons représenté sur les Figures IV.2 et IV.3 les sélectivités en cyclohexanol et en cyclohexanone des supports et celles des catalyseurs.

En comparant la sélectivité molaire en cyclohexanol des catalyseurs à celles des supports, nous constatons que la présence du métal permet d'augmenter considérablement la sélectivité en alcool. L'oxyde de titane est le plus sélectif en alcool.

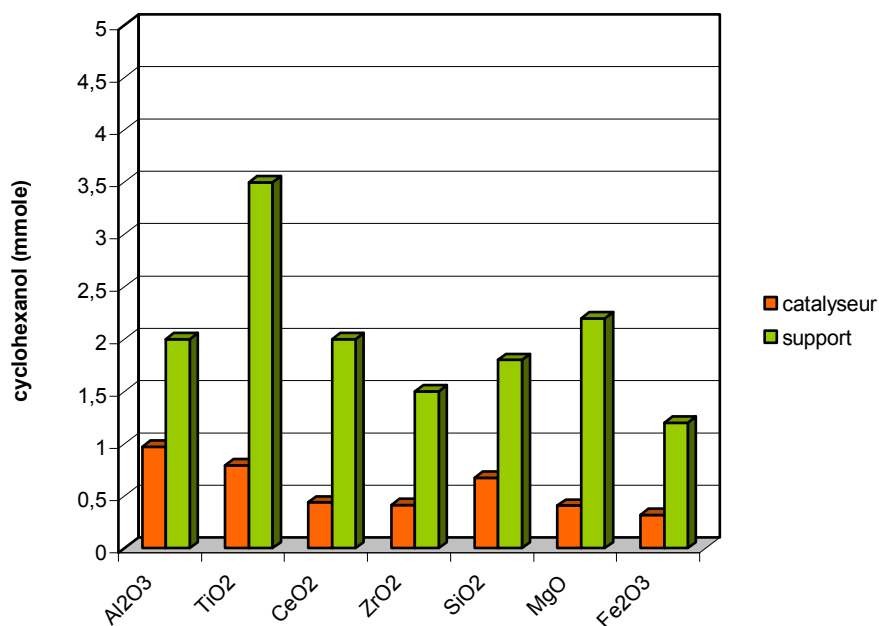


Figure IV.2 : Effet des supports sur la sélectivité en cyclohexanol.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

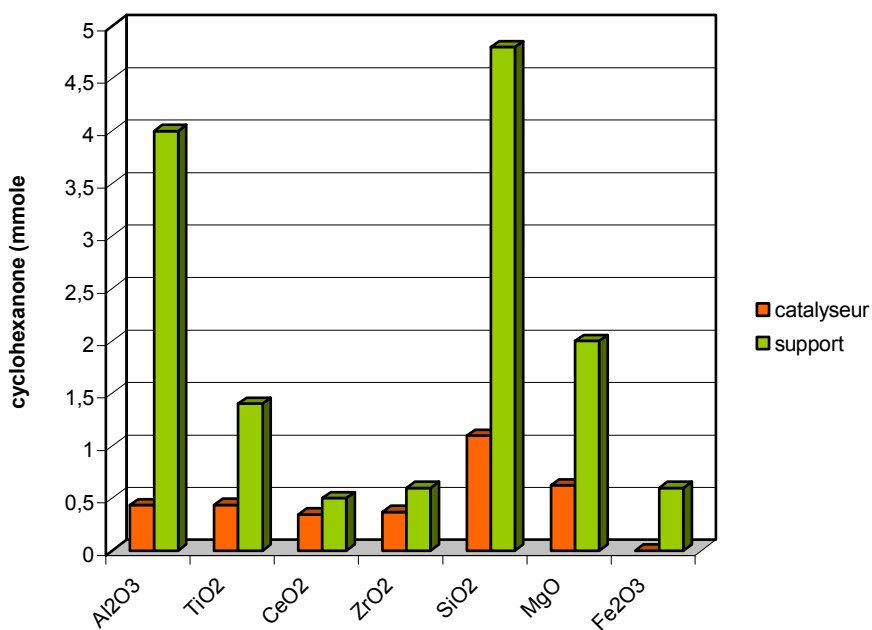


Figure IV.3 : Effet des supports sur la sélectivité en cyclohexanone.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Par ailleurs, en comparant la sélectivité en cyclohexanone des supports à celle de leurs catalyseurs correspondants nous notons une augmentation de celle-ci en présence du métal. La silice est la plus sélective en cétone.

1.1.3. Effet de la masse du catalyseur

Nous nous sommes intéressés à évaluer l'impact de la masse du catalyseur sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Nous avons ainsi testé le 3,7 % Ru/Al₂O₃ avec trois masses distinctes : 0,025 g ; 0,05 g et 0,1 g en présence de l'acide acétique.

Tableau IV.3 : Evolution des produits d'oxydation du cyclohexane dans l'acide acétique en fonction de la masse du catalyseur

Masse (g)	Produits après 6 h (mmole)				Conversion (%)	Sélectivité en ol (%)	Sélectivité en one (%)	One/Olone	TOF (h ⁻¹)
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀ OH	C ₆ H ₁₀ O	Autres					
0,025	41,4	3,5	1,7	13,3	31	19	28,1	0,33	1355
0,05	41,6	1,7	4	12,6	30,7	9,3	31,3	0,70	671
0,1	45,1	4,2	10,1	0,5	24,8	28,4	67,8	0,70	271

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50 ml ; 3,7 % Ru/Al₂O₃ ; t = 6 h ; T = 70 °C

On peut ainsi noter du Tableau IV.3, que la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée avec 0,025 g de Ru/Al₂O₃ donne comme produit le cyclohexanol (3,5 mmole), la cyclohexanone (1,7 mmole) avec une conversion de 31 %. En utilisant la masse de 0,05 g, la conversion du cyclohexane reste inchangée mais nous produisons deux fois plus de cyclohexanone. Cette sélectivité devient alors 4,2 mmole en cyclohexanol et 10,1 mmole cyclohexanone lorsqu'une masse de 0,1 g de catalyseur est utilisée. Une baisse de conversion est alors notée. La formation de sous produits pour les deux masses (0,025g et 0,05g) est presque la même alors que en utilisant 0,1 g de catalyseur elle ne dépasse pas 0,5 mmole et une sélectivité en mélange olone très importante (97 %) est obtenue malgré que le rapport One/Olone n'a pas évolué.

A faible masse de catalyseur, la phase métallique active est petite, elle ne parvient qu'à produire le cyclohexanol. L'oxydation de l'alcool en cétone n'a pu démarrer qu'à partir de la masse de 0,05 g, d'où la diminution de la sélectivité en cyclohexanol et l'augmentation de la cyclohexanone. Cette diminution de sélectivité est plus importante avec la masse de 0,1 g car

la phase métallique active est assez grande pour permettre également l'oxydation de l'alcool en cyclohexanone. Ce comportement devient plus explicite lorsque la masse du catalyseur est grande.

La diminution de la sélectivité en cyclohexanol et une augmentation de la sélectivité en cyclohexanone avec l'augmentation de la masse du catalyseur a été rapportée par C. Guo et coll. [20] qui ont fait varier la quantité du metalloporphyrine lors de l'oxydation du cyclohexane par O_2 .

Ce résultat est à l'opposé avec ceux de B. R. Jermy et coll. [9] qui ont étudié l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de catalyseur à base de vanadium, dans l'acide acétique comme solvant. Ils ont constaté une augmentation de la sélectivité en cyclohexanol et une diminution de la sélectivité en cyclohexanone.

La Figure IV.2 présente les activités spécifiques du catalyseur pour les masses étudiées.

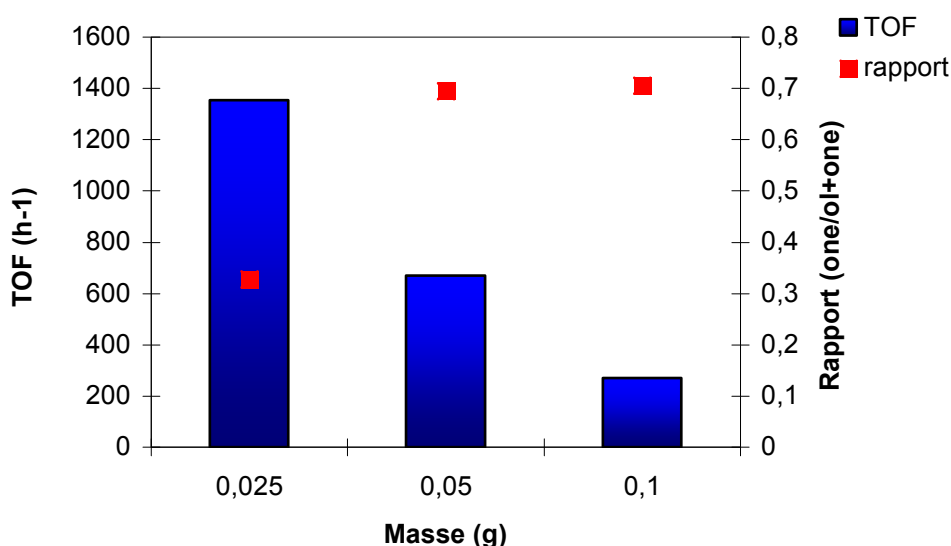


Figure IV. 2 : Evolution de l'activité en fonction de la masse du catalyseur.

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50 ml ; 3,7 % Ru/ Al_2O_3 ; t = 6 h ; T = 70 °C

On peut observer une diminution progressive de l'activité du catalyseur 3,7 % Ru/ Al_2O_3 avec l'augmentation de sa masse en présence d'acide acétique. Pour la masse de 0,025 g l'activité intrinsèque est cinq fois plus grande qu'avec une masse de 0,1 g. De plus on constate un faible rapport one/olone (0,33) pour la masse de 0,025 g et qui se stabilise à 0,70 pour les masses de 0,05 g et 0,1 g.

Jermy et coll. [9] ont constaté que pour une masse optimum, l'activité est maximale en milieu acide. Alors que Guo et coll. [4] ont noté une augmentation de l'activité avec la masse du catalyseur en absence de solvant.

1.1.4. Oxydation du cyclohexanol

Pour mieux comprendre la réaction, nous avons étudié l'oxydation du cyclohexanol en cyclohexanone dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'oxydation du cyclohexane. Nous avons testé le catalyseur 3,7 % Ru/TiO₂. La Figure IV.3 montre l'évolution du cyclohexanol et la cyclohexanone au cours du temps.

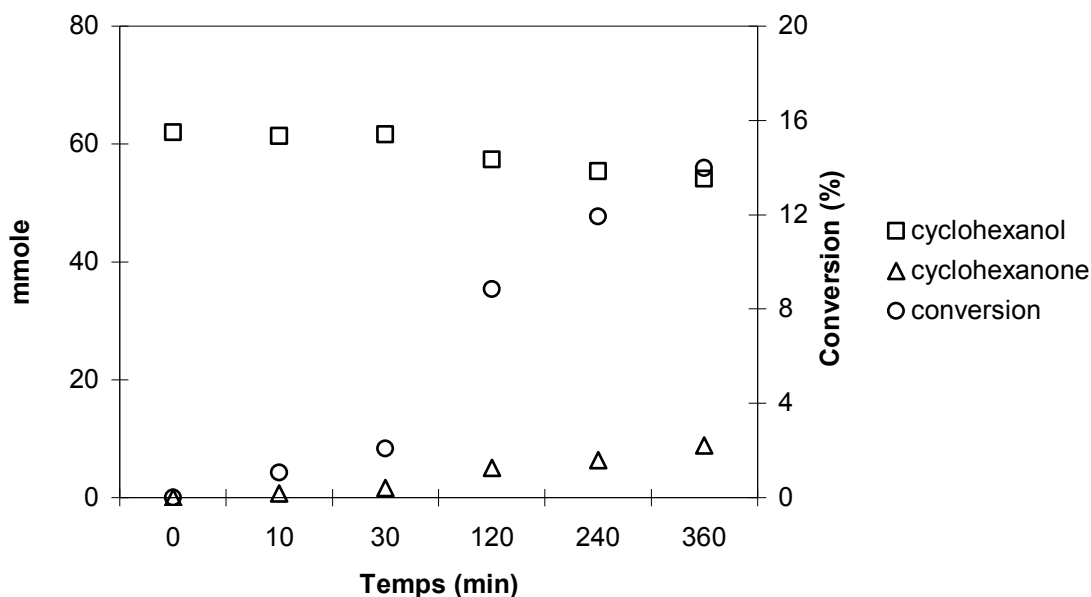


Figure IV.3: Oxydation du cyclohexanol en fonction du temps

C₆H₁₁O = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50ml ; 3,7 % Ru/TiO₂ = 0,05 g ; t = 6h.

L'oxydation du cyclohexanol est très lente même après 6 h et la conversion atteint environ 10%. Vu la quantité de cyclohexanone produite lors de l'oxydation du cyclohexane (3,5 moles de cyclohexanol, 1,4 moles de cyclohexanone), il est impossible de produire cette quantité par l'oxydation seulement du cyclohexanol. Nous pouvons donc supposer que la cyclohexanone est un produit primaire de l'oxydation du cyclohexane et non pas un produit secondaire dû à l'oxydation du cyclohexanol. Une des possibilités serait la déshydratation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle, intermédiaire principal de cette réaction [10].

1.2. Réaction en présence d'acétonitrile comme solvant

1.2.1. Effet de la masse du catalyseur

Nous avons aussi testé le catalyseur 3,7 % Ru/Al₂O₃ avec les trois masses distinctes : 0,025 g ; 0,05 g et 0,1 g en présence d'acétonitrile. Les résultats sont représentés sur le Tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Evolution des produits d'oxydation du cyclohexane dans l'acétonitrile en fonction de la masse du catalyseur

Masse (g)	Produits après 6 h (mmole)				Conversion (%)	Sélectivité en ol (%)	Sélectivité en one (%)	One/Olone	TOF (h ⁻¹)
	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀ OH	C ₆ H ₁₀ O	Autres					
0,025	56,1	0,8	0	3	6,4	21	0	0	280
0,05	49,2	1,4	0,5	8,7	18	13,2	5	0,28	393
0,1	52	2,4	1,2	4,2	13,2	30,7	15,4	0,33	1442

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acétonitrile = 50 ml ; 3,7 % Ru/Al₂O₃ ; t = 6 h ; T = 70 °C

En présence d'acétonitrile, nous constatons de faible taux de conversion du cyclohexane en comparaison à ceux obtenus en présence d'acide acétique. Pour la masse de 0,025 g la cyclohexanone n'est pas formée et une faible quantité de cyclohexanol (0,8 mmole) est observée. Une conversion maximale (18,6 %) est obtenue présence de 0,05 g de catalyseur mais une quantité importante de sous produits (9 mmole) est même temps produite. En doublant la masse du catalyseur (0,1 g), la sélectivité en cyclohexanol et en cyclohexanone augmente et la quantité de sous produits diminue. En général, nous remarquons une augmentation de la sélectivité en mélange olone avec la masse du catalyseur.

En représentant le TOF et le rapport one/ol+one en fonction de la masse du catalyseur utilisé, nous avons obtenu la Figure IV.4.

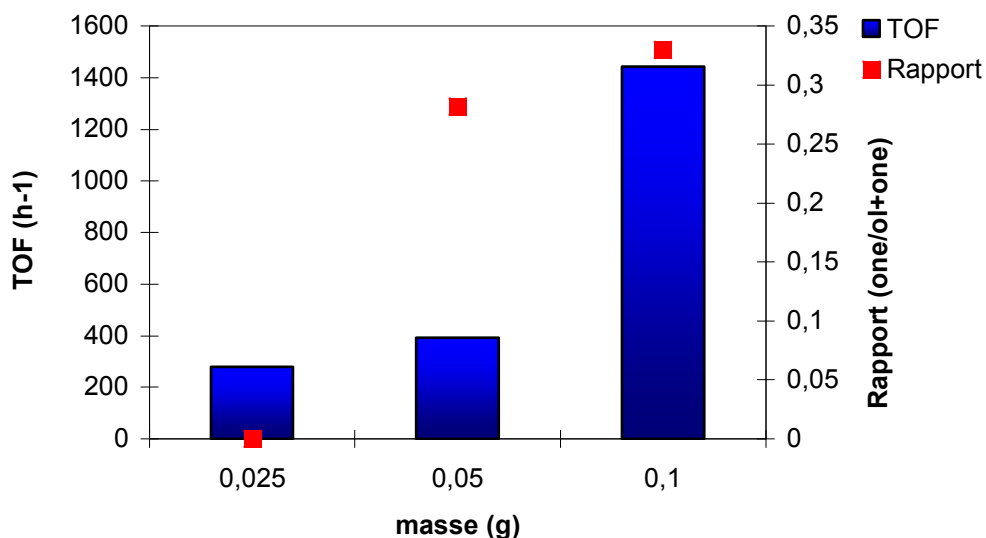


Figure IV.5 : Evolution de l'activité et du rapport one/ol+one en fonction de la masse du catalyseur.

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50 ml ; 3,7 % Ru/Al₂O₃ ; t = 6 h ; T = 70 °C

L'activité catalytique augmente avec la masse du catalyseur. Pour la masse de 0,025 g, elle est de l'ordre de 280 h⁻¹ et en quadruplant la masse (0,1 g) elle est cinq fois plus grande. Ce résultat est tout à fait inverse à celui obtenu en milieu acide et avec un même rapport. De faibles rapports one/ol+one sont aussi obtenus et qui ne dépassent pas 0,33.

1.2.2. Oxydation du cyclohexanol

Aussi nous avons oxydé le cyclohexanol en présence de 3,7 % Ru/TiO₂ dans l'acétonitrile. La Figure IV.5 représente l'évolution du cyclohexanol et la cyclohexanone au cours du temps.

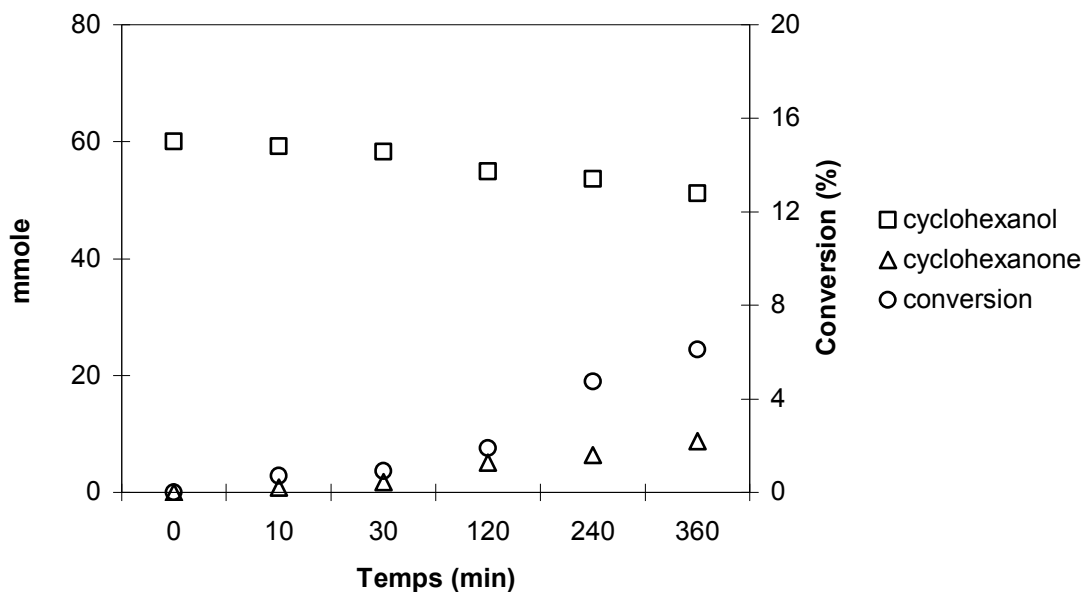


Figure IV.6 : Oxydation du cyclohexanol en fonction du temps

$C_6H_{11}O = 60$ mmole ; TBHP = 60 mmole ; acétonitrile = 50ml ; 3,7 % Ru/TiO₂ = 0,05 g ; t = 6h.

En présence d'acétonitrile, l'oxydation du cyclohexanol est aussi lente qu'en milieu acide. La conversion ne dépasse pas 14 %. L'oxydation du cyclohexane donne 2 mmole de cyclohexanol et 1,5 mmole de cyclohexanone. L'explication reste la même que dans le cas de l'acide acétique.

Conclusion :

Au cours de ces études préliminaires, nous avons démontré que la réaction d'oxydation du cyclohexane ne peut avoir lieu et donner de produit en absence de catalyseur ou d'agent oxydant. De plus, l'acide acétique semble réagit réellement comme solvant et ne joue pas le rôle d'oxydant ou de co-oxydant. Les catalyseurs supportés ont montré une double fonctionnalité car en testant les supports seuls, ils ont pu catalyser la réaction d'oxydation. En oxydant le cyclohexanol en cyclohexanone nous avons pu confirmer que la cyclohexanone formée au cours de l'oxydation du cyclohexane n'est pas seulement un produit secondaire après le cyclohexanol.

Nous avons également défini les conditions expérimentales d'évaluation catalytique. L'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle sera étudiée à reflux (70 °C), en présence de 0,05 g de catalyseur. Une fois ces études préliminaires effectuées, nous pouvons débiter l'étude des performances des catalyseurs préparés en oxydation du cyclohexane. Notre étude se développera autour des axes suivants : effet du solvant, effet de

l'oxydant, effet de la température, effet du métal, effet du pourcentage métallique et la régénéralité des catalyseurs.

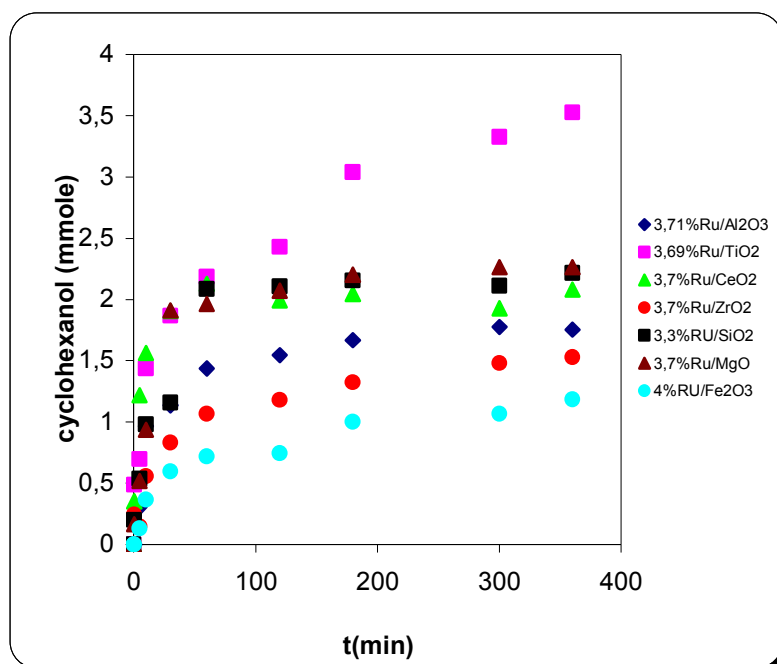
2. Etudes des performances des catalyseurs 3,7 % Ru/ M_xO_y

Nous avons évalué les performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur différents oxydes, (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO et Fe_2O_3). Ces supports ont été choisis en raison de leurs propriétés différentes : acide (Al_2O_3), basique (MgO), réductible (CeO_2), amorphe (SiO_2), qui présente de faibles sites d'acide de Lewis (ZrO_2), très réductible (Fe_2O_3), et enfin un support conduisant à des fortes interactions avec le métal (TiO_2).

De plus, nous avons réalisé cette étude dans deux solvants différents, à savoir l'acide acétique et l'acétonitrile.

2.1. Dans l'acide acétique

L'évolution de la sélectivité au cours du temps pour les différents catalyseurs est représentée sur les Figures IV.7a (cyclohexanol) et IV.7b (cyclohexanone).



(a)

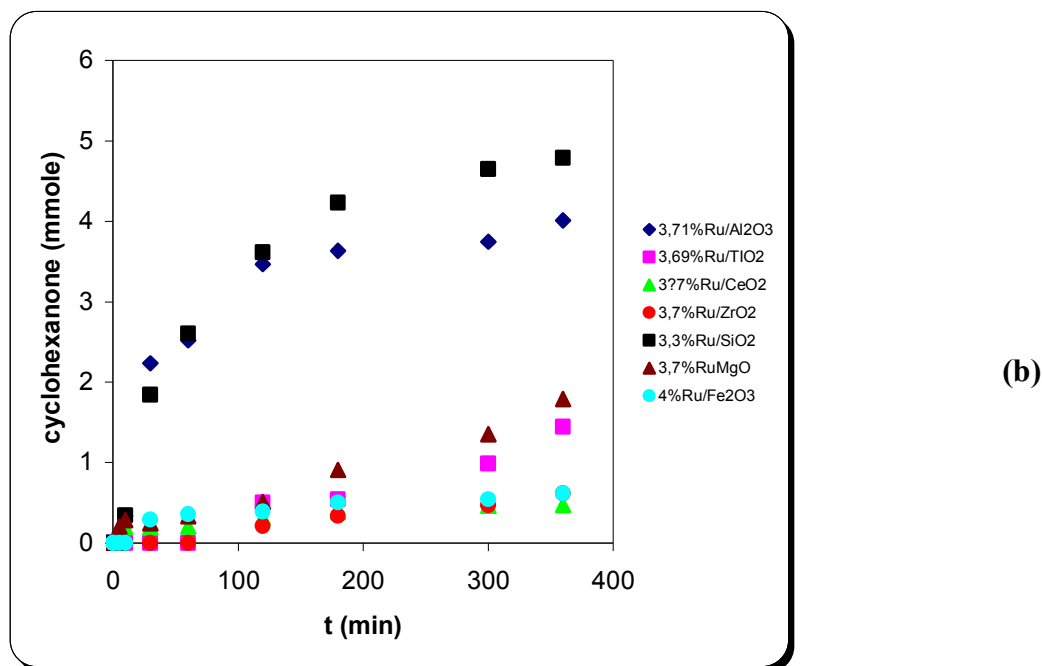


Figure IV.7: Evolution de la sélectivité au cours du temps pour les différents catalyseurs.

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

La sélectivité en cyclohexanol semble se stabiliser après 2 h de réaction pour l'ensemble des catalyseurs et la sélectivité en cyclohexanone se stabilise après 3 h.

Yuan et coll. [11] ont étudié l'évolution des produits olone de la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysé par le Co/ZSM-5. Ils ont remarqué que le cyclohexanol se forme dès les premiers temps de la réaction, mais subit une légère diminution avant de se stabiliser après 4 h de réaction.

I. Sokmen et coll. [12] ont utilisé des catalyseurs à base de (Pb, Cu, Co) supportés sur la zéolithe NaY. Ils ont constaté une formation du cyclohexanol au début de la réaction alors que la cyclohexanone s'est formée un peu plus tard. De plus le tracé de l'évolution des produits en fonction du temps est semblable au nôtre.

Le catalyseur 3,7 % Ru/TiO₂ donne la meilleure sélectivité en cyclohexanol après 6 h, par contre sa sélectivité en cyclohexanone est plutôt faible.

Les catalyseurs 3,7 % Ru/CeO₂, 3,3 % Ru/SiO₂ et 3,7 % Ru/MgO montrent une sélectivité en cyclohexanol très proche (2 mmoles) et leurs courbes se confondent totalement. Le cyclohexanol apparaît dès les 5 premières minutes de réaction et la cyclohexanone après les 10 premières minutes. Par contre les sélectivités en cyclohexanone de ces trois catalyseurs sont très différentes. En effet, 3,7 % Ru/CeO₂ montre une faible production de cétone et le catalyseur supporté sur la silice donne environ 5 mmoles de cyclohexanone.

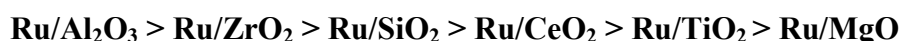
La sélectivité en cyclohexanol des catalyseurs 3,7 % Ru/ Al₂O₃ ; 3,7 % Ru/ZrO₂ et 4 % Ru/Fe₂O₃ est faible, mais le premier donne cependant une bonne sélectivité en cyclohexanone.

En tenant compte de l'acidité des catalyseurs, la sélectivité en cyclohexanol est plutôt favorisée en présence du catalyseur à faible force d'acide de Lewis. En effet le catalyseur 3,7 % Ru/TiO₂ donne après 6 h de réaction environ 3,5 mmole de cyclohexanol et possède une faible acidité de Lewis (6 μmol.g⁻¹) et une faible quantité de cyclohexanone (1,4 mmole). Le catalyseur 3,7 % Ru/ Al₂O₃ qui présente une acidité de Lewis assez importante (150 μmol.g⁻¹) donne une sélectivité en cyclohexanol plus petite (2 mmole) mais une meilleure sélectivité en cyclohexanone (4 mmole).

Le catalyseur supporté sur la cérine donne une sélectivité en cyclohexanol comparable à celle de 3,7 % Ru/Al₂O₃. Ce support est facilement réductible par transfert d'électrons du métal vers le support. M. J. Perez-Zurita et coll. [13] ont prouvé que plus le support du catalyseur est réductible plus il est sélectif en alcool. Ils ont expliqué ce comportement par un transfert d'électrons du métal vers le support. Ceci explique aussi la faible quantité de cyclohexanone formée (0,5 mmole). De plus, ces auteurs [13] ont pu déterminer le caractère acido-basique des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur Al₂O₃, ZrO₂ et TiO₂ pour l'obtention des alcools à partir de la réaction de Fischer-Tropsh. Ils ont trouvé que Ru/Al₂O₃ présente une forte acidité et une bonne activité en formation d'alcool. Alors que les catalyseurs Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂ sont moins acides, respectivement, que celui supporté sur alumine. Leurs activités diminuent avec la diminution de leurs acidités.

Notons que le métal joue un rôle primordial en ce qui concerne la force de l'acidité des catalyseurs. Le Palladium supporté sur (Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂ et MgO) [14] donne un classement d'acidité de Lewis différent : Pd/Al₂O₃ > Pd/SiO₂ > Pd/ZrO₂ > Pd/MgO.

En comparant l'acidité des catalyseurs à leurs activités nous ne pouvons constater une corrélation entre elles. Le classement des catalyseurs par ordre croissant d'acidité est :



Alors que le classement des catalyseurs par ordre croissant d'activité est :



En comparant la taille des particules des catalyseurs avec la sélectivité en cyclohexanol, il en résulte une certaine diminution de la sélectivité en alcool avec celle de la taille des particules métalliques. Ceci veut dire que le cyclohexanol est moins libéré à

l'interface des particules de petite taille par rapport aux grandes et subit par la suite une seconde oxydation en cétone.

En général, nous remarquons une augmentation de la sélectivité en alcool et en cétone au cours du temps. La cyclohexanone peut être obtenue soit directement par déshydratation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle, soit par oxydation du cyclohexanol formé. Shylesh et coll. [3] ont trouvé avec des catalyseurs à base de chrome que la sélectivité en cyclohexanol diminuait au cours du temps alors que celle de la cyclohexanone augmentait. D. Yang et coll. [15] ont testé une série de catalyseurs M/ZSM-5 (Co, Mn, Zn, Fe et Ni) dans l'oxydation du cyclohexane par O₂. Ils ont obtenu une augmentation de la sélectivité en cyclohexanone au cours du temps. Z. Wangcheng et coll. [16] retrouvent ce résultat avec la cérine dopée sur MCM-48. Une diminution de la sélectivité en cyclohexanol et une augmentation de la sélectivité en cyclohexanone ont été rapportées.

Le Tableau IV.5 regroupe les résultats de conversion de sélectivité et d'activité des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur les différents oxydes.

Tableau IV.5 : Oxydation du cyclohexane en présence des différents catalyseurs

Catalyseurs	Produits après 6H (mmole)					Conv (%)	Ole sélec (%)	One sélec (%)	One/ Olone	TOF (h ⁻¹)
	C ₆ H ₁₂	TBHP	C ₆ H ₁₀ OH	C ₆ H ₁₀ O	Autres					
Ru/Al ₂ O ₃	41,6	37,5	2	4	12,6	30,6	11	21,5	0,66	671
Ru/TiO ₂	40,3	38,5	3,5	1,4	14,7	32,8	18	7,2	0,28	484
Ru/CeO ₂	47	39,5	2	0,5	10,4	21,6	15,5	4	0,2	423
Ru/ZrO ₂	38,5	37	1,5	0,6	19,3	35,8	7	3	0,32	575
Ru/SiO ₂	41	38	1,8	4,8	12,5	32	9,4	25,1	0,75	672
Ru/MgO	44,7	44	2,2	2	11,2	25,5	14,3	13	0,47	606
Ru/ Fe ₂ O ₃	52	/	1,2	0,6	6,2	13,3	15	7,5	0,33	/

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acide acétique = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Nous constatons que la conversion maximale (36 %) est atteinte avec le catalyseur Ru/ZrO₂. Toutefois, il présente la plus faible sélectivité en mélange olone (10 %), une sélectivité élevée en sous produits et un TOF de l'ordre de 575 h⁻¹. Les catalyseurs Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ et Ru/TiO₂ donnent des conversions aux alentours de 32 % et des TOF proches sauf

pour le troisième. Les sélectivités en mélanges olone et en sous produits des deux premiers catalyseurs sont de l'ordre de 34 % et 12,5 % respectivement, alors que le troisième ne donne que 25 % en mélange olone et 15 % en sous produits. Les catalyseurs Ru/MgO et Ru/CeO₂ conduisent à des conversions de l'ordre de 21 % avec mais la sélectivité en mélange olone et le TOF du premier sont plus grands. Et enfin le catalyseur Ru/Fe₂O₃ convertit faiblement le cyclohexane (17 %) avec une sélectivité en mélange olone de 22 %. Ce catalyseur donne peu de sous produits. Son TOF n'a pas été déterminé pour les raisons citées dans le chapitre III.

L'activité des catalyseurs peut être reliée à la taille des particules métalliques dispersées sur différents supports. Il est connu que la taille des particules d'un catalyseur influe directement sur son activité. Plus le catalyseur est dispersé, plus la particule métallique est petite et plus il est actif. Yuan et coll. [17] ont montré que l'activité des catalyseurs à base d'or supporté sur la cérine augmente lorsque les tailles de particules diminuent. Un résultat similaire a été rapporté par P. Betancourt et coll. [18] lors des réactions d'hydrogénation-déshydrogénation en présence de Ru/Al₂O₃. Ils ont démontré que l'activité augmente avec l'augmentation de la dispersion.

Paradoxalement, le catalyseur Ru/TiO₂ présente les particules les plus petites (2,6 nm) et il n'est pas le plus actif (484 h⁻¹). Les catalyseurs Ru/Al₂O₃ et Ru/MgO ont des particules grandes (4,4 - 4,6 nm) avec des activités les plus importantes (671- 606 h⁻¹). Les tailles des particules des catalyseurs Ru/SiO₂ et Ru/ZrO₂ et Ru/CeO₂ sont 3,5 nm, 3,6 nm et 3,8 nm leurs activités respectives sont 672 h⁻¹, 575 h⁻¹ et 423 h⁻¹.

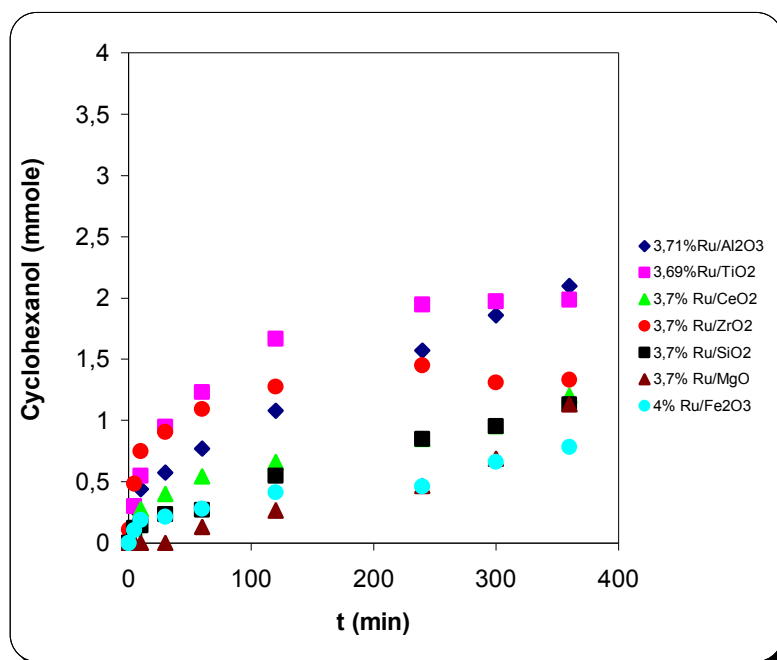
N. Perkas et coll. [19] ont synthétisé des catalyseurs de ruthénium supporté sur l'oxyde de titane et la zircone pour des réactions d'oxydation des acides (acétique, succinique et coumarique [acide-phénol ou acide hydroxycinnamique]) en phase aqueuse. Ils ont obtenu des tailles de particules du catalyseur Ru/TiO₂ allant de 2,5 nm à 3,0 nm et des tailles allant de 2,9 nm à 4,0 nm pour ceux supportés sur la zircone Ru/ZrO₂. Ils ont démontré que plus la particule de métal est grosse moins le catalyseur est actif, résultat en contradiction avec le nôtre. T. Mitsui et coll. [20] ont préparé du ruthénium supporté sur Al₂O₃, ZrO₂ et CeO₂ pour la réaction d'oxydation complète du toluène, de l'acétaldéhyde et de l'acétate d'éthyle. Ils ont obtenu des dispersions suivantes : 20,7 ; 31,6 et 29,6 correspondant à des tailles de ruthénium égalent à 6,5 ; 4,2 et 4,5 nm, respectivement. Ils ont rapporté que les catalyseurs supportés sur ZrO₂ et CeO₂ sont toujours plus dispersés et donc plus actifs que le catalyseur supporté sur Al₂O₃. Nous retrouvons ce résultat pour la dispersion (voir chapitre III). En revanche, le catalyseur supporté sur l'alumine Ru/Al₂O₃ est plus actif que celui supporté sur la zircone Ru/ZrO₂, alors que le catalyseur supporté sur la cérine Ru/CeO₂ l'est moins.

V. Mazeri et coll. [21] ont mené une étude sur les catalyseurs 4 % Ru/Al₂O₃ et 4 % Ru/SiO₂ pour la réaction d'hydrogénation du benzène. Ils ont remarqué que le catalyseur 4% Ru/SiO₂ présente une dispersion plus grande que celle du catalyseur 4 % Ru/Al₂O₃ car les interactions entre le métal et le support sont plus importantes avec la silice qu'avec l'alumine. En outre, des espèces formées (hydroxydes) avec les sites basiques de l'alumine à la surface inhibent la diffusion du Ru à l'intérieur des pores. Ils ont noté que la dispersion n'influe pas sur l'activité, et qu'elle est identique pour les deux catalyseurs.

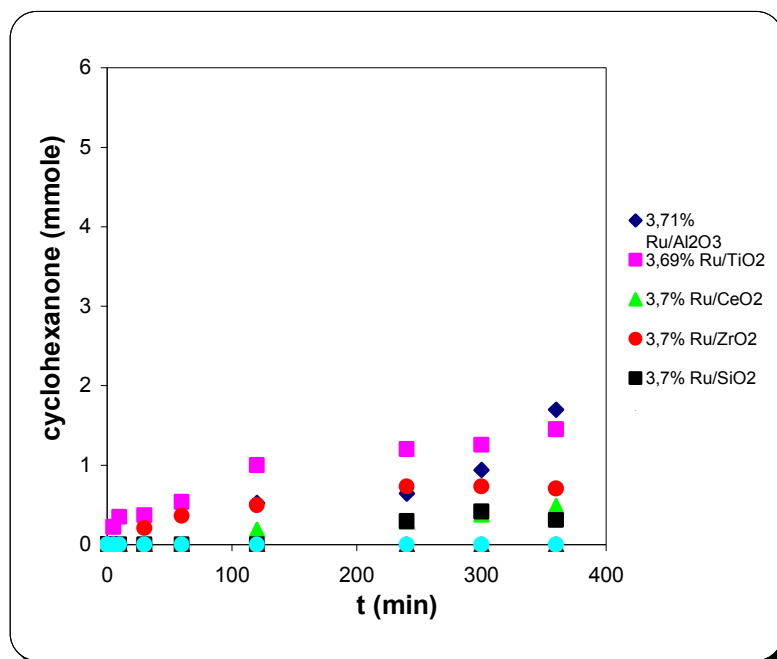
Ainsi, l'activité des catalyseurs ne semble pas dépendre de la taille des particules de ruthénium et aucune corrélation claire ne peut être établie entre elles.

2.2. Dans l'acétonitrile

La Figure IV.8 compare les sélectivités au cours du temps obtenus sur les catalyseurs à base de ruthénium Ru/M_xO_y.



(a)



(b)

Figure IV.8: Evolution de la sélectivité au cours du temps pour les différents catalyseurs.

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acétonitrile = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Le cyclohexanol apparaît dès les premières minutes de la réaction d'oxydation du cyclohexane alors que la cyclohexanone n'apparaît en présence des différents catalyseurs qu'après 4 h.

Nous voyons bien que la réaction en présence d'acétonitrile conduit à des sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone plus faibles que celles obtenues en présence d'acide acétique. Néanmoins le catalyseur supporté sur TiO_2 demeure le catalyseur qui donne le plus de cyclohexanol. De plus les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone semblent se stabiliser à partir de 4h. Les catalyseurs supportés sur MgO et Fe_2O_3 ne donnent pas de cyclohexanone.

Le Tableau IV.6 regroupe les résultats de conversion, de sélectivité et d'activité des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur les différents oxydes en présence d'acétonitrile.

Tableau IV.6 : Oxydation du cyclohexane en présence des différents catalyseurs

Catalyseurs	Produits après 6H (mmole)					Conv (%)	Ole sélec (%)	One sélec (%)	One/ Olone	TOF (h ⁻¹)
	C ₆ H ₁₂	TBHP	C ₆ H ₁₀ OH	C ₆ H ₁₀ O	Autres					
Ru/Al ₂ O ₃	49,2	42	2,1	1,7	7	18,0	19,4	15,8	0,44	393
Ru/TiO ₂	47,8	42,5	2	1,5	8,7	20,3	16,4	12,3	0,43	300
Ru/CeO ₂	50,2	43,5	1,2	0,5	8,1	16,3	12,2	5,1	0,29	318
Ru/ZrO ₂	50,6	46	1,1	0,7	7,6	15,7	11,7	7,5	0,38	252
Ru/SiO ₂	50	44,5	1,1	0,3	8,6	16,7	11	3	0,21	353
Ru/MgO	57,4	44	1,1	0	1,4	4,3	44	0	0	102
Ru/Fe ₂ O ₃	54,7	/	0,8	0	4,4	8,7	15,4	0	0	/

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Acétonitrile = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Le catalyseur supporté sur TiO₂ donne la meilleure conversion (20 %) du cyclohexane et une sélectivité en mélange olone de 29 % mais il engendre une sélectivité assez élevée en sous produits. Les catalyseurs Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂, Ru/CeO₂ et Ru/ZrO₂ donnent des conversions entre 16 et 18 %. Le catalyseur supporté sur l'alumine est le plus sélectif en mélange olone (35 %) avec le meilleur TOF (400 h⁻¹) et une sélectivité en sous produits la plus faible pour cette série, par contre les autres catalyseurs aboutissent à des sélectivités en mélange olone de l'ordre de 14-19 % et des sélectivités en sous produits plus importantes (8,7 %) que celles constatées avec le catalyseur supporté sur l'alumine. L'activité intrinsèque du catalyseur supporté sur la zircone est de l'ordre de 353 h⁻¹.

Les catalyseurs supportés sur MgO et Fe₂O₃ sont les moins actifs. Le premier ne donne pas de cétone et son TOF est le plus faible obtenu jusqu'à présent alors que le second ne donne presque pas d'alcool (0,8 mmole) et produit beaucoup plus de sous produits. Tel qu'il a été constaté plus haut, aucune corrélation entre l'activité des catalyseurs et leur acidité ou la taille de leurs particules métalliques n'a pu être notée.

2.3. Comparaison des solvants

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'apprécier l'influence du solvant (acide acétique et acétonitrile) sur les performances des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur les oxydes métalliques. Les résultats regroupés dans le Tableau IV.7

présentent les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone et sous produits ainsi que les activités de chaque catalyseur en présence des deux solvants.

Tableau IV.7 : Activité et sélectivité du cyclohexane en présence des différents solvants

Catalyseurs	Acide acétique					Acétonitrile				
	Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
			Ole	One	Autres			Ole	One	Autres
Ru/Al ₂ O ₃	30,6	671	2	4	12,6	18,0	393	2,1	1,7	7
Ru/TiO ₂	32,8	484	3,5	1,4	14,7	20,3	300	2	1,5	8,7
Ru/CeO ₂	21,6	423	2	0,5	10,4	16,3	318	1,2	0,5	8,1
Ru/ZrO ₂	35,8	575	1,5	0,6	19,3	15,7	252	1,1	0,7	7,6
Ru/SiO ₂	32	672	1,8	4,8	12,5	16,7	353	1,1	0,3	8,6
Ru/MgO	25,5	606	2,2	2	11,2	4,3	102	1,1	0	1,4
Ru/Fe ₂ O ₃	13,3	/	1,2	0,6	6,2	8,7	/	0,8	0	4,4

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Tous les catalyseurs montrent une meilleure activité en présence d'acide acétique où elle atteint avec les catalyseurs Ru/Al₂O₃, Ru/SiO₂ environ 672 h⁻¹. Au contraire, en présence d'acétonitrile, les TOF obtenus ne dépassent pas 393 h⁻¹. Le catalyseur déposé sur l'alumine semble être le plus actif dans les deux solvants.

Les sélectivités en cyclohexanol et en cyclohexanone en présence d'acide acétique sont plus importantes pour tous les catalyseurs par rapport à celles obtenues en présence d'acétonitrile.

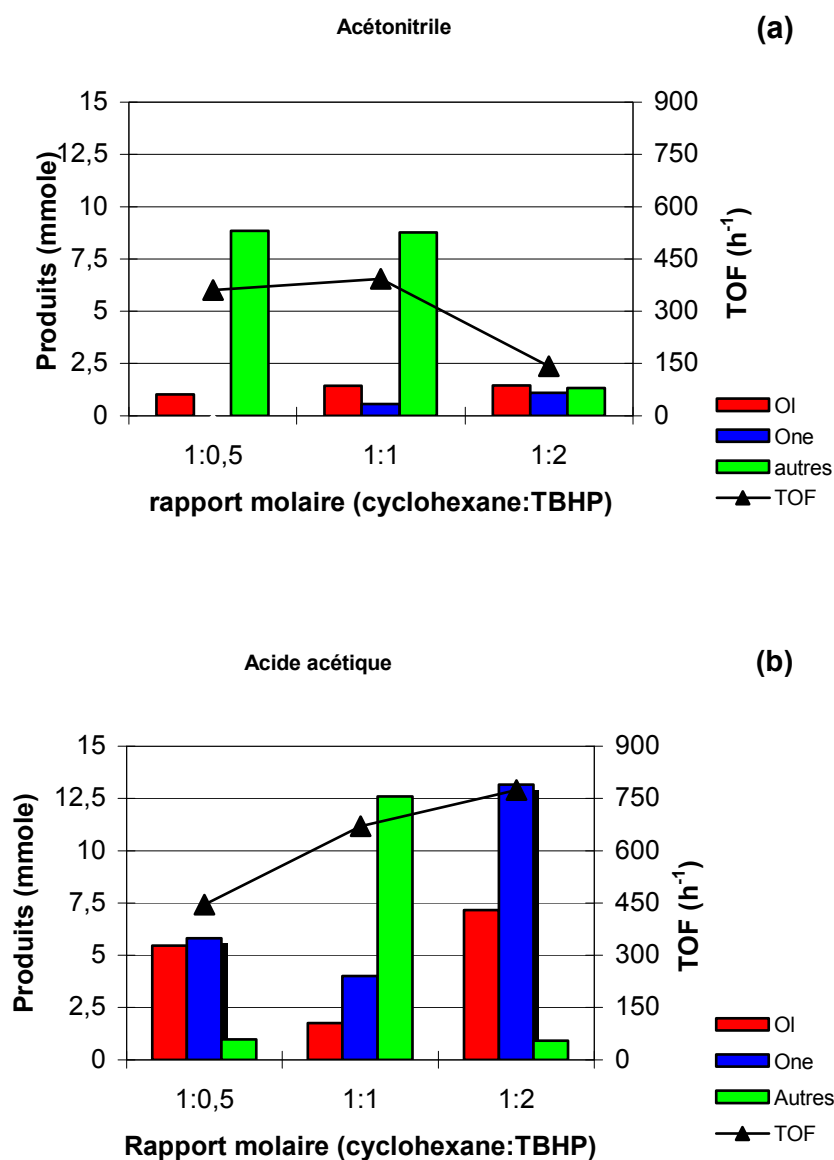
A. Bellifa et coll. [8] ont étudié l'oxydation du cyclohexane catalysée par V₂O₅-TiO₂ en présence de différents solvants (acétone, méthanol, acétonitrile et acide acétique). Ils ont obtenu en présence d'acétonitrile, une sélectivité en cyclohexanol de 47 % et en présence d'acide acétique, une sélectivité en cyclohexanol de 56 %. En ce qui concerne l'activité de leur catalyseur, elle semble être meilleure en milieu acide à cause de la formation du complexe peracide. Ainsi, ils ont amélioré leur sélectivité en alcool et leur activité en milieu acide. Pour notre part, cette amélioration en sélectivité du cyclohexanol et en activité en présence de Ru/TiO₂ est plus importante. W. Yao et coll. [22] ont étudié l'effet du solvant (acétonitrile, acide acétique, acétone, méthanol) sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence de Co/MTiO₂. En présence d'acide acétique, ils ont obtenu 100 % de

conversion avec 93 % de sélectivité en olone, alors qu'en présence d'acétonitrile la conversion atteint à peine 23 % avec une sélectivité en olone de 89 %. Yao a proposé que l'acide acétique agisse aussi comme agent oxydant (formation du complexe peracide).

3. Effet des conditions de la réaction

3.1. Impact du TBHP

Nous avons aussi étudié l'influence de la quantité de l'hydroperoxyde de tertibutyle sur la réaction d'oxydation. Ainsi nous avons varié le rapport cyclohexane/oxydant : 1 :0,5 ; 1 :1 et 1 :2. Ces essais ont été réalisés avec le catalyseur 3,7 % Ru/Al₂O₃ en présence soit de l'acétonitrile ou de l'acide acétique. Les résultats sont représentés sur les Figures IV.9 (a) et IV.9 (b).



Figures IV.9 : Effet de l'oxydant sur l'activité et la sélectivité du cyclohexane.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; 3,71 % Ru/Al₂O₃ = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Nous constatons qu'en présence d'acétonitrile, la sélectivité en cyclohexanol augmente lentement avec la quantité en oxydant, alors que la sélectivité en cyclohexanone est nulle pour le rapport 1/0,5 puis elle augmente avec l'augmentation de l'oxydant. L'activité quant à elle, semble stable pour les rapports 1/0,5 et 1/1 ou des TOF de l'ordre de 361 h^{-1} et 393 h^{-1} sont obtenus respectivement puis diminue pour le rapport 1/2 pour atteindre un TOF de l'ordre de 142 h^{-1} . Nous remarquons que la sélectivité en sous produits est la même pour les premiers rapports, en revanche en doublant la quantité de TBHP (1/2) la sélectivité en chaque produits est d'environ 33 %.

En milieu acide, un comportement différent est observé. Pour le rapport molaire 1/0,5 les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone sont très importantes par rapport à celle des sous produits (1mmole) où nous avons obtenu environ (5,5 mmole en alcool et en cétone). Pour le rapport molaire 1/1 la sélectivité en sous produit est très importante (12,6 mmole) et celle de la cyclohexanone est presque deux fois celle du cyclohexanol. De même en doublant la quantité de TBHP (1/2) la sélectivité en cyclohexanone est presque deux fois celle du cyclohexanol mais une très faible quantité de sous produits est analysée. Une augmentation de l'activité avec le rapport molaire est obtenue.

R. B. Jermy et coll. [9] ont étudié l'influence du rapport molaire cyclohexane/ H_2O_2 (1/1 ; 1/2 ; 1/4 ; 1/6 ; 1/8 et 2/1) sur l'oxydation du cyclohexane dans l'acide acétique comme solvant en présence de catalyseur à base de vanadium. Ils ont observé une légère diminution de la sélectivité en cyclohexanol pour des rapports molaires allant de 1/1 vers 1/2 et une augmentation de la sélectivité en cyclohexanone. Une croissance de l'activité est notée avec l'augmentation du rapport molaire.

S. Santos et coll. [23] ont utilisé des complexes tungstophosphonates de (Co, Mn et Fe) dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence de l'acétonitrile comme solvant. En variant le rapport molaire cyclohexane/ H_2O_2 (1/2 ; 1/4 et 2/4) ils ont obtenu une diminution de la sélectivité en cyclohexanol de 41 % à 20 % alors que la sélectivité en cyclohexanone augmente de 6 % à 14 % puis décroît pour atteindre 10 %. L'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation du rapport molaire.

Cette étude nous a permis de constater que la quantité d'hydropéroxyde mise en jeu influe directement sur l'activité et la sélectivité. En milieu acide et avec un rapport 1/2 nous obtenons les meilleurs rendements en produits désirés.

3.2. Effet de la température

La température de réaction peut avoir une grande influence sur les performances des catalyseurs. En effet, les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction sont fonction de

la température de la réaction. De plus, la température est un facteur cinétique important. Enfin, les propriétés d'adsorption des réactifs et désorption des produits varient en fonction de la température. Ainsi, l'activité, la sélectivité mais également la stabilité des catalyseurs peuvent être modifiées par une température de réaction différente. Notre étude a porté sur l'évaluation de ces changements pour des températures de réaction de 25 °C, 45 °C et 70 °C.

Cette étude s'est portée sur deux catalyseurs 3,7 % Ru/Al₂O₃ et 3,7 % Ru/TiO₂ dans les deux solvants l'acide acétique et l'acétonitrile.

La Figure IV.10 présente les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone au cours du temps à différentes températures.

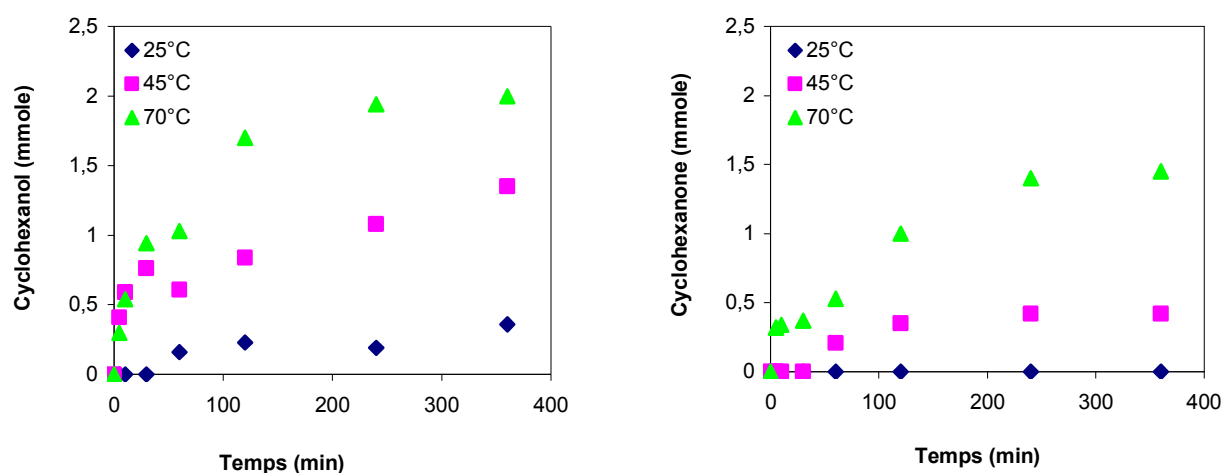


Figure IV.10: Oxydation du cyclohexane à différentes températures catalysée par 3,7% Ru/TiO₂

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acétonitrile = 50 ml ; 3,7 % Ru/TiO₂ = 0,05 g ; t = 6 h.

En augmentant la température, la production du cyclohexanol et de la cyclohexanone est observée. La formation de la cyclohexanone avec l'augmentation de la température est plutôt favorisée. Un comportement similaire a été noté par Zhou et al. [24-25] dans l'oxydation du cyclohexane sur Co₃O₄ par l'oxygène moléculaire et par Shylesh et al. [3,26] qui a obtenu avec catalyseur à base de chrome, une légère augmentation de la conversion avec la température (16%) et une répartition en produit consistant en 30% de cyclohexanol et 70% de cyclohexanone. Comme nous l'avons démontré au cours de notre étude préliminaire, la cyclohexanone est un produit primaire de la réaction et non pas un produit secondaire dû à l'oxydation du cyclohexanol, on peut supposer que la formation de la cyclohexanone a besoin d'énergie d'activation plus élevée que le cyclohexanol.

La distribution des produits d'oxydation du cyclohexane sur 3,7 % Ru/TiO₂ à différentes températures (25°C, 45°C et 70°C) en présence des deux solvants : acétonitrile et acide acétique sont représentés sur les Figures IV.11.

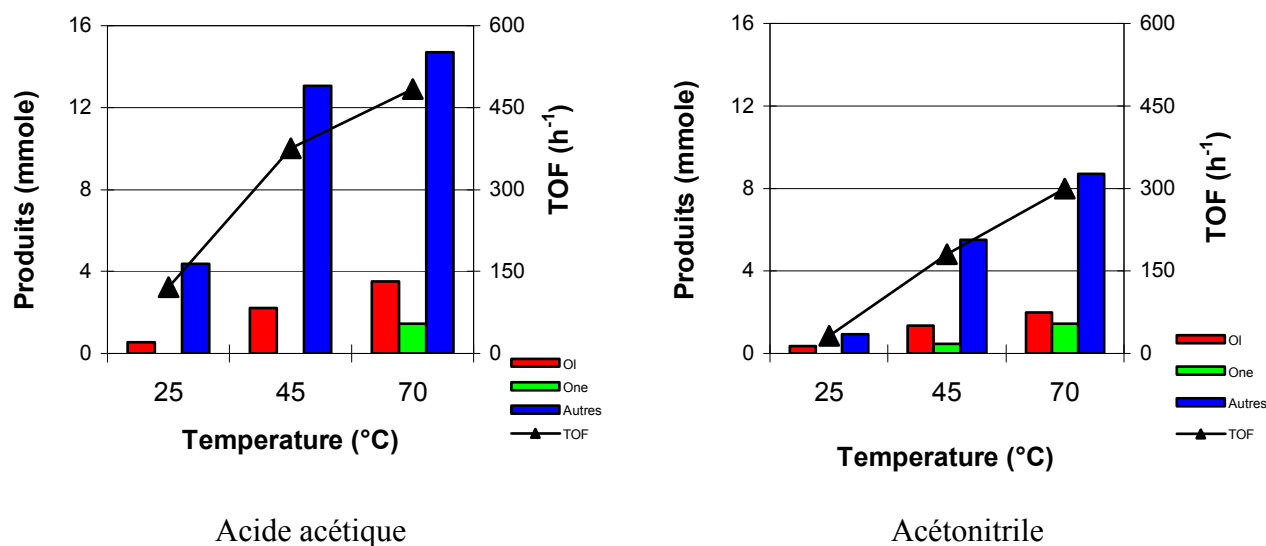


Figure IV.11 : Activité et distribution des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Solvant = 50 ml ; 3,7 % Ru/TiO₂ = 0,05 g ; t = 6 h.

Comme prévu, la conversion augmente en fonction de la température dans les deux solvants. L'activité intrinsèque en milieu acide acétique est nettement plus importante quelque soit la température de la réaction. Nous ne constatons pas de formation de cyclohexanone à 25°C. En augmentant la température la production de la cyclohexanone est favorisée en présence d'acétonitrile alors qu'en milieu acide acétique la production du cyclohexanol l'est. En tenant compte des sous produits nous avons constaté une augmentation de la sélectivité en fonction de la température dans les deux solvants. Une forte production est notée en milieu acide.

La même étude a été réalisée sur le catalyseur 3,7 % Ru/Al₂O₃. Les résultats sont regroupés sur les Figures IV.12.

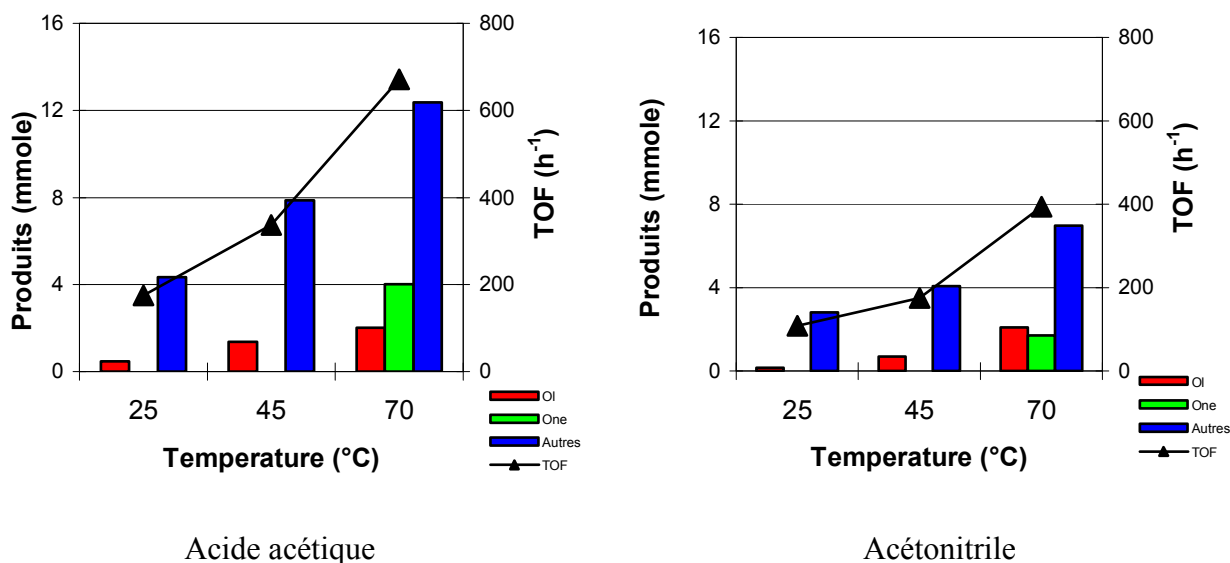


Figure IV.12 : Activité et distribution des produits de la réaction d’oxydation du cyclohexane

C_6H_{12} = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; Solvant = 50 ml ; 3,7 % Ru/Al₂O₃ = 0,05 g ; t = 6 h.

Il apparaît clairement que le catalyseur 3,7 % Ru/Al₂O₃ se comporte dans les deux solvants comme le catalyseur supporté sur l’oxyde de titane. Néanmoins, la cyclohexanone ne se forme qu’à la température de 70°C dans les deux solvants. En effet, à 25 °C et 45 °C on n’observe que le cyclohexanol et les sous produits. De plus, la quantité de sous produits est plus petite que celle obtenue avec 3,7 % Ru/TiO₂. L’activité intrinsèque augmente en fonction de la température pour atteindre un maximum (671 h⁻¹) à 70 °C dans l’acide acétique et (393 h⁻¹) dans l’acétonitrile.

3.2.1. Détermination de l’énergie d’activation

L’étude menée nous a permis aussi d’établir une étude cinétique de la réaction. La relation d’Arrhenius montre que la constante de vitesse d’une réaction varie exponentiellement avec la température T.

$$k = A e^{- (E_a/RT)}$$

ou k est la constante de vitesse de la réaction.

A partir de cette équation, on obtient, en prenant les logarithmes népériens

$$\text{Log}(k) = \text{Log}(A) - E_a /RT$$

En déterminant expérimentalement les constantes de vitesse à différentes températures, on peut tracer le graphe $\text{Log}(k) = f(1/T)$ qui est une droite linéaire de pente $-(E_a/R)$ et on en déduit l’énergie d’activation E_a .

Pour vérifier, à partir d'un ensemble de données expérimentales $[C] = f(t)$, que l'ordre d'une réaction est égale à 2, on trace $1/[C] = f(t)$: si la courbe obtenue est une droite, on peut affirmer que la réaction est du second ordre par rapport à C.

Nous reportons sur la Fig. IV.13 a le tracé $1/[réactif]$ en fonction du temps. De plus, nous avons estimé l'énergie d'activation comme il est montré sur la Figure IV.13 b.

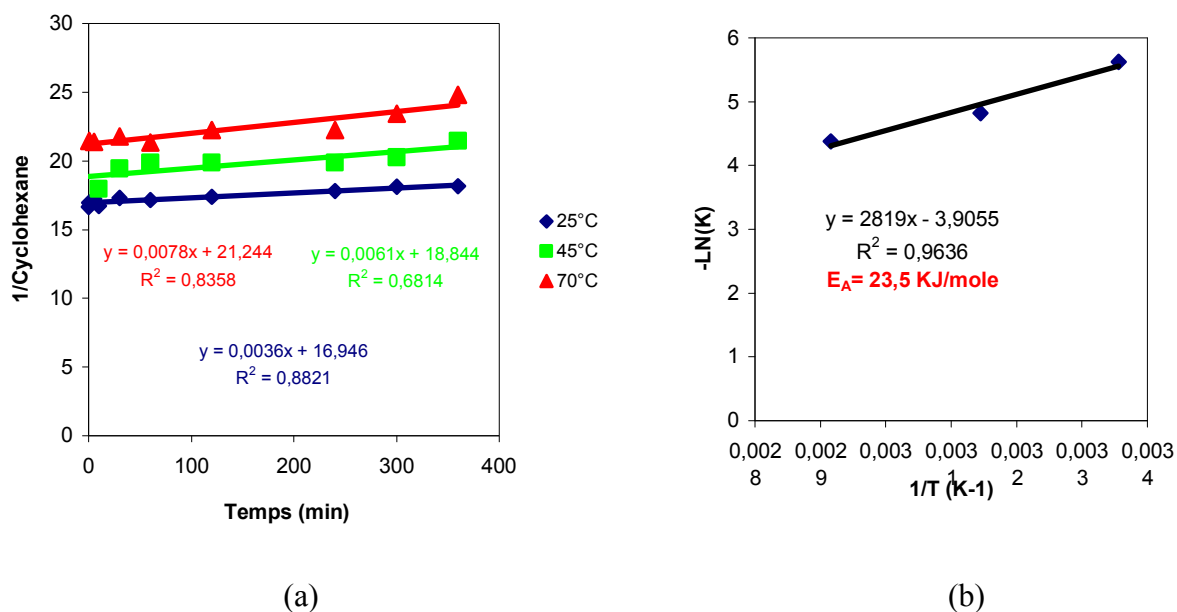


Figure IV.13: Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de 3,69 % Ru/TiO₂.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50 ml ; 3,69 % Ru/TiO₂ = 0,05 g ; t = 6 h.

Ainsi, nous avons pu vérifier de l'ensemble des résultats expérimentaux, que la réaction d'oxydation du cyclohexane est d'ordre 2 par rapport au cyclohexane. De plus, nous avons estimé l'énergie d'activation qui est présenté dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8: Estimation de l'énergie d'activation de l'oxydation du cyclohexane dans les deux solvants

Catalyseur	E _a (KJ/mol)	
	CH ₃ COOH	CH ₃ CN
3,7 % Ru/Al ₂ O ₃	31,6	84,5
3,7 % Ru/TiO ₂	23,5	61

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50ml ; catalyseur = 0,05g ; t = 6h.

Nous constatons de ces résultats que l'acide acétique facilite énormément la réaction d'oxydation vu qu'elle ne nécessite que $23,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et $31,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$ en présence des catalyseurs $3,69 \%$ Ru/TiO₂ et $3,71 \%$ Ru/Al₂O₃ respectivement, alors qu'en présence d'acetonitrile, la réaction nécessite 61 KJ.mol^{-1} et $84,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Par ailleurs, nous remarquons qu'en milieu acide acétique, l'énergie d'activation est plutôt petite en présence du catalyseur $3,69 \%$ Ru/TiO₂. Ceci confirme par la formation du complexe métal- acide peracétique [9]. S. S. Lin et coll. [27] ont réalisé une étude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysé par CoAPO-5 en présence d'acide acétique comme solvant. Ils ont démontré que la réaction est d'ordre 2 par rapport au cyclohexane et ont obtenu une énergie d'activation de l'ordre de 167 KJ.mol^{-1} . Y. Suzuki et coll. [28] ont trouvé pour la réaction d'oxydation du cyclohexane par O₂ en présence de nitrite d'isoamyle, d'ions de cobalt et de manganèse, une énergie d'activation de l'ordre de 107 KJ.mol^{-1} .

Nous avons également oxydé le cyclohexanol en présence de $3,7 \%$ Ru/TiO₂ dans les deux solvants ; acetonitrile et acide acétique et à différentes températures ; $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ et $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Notons que pour des températures plus basses nous ne remarquons aucune activité. La Figure IV.14 montre l'évolution du cyclohexanol et la cyclohexanone au cours du temps.

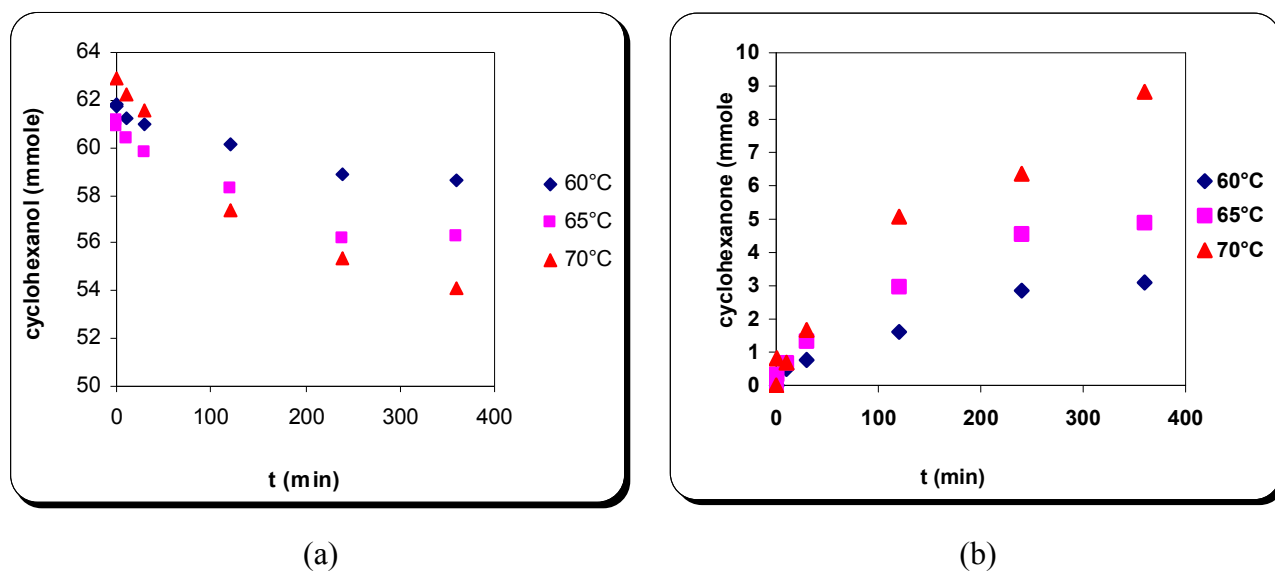


Figure IV.14: Oxydation du cyclohexanol en fonction du temps

C₆H₁₁O = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; acide acétique = 50ml ; $3,69 \%$ Ru/TiO₂ = 0,05g ; t = 6h.

Nous constatons que la disparition du cyclohexanol est directement liée à l'apparition de la cyclohexanone et ceci à différentes températures. A 70 °C, la consommation du cyclohexanol est beaucoup plus importante qu'à 65 °C ou 60 °C. Notons que cette formation n'est que partielle ; comme nous l'avons cité plus haut, la cyclohexanone est un produit primaire de la réaction.

En suivant le modèle de calcul cité précédemment, nous avons aussi pu vérifier que la réaction d'oxydation du cyclohexanol est une réaction d'ordre 2, ensuite nous avons calculé les énergies d'activations en présence des deux solvants. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV.9: Estimation de l'énergie d'activation de l'oxydation du cyclohexanol dans les deux solvants

Solvant	E_a (KJ.mol ⁻¹)
CH ₃ CN	141,8
CH ₃ COOH	70,4

C₆HO₁₁ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50ml ; 3,69% Ru/TiO₂ = 0,05g ; t = 6h.

Nous pouvons donc voir, des résultats du Tableau IV.9 que l'énergie d'activation est nettement plus petite en milieu acide.

4. Etude du vieillissement du catalyseur

Dans le but de vérifier la stabilité et la régénération des catalyseurs, nous avons utilisé cinq fois le catalyseur 3,7% Ru/TiO₂ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Après chaque réaction, le catalyseur est récupéré par filtration puis réutilisé dans les mêmes conditions opératoires. Après désactivation, il a subi un chauffage à 350 °C pendant 2 h sous argon. Le catalyseur régénéré a été par la suite étudié dans la réaction d'oxydation du cyclohexane dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, l'analyse du mélange réactionnel par ICP-OES, a révélé que (< 50 ppm) de ruthénium a été détecté, probablement dû à la perte des ions ruthénium dans le milieu réactionnel.

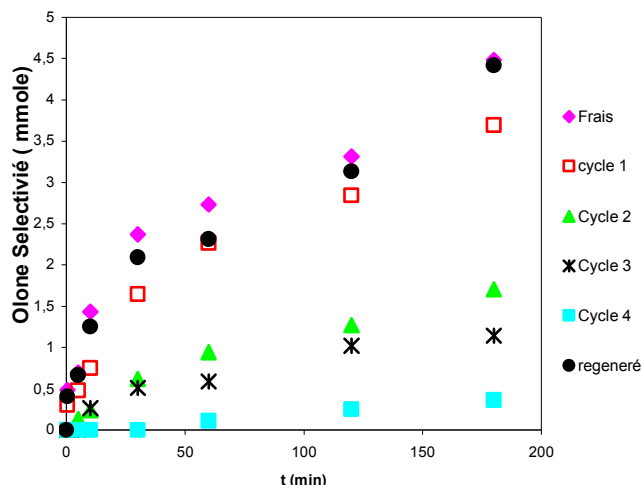


Figure IV.15 : Etude du recyclage du catalyseur Ru/TiO₂.

C₆H₁₂ = 6,5 ml; TBHP = 8,5 ml; acide acétique = 50 ml; 3,7 % Ru/TiO₂ = 0,05 g; t = 2 h; T = 70 °C.

Nous remarquons que la sélectivité en produits olone diminue après chaque cycle du catalyseur jusqu'à sa désactivation après sa cinquième utilisation.

En testant le catalyseur régénéré nous avons constaté que la sélectivité du cyclohexanol et de la cyclohexanone est légèrement inférieure à celle rencontrée avec le catalyseur frais. Cette étude montre bien que notre catalyseur est stable, utilisable plusieurs fois et surtout qu'un simple chauffage sous argon, lui confère son activité initiale. L'analyse DRX du catalyseur après réaction confirme sa stabilité.

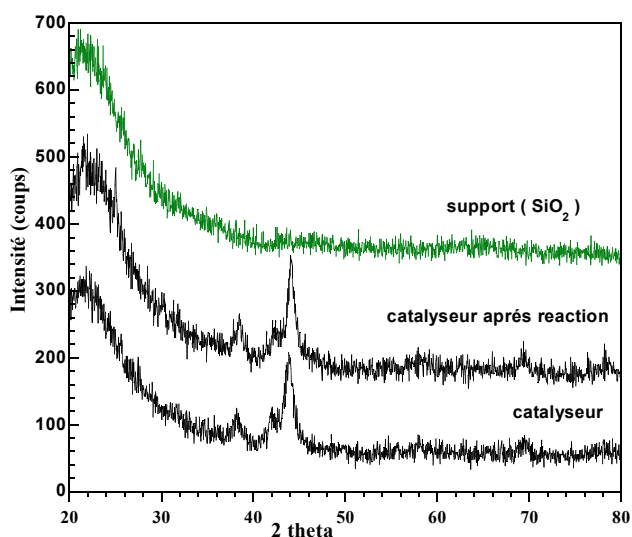


Figure IV.16 : Diffraction DRX du catalyseur avant et après réaction.

5. Effet de la teneur en métal

L'étude menée jusqu'à présent a principalement comparé des catalyseurs ayant des teneurs en métal très voisines. Il est toutefois intéressant de voir l'influence de la teneur en métal des catalyseurs supportés sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertibutyle. Afin de pouvoir réaliser cette comparaison, nous avons testé des catalyseurs à 5 % en métal puis nous avons complété l'étude avec ceux à 1 % en métal.

Pour les catalyseurs à 1 %, notre choix s'est limité sur 1,02 % Ru/Al₂O₃, 0,91 % Ru/TiO₂ et 0,95 % Ru/ZrO₂.

5.1. Support : Alumine

Les résultats regroupés dans le Tableau IV.10 présentent les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone et en sous produits ainsi que les activités intrinsèques en présence des deux solvants.

Tableau IV.10 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ru/Al₂O₃ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	d (nm)	Acide acétique					Acétonitrile				
		Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
				Ol	One	Autres			Ol	One	Autres
5,56	2,40	35,6	288	3,5	4,4	13,4	29,4	238	3,2	3,8	11,7
3,71	4,4	30,6	671	2	4	12,6	18,0	393	2,1	1,7	7
1,02	5,31	18,8	1863	0,8	2	8,3	6,3	624	1,3	1	1,5

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

5.1.1. Dans l'acide acétique

Nous notons des résultats recueillis que l'activité en milieu acide diminue avec l'augmentation de la teneur en métal. Pour une teneur en ruthénium de 1,02 % un TOF de l'ordre de 1863 h⁻¹ ; correspondant à une conversion de 18,8 % ; est obtenu. En revanche pour la teneur en ruthénium de 5,56 % un TOF de 288 h⁻¹ est calculé correspondant à une conversion de 35,6 %.

Ces catalyseurs semblent plus sélectifs en cyclohexanone. En effet, la quantité de cyclohexanol produite est toujours plus petite que la quantité de cyclohexanone formée. Nous

constatons également que la sélectivité en mélange olone augmente avec la teneur en métal. De plus la sélectivité en sous produits diminue avec la teneur en métal. Moins le catalyseur contient de métal moins il ya de sous produits.

En tenant compte des tailles moyennes des particules, l'activité augmente avec de la taille des particules. L. Xu et coll. [29] ont utilisé x % Au/Al₂O₃ lors de l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène. Ils ont obtenu une augmentation de l'activité avec la teneur en or et une sélectivité stable en cyclohexanol (49-54 %), alors que Lu et coll. [30, 31] ont obtenu lors de l'oxydation du cyclohexane par O₂ en présence en de x % Au/MCM-41, une diminution de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation du pourcentage métallique. L'activité quant à elle diminue avec l'augmentation de la teneur en or.

5.1.2. Dans l'acétonitrile

Tout comme pour le milieu acide, en présence d'acétonitrile, l'activité intrinsèque diminue avec l'augmentation de la teneur en métal. Pour le catalyseur 1,02 % Ru/Al₂O₃ l'activité atteint 624 h⁻¹ correspondant à une conversion de 6,3 %, alors que le catalyseur 5,56 Ru/Al₂O₃ donne un TOF de l'ordre de 238 h⁻¹ correspondant à une conversion de 29 %. En tenant compte des tailles moyennes des particules, l'activité augmente avec de la taille des particules. La sélectivité en mélange olone augmente avec la teneur en métal avec un rapport one/ol toujours supérieur à 1.

5.1.3. Comparaison des solvants

Cette étude nous a permis de constater que les catalyseurs supportés sur l'alumine sont plus actifs en milieu acide acétique. L'activité et la conversion sont nettement plus importantes en présence d'acide acétique par rapport à l'acétonitrile. A titre d'exemple, pour une teneur de 1,02 % en ruthénium le TOF en milieu acide est 3 fois plus grande que celui obtenu en présence d'acétonitrile. Ce rapport devient alors 1,7 pour la teneur 3,7 %. Nous constatons que l'activité dans les deux solvants augmente avec la taille des particules métalliques. La sélectivité en cyclohexanone en présence d'acide acétique est toujours plus grande qu'en présence d'acétonitrile. La sélectivité en alcool ne varie pas beaucoup entre les deux solvants. En revanche, celle des sous produits est plus réduite en présence d'acétonitrile.

5.2. Support : Oxyde de titane TiO₂

Les résultats d'activités et de sélectivités en présence des catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane en présence des solvants sont regroupés dans le Tableau VI.11.

Tableau IV.11 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ru/TiO₂ en présence des différents solvants.

Teneur		Acide acétique					Acétonitrile				
en métal (%)	d (nm)	Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
				Ol	One	Autres			Ol	One	Autres
4,4	5,23	31,4	656	4,2	1	13,6	25,5	532	1,8	1,1	12,5
3,69	2,60	32,8	484	3,5	1,4	14,7	20,3	300	2	1,5	8,7
0,91	1,90	9,7	414	1,7	0,8	3,38	6,5	278	0,7	0,9	2,3

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

5.2.1. Dans l'acide acétique

L'activité intrinsèque des catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane diminue avec la teneur en métal et la taille des particules de ruthénium. Les sélectivités en produits d'oxydation (cyclohexanol, cyclohexanone et sous produits) diminuent également en milieu acide avec la teneur en métal. Les catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane semblent plutôt actifs en présence d'acide acétique. Ceci est dû à la formation des peracides. En effet, il acquiert une bonne activité à cause de l'acide acétique. Un complexe acide métal-peracétique très stable se forme entre TiO₂ et le solvant, et qui réagit par la suite avec l'oxydant, donnant naissance à une bonne interaction entre le complexe et le cyclohexane [9].

5.2.2. Dans l'acétonitrile

En présence d'acétonitrile, le comportement de ses catalyseurs reste le même à savoir une diminution de l'activité intrinsèque et des sélectivités en produits d'oxydation (cyclohexanol, cyclohexanone et sous produits) avec la teneur en métal et la taille des particules de ruthénium.

5.2.3. Comparaison des solvants

Les catalyseurs supportés sur oxyde de titane ont montré une diminution des activités intrinsèques avec la teneur en métal et la taille des particules de ruthénium dans les deux solvants. Nous notons que ces activités sont nettement plus grandes en milieu acide. Pour la teneur 0,91 % en ruthénium le TOF en milieu acide est 1,5 fois plus grand que celui obtenu en présence d'acétonitrile. Les sélectivités en milieu acide sont également plus grandes.

5.3. Support : Cerine CeO₂

L'étude des activités et des sélectivités des catalyseurs supportés sur cerine s'est limitée à deux teneurs en métal (3,7 % et 4,76 %). Les résultats sont représentés dans le Tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ru/CeO₂ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	d (nm)	Acide acétique					Acétonitrile				
		Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
				Ol	One	Autres			Ol	One	Autres
4,76	3,13	23,7	296	2,6	3	8,7	13	162	2,6	0,8	4,5
3,70	3,80	21,6	423	2	0,5	10,4	16,3	318	1,2	0,5	8,1

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

5.3.1. Dans l'acide acétique :

Ces catalyseurs montrent une diminution de l'activité intrinsèque lorsque la teneur en métal augmente. Un TOF égale à 423 h⁻¹ est obtenu sur le catalyseur 3,7 % Ru/CeO₂. En revanche les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone et sous produits augmentent avec la teneur en métal. En augmentant la teneur en métal, la taille moyenne des particules ne varient pas beaucoup par contre l'activité évolue énormément.

5.3.2. Dans l'acétonitrile

La diminution de l'activité et l'augmentation de la sélectivité en produits d'oxydation avec l'augmentation de la teneur en métal sont aussi constatées en présence d'acétonitrile. Les quantités d'alcool et cétone formées ont presque doublé pour le pourcentage 4,76 %.

5.3.3. Comparaison des solvants

Les catalyseurs supportés sur la cérine ont montré une diminution des activités intrinsèques avec la teneur en métal dans les deux solvants. Nous notons que ces activités sont nettement plus grandes en milieu acide. En augmentant la teneur en métal, la taille moyenne des particules ne varient pas beaucoup par contre l'activité évolue énormément. Nous constatons que les sous produits sont moins formés en présence d'acétonitrile par rapport au milieu acide.

5.4. Support : Zirconium ZrO₂

Le Tableau IV.13 rassemble les activités des catalyseurs supportés sur la zirconium ainsi que les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone pour la réaction test.

Tableau IV.13 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ru/ZrO₂ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	d (nm)	Acide acétique					Acétonitrile				
		Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
				Ol	One	Autres			Ol	One	Autres
4,94	3,00	20,6	222	2,1	0,7	9,6	16	172	1,4	1,7	6,5
3,71	3,60	35,8	575	1,5	0,6	19,3	15,7	252	1,1	0,7	7,6
0,95	3,58	15	1064	1,2	0,5	7,3	8,4	567	0,8	0,5	3,74

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

5.4.1. Dans l'acide acétique

Les catalyseurs Ru/ZrO₂ semblent très actifs avec la teneur 0,95 % où un TOF maximal 1064 h⁻¹ est calculé. Les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone en milieu acide

augmentent avec la teneur en métal alors que la sélectivité en sous produit est maximale (19 mmole) pour la teneur 3,7 %.

Ce catalyseur se comporte aussi comme celui supporté sur la cerine, la taille des particules diminue lorsque la teneur en métal augmente et l'activité diminue avec la taille des particules métalliques.

5.4.2. Dans l'acétonitrile

Le comportement de ces catalyseurs n'a pas changé dans l'acétonitrile. Une diminution de l'activité et une augmentation les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone avec la teneur en métal sont notées. Toutefois la sélectivité en sous produits est maximale (7,6 mmole) sur le catalyseur 3,7 %.

5.4.3. Comparaison des solvants

Des résultats obtenus, nous pouvons voir que les catalyseurs supportés sur zircone sont nettement plus actifs dans l'acide acétique et ce quelque soit la teneur en métal mise en jeu. Les sélectivités en cyclohexanol augmentent avec le pourcentage métallique, et sont meilleures en milieu acide.

5.5. Support : Silice SiO₂

L'étude des activités et des sélectivités des catalyseurs supportés sur la silice s'est aussi limitée à deux teneurs en métal (3,3 % et 4,98 %). Les résultats sont regroupés dans le Tableau IV.14.

Tableau IV.14: Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Ru/SiO₂ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	d (nm)	Acide acétique					Acétonitrile				
		Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (mmole)		
				Ol	One	Autres			Ol	One	Autres
4,98	3,80	24,5	368	2,6	3	9,1	23	346	2,3	1,3	10,2
3,3	3,50	32	672	1,8	4,8	12,5	16,7	353	1,1	0,3	8,6

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

5.5.1. Dans l'acide acétique

Des résultats rassemblés, nous observons une diminution des activités intrinsèques avec l'augmentation de la teneur en ruthénium. Le TOF calculé pour la teneur 3,3 % est deux fois plus important que celui obtenu sur le catalyseur 5 %. La taille des particules de ruthénium ne varie pas beaucoup lorsqu'on passe de la teneur 3,3 % à 5 % alors que la conversion et l'activité évoluent fortement. En ce qui concerne la sélectivité en cyclohexanol, elle augmente avec la teneur en métal alors les sélectivités en cyclohexanone et en sous produits diminuent. Nous constatons aussi que ce catalyseur favorise la formation de la cétone.

5.5.2. Dans l'acétonitrile

En présence d'acétonitrile, les activités des catalyseurs n'évoluent pas beaucoup lorsque le taux de métal augmente malgré que la conversion ait augmenté. Les sélectivités en alcool sont plus importantes que celles en cétone et augmentent avec la teneur en ruthénium. La quantité en sous produits reste toujours la plus importante.

5.4.3. Comparaison des solvants

Cette étude nous a permis de constater que les catalyseurs supportés sur la silice sont plus actifs en milieu acide acétique. L'activité et la conversion sont plus importantes en présence d'acide acétique par rapport à l'acétonitrile. A titre d'exemple, pour une teneur de 3,3 % en ruthénium le TOF en milieu acide est 2 fois plus grande que celui obtenu en présence d'acétonitrile. Les sélectivités en cyclohexanol et en cyclohexanone en présence d'acide acétique sont toujours plus grandes qu'en présence d'acétonitrile. La sélectivité en alcool ne varie pas beaucoup entre les deux solvants. En revanche, celle en cyclohexanone est plus réduite en présence d'acétonitrile.

Conclusion

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'apprécier l'impact de la teneur métallique et du solvant (acide acétique et acétonitrile) sur les performances des catalyseurs à base de ruthénium supportés sur les oxydes métalliques.

Tous les catalyseurs sont plus actifs en milieu acide. Cette activité diminue avec l'augmentation de la teneur en métal pour tous les métaux sauf pour celui supporté sur l'oxyde de titane. Les sélectivités en cyclohexanol, en cyclohexanone et en sous produits sont plus importantes en milieu acide pour la plupart des catalyseurs. Elles augmentent en générale

avec la teneur en ruthénium. Par ailleurs, la production de sous produits en présence d'acétonitrile est nettement moins importante que celle obtenue en présence d'acide acétique.

6. Effet de la nature du métal

Les catalyseurs de ruthénium supportés sur les différents oxydes ont montré des performances intéressantes en oxydation du cyclohexane en présence d'acide acétique ou d'acétonitrile comme solvant. Nous avons voulu également évaluer des catalyseurs à base de platine et cobalt déposés sur (Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2). Nous avons donc souhaité mesurer l'éventuel impact du métal aux propriétés spécifiques de l'oxydation du cyclohexane dans nos conditions. Nous avons alors préparé des catalyseurs à base de platine et d'autres à base de cobalt avec les teneurs suivantes : 5 et 1 %.

6.1. Etude des catalyseurs 5 % et 1 % Pt/ M_xO_y

L'application du platine supporté dans l'oxydation du cyclohexane n'a été rapportée que par N.I. Kuznetsova et coll. [32]. Leur système composé d'un mélange gazeux (O_2 - H_2) qui joue le rôle d'oxydant, donne en présence d'additifs (HPC) chlorures de tetrahexylammonium, du cyclohexanol et de la cyclohexanone tel qu'il est présenté dans le Tableau ci-dessous.

Tableau IV.15 : Produits d'oxydation du cyclohexane en présence des différents chlorures de tetrahexylammonium (THACl) ou HPC

Additif	Cyclohexanol (μ mol)	Cyclohexanone (μ mol)
THACl	11,5	3,5
TBA-PW ₁₁	38,7	9,3
TBA-PW ₁₁ Fe	39,6	17,3
TBA-PW ₁₁ Mn	13,4	1,4
TBA-PW ₁₁ Cr	12,6	1,6
TBA-PW ₁₁ Co	6,3	1,3
TBA-PW ₁₁ Cu	0	0
PMo ₁₂	64,8	16,9
TBA- PMo ₁₂	22,0	13,1

10 mg 5% Pt/C, 10 mg HPC, 1ml CH_3CN , 950 μ mol C_6H_{12} , $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2/1$; $T = 35$ °C; 1 h.

TBA : sels Tetrabutylammonium, **PW₁₁M**: $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, **PMo₁₂** : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$,

N. Radic et coll. [33] ont mené des études sur l'oxydation complète de l'hexane et le toluène en présence de Pt/Al₂O₃. Ils ont démontré que l'activité spécifique de l'oxydation d'hydrocarbures en présence des catalyseurs à base de platine et du palladium supportés est connue pour dépendre de la taille des cristallites du métal [34-40]. L'évolution des activités spécifiques en fonction de la taille de la particule du métal noble a été attribuée aux effets morphologiques des métaux qu'aux effets chimiques. Les TOF des métaux nobles supportés sont améliorées avec l'augmentation de leur dimension.

6.1.1. Support : Al₂O₃

Les résultats d'activités et de sélectivités en présence des catalyseurs supportés sur alumine en présence des différents solvants sont représentés sur la Figure IV.17

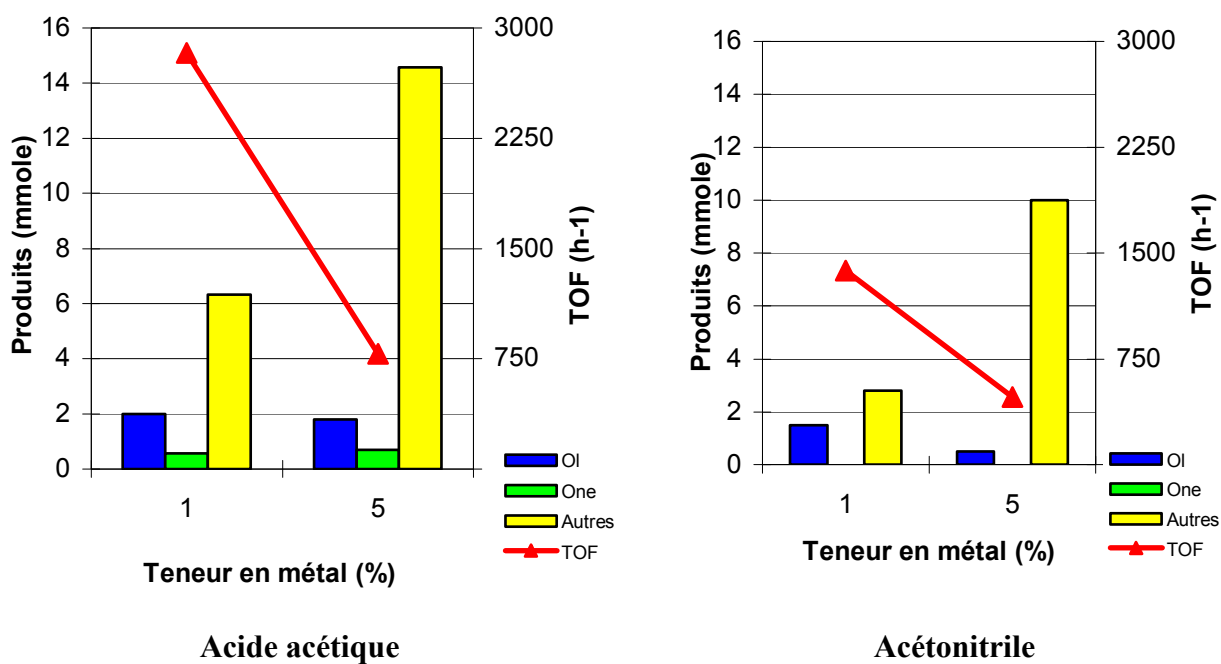


Figure IV.17 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Pt/Al₂O₃ en présence des différents solvants.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

En présence d'acide acétique, les sélectivités en cyclohexanol et en cyclohexanone ne sont que très peu modifiées par la variation de la teneur en métal. Nous ne constatons uniquement une augmentation de la sélectivité en sous produits. Elle passe de 6,3 mmole pour la teneur de 1 % à 14,5 mmole pour la teneur 5 %. L'activité intrinsèque chute lorsque la teneur en platine augmente.

En présence d'acétonitrile, il apparaît clairement que le platine ne favorise pas la formation de la cyclohexanone. La sélectivité en cyclohexanol diminue alors que celle en sous produits triple lorsque le teneur en platine passe de 1 % à 5 %. Comme pour l'acide acétique, l'activité intrinsèque diminue avec l'augmentation du platine.

En comparant les deux solvants, nous constatons que l'acide acétique conduit à des sélectivités très élevées en sous produits par rapport à celle obtenues en présence d'acétonitrile. Par ailleurs, des activités élevées sont obtenues en milieu acide en comparaison à celles obtenues en milieu acétonitrile et qui diminuent lorsque le teneur en platine augmente.

6.1.2. Support : TiO₂

La Figure IV.18 rassemble les activités des catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane ainsi que les sélectivités en cyclohexanol, cyclohexanone et en sous produits pour la réaction d'oxydation.

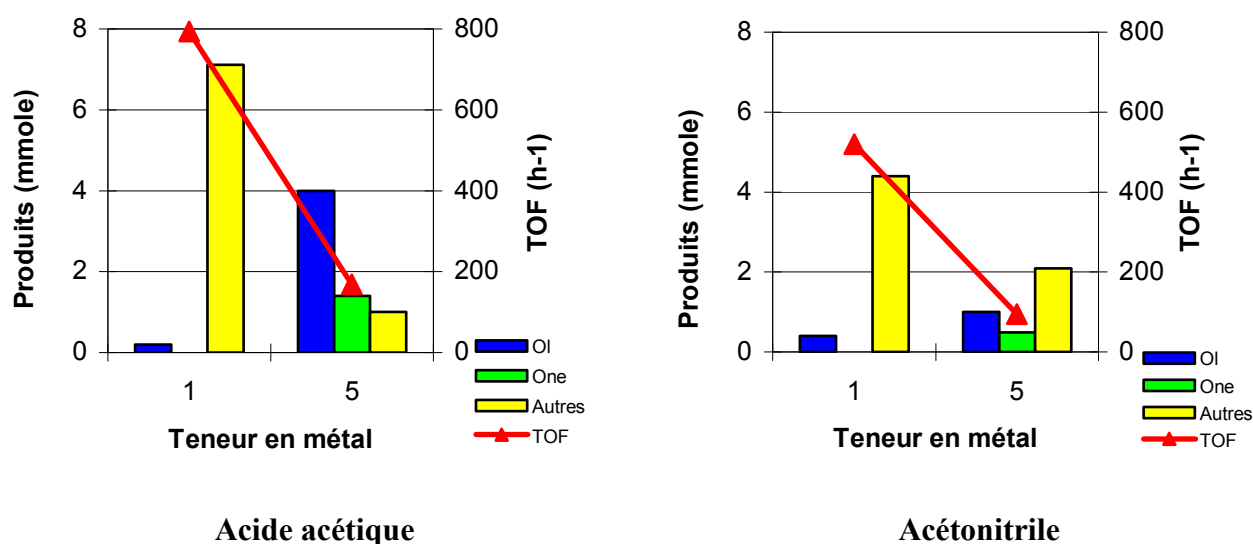


Figure IV.18 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Pt/TiO₂ en présence des différents solvants.

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

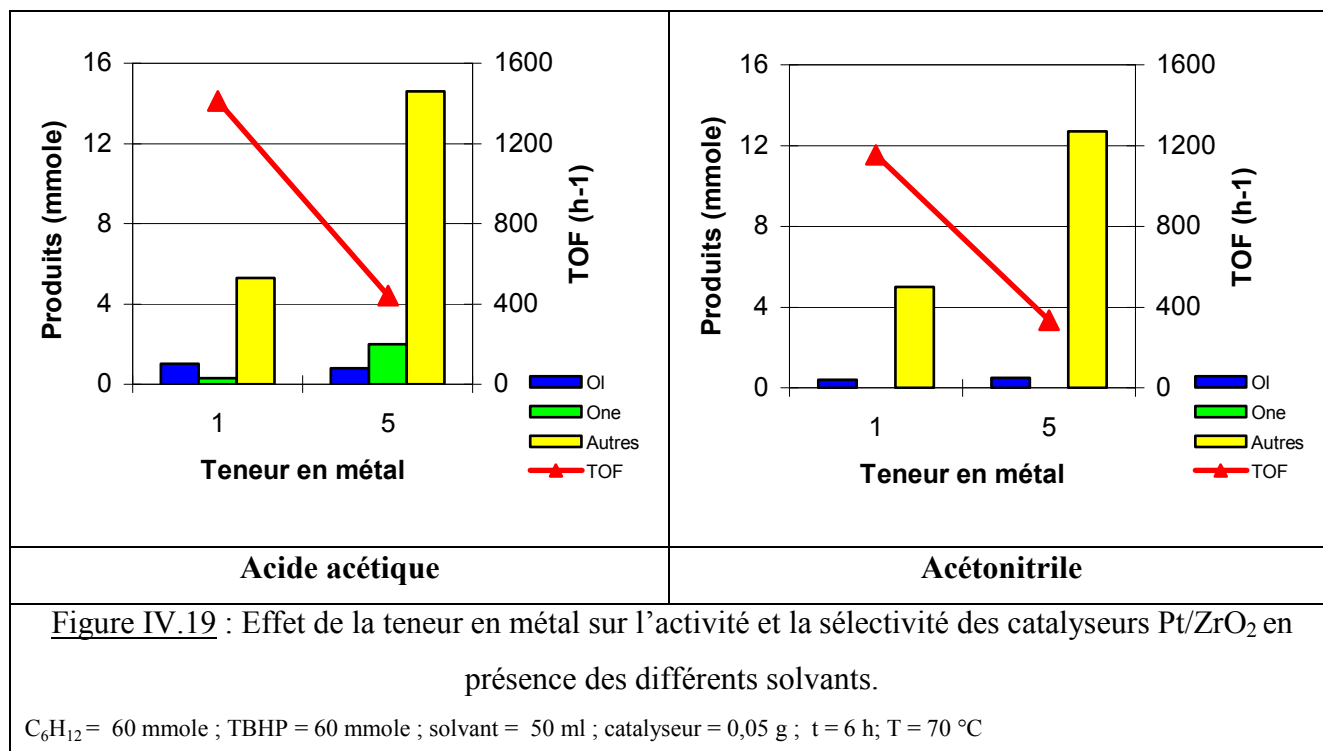
Les catalyseurs à base de platine supportés sur oxyde de titane à faible teneur (1%) ne donnent pas de cyclohexanone dans les deux solvants. Une faible sélectivité en cyclohexanol est obtenue, en revanche la quantité de sous produits est nettement grande. Ceci veut dire que le platine oriente la réaction vers d'autres produits autres que l'oxydation en cyclohexanol et cyclohexanone.

Pour les teneurs de 5 % en platine, la cyclohexanone est produite. En milieu acide, 4 mmole de cyclohexanol et 1,4 mmole de cyclohexanone sont produites et la sélectivité en sous produits ne dépasse pas 1 mmole. En milieu acétonitrile, des sélectivités plus faibles en mélanges olone sont obtenues alors que la quantité de sous produits est importante.

Les activités intrinsèques en milieu acide demeurent toujours plus grandes que celle en présence d'acétonitrile et elles décroissent lorsque la teneur en platine augmente.

6.1.3. Support : ZrO₂

Les résultats d'activités et de sélectivités en présence des catalyseurs supportés sur oxyde de zirconium en présence des différents solvants sont représentés sur la Figure IV.19



En ce qui concerne les catalyseurs à base de platine supporté sur oxyde de zirconium, l'évolution de la sélectivité en cyclohexanol en fonction de la teneur en métal est moins marquée en présence d'acétonitrile. En effet, nous ne remarquons aucune hausse de la sélectivité lorsque la teneur augmente et aucune production de cyclohexanone n'est visible. Par contre, la formation de sous produits augmente sensiblement avec la teneur en platine pour atteindre environ 13 mmole en présence d'acétonitrile et 14,6 mmole en présence d'acide acétique. Nous voyons alors que ces catalyseurs conduisent principalement à des produits autres que le mélange olone.

Conclusion

L'évaluation des performances des différents catalyseurs à base de platine en oxydation du cyclohexane a montré que les échantillons conduisent à des sélectivités très élevées en sous produits en présence d'acide acétique par rapport à celle obtenues en présence d'acétonitrile. Par ailleurs, des activités élevées sont obtenues en milieu acide en comparaison à celles obtenues en milieu acétonitrile et qui diminuent lorsque le teneur en platine augmente.

6.2. Etude des catalyseurs 5 % et 1 % Co/ M_xO_y

Les performances en oxydation du cyclohexane des catalyseurs à base de ruthénium et de platine ont été étudiées précédemment. Nous voulions également évaluer des catalyseurs à base de cobalt déposés sur les mêmes supports et avec les mêmes teneurs 5 % et 1 %.

Diverses études employant des catalyseurs à base de cobalt pour l'oxydation du cyclohexane ont été publiées. Le cobalt incorporé dans AlPO-5 [2] a montré une sélectivité de 85 % en produits oxygénés (cyclohexanol, cyclohexanone et hydroperoxyde de cyclohexyle) avec une conversion de 7,8 %. Les phtalocyanines de cobalt proposé par A. Ebadi et coll. [7] ont convertie 28,78 % de cyclohexane avec une sélectivité de 38 % en cyclohexanol et cyclohexanone. Alors que les deuteroporphyrine de cobalt testé par B. Hu et coll. [41] ont donné une sélectivité de 84,63 % en mélange olone correspondant à une conversion du cyclohexane égale à 18,58 %. Des silicates mésoporeux contenant du cobalt Co-TUD-1 ont été proposés par R. Anand et coll. [42] pour l'oxydation du cyclohexane par O_2 . Ils ont obtenu une conversion de 5,56 % avec une sélectivité 93 % en mélange olone.

Le cobalt incorporé dans la SBA-15 a été étudié par S. S. Reddy et coll. [6] dans l'oxydation par O_2 du cyclohexane. Une conversion de 9,4 % et une sélectivité de 95 % en cyclohexanol et cyclohexane ont été rapportées. De plus, le cobalt supporté sur ZSM-5 [43] a donné pour l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène en présence du N-hydroxyphthalimide (NHPI), une conversion de 28,4 % avec une sélectivité de 50,5 % en cyclohexanone, 14,2 % en acide adipique et 5,8 % en hydroperoxyde de cyclohexyle. En absence du NHPI, une conversion de 2,4 % est obtenue. Les nano cristaux Co_3O_4 ayant des particules de tailles comprises entre 30 et 50 nm ont été proposés par L. Zhou et coll. [23] pour catalyser l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire. Une conversion de 7,6 % et une sélectivité en produits oxygénés de 89,1 % sont obtenues.

Les diffractogrammes des catalyseurs à base de cobalt ont révélé l'existence d'oxydes métalliques (CoO et Co_3O_4 et l'absence du Co métallique) (Chap. III. Fig. III.14). Ainsi, nous

n'avons pas pu réaliser une étude de chimisorption de ces catalyseurs et par conséquent, nous n'avons pas pu estimer les TOF.

6.2.1. Support : Al₂O₃

Le Tableau IV.16 regroupe l'ensemble des résultats catalytiques dans l'oxydation du cyclohexane en présence des catalyseurs supportés sur alumine, dans les trois solvants.

Tableau IV.16 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Co/Al₂O₃ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	Acide acétique				Acétonitrile			
	Conv (%)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	Sélectivité (mmole)		
		Ol	One	Autres		Ol	One	Autres
5,08	20,7	3	0,3	9	27,8	0,5	0,6	15,6
1,07	14,8	1	0,5	7,4	12,3	0,5	0,3	6,4

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Les catalyseurs à base de cobalt supportés sur alumine montrent de très faible sélectivité en cyclohexanone dans l'acide acétique qui diminue avec la teneur en métal. La conversion et la sélectivité en cyclohexanol et en sous produits augmentent avec la teneur en cobalt. En présence d'acétonitrile, de faible sélectivité en mélange olone est noté et une légère hausse en cyclohexanone est remarquée. Par contre, la quantité de sous produits augmente largement avec la teneur en métal et est très importante dans l'acétonitrile.

Il semble aussi que ces catalyseurs orientent la réaction du cyclohexane vers d'autres produits autres que le cyclohexanol et la cyclohexanone.

6.1.2. Support : TiO₂

L'étude des sélectivités des catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane sont représentés dans le Tableau IV.17.

Tableau IV.17 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Co/TiO₂ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	Acide acétique				Acétonitrile			
	Conv (%)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	Sélectivité (mmole)		
		OI	One	Autres		OI	One	Autres
4,76	29,7	1	0,7	16,2	21,4	0,8	0,5	11,6
0,87	15,3	0,6	0,4	8,2	13,6	0,3	0	7,8

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Les catalyseurs supportés sur oxyde de titane montrent une augmentation des sélectivités en cyclohexanol, en cyclohexanone et en sous produits avec la teneur en métal dans les deux solvants. Les rendements restent encore plus importants en présence d'acide acétique. A faible teneur en cobalt la cyclohexanone ne se forme pas dans l'acétonitrile. La haute conversion du catalyseur 5 % Co/ TiO₂ en milieu acide peut s'expliquer par la formation de peracides actifs.

6.2.3. Support : ZrO₂

Les résultats de l'étude catalytique des catalyseurs supportés sur la zircone sont représentés dans le Tableau IV.18.

Tableau IV.18 : Effet de la teneur en métal sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Co/ZrO₂ en présence des différents solvants.

Teneur en métal (%)	Acide acétique				Acétonitrile			
	Conv (%)	Sélectivité (mmole)			Conv (%)	Sélectivité (mmole)		
		OI	One	Autres		OI	One	Autres
5,07	24,8	4	1	10	27,4	0,8	0,4	15,2
0,92	7,8	0,8	0,3	3,6	12	0,6	0	6,6

C₆H₁₂ = 60 mmole ; TBHP = 60 mmole ; solvant = 50 ml ; catalyseur = 0,05 g ; t = 6 h ; T = 70 °C

Nous observons des résultats obtenus que les catalyseurs supportés sur la zircone à faible teneur en métal montrent de faible conversion du cyclohexane, qui ne dépasse pas les 12 %. En l'occurrence, les teneurs à 5 % ont donné des conversions plus importantes atteignant plus de 27 % dans l'acétonitrile. Ces catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanol dans les deux solvants. Cette sélectivité augmente avec la teneur en métal. En présence d'acide acétique, une sélectivité de 4 mmole en cyclohexanol est obtenue alors qu'en présence d'acétonitrile, elle ne dépasse pas 0,8 mmole malgré que la conversion soit plus grande.

Conclusion

L'évaluation des performances des différents catalyseurs à base de cobalt en oxydation du cyclohexane a montré que les échantillons sont plutôt actifs en présence d'acide acétique et conduisent à des sélectivités élevées en sous produits par rapport à celle obtenues en présence d'acétonitrile. Ceci est expliqué par l'absence de formation de complexe entre le métal et le solvant.

7. Conclusion générale

Nous avons étudié les performances de catalyseurs monométalliques supportés sur différents oxydes en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle en présence de l'acide acétique ou l'acétonitrile comme solvant.

Au cours de ces études préliminaires, nous avons montré que la réaction d'oxydation du cyclohexane ne peut donner de produits en absence de catalyseur ou d'agent oxydant. De plus, l'acide acétique réagit réellement comme solvant et ne joue pas le rôle d'oxydant ou de co-oxydant. Les supports testés comme catalyseurs ont montré une activité ainsi, une double fonctionnalité des catalyseurs a été confirmée. En oxydant le cyclohexanol en cyclohexanone nous avons pu confirmer que la cyclohexanone formée au cours de l'oxydation du cyclohexane n'est pas un produit secondaire après le cyclohexanol mais peut être le produit de déshydratation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle intermédiaire formé au cours de la réaction.

Nous avons également défini les conditions expérimentales d'évaluation catalytique. L'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle est étudiée à reflux (70 °C), en présence de 0,05 g de catalyseur. Une fois ces études préliminaires effectuées, nous avons débuté l'étude des performances des catalyseurs préparés en oxydation du cyclohexane en présence de deux solvants. Notre étude s'est développée autour des axes suivants : effet de l'oxydant, effet de la température, effet du métal, effet du pourcentage métallique et la regenerabilité des catalyseurs.

En étudiant les catalyseurs 3,7 % Ru/M_xO_y, nous avons constaté que Ru/Al₂O₃ et Ru/SiO₂ sont les plus actifs dans les deux solvants. Ils donnent en présence d'acide acétique,

des conversions aux alentours de 32 % et des TOF identiques (671 h^{-1}) et en présence d'acétonitrile, des conversions aux alentours de 18 % et des TOF proches (393 h^{-1}). Des sélectivités en mélanges olone et en sous produits des ces catalyseurs en milieu acide sont de l'ordre de 34 % et 12,5 % respectivement. Le catalyseur Ru/TiO₂ acquière en milieu acide une bonne activité due à la formation de complexe peracide très stable et le catalyseur Ru/ZrO₂ oriente la réaction vers la formation de sous produits en présence des deux solvants alors que le catalyseur Ru/CeO₂ favorise la formation de cyclohexanol. Le catalyseur supporté sur MgO ne donne pas de cyclohexanone en présence d'acétonitrile. Ru/Fe₂O₃ est peu actif dans les deux milieux. Nous notons également que tous les catalyseurs montrent une meilleure activité et sélectivités en produits en milieu acide acétique. En essayant de corréliser entre l'acidité des catalyseurs ou la taille des particules métalliques avec l'activité nous avons constaté que l'oxydation du cyclohexane est une réaction qui ne dépend ni de la taille des particules métalliques, ni de l'acidité des catalyseurs.

Nous avons démontré que l'activité et la sélectivité sont sensibles à la température de la réaction. En effet, l'activité des catalyseurs en présence d'acide acétique est nettement plus importante lorsque la réaction est à 70 °C plutôt qu'à 45 °C ou 25 °C. Cette étude nous a permis d'estimer l'ordre et les énergies d'activations de la réaction en présence des deux solvants (acide acétique et acétonitrile). Une étude plus approfondie sur l'oxydation du cyclohexanol à différentes températures a été menée dans le but d'une part, de confirmer la formation de la cyclohexanone par oxydation du cyclohexanol et d'autre part de déterminer l'ordre et l'énergie d'activation de cette réaction.

L'influence du rapport cyclohexane/oxydant en présence de l'acide acétique ou de l'acétonitrile a montré que l'activité augmente en milieu acide et donne un TOF maximal (775 h^{-1}) avec une sélectivité en mélange olone plus importante que celle des sous produits.

Nous avons aussi vérifié la stabilité et la régénération des catalyseurs. Cette étude a montré que nos catalyseurs sont stables, utilisables plusieurs fois (5 fois) et surtout qu'un simple chauffage sous argon, leur confère leurs activités initiales.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'influence de la teneur en métal (5 % et 1 %) nous ont permis de relier l'influence de la taille des particules, la nature du support ainsi que celle du solvant employé. Les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ ont donné les meilleurs résultats d'activité dans l'acide acétique qui a atteint 1863 h^{-1} pour la teneur de 1 %. L'activité augmente avec de la taille des particules dans les deux solvants.

L'activité intrinsèque des échantillons déposés sur TiO₂ diminue avec la teneur en métal et la taille des particules de ruthénium. Les échantillons déposés sur ZrO₂, CeO₂ et SiO₂

ont montré une diminution de l'activité avec l'augmentation de la teneur en métal. Les sélectivités en cyclohexanol des différents catalyseurs à base de ruthénium augmentent avec la teneur en métal en présence d'acide acétique.

En ce qui concerne la nature du métal, nous avons évalué des catalyseurs à base de platine et de cobalt déposés sur (Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2) ayant des teneurs 5 et 1 %. Ainsi les échantillons de platine déposés sur Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 ont montré une diminution de l'activité avec la teneur en métal en présence des deux solvants. En comparant les deux solvants, nous constatons que l'acide acétique conduit à des sélectivités très élevées en sous produits par rapport à celle obtenues en présence d'acétonitrile. Par ailleurs, des activités élevées sont obtenues en milieu acide en comparaison à celles obtenues en milieu acétonitrile et qui diminuent lorsque la teneur en platine augmente.

Les catalyseurs à base de cobalt sont sous forme d'oxydes (CoO et Co_3O_4). L'étude a montré une augmentation de la conversion du cyclohexane avec la teneur en cobalt. Ces catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanol dans les deux solvants.

Nous avons ainsi établi le classement des métaux suivant par ordre d'activité décroissante : $\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Co}$. De plus, le support le plus intéressant est l'alumine car son caractère acide ($150 \mu\text{mol.g}^{-1}$) et son aire spécifique ($95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) confèrent au catalyseur les meilleures activités.

Référence

- [1] F. P. Canhota, G. C. Salomao, N. M.F. Carvalho et O.A.C. Antunes, *Catal. Commu.* 9 (2008) 182.
- [2] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu et Y. He, *Catal. Today* 93–95 (2004) 735.
- [3] S. Shylesh, P. P. Samuel et A.P. Singh, *Appl. Catal., A: Gen.* 318 (2007) 128.
- [4] C. C. Guo, M. F. Chu, Q. Liu, Y. Liu, D. C. Guo et X. Q. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* 246 (2003) 303.
- [5] R. Zhao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, X Liu, Z. Zhang, Y. Wang, W. Zhan et G. Lu, *Green Chem.*, 8 (2006)459.
- [6] S. S. Reddy, B. D. Raju, A.H. Padmasri, P.K. Sai Prakash et K.S. Rama Rao, *Catal. Today* 141 (2009) 61.
- [7] A. Ebadi, N. Safari et M. Hassan, *Appl. Catal., A: Gen.* 321 (2007) 135.
- [8] A. Bellifa, D. Lahcen, Y.N. Tchena, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane et C. Kappenstein, *Appl. Catal., A: Gen.* 305 (2006) 1.
- [9] B. R. Jermy, D. R. Cho, K. V. Bineesh, S. Y. Kim et D. W. Park, *Microporous and mesoporous Materials*, 115 (2008) 281.
- [10] R. Petroff Saint-Arroman, B. Didillon, A. de Mallmann, J.M. Basset et F. Lefebvre, *Appl. Catal. A: Gen. Volume* 337(1) (2008) 78.
- [11] H. X. Yuan, Q. H. Xia, H. J. Zhan, X.H. Lu et K.X. Su, *Appl. Catal., A: Gen.* 304 (2006) 178.
- [12] I. Sokmen et F. Sevin, *J. Colloid and Interface Science* 264 (2003) 208.
- [13] P. Z. M. Josefina, D. Muriel, H. Yann, G. Anne, L. Lucien, L. Ginette, G. Mireya, C. M. Luisa et B. Geoffrey, *Appl. Catal., A: Gen.* 274 (2004) 295.
- [14] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka et M. Niwa, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 325.
- [15] D. Yang, M. Liu, W. Zhao et L. Gao, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2407.
- [16] Z. Wangcheng, L. Guanzhong, G. Yanglong, G. Yun, W. Yanqin, W. Yunsong, Z. Zhigang et L. Xiaohui, *J. RARE EARTHS*, Vol. 26, No. 4, Aug. (2008) 515.
- [17] Z. Y. Yuan, V. Idakiev, A. Vantomme, T. Tabakova, T. Z. Ren et B. L. Su, *Catal. Today* 131 (2008) 203.
- [18] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scott et J. Goldwasser, *Appl. Catal., A: Gen.* 170 (1998) 307.
- [19] N. Perkas, D. P. Minh, P. Gallezot, A. Gedanken et M. Besson, *Appl. Catal., B: Environ.* 59 (2005) 121.

- [20] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi et K. Eguchi, *Appl. Catal., B: Environ.* 81 (2008) 56.
- [21] V. Mazierri, N. Figoli, F. C. Pascual et P. Largentière, *Catal. Lett.*, Vol. 102, Nos. 1–2, July 2005.
- [22] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J Wang et Z. Yan, *Catal. Commu.*, 7 (2006) 387.
- [23] I. C.M.S. Santos, J. A.F. Gamelas, M. S. S. Balula, M. M.Q. Simoes, M. G. P.M.S. Neves, J. A.S. Cavaleir et A. M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 262 (2007) 41.
- [24] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang et X. Li, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 223.
- [25] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, X.Li et F. Wang, *Catal. Lett.*, Vol. 99, Nos. 3–4, February 2005.
- [26] S. Shylesh, C. Srilakshmi, A.P. Singh et B. G. Anderson, *Microporous and mesoporous Materials*, 99 (2008) 334.
- [27] S.S. Lin et H.S. Weng, *Appl. Catal. A: Gen.* 105 (1993) 289.
- [28] Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamaru, Y. Takeda, M. Sano, K. Hashimoto et T. Miyake, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 276 (2007) 1.
- [29] L. X. Xu, C. H. He, M. Q. Zhu et S. Fang, *Catal. Lett.*, Vol. 114, Nos. 3–4, April 2007.
- [30] G. Lu, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang et J. Suo, *Catal. Lett.*, Vol. 97, Nos. 3–4, September 2004.
- [31] G. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang et J. Suo, *Appl. Catal. A: Gen.* 280 (2005) 175.
- [32] N.I. Kuznetsova, N.V. Kirillova, L.I. Kuznetsova et V.A. Likholobov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 204–205 (2003) 591.
- [33] N. Radic, B. Grbic et A. Terlecki-Baricevic, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 153.
- [34] L. Carballo et E. Wolf, *J. Catal.* 73 (1978) 366.
- [35] M. Kobayashi, T. Kanno, A. Konishi et H. Takeda, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 89.
- [36] V. Labalme, E. Garbowsky, N. Ghilhaume et M. Primet, *Appl. Catal. A: Gen.* 138 (1996) 93.
- [37] C. Pliangos, I.V. Yentekakis, V.G. Papadakis, C.G. Vayenas et X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 14 (1997) 161.
- [38] P. Papaefthimiou, T. Ioannides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 15 (1998) 75.
- [39] T.F. Garetto et C.R. Apestegua, *Catal. Today* 62 (2000) 189.
- [40] P. Marecot, A. Fakche, B. Kellali, G. Mabilon, M. Prigent et J. Barbier, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 (1994) 283.
- [41] B. Hu, W. Zhou, D. Ma et Z. Liu, *Catal ; Comm.* 10 (2008) 83.
- [42] R. Anand, M. S. Hamdy, R. Parton, T. Maschmeyer, J. C. Jansen et U. Hanefeld, *Appl.*

Catal. A, Gen. 355 (2009) 78.

[43] D. Yang, M. Liu, W. Zhao et Lin Gao, Catal. Comm. 9 (2008) 2407.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Discussion et conclusion générale

L'objectif de ce travail a consisté à évaluer les performances de catalyseurs supportés à base de différents métaux (Ru, Pt et Co) en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle en phase liquide. Pour cela, nous avons préparé et caractérisé des catalyseurs à base de métaux supportés sur des oxydes (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 et MgO).

L'analyse de la littérature nous a en effet montré qu'aucune étude comparative des métaux supportés n'est disponible pour l'oxydation du cyclohexane. Pourtant, les catalyseurs à base de ruthénium semblent prometteurs pour réaliser cette réaction. En effet, les complexes de ruthénium ont montré des conversions élevées (97 %) avec de bonnes sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone. Dans notre travail nous avons étudié, le rôle du support, du métal et du solvant, paramètres clefs qui reviennent dans beaucoup de réaction catalytique et pour différents types de matériaux.

Une première partie du travail réalisé nous a permis de préparer et de caractériser les catalyseurs supportés sur des supports ayant des caractéristiques différentes : acide (Al_2O_3) ou basique (MgO), réductible (CeO_2), amorphe (SiO_2), à faible site acide de Lewis (ZrO_2), très réductible (Fe_2O_3), et enfin un support conduisant à de fortes interactions avec le métal (TiO_2). Les résultats des analyses de l'acidité des supports nous a permis d'établir un classement par ordre d'acidité décroissante : $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$. Ce classement est conservé lorsque le ruthénium est supporté sur ces oxydes.

Lors de la préparation des catalyseurs supportés sur le ruthénium, nous avons noté une forte perte en métal au cours de la calcination (26 %) due à la sublimation de l'oxyde de ruthénium formé. Ainsi, les catalyseurs à base de ruthénium ne doivent subir que des traitements de réductions. Nous avons par la suite déterminé l'accessibilité métallique de nos catalyseurs pour lesquels nous avons constaté une dépendance de la dispersion avec la nature du support. En effet, plus le support est acide plus la mobilité des particules métalliques à la surface est favorisée et par conséquent la formation de grosses particules est obtenue

conduisant à de faibles dispersions. De plus, nous avons remarqué que pour tous les catalyseurs, une augmentation de la dispersion avec la teneur en métal sauf pour le cas de l'oxyde de titane. Notons que les analyses microscopiques ont appuyé les résultats de la chimisorption.

La seconde partie du travail réalisé nous a permis de comparer les performances du ruthénium supporté sur les différents supports dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de teriobutyle en présence de l'acide acétique.

Nous avons relié l'influence des tailles de particules métalliques à l'activité et à la sélectivité des catalyseurs. Nous avons ainsi vérifié que l'oxydation du cyclohexane est une réaction sensible à la structure des catalyseurs. En effet, les fréquences intrinsèques TOF des catalyseurs diminuent avec l'augmentation de la taille des particules de ruthénium. Aussi, nous avons pu relier la force des sites acides de Lewis des catalyseurs à leur activité intrinsèque. L'activité des catalyseurs augmente avec l'acidité, et le classement des activités des catalyseurs en milieu acide acétique est le suivant : $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{ZrO}_2 > \text{Ru}/\text{SiO}_2 > \text{Ru}/\text{CeO}_2 > \text{Ru}/\text{MgO}$. Nous avons ainsi confirmé que la réaction est directement liée à l'acidité des supports. L'oxyde de titane TiO_2 a un comportement exceptionnel, vu qu'en milieu acide il parvient à créer avec le solvant un complexe métal acide-peracétique très stable, et qui réagit par la suite avec l'oxydant, donnant naissance à une bonne interaction entre le complexe et le cyclohexane. En ce qui concerne la sélectivité, nous avons constaté une augmentation de la sélectivité en alcool avec celle de la taille des particules métalliques et avec la diminution de l'acidité. Enfin, nous avons prouvé que l'oxydation du cyclohexane en présence des catalyseurs est bi fonctionnelle, où le métal et le support interviennent en même temps.

Par la suite, nous avons étudié l'influence du solvant (l'acetonitrile) sur l'activité et la sélectivité et nous avons établi un classement décroissant d'activité dans l'acetonitrile (solvant polaire) : $\text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\text{ZrO}_2 = \text{Ru}/\text{SiO}_2 > \text{Ru}/\text{CeO}_2 > \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{MgO}$. Nous avons constaté que le catalyseur à support acide $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est très actif en milieu acide acétique. Cette activité diminue en présence de l'acetonitrile. Les activités des autres catalyseurs semblent conserver plus ou moins leur classement, mais il semblerait que l'activité diminue en milieu très polaire (acetonitrile).

La réaction d'oxydation du cyclohexane est plutôt orientée vers la production du cyclohexanol avec des sélectivités élevées atteignant 100 % pour les catalyseurs supportés sur la cerine et l'oxyde de fer (oxydes réductibles). Il est connu que plus un solvant est polaire

plus il peut créer des liaisons hydrogènes avec le cyclohexanol et la cyclohexanone. Les réactifs ainsi seront solvatés et ne vont plus réagir.

Nous avons aussi réalisé une étude des différents paramètres influençant la réaction d'oxydation du cyclohexane dans l'acide acétique et l'acétonitrile, en présence des deux meilleurs catalyseurs (Ru/Al₂O₃ et Ru/TiO₂). Nous avons aussi estimé leurs activités et leurs sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone.

L'influence de la masse du catalyseur a été étudié sur Ru/Al₂O₃ (m= 0,025 g ; 0,05 g et 0,1 g). Nous avons constaté qu'en milieu acide acétique, l'activité passe par un maximum pour une masse de 0,05 g. En revanche, en présence d'acétonitrile, l'activité du catalyseur Ru/Al₂O₃ augmente progressivement avec sa masse. En ce qui concerne la sélectivité et en comparant les deux solvants, nous avons noté que le milieu acide acétique favorise la formation de la cétone alors que l'acétonitrile favorise la formation de l'alcool et ceci quelque soit la masse utilisée.

L'influence de la quantité de TBHP sur la réaction d'oxydation du cyclohexane dans les solvants acide acétique et acétonitrile a été étudié sur le catalyseur Ru/Al₂O₃ en variant le rapport cyclohexane : oxydant : 1 :0,5 ; 1 :1 et 1 :2. Nous avons constaté qu'en présence de l'acétonitrile une diminution de l'activité et de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation du rapport molaire cyclohexane/oxydant. Par contre, en présence d'acide acétique, l'activité passe par maximum pour le rapport 1 :1 et la sélectivité en cyclohexanol diminue avec l'augmentation du rapport molaire cyclohexane/oxydant. Ce résultat montre bien l'influence du solvant sur la réactivité du catalyseur. Le solvant polaire (acétonitrile) semble solvater l'oxydant TBHP, ce qui l'empêche d'oxyder l'alcane engendrant ainsi une faible sélectivité en alcool.

L'influence de la température (T= 25 °C, 45 °C, 60 °C, 65 °C et 70 °C) a également été étudiée sur les catalyseurs Ru/Al₂O₃ et Ru/TiO₂ en présence de l'acide acétique et de l'acétonitrile. Nous avons noté dans les deux solvants, une augmentation de l'activité et une diminution de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la température. Nous avons ensuite estimé l'énergie d'activation dans les deux cas et nous avons montré que la réaction d'oxydation du cyclohexane est d'ordre 2 par rapport au cyclohexane. Nous constatons de ces résultats que l'acide acétique facilite la réaction d'oxydation vu qu'elle ne nécessite que 0,438 KJ/mole et 31,32 KJ/mole en présence des catalyseurs Ru/TiO₂ et Ru/Al₂O₃ respectivement, alors que l'acétonitrile nécessite 99,06 KJ/mole et 84,51 KJ/mole.

Par ailleurs, nous remarquons qu'en milieu acide acétique, l'énergie d'activation est plutôt petite en présence du catalyseur Ru/TiO₂, ce qui confirme la formation du complexe métal- acide peracétique.

Enfin, nous avons identifié la cause de la désactivation de nos catalyseurs après cinq (5) cycles d'utilisation. Celle-ci est en effet principalement due à un empoisonnement des sites actifs du catalyseur par des espèces fortement adsorbées. L'activité initiale du catalyseur peut être retrouvée par un simple traitement thermique sous atmosphère inerte.

Une investigation plus poussée sur l'oxydation du cyclohexanol a été réalisée. Cette étude a été menée dans le but d'une part, de confirmer la formation du cyclohexanone par oxydation du cyclohexanol et d'autre part pour déterminer l'ordre et l'énergie d'activation de cette réaction. Ainsi nous avons oxydé le cyclohexanol en présence de Ru/TiO₂ dans les deux solvants ; acetonitrile et acide acétique et à différentes températures ; 60°C, 65°C et 70°C. Nous avons ainsi pu vérifier que la réaction d'oxydation du cyclohexanol est une réaction d'ordre 2. En estimant les énergies d'activations dans chaque solvant, nous avons constaté que l'énergie d'activation est petite en milieu acide acétique (70,44 KJ/mole) alors qu'en présence de l'acetonitrile elle atteint (141,78 KJ/mole). Comparativement aux résultats mentionnés dans la littérature, nous pouvons dire que nos catalyseurs sont nettement plus actifs.

La troisième partie du travail effectuée nous a permis de voir l'influence de la teneur en métal des catalyseurs supportés (x= 1 % et 5 %) sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle en présence des trois solvants. Nous avons obtenu en présence d'acide acétique, une diminution de l'activité et une augmentation de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la teneur en métal pour la majorité des catalyseurs à l'exception de Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂ qui ont montré une activité meilleure pour la teneur de 3,7 %. En présence du cyclohexane, nous avons constaté une diminution de l'activité et de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la teneur en métal pour la plupart des catalyseurs à l'exception de Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂ qui ont montré une activité meilleure pour la teneur de 3,7 %. En présence de l'acetonitrile, nous avons noté une augmentation de l'activité et une diminution de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la teneur en métal pour la majorité des catalyseurs à l'exception de Ru/TiO₂ et Ru/ZrO₂ qui ont montré une activité meilleure pour la teneur de 3,7 %.

Nous avons ensuite préparé et caractérisé des catalyseurs à base de métal noble (platine) et autres à base de métal classique (cobalt). Ainsi, nous avons préparé des catalyseurs à différentes teneur en métal (x= 1 % et 5 %) et supportés sur : Al₂O₃, TiO₂ et

ZrO₂. L'accessibilité métallique des catalyseurs à base de platine supportés sur Al₂O₃ et ZrO₂ augmentent avec de la teneur en platine. Par contre, les catalyseurs supportés sur TiO₂ montrent une diminution de l'accessibilité métallique avec l'augmentation de la teneur en platine. Ces catalyseurs ont dévoilé une augmentation de l'activité et une diminution de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la teneur en métal, en présence des trois solvants. L'acide acétique a donné les meilleurs TOF. Par ailleurs, ces catalyseurs semblent plus sélectifs en alcool que ceux supportés sur le ruthénium. Les activités intrinsèques des catalyseurs à base de cobalt qui se composent de deux oxydes métalliques CoO et Co₃O₄ n'ont pas été déterminées. Les conversions obtenues ont augmenté avec la teneur en cobalt. Il semble des résultats obtenus que ces catalyseurs sont sélectifs en alcool dans les trois solvants à l'exception des catalyseurs Co/TiO₂. Notons que l'acide acétique oriente la réaction vers la formation équimolaire en mélange olone.

Résumé

L'objectif de ce travail a été axé sur la préparation des catalyseurs à base de différents métaux (Ru, Pt et Co) supportés sur des oxydes métalliques (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 et MgO). Leurs performances ont été par la suite évaluées en oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) en phase liquide. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques : Mesure de surface par BET, IR de la thermodesorption de la pyridine pour estimer l'acidité, DRX, ICP-OES, Chimisorption d'hydrogène et MET. L'influence des divers paramètres sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de 3-4 % Ru/oxydes a montré que l'activité et la sélectivité en produits ne dépendent ni de la taille des particules métalliques et ni de l'acidité des catalyseurs. Les supports testés comme catalyseurs ont montré une activité et une sélectivité en produits qui sont largement améliorées en présence du métal. Un mécanisme bifonctionnel de la réaction est confirmé. L'augmentation de la température (25-70°C) favorise la formation de la cyclohexanone qui nécessite une énergie d'activation plus élevée que celle du cyclohexanol. La présence de différents solvants (acide acétique et acetonitrile) influence directement sur le mécanisme de la réaction ; l'acide acétique favorise la formation du cyclohexanol. Les catalyseurs subissent une désactivation progressive après cinq cycles et sont facilement régénérés par simple traitement thermique sous atmosphère inerte. Des catalyseurs à base de métal noble (platine) et autres à base de métal classique (cobalt) à différentes teneurs en métal ($x = 1\%$ et 5%) et supportés sur : Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 ont été préparés, caractérisés et testés. Une diminution de l'activité avec l'augmentation de la teneur en Pt a été notée alors que les catalyseurs à base de cobalt ont montré une augmentation de la conversion du cyclohexane avec la teneur en cobalt. Ces catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanol dans les deux solvants.

Mots clés : Cyclohexane, Oxydation, TBHP, Ruthénium, oxydes métalliques, Platine, Cobalt.

Abstract

The objective of this work was centered on the preparation of catalysts containing various metals (Ru, Pt and Co) supported on metallic oxides (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 and MgO), then evaluated their performances in oxidation of cyclohexane by hydroperoxide of tertiobutyle (TBHP) in liquid phase. These catalysts were characterized by various techniques: Measure of surface by BET, IR of the pyridine thermodesorption to estimate acidity, DRX, ICP-OES, Chimisorption of hydrogen and TEM. The influence of the various parameters on the reaction of oxidation of cyclohexane in the presence of 3-4 % Ru/oxydes showed that the activity and the selectivity don't depend on the size of the metal particles and the acidity of catalysts. Supports tested as catalysts showed an activity and a selectivity in products which are largely improved in the presence of metal. A bifunctional mechanism of the reaction is thus confirmed. The increase in the temperature (25-70°C) favours the formation of the cyclohexanone which requires an activation energy higher than cyclohexanol one. The presence of various solvents (acid acetic and acetonitrile) influence directly on the mechanism of the reaction; the acetic acid favours the formation of cyclohexanol. The catalysts undergo a progressive desactivation after five cycles of the reaction. A regeneration is possible by heat treatment under inert atmosphere. Catalysts contain noble metal (platinum) and others containing traditional metal (Cobalt) with various contents of metal ($x = 1\%$ and 5%) and supported on: Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 were prepared, characterized and tested. A reduction in the activity with the increase in the Pt content was noted whereas the catalysts containing cobalt showed an increase in the cyclohexane conversion with the cobalt content. These catalysts are selective to cyclohexanol in two solvents.

Key word: Cyclohexane, Oxidation, TBHP, Ruthenium, metallic oxides, Platine, Cobalt.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير محفزات معدنية (Ru, Pt, Co) محملة على اكسيدات معدنية ($Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, ZrO_2, CeO_2, Fe_2O_3, MgO$). تم تطبيق هذه المحفزات في دراسة اكسدة cyclohexane في وسط سائل بوجود مؤكسد TBHP. تلقت هذه المواد المحضرة عدة تحاليل تقنية منها: BET, IR, DRX, ICP-OES و الامتزاز الكيميائي للهيدروجين. بينت مختلف العوامل المؤثرة على اكسدة cyclohexane بوجود المحفزات Ru/M_xO_y 3-4 % ان الفاعلية و الانتقائية للمواد الناتجة غير مرتبطة بمقياس او بحامضية الحبيبات المعدنية بل بطبيعة المذيب الموجود في الوسط. تطبيق الاكسيدات المعدنية كمحفزات لاكسدة cyclohexane اعطت فاعلية و انتقائية للمواد الناتجة و وجود معدن محمل عليها حسنها. اذ ارتفاع درجة حرارة التفاعل من 25 م الى 70 م الى انتاج cyclohexanone بطاقة تفاعل اكبر من طاقة cyclohexanol. وجود مذيبات مختلفة (حمض الخل acétique و acetonitrile) أثرت مباشرة على آلية التفاعل حيث أن حمض الخل يفضل تشكيل cyclohexanol. تنعدم فاعلية المحفزات بعد خمسة إستعمالات متتالية و يتم إسترجاعها بواسطة التسخين. اعدت محفزات البلاتين والكوبالت (Pt, Co) (1-5 %) المحملة على (Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2) وأختبرت في اكسدة cyclohexane. إنخفضت فاعلية Pt مع ارتفاع محتويات المعدن في حين ظهرت زيادة في تحويل cyclohexane مع الكوبالت Co. هذه المحفزات ذات انتقائية لالسيكلوهيكسانول cyclohexanol في المذيبان (حمض الخل acétique و acetonitrile).

كلمات مفتاحية: cyclohexane , اكسدة, TBHP, اكسيدات معدنية , Ruthénium, Platine, Cobalt.