



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique



Mémoire présenté à
L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID - TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

En Catalyse et Chimie Verte

Par

M^{me} HAMEL Hanane

PREPARATION DES CATALYSEURS
MONO ET BIMETALLIQUES A BASE D'OR
APPLICATION EN OXYDATION DU CYCLOHEXENE.

Soutenu le 01/07/2013

Devant le jury composé de :

Président : Pr. CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine Professeur - Université A. B. - Tlemcen
Examineurs : Dr. REKKAB Ilhem M.C.A - Université A. B. - Tlemcen
Dr. SOULIMANE Ritha M.C.A - Université A. B. - Tlemcen
Rapporteur : Pr. BACHIR Redouane Professeur - Université A. B. - Tlemcen

INTRODUCTION GENERALE

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif malgré un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 mais qui ne révélèrent qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. Deux découvertes clés ont fait de l'or, un enjeu des recherches en catalyse. En 1985, Hutchings prévoyait que l'or serait le meilleur des catalyseurs pour la conversion d'acétylène en chlorure de vinyle ^[1]. Quelques années plus tard, Haruta et coll. ^[2] montraient que l'or pouvait être un catalyseur très actif à des températures modérées pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Depuis, il a été démontré que les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un grand nombre de réactions telles que l'oxydation des oléfines en dérivés oxygénés qui reste toujours un défi dans la chimie moderne et le monde de l'industrie ^[3-4] et en particulier, l'oxydation du cyclohexène qui est un moyen important pour la synthèse d'intermédiaires chimiques comme le 2-cyclohexène-1-ol et le 2-cyclohexène-1-one dans la fabrication des produits pharmaceutiques à hautes valeurs ^[5].

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre donne quelques éléments bibliographiques sur l'or et fait le point sur l'ensemble des méthodes de préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or et leurs applications dans la réaction d'oxydation de cyclohexène.

Le second chapitre sera réservé à la partie expérimentale où nous allons décrire le dispositif de préparation des catalyseurs étudiés, leur caractérisation et le protocole de la réaction catalytique.

Enfin le dernier chapitre discute l'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail et nous finissons par une conclusion générale.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la préparation et la caractérisation des catalyseurs mono et bimétalliques à base d'or dont le but est d'améliorer l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexène.

Pour atteindre cet objectif, nous avons procédé à la préparation des catalyseurs monométalliques Au/TiO₂ et Fe/TiO₂ par dépôt précipitation à l'urée comme catalyseurs de références. Par ailleurs nous avons synthétisé quatre catalyseurs bimétalliques Au-Fe/TiO₂ par deux méthodes différentes Co-dépôt précipitation à l'urée et dépôt précipitation à l'urée d'or suivi d'une imprégnation de fer pour montrer l'influence de l'ajout de fer et de la teneur en métal. Ces matériaux sont essentiellement caractérisés par l'absorption atomique et l'infrarouge à transformée de Fourier (FITR).

Les résultats des tests catalytiques montrent que les catalyseurs présentent des activités relativement bonnes. Les catalyseurs monométalliques sont plus sélectifs envers l'époxyde alors que les catalyseurs bimétalliques 0,5%Au-1,5%Fe/P25 favorisent la formation de la cétone saturée comme produit majoritaire. Cependant le changement de la teneur en métal favorise une augmentation de l'activité qui peut aller jusqu'à 33 % donné par le catalyseur 1,5%Au-0,5%Fe/P25 préparé par DPU-IMP en formant le mélange cyclohexenone /cyclohexenone.

ملخص:

المحفزات أحادية المعدن ذهب/أكسيد التيتانيوم حديد/أكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة DPU والمحفزات ثنائية المعدن Au-Fe/TiO₂ مع نسب مختلفة من الذهب و الحديد المحضرة بطريقة Co-DPU و DPU-IMP استعملت في أكسدة الهكسين الحلقي بوجود الأوكسجين الجزيئي كمؤكسد. التفاعل تم تحت درجة 80° مئوية بوجود الهيببتان كمحلل. تمت دراسة خصائص هذه المحفزات بالطرق التالية : FITR- AA.

دراسة مفعول محتوى كل من الذهب والحديد بينت أن المحفز 1,5%Au-0,5%Fe/TiO₂ المحضر بطريقة DPU-IMP أعطى أفضل تحول (33%) مع انتقائية نحو المركب كيتون-كحول.
الكلمات المفتاحية : محفز أحادية و ثنائية المعدن ، الحديد ، الذهب ، أكسيد التيتانيوم،الهكسين الحلقي.

Résumé :

Les catalyseurs monométalliques Au/TiO₂ et Fe/TiO₂ préparés par DPU et bimétalliques Au-Fe/TiO₂ de différentes teneurs en or et de fer préparés par Co-DPU et DPU-IMP ont été utilisés pour l'oxydation du cyclohexene avec l'oxygène moléculaire comme oxydant. La réaction a été réalisée dans un autoclave à une température de 80°C en présence de l'heptane comme solvant. Ces catalyseurs ont été caractérisés par AA et FITR.

L'étude de l'effet de d'alliage Fe-Au et la teneur en métal montre que le catalyseur 1,5%Au-0,5%Fe/TiO₂ synthétisé par un dépôt précipitation à l'urée d'or suivi par imprégnation du Fer a donné une meilleure conversion de 33% avec une sélectivité vers le mélange 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one.

Mots clés : catalyseur monométallique, catalyseur bimétallique, Au, Fe, TiO₂, cyclohexene, DPU, Co-DPU, DPU-IMP.

Abstract:

The monometallic catalysts Au/TiO₂ and Fe/TiO₂ were prepared by DPU and bimetallic catalysts Au-Fe/TiO₂ with different loads of gold and iron prepared by Co-DPU or DPU-IMP used for oxidation of cyclohexene with oxygen as an oxidant. The reactions were carried out in an autoclave at 80 °C with heptanes as solvent. These catalysts were characterized by AA and FITR.

The study of the effect of Fe content and Au content shows that the catalyst 1,5%Au-0,5%Fe/TiO₂ synthesized by DPU-IMP give the highest conversion (33%) with selectivity towards 2-cyclohexene-1-ol, 2-cyclohexene-1-one.

Key words: monometallic catalyst, bimetallic catalysts, Au, Fe, TiO₂, cyclohexene, DPU, Co-DPU, DPU-IMP.