

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Mémoire présenté à*

L'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique*

Pour l'Obtention du diplôme de

**MAGISTER**

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie fine*

*Par*

***Nacer FERRAH***

**CARACTÉRISATION DE CATALYSEURS  
A BASE DE RHODIUM APPLIQUES  
A L'HYDROGENATION SELECTIVE DES ENONES**

Soutenu le 02/07/2008 devant le jury composé de

Président : **Amina. NEGADI.**

Professeur - U.A.B.B Tlemcen

Examineur : **AbdelKader. BENGUEDDACH.**

Professeur - U.Oran.Es-Sénia

**Abderrahim. CHOUKCHOU-BRAHAM.**

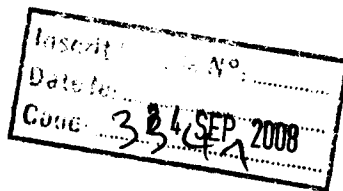
Professeur - U.A.B.B Tlemcen

**Sumeya. MERAD-BEDRANE.**

Maître de conférences - U.A.B.B Tlemcen

Rapporteur : **Redouane. BACHIR.**

Professeur - U.A.B.B Tlemcen



|  |    |
|--|----|
| <b>I. Introduction</b>   | 1  |
| <b><u>Etude bibliographique</u></b>  |    |
| <b>II. L'hydrogénation sélective des énones</b>  | 3  |
| Généralités  | 3  |
| II.1 Effet de la structure du substrat sur l'activité et la sélectivité  | 7  |
| II.2.Effet du support sur l'activité et la sélectivité   | 7  |
| II.3.Effets des paramètres de la réaction catalytique sur l'activité et la sélectivité   | 8  |
| • Température  | 8  |
| • Pression   | 8  |
| • La concentration initiale en réactif   | 10 |
| • Solvant  | 11 |
| II.4.Hydrogénation sélective des énones par les catalyseurs monométalliques à base de Rh.  | 12 |
| <b>III. Catalyseurs métalliques supportés</b>  | 12 |
| III.1 Préparation des catalyseurs supportés  | 13 |
| III.1.1.Support  | 13 |
| III.1.2.Préparation des catalyseurs supportés par imprégnation   | 15 |
| • Imprégnation avec interaction  | 15 |
| • Imprégnation sans interaction  | 16 |
| III.2.Le séchage   | 16 |
| III.3. La calcination  | 18 |
| III.4. L'activation  | 18 |
| III.5. Quelques techniques industrielles d'imprégnation  | 19 |
| <b>VI. Caractérisation des catalyseurs supportés par la chimisorption et titrage des molécules (H<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>) :</b> | 21 |
| VI.1.Généralités   | 21 |
| VI.2.Intéraction de l'hydrogène avec les métaux du groupeVIII  | 25 |
| VI.3.détermination de l'accessibilité métallique   | 25 |

|  |    |
|--|----|
| <b>V .Caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée (RTP)</b>          | 27 |
| V.1.RCP  | 28 |
| V.2 Réduction en température programmée par RCP  | 29 |
| a. Thermodynamique de la RTP   | 29 |
| b. Mécanisme de réduction  | 33 |
| c. Calcul des paramètres cinétiques de la RTP  | 35 |
| <br><b><u>Partie expérimentale</u></b>   |    |
| <b>I .Introduction</b>   | 38 |
| <b>II. Préparation des catalyseurs</b>   | 39 |
| II.1 Préparation des supports  | 39 |
| II.2 Préparation des catalyseurs monométalliques Rh/support                                      | 39 |
| II.3 Mode opératoire   | 40 |
| II.4 Mode opératoire de traitement thermique   | 41 |
| <b>III .Caractérisation des catalyseurs par chimisorption et titrage</b>                         | 42 |
| III.1 Mode opératoire  | 42 |
| III.2 Protocole de calcul  | 43 |
| III.3 Mesure de la taille moyenne des particules   | 45 |
| III.4 Exemple d'un calcul de la dispersion (D%) et la taille moyenne des cristallites de rhodium | 46 |
| <b>VI .Caractérisation des catalyseurs par RTP</b>   | 47 |
| Mode opératoire de la RTP  | 47 |
| Calcul de la consommation d'hydrogène lors d'un profile du RTP-H <sub>2</sub>                    | 50 |



**Résultats et discussion**

|   |    |
|---|----|
| <b>I. Mesure de l'accessibilité métallique des catalyseurs<br/>par les molécules sondes H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>.</b> | 53 |
| I.1 Effet de la température   | 53 |
| I.2 Effet de la teneur en métal   | 54 |
| I.3 Effet du support  | 55 |
| <b>II. Réduction en température programmée (RTP)</b>  | 57 |
| II.1 Effet de la température  | 57 |
| II.2 Effet de la teneur en métal  | 59 |
| II.3 Effet du support   | 61 |
| <b>III. Discussions</b>   | 65 |
| <b>Conclusion générale</b>  | 71 |
| <b>Références bibliographiques</b>  | 73 |



Des études préalables réalisées au laboratoire [1] ont permis de tester des catalyseurs à base de rhodium en réaction d'hydrogénation de 2-cyclohexénone, ces études ont montré que la sélectivité et l'activité de ces catalyseurs dans l'hydrogénation de 2-cyclohexénone dépend de plusieurs facteurs tel que le support, la température de calcination et de réduction, la teneur en métal...

Dans les catalyseurs métalliques supportés, la phase métallique représente la phase active dans les réactions d'hydrogénations, donc la caractérisation de la phase métallique devient une étape indispensable, en effet la performance de catalyseur dépend principalement de l'accessibilité métallique, aux propriétés redox de métal, ainsi que le degré d'interaction entre le métal et le support [2].

Plusieurs efforts étaient effectués dans l'étude des réactions d'hydrogénations sélectives des aldéhydes et cétones  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés pour pouvoir sélectionner une ou plusieurs classes de catalyseurs métalliques supportés pour ce type de réactions, plusieurs métaux ont été utilisés comme, le rhodium, le platine, le ruthénium, le nickel, le cobalt..., ils ont conduits à une grande différence en activité et sélectivité, parfois ces métaux sont modifiés par des alliages, par addition de promoteurs, par utilisation de fort interaction métal-support(SMSI) et par modification des effets électroniques autour de réactifs au moyen de solvant, un tableau récapitulatif cité dans le chapitre bibliographique résume quelque données expérimentales de l'activité et la sélectivité de certains aldéhydes et cétones  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés.

L'objectif de ce travail est de caractériser les catalyseurs à base de rhodium (tester préalablement à la réaction d'hydrogénation sélective de 2-cyclohexénone) par chimisorption et titrage de molécules sondes ( $H_2$ ,  $O_2$ ) et par réduction en température programmée (RTP- $H_2$ ) par système chromatographique pulsé.



Ce travail est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons une synthèse bibliographique portant sur l'hydrogénation des cétones et aldéhydes  $\alpha$  -  $\beta$  insaturés sur les catalyseurs métalliques supportés suivie d'un rappel sur la caractérisation de ce type de catalyseurs par chimisorption et réduction en température programmée.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents instruments utilisés dans ce travail, ainsi que les modes opératoires suivies lors des manipulations.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus pour la caractérisation des différents catalyseurs.

Enfin dans une dernière partie de ce mémoire, une discussion de nos résultats ramenés à ceux de l'étude de l'activité catalytique est proposée.



## II) L'hydrogénation sélective des énones :

### Généralités :

L'hydrogénation sélective des aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés est une réaction de grande importance [3-8], le produit désiré de cette réaction est l'alcool insaturé qui forme une classe de produits indispensables comme synthons dans l'industrie chimique.

Thermodynamiquement, la réduction du doublet éthylénique est favorisée par rapport au groupement carbonyle [9-11].

Les alcools insaturés sont largement utilisés dans l'industrie chimique (parfumerie, droguerie...), ces composés peuvent être sélectivement hydrogénés en catalyse homogène avec l'utilisation des complexes des métaux de transition [12-14] mais cette voie pose beaucoup de problèmes : pollution ; séparation et recyclage des catalyseurs, ce qui n'est pas le cas avec la catalyse hétérogène pour laquelle les catalyseurs sont plus stables et facilement séparables en fin de la réaction, en plus de ça, la pollution est très réduite par rapport à la catalyse homogène.

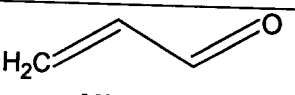
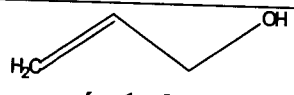
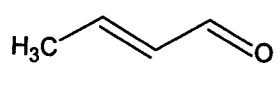
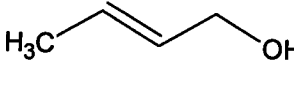
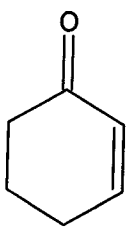
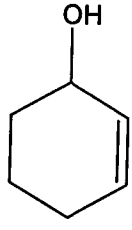
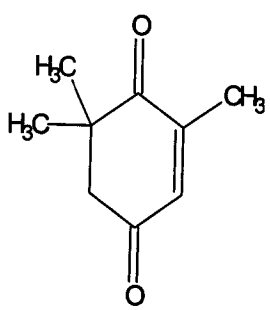
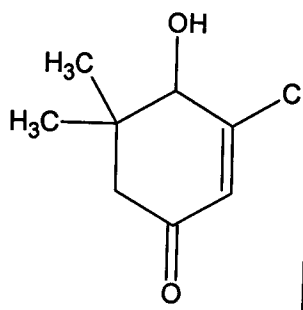
Notons que pour la catalyse hétérogène, il est très utile de caractériser la structure et la morphologie des catalyseurs et associer ces résultats avec la performance (activité et sélectivité) du catalyseur pour pouvoir expliquer le mécanisme réactionnel.

La sélectivité vers un produit intermédiaire (comme un alcool insaturé) est vivement recherchée en synthèse chimique. La sélectivité dépend de plusieurs facteurs comme la structure du substrat, le type et la structure du catalyseur, le solvant.

Le tableau 1 regroupe les sélectivités aux alcools insaturés sur des catalyseurs monométalliques à partir de différents substrats :

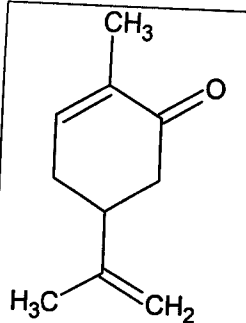
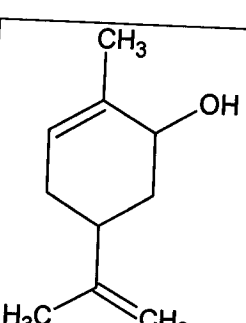
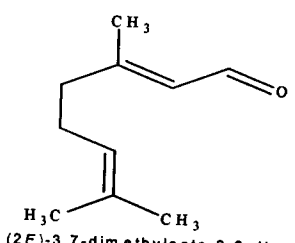
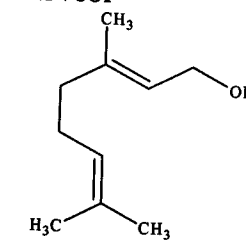
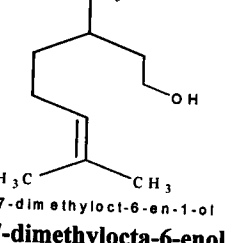
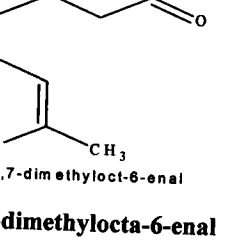
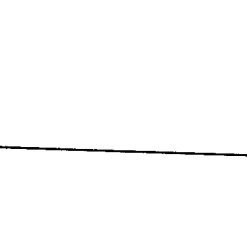


**Tableau 1 : les sélectivités aux alcools insaturés sur des catalyseurs monométalliques à partir de différents substrats [15] :**

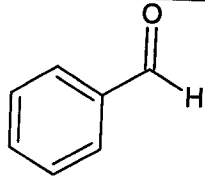
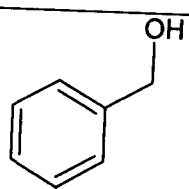
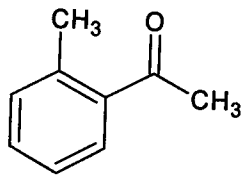
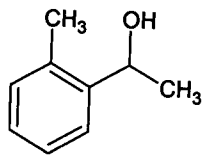
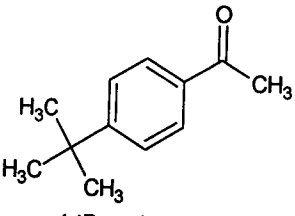
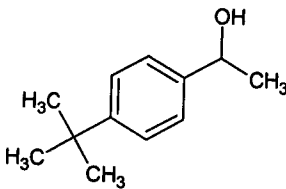
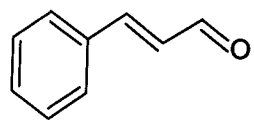
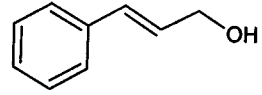
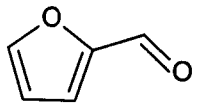
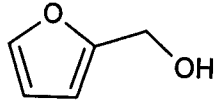
| réactif   | Produit désiré   | catalyseur   | Sélectivité (%)       | Conversion (%)         |
|---|--|--|-----------------------|------------------------|
| <br><b>acroléine</b>                                 | <br><b>propén-1-ol.</b>                         | <b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                  | <b>0</b>              | <b>&lt;5</b>           |
| <br><b>crotonaldehyde.</b>                           | <br><b>butén-2-ol</b>                           | <b>Rh/SiO<sub>2</sub></b><br><b>Rh/SiO<sub>2</sub></b> | <b>2</b><br><b>15</b> | <b>10</b><br><b>30</b> |
| <br><b>2cyclohexénone.</b>                          | <br><b>2-cyclohexénol</b>                      | <b>Rh/SiO<sub>2</sub></b>                              | <b>0</b>              | <b>100</b>             |
| <br><b>2, 6,6 trimethyl-2-cyclohexén-1,4dione.</b> | <br><b>2, 6,6trimethyl-2-cyclohexén-1-ol.</b> | <b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                  | <b>92</b>             | <b>85</b>              |





|  |   |  |                  |                   |
|--|---|--|------------------|-------------------|
|  <p><b>carvone.</b></p>                         |  <p><b>Carvéol</b></p>                               | <p><b>Pt/C</b></p>                           | <p><b>3</b></p>  | <p><b>100</b></p> |
|  <p><b>(2E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienal</b></p> |  <p><b>(2E)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol</b></p>   | <p><b>Ir/SiO<sub>2</sub></b></p>             | <p><b>60</b></p> | <p><b>8</b></p>   |
| <p><b>2(E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienal</b></p>   | <p><b>2(E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienol</b></p>  | <p><b>Ru/C</b></p>                           | <p><b>39</b></p> | <p><b>70</b></p>  |
| <p><b>2(Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dienol</b></p>   |  <p><b>(2Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol</b></p> | <p><b>Pt/SiO<sub>2</sub></b></p>             | <p><b>76</b></p> | <p><b>30</b></p>  |
| <p><b>3,7-dimethylocta-6-enol</b></p>  |  <p><b>3,7-dimethylocta-6-en-1-ol</b></p>          | <p><b>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b></p> | <p><b>94</b></p> | <p><b>100</b></p> |
| <p><b>3,7-dimethylocta-6-enal</b></p>  |  <p><b>3,7-dimethylocta-6-enal</b></p>             | <p><b>Pd/Polymer</b></p>                     | <p><b>85</b></p> | <p><b>40</b></p>  |
|  |   | <p><b>Pd/SiO<sub>2</sub></b></p>             | <p><b>69</b></p> | <p><b>5</b></p>   |
|  |   | <p><b>Rh/SiO<sub>2</sub></b></p>             | <p><b>74</b></p> | <p><b>5</b></p>   |



|   |  |  |                                       |                                       |
|---|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <br>benzaldehyde               | <br>Alcool benzylique             | <b>Cu/SiO<sub>2</sub></b>  | <b>83.5</b>                           | <b>68.2</b>                           |
| <br>2-methyl acétophenone      | <br>1-(2-methylphenyl)ethanol     | <b>Ni/SiO<sub>2</sub></b>  | <b>90</b>                             | <b>25</b>                             |
| <br>4-tBuacétophenone          | <br>1-(4-tert-butylphenyl)ethanol | <b>Ni/Y</b>  | <b>74</b>                             | <b>70</b>                             |
| <br>(2E)-3-phenylprop-2-enal | <br>(2E)-3-phenylprop-2-en-1-ol | <b>Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b><br><b>Pt/Y</b><br><b>Pt/MCM-48</b> | <b>30</b><br><b>92</b><br><b>96.6</b> | <b>40</b><br><b>100</b><br><b>100</b> |
| <br>fufuraldehyde            | <br>furan-2-ylmethanol          | <b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b><br><b>Pt</b>                       | <b>8</b><br><b>98</b>                 | <b>50</b><br><b>98</b>                |



### II.1) Effet de la structure du substrat sur l'activité et la sélectivité :

La structure des substrats est un paramètre clé qui intervient directement dans la détermination de la sélectivité vers les produits désirés en catalyse hétérogène, en effet l'encombrement stérique au voisinage du doublet éthylénique favorise une sélectivité élevée vers l'alcool insaturé. Robert L. Augustine a rapporté que la sélectivité diminue dans le sens décroissant pour les substrats suivants : Cinnamaldéhyde > 3-methyl-crotonaldehyde > crotonaldehyde > acroléine [16].

Par ailleurs, la sélectivité peut aussi être influencée par d'autres paramètres comme les effets électroniques des espèces, leur mode d'adsorption ainsi que la concentration du substrat [17].

### II.2) Effet du support sur l'activité et la sélectivité :

La sélection des supports est une tâche indispensable dans la préparation des catalyseurs supportés, l'objectif des chercheurs est d'optimiser la surface métallique active sur les supports.

Généralement, les supports utilisés dans la préparation des catalyseurs d'hydrogénation sont des oxydes acides (zéolithes, alumines, silices) [18-22], basique (MgO) [23], réductibles (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>) [24-26].

Les catalyseurs métalliques supportés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> conduisent très souvent à la formation des aldéhydes saturés à partir des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  insaturés [27-29]. Dans l'hydrogénation de l'acroléine [30], à 50°C et sous une pression de 1 bar, une sélectivité totale (100%) vers le propanal est obtenu avec une conversion de 100%. Par ailleurs l'alumine est connue comme promoteur des réactions parasites, par exemple, la cyclisation du citronellal dans l'hydrogénation du citral [31] et la condensation des produits dans l'hydrogénation du furfural [32]. Par contre, dans l'hydrogénation sélective du benzaldéhyde, une bonne sélectivité est obtenu lors de l'utilisation de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pd/SiO<sub>2</sub> par rapport Pd/C [33], la dispersion métallique du palladium est meilleure sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> par rapport au charbon due au forte interactions entre le métal et l'alumine ou le métal et la silice. Dans l'hydrogénation du crotonaldéhyde en phase gaz [23], Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est très sélectif par rapport au Ru/C, la caractérisation de ces catalyseurs a montré la présence des espèces Ru <sup>$\delta$ +</sup> dans Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par contre le ruthénium est totalement réduit dans Ru/C.

L'utilisation des oxydes basiques comme MgO dans l'hydrogénation du citral optimise la sélectivité vers l'alcool insaturé sur les catalyseurs métalliques Pt-Sn/MgO [34], cependant la même sélectivité est obtenu vers le nérol et géraniol (produits désirés dans l'hydrogénation du citral) sur Rh/MgO et Rh/SiO<sub>2</sub> [35].



Les supports réductibles ont aussi montré des résultats remarquables en sélectivité vers les alcools insaturés dans l'hydrogénation des aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés. En effet la réduction des catalyseurs métalliques sur ce type de support, produit une forte interaction métal-support (SMSI). La décoration de la phase métallique par des espèces partiellement réduits comme  $\text{TiO}_x$  induit la polarisation du groupement carbonyle ce qui favorise par suite une bonne sélectivité vers l'alcool insaturé. A titre d'exemple, dans l'hydrogénation du crotonaldéhyde, la sélectivité vers l'alcool insaturé est de 70% après la réduction du catalyseur à 500°C [36]. Une grande activité et sélectivité sont obtenues dans l'hydrogénation du crotonaldéhyde sur Ir/ $\text{TiO}_2$  après la réduction à haute température (500°C) par rapport à celle réduit à basse température (200°C). Par ailleurs la présence des espèces partiellement réduits sur la surface des particules métalliques inhibe le frittage des particules métalliques comme dans le catalyseurs Ag/ $\text{TiO}_2$  pour lequel la taille des particules métalliques est de l'ordre de 1,5nm, après la réduction à haute température, par contre celle réduit à basse température (200°C) présente une taille de 3nm des particules métalliques [37].

L'effet du support a été étendue vers l'utilisation d'autre supports comme les zéolithes et les matériaux mésoporeux [38-42], les argiles [43,44], des sélectivités remarquables ont été trouvés, par exemple, le catalyseur Pt/Y préparé par échange ionique donne une sélectivité de 92% dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde [45], Similairement une sélectivité de 96% est obtenu sur Pt/MCM-48 [46].

### II.3) Effets des paramètres de la réaction catalytique sur l'activité et la sélectivité :

- **Température :**

La cinétique d'hydrogénation augmente avec l'augmentation de la température, c'est le cas pour l'hydrogénation du furfural [47], du cyclohexénone [48], du crotonaldéhyde [49] et du citral [50], M.A.Vannice et coll. ont même rapporté que la relation entre la cinétique d'hydrogénation, du crotonaldéhyde sur Cu/C comme catalyseur, et la température est adéquate avec la relation d'Arrhenius [49].

- **Pression :**

Des études expérimentales ont montré que l'ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène était voisin de 1 pour le citral [50], le cinnamaldehyde [51-52], le 2-cyclohexénone [48] et pour l'acétophénone [53] (tableau2), par contre l'ordre partiel par rapport au substrat, très souvent, proche de zéro, ceci nous indique que la cinétique d'hydrogénation des composés cités précédemment est indépendante de la concentration du substrat, cependant la variation de la pression d'hydrogène peut modifier le mode d'adsorption des réactifs sur la surface du métal [54].



**Tableau 2 : l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène dans l'hydrogénation sélective pour certains aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés [15].**

| Réactif        | catalyseur  | solvant     | Température (°C) | Pression (bar) | Ordre partiel par rapport au réactif                | Ordre partiel par rapport à l'hydrogène |
|----------------|---|-------------|------------------|----------------|---|---|
| Citral         | 3wt%Pd/<br>80%/20%<br>SiO <sub>2</sub> /AlPO <sub>4</sub> | THF         | 10-50            | 0.68-<br>1.37  | 0.36  | 1.25                                    |
| Citral         | Pt/SiO <sub>2</sub>                                       | Hexane      | 25-150           | 7-41           | 0   | 1                                       |
| Citral         | Pt/TiO <sub>2</sub>                                       | Hexane      | 100              | 7-41           | -0.86   | ≈0                                      |
| Acétophénone   | Rh/C  | Cyclohexane | 60-100           | 5-40           | 0   | 1-0                                     |
| Cyclohexénone  | Rh/SiO <sub>2</sub>                                       | 2-propanol  | 25               | 6-20           | 0   | 1                                       |
| Cinnamaldehyde | Pt/SiO <sub>2</sub>                                       | Ethanol     | 50               | 10-120         | 0   | 1                                       |
| furfural       | Pt/C  | 2-propanol  | 130-175          | 10-20          | 0 quand<br>C <sub>0</sub> >0.13kmole/m <sup>3</sup> | 1.1                                     |

- **La concentration initiale en réactif :**

L'étude de la cinétique de la réaction d'hydrogénation sélective des énones en fonction de la concentration en substrat est très importante non seulement pour optimiser l'activité et la sélectivité, mais aussi pour la compréhension du mécanisme de la réaction catalytique.

Des études cinétiques expérimentales (fig.1) ont abouti à un ordre proche de zéro par rapport aux substrat pour certains cétones [50,53] et aldéhydes [50, 51,30]  $\alpha$ - $\beta$  insaturés indiquent une forte adsorption des molécules organiques sur la surface du métal. Ce résultat est observé pour l'hydrogénation du cinnamaldehyde sur Pt/SiO<sub>2</sub> dans l'éthanol à 50 °C et une pression d'hydrogène de 29 bars, pour l'hydrogénation du 2-cyclohexénone dans le 2-propanol à 25°C et une pression d'hydrogène de 6,8 bars et pour l'hydrogénation du benzaldehyde sur Pd/C, Pd/alumine et Pd/silice [53].

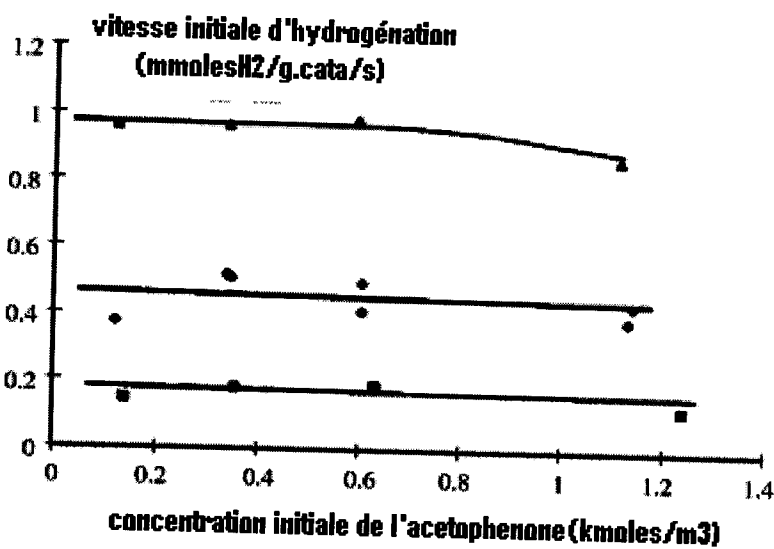


Fig. 1. vitesse initiale d'hydrogénation de l'acétophénone en fonction de la concentration initiale à 60 °C (■); à 80 °C (◆); et à 100 °C (▲) et 25 bar d'hydrogène [53].

- **Solvant :**

U.K. Singh et coll. ont rapporté les effets de solvant dans les réactions d'hydrogénations sur les catalyseurs métalliques supportés [55], la propriété principale du solvant est la polarité. En effet l'hydrogénation des substrats polaires est favorisée en présence des solvants apolaires et inversement, l'hydrogénation des substrats apolaires est favorisée en présence des solvants polaires, ce résultat montre que l'adsorption des réactifs sur la surface du catalyseurs est meilleure lorsque l'interaction entre le solvant et le substrat est faible c'est à dire lorsque la polarité du solvant est différente de celle du substrat.

Les principaux effets de solvant dans les réactions d'hydrogénations des aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés sont la polarité du solvant, la solubilité d'hydrogène, l'interaction du catalyseur avec le solvant et la solvation des réactifs. Par ailleurs les solvants acides favorisent l'hydrogénation du groupement carbonyle. En effet la protonation partielle de l'oxygène du groupement carbonyle améliore la sélectivité vers l'alcool insaturé. Ce résultat a été constaté par A.Baiker et coll. [56] dans le cas de l'hydrogénation de kétoisophorone où la sélectivité vers l'alcool insaturé a été améliorée par l'ajout de l'acide acétique comme promoteur.

Des études récentes [57, 58,59], ont utilisé de nouveaux solvants avec des propriétés physico-chimiques intéressantes tel que l'hydrogénation des cétones et aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  insaturés en présence de  $\text{CO}_2$  à l'état supercritique comme solvant, une grande sélectivité vers l'alcool insaturé par rapport à celle trouvée avec les solvants organiques, grâce à la miscibilité totale de l'hydrogène dans  $\text{Sc-CO}_2$  a été constatée. L'étude de l'influence du solvant sur les réactions d'hydrogénation sélectives des carbonyles  $\alpha$ - $\beta$  insaturés a été menée aussi en utilisant des liquides ioniques comme solvants. Ces derniers sont considérés comme des solvants verts, avec leurs faible tension de vapeur. P.Maki Arvela et coll. [15] ont rapporté que la sélectivité vers l'alcool cinnamylique à partir de cinnamaldehyde était de 83% avec une conversion de 72% sur les catalyseurs Pt/graphite à 60°C et une pression d'hydrogène de 40 bars dans le 1-hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethyl)amide.



#### II.4: Hydrogénation sélective des énones sur des catalyseurs à base de Rh :

Les catalyseurs métalliques à base du rhodium sont utilisés dans plusieurs réactions d'hydrogénation sélectives des carbonyles  $\alpha$ - $\beta$  insaturés [48, 60, 35,61]

Les catalyseurs monométalliques à base de rhodium présente une sélectivité remarquable dans l'hydrogénation sélective de l'acétophénone [53] et le cinnamaldehyde [62], en parallèle leur sélectivité est faible dans l'hydrogénation de crotonaldehyde et le citral [63,60]. Dans l'hydrogénation sélective du citral sur Rh/polymère, le produit majoritaire est le citronellal [64].

L'hydrogénation de l'acétophénone sur Rh/C donne une sélectivité de 70% par rapport à l'alcool insaturé à une pression d'hydrogène de 25 bars et 80°C dans le cyclohexane [53], de même la sélectivité est de 70% par rapport à l'alcool cinnamylique sur Rh/SiO<sub>2</sub> à 50°C et une pression d'hydrogène de 1bar dans l'éthanol [62], dans le cas de crotonaldehyde, la sélectivité est de l'ordre de 18 % sur Rh/SiO<sub>2</sub> (préparé par la méthode Sol-Gel) à partir de Rh(acac)<sub>3</sub> comme sel précurseur et de 2% sur 0.5%Rh/SiO<sub>2</sub> à partir de Rh(Cl)<sub>3</sub> [65].

#### III) Catalyseurs métalliques supportés :

Un catalyseur supporté, peut être défini comme une entité capable d'activer une réaction chimique, il est constitué d'une ou plusieurs espèces métalliques réparties sur un support de plus grande taille.

La synthèse des catalyseurs supportés est une combinaison de plusieurs étapes, chacune de ces étapes étant susceptible de modifier les propriétés du catalyseur.

L'élaboration de ces matériaux à longtempers était perçue comme " un art obscur ".

Les catalyseurs supportés se présentent sous forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés du support tel que la granulométrie, la porosité. L'utilisation de tel support permet d'atteindre des rendements de production élevés dans les procédés industriels en mettant en œuvre des quantités faibles de la phase active. Notons aussi que le support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques avec une meilleure stabilité.

L'usage de ce type de catalyseurs est largement répandu dans l'industrie de la chimie de base (raffinage, pétrochimie, l'industrie de l'exploitation de CO) et dans la chimie fine.





Les trois principales qualités lors de la préparation des catalyseurs supportés à l'échelle industrielle ou du laboratoire sont les suivantes :

- Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Etre économiquement rentable.
- Etre parfaitement reproductible.

Pour cela, l'une des contraintes fixée est d'assurer une dispersion maximale de la phase active, selon la réaction ciblée, notons que le terme " dispersion " désigne la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs. Cette grandeur est inversement proportionnelle à la taille des éléments actifs et dépendante de la quantité de métal déposé. Une accessibilité métallique maximale est souvent recherchée dans le cas des métaux nobles ( Pd, Rh, Pt, Ru) dont le coût élevé est le premier inconvénient d'utilisation.

Toutefois, la dispersion n'est pas la seule contrainte importante dans le processus d'élaboration du catalyseur, selon la nature de la réaction envisagée, la localisation du dépôt appelé aussi " répartition " est également un paramètre important [66].

En dehors des critères liés à la dispersion et la répartition des espèces métalliques, il faut tenir compte aussi de l'effet du support.

On distingue deux types de catalyses supportées :

- **La catalyse bifonctionnelle** : dans ce cas le support joue un rôle actif, par exemple dans les réactions d'hydrogénation, il faut assurer la présence de la fonction acide qui est généralement apportée par le support et la fonction hydrogénante apportée par la phase métallique.

- **La catalyse monofonctionnelle** : dans ce cas, le support est catalytiquement inerte, donc une dispersion élevée est en général l'objectif à atteindre, sauf qu'il faut choisir un support de telle façon à négliger les limitations diffusionnelles.

### III.1) Préparation des catalyseurs supportés :

#### III.1.1) support :

Le choix du support est un paramètre essentiel selon les spécificités du catalyseur recherché.

La figure 2, montre le nombre de publications parues durant la période (1967-1993) concernant l'élaboration des catalyseurs supportés selon la famille des supports employée pour les alumines, les zéolithes, la silice, les charbons actifs, et les aluminosilicates.

Le choix du support repose sur un certain nombre de critères liés à ses propriétés physico-chimiques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique), ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (la nature de la réaction chimique)



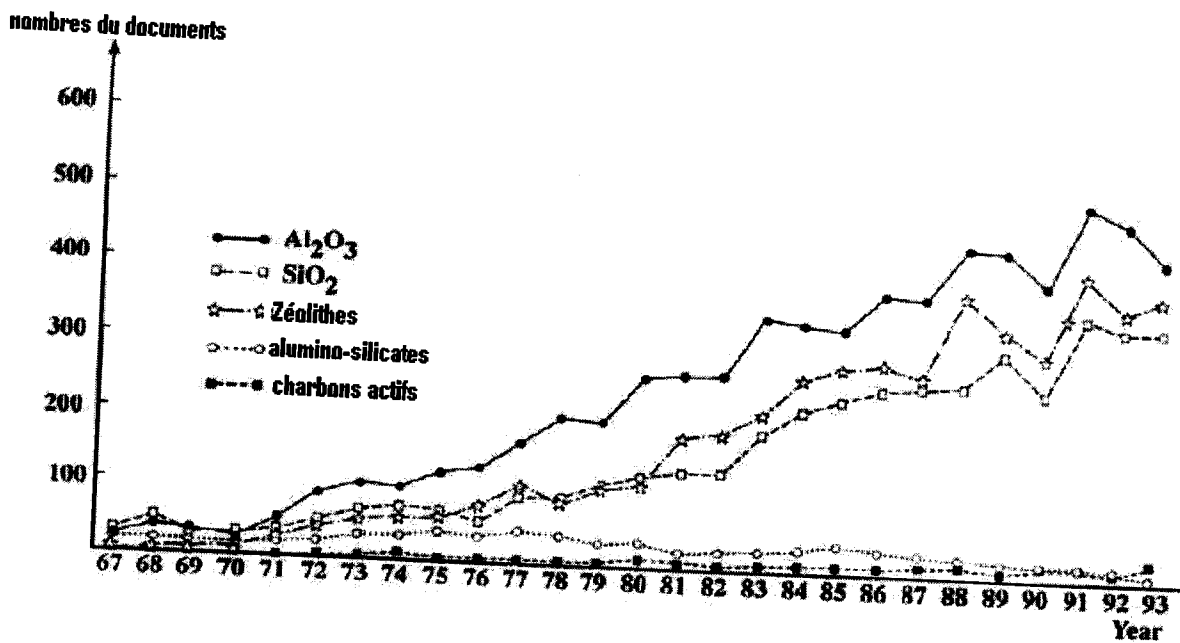


Figure.2 : Documents publiés sur les catalyseurs hétérogènes selon le support utilisé [67].

Selon Satterfield et al [68] les principales caractéristiques d'un support industriel sont :

- **La nature chimique** : il s'agit ici des caractères acide ou basique des supports qui dépendent de leurs traitements chimiques.
- **Les propriétés mécaniques** : elles incluent la résistance à l'attrition et la dureté du matériel.
- **La stabilité catalytique** : il s'agit ici de préserver les propriétés du catalyseur après les étapes de la réaction catalytique. Ces étapes peuvent s'effectuer parfois dans des conditions drastiques (haute température, milieu réactionnel agressif).
- **la surface spécifique** : la porosité, le diamètre moyen et la distribution de tailles des pores. Le plus souvent une grande surface spécifique est requise, en particulier pour des catalyseurs supportés à base de métaux nobles afin d'obtenir une plus grande répartition du métal et réduisant ainsi la quantité de métal nécessaire. Cependant, ceci n'est pas toujours vrai surtout lors de la fabrication de catalyseurs à forte teneur en métal. Une grande surface spécifique implique des pores de petites tailles (par exemple  $< 5\text{nm}$ ) et par conséquent, une forte possibilité d'apparition des limitations diffusionnelles au voisinage des pores.
- **le faible coût** : facteur non négligeable pour une production à grande échelle.

### III.1.2 : Préparation des catalyseurs supportés par imprégnation :

L'opération la plus importante dans la préparation des catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (organométallique, nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant.
- le séchage du solide imprégné.
- la calcination et l'activation.

Le choix du sel précurseur est une étape très importante à l'adaptation des performances du catalyseur, pour cela, il faut tenir compte de certains critères, lors de la sélection des sels précurseurs :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal).
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates ...).
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

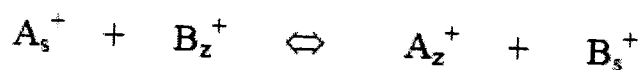
Le dépôt du sel précurseur sur le support se fait selon deux modes d'imprégnation :

#### III.1.2.1. Imprégnation avec interaction :

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc...

Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent qui résulte avec des échanges ioniques, Après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée.

Les cations  $A_s$ , présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se substituent aux cations de compensation du solide  $B_z$ , jusqu'à atteindre l'équilibre, selon le schéma de réaction suivante:



Où les indices s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.



### ***III.1.2.2. Imprégnation sans interactions :***

Dans ce cas il y a juste un dépôt du sel précurseur sur la surface du support, on distingue deux modes d'imprégnation à savoir si les pores du support sont remplis préalablement par de l'air ambiante ou par le solvant du sel précurseur. Dans le premier cas l'imprégnation est dite "capillaire", dans le second cas l'imprégnation est dite "diffusionnelle".

### ***III.2. Le séchage :***

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80°C et 200°C afin d'éliminer le solvant.

Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Les phénomènes mis en jeux lors du séchage sont schématisés sur la figure3.



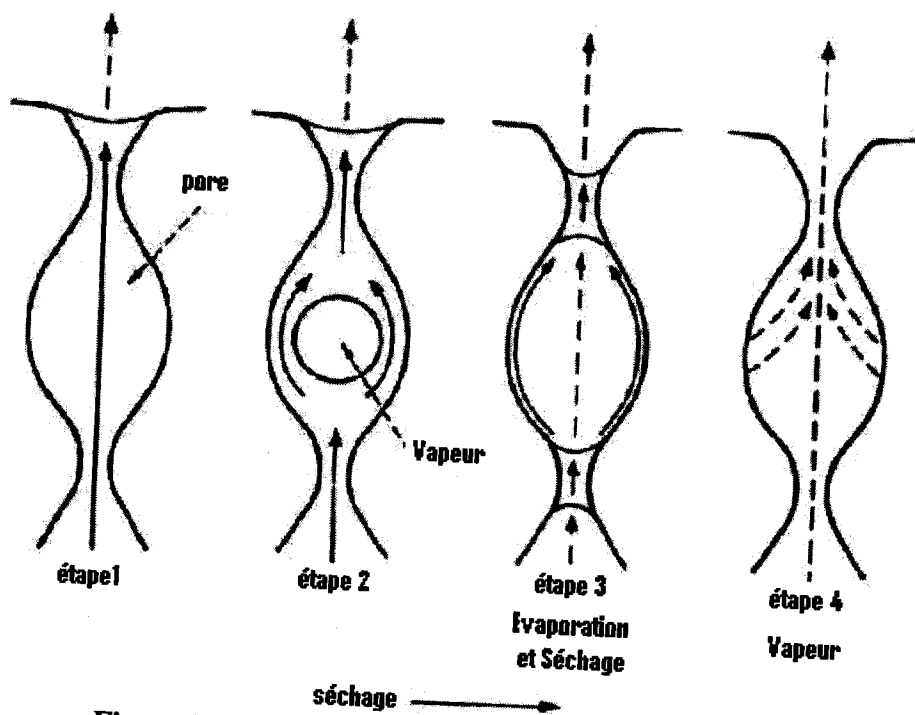


Figure 3 : Les différentes étapes de séchage [66].

Initialement, les pores sont saturés en liquide et recouvrent tout le volume des pores.

Dans ces conditions, le séchage est localisé à la surface externe du solide, la vitesse de séchage est contrôlée par le transfert externe de chaleur et de matière. (étape 1). Une fois que le solvant superficiel est éliminé, l'évaporation prend place à l'intérieur des pores.

La vapeur ainsi générée dans les pores permet au liquide de s'étaler en recouvrant toute la surface du pore (étape 2).

Si le séchage est trop rapide, la surpression créée par une évaporation locale peut entraîner un éclatement des pores.

Le séchage se poursuivant, le liquide fixé à la matrice du solide par les forces capillaires se vaporise et seul le solvant adsorbé et le solvant lié par liaisons chimiques resteront dans les pores (étape 3). Cette troisième étape dite « étape d'évaporation condensation » est caractérisée par l'évaporation de solvant dans les pores de grandes dimensions et une condensation partielle dans les pores de très faibles dimensions.

L'étape (4) consiste à évaporer les dernières traces du solvant et de l'évacuer à l'aide de la pression de vapeur produite à l'intérieur des pores.



### III.3. La calcination :

Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (300°C à 600°C).

Dans le cas des catalyseurs métalliques supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité).

En effet, pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur,
- modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée, car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique.

### III.4. L'activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs métalliques supportés. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de l'hydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction :



Cette étape est fortement complexe et dépend d'un nombre important de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide, la température finale et la durée de l'opération, et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type du système catalytique choisi (support/métal) et de la nature du précurseur. Cependant, l'ensemble des travaux bibliographiques s'accorde sur les faits que la composition de l'atmosphère gazeuse joue un rôle important sur la dispersion du métal.

Pour certains types de catalyseurs, l'activation du support peut être réalisée en phase liquide, en utilisant le formaldéhyde ou l'hydrazine comme agent réducteur.



### III.5. Quelques techniques industrielles d'imprégnation :

Industriellement, l'imprégnation du support par la solution métallique, est réalisable selon deux procédés.

Dans le premier cas, le solide est immergé dans la solution métallique pendant un temps donné. Le volume de la solution introduite excède le volume des pores, on parle ainsi de « wet » ou « soaking » imprégnation.

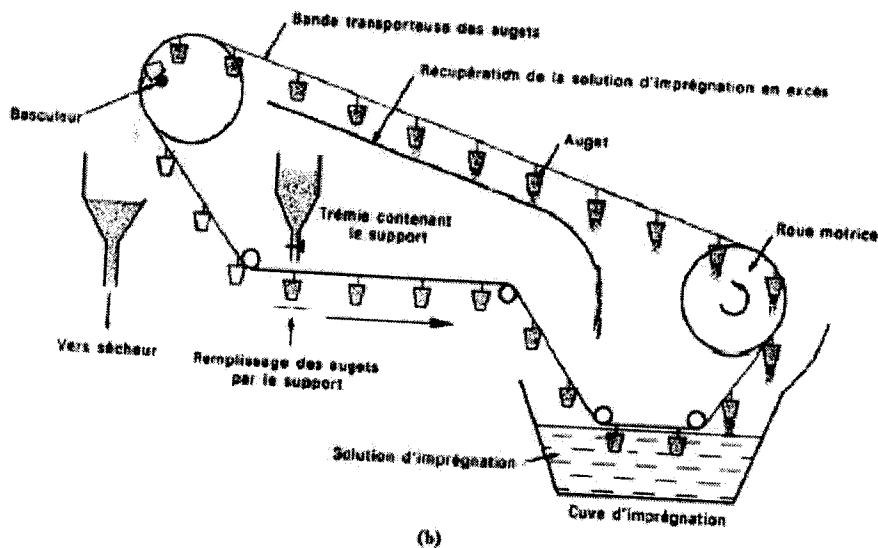


Figure 4 : procédé d'imprégnation par immersion. [69].

Le support est déposé dans des augets et une trémie assure leur transport jusqu'à la cuve où est réalisée l'imprégnation. Le temps de contact est calculé afin que le support soit complètement saturé par la solution. L'excès de solution qui s'écoule à la sortie de la cuve est recyclé. Un dispositif spécial permet de basculer le support imprégné dans le sécheur. Cette technique à l'avantage de préparer des catalyseurs en grande quantité dans un temps très réduit, mais par contre elle est onéreuse lors de l'utilisation de précurseurs métalliques à base de métaux nobles.

En ce qui concerne le deuxième procédé ; la solution est pulvérisée sur le support maintenu en mouvement dans un tambour rotatif. Cette technique dite d'aspersion est schématisée sur la figure 5, la quantité de solution introduite est équivalente au volume total des pores, ou légèrement plus faible. Ce type d'imprégnation est appelée « dry impregnation » ou « incipient wetness impregnation ».

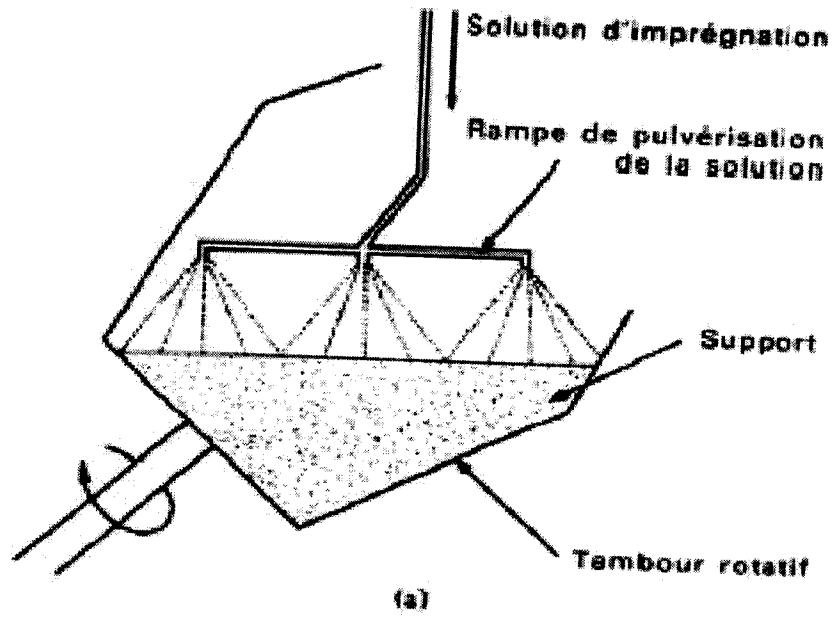


Figure 5 : procédé d'imprégnation par aspersion [69].





## VI). Caractérisation des catalyseurs métalliques supportés par la chimisorption et titrage

Des molécules ( $H_2, O_2$ ) :

### VI.1) Généralités :

Il est très utile dans un premier temps de rappeler quelques notions des processus de l'adsorption physique et l'adsorption chimique parce que leurs propriétés physico-chimiques sont tout à fait différentes.

Dans le cas de l'adsorption physique, il a été montré que la chaleur d'adsorption est comparable avec la chaleur de condensation de l'adsorbat, par exemple la chaleur de condensation de l'azote égale,  $Q_{cond} = -6$  kJ/mole, la chaleur de l'adsorption de l'azote  $Q_{ads} = -10$  kJ/mole sur le Fer,  $Q_{ads} = -12$  kJ/mole sur le graphite,  $Q_{ads} = -14$  kJ/mole sur le titane, contrairement à la chimisorption, la chaleur du chimisorption est comparable à l'énergie d'une liaison chimique, pour le cas précédent de l'azote la chaleur de la chimisorption est de l'ordre de  $-150$  kJ/mole.

L'adsorption physique ne nécessite pas une énergie d'activation, elle est contrôlée par la diffusion à cause de gradient de concentration qui s'établit entre le gaz (ou vapeur) et la surface du solide, le processus est réversible et l'équilibre s'atteint rapidement. [70-71]

Le processus d'adsorption implique généralement la formation de multicouches, sous forme d'un empilement sur la surface externe du solide (fig6), lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur, un pseudo-liquide est formé sur la surface du solide, et par suite les processus d'adsorption et de condensation sont analogues à cette extrême.

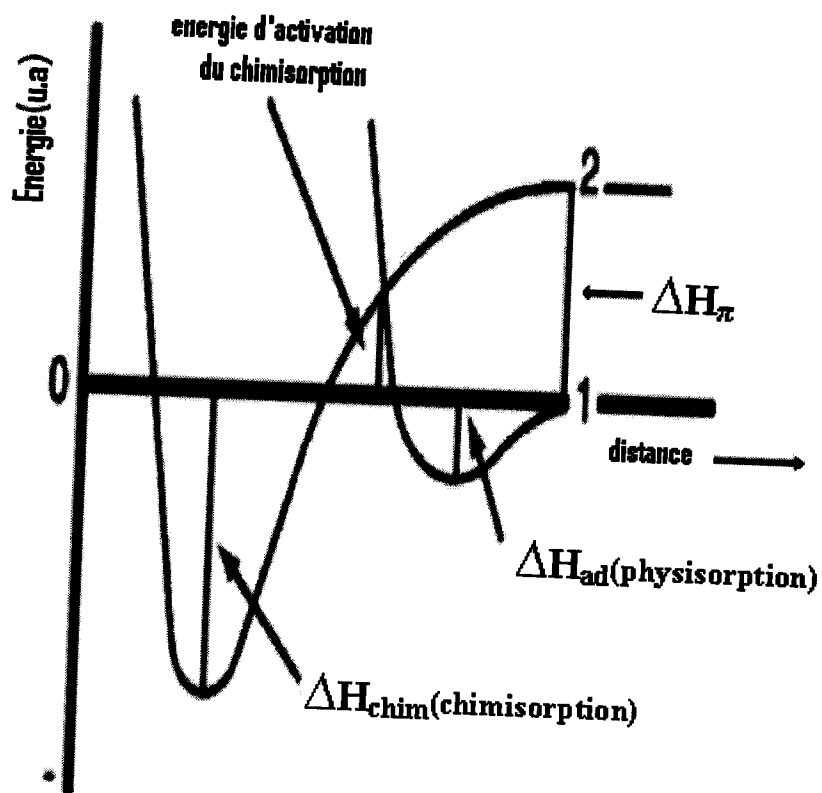


Fig 7 : diagramme de Lennard-Jones d'adsorption de l'hydrogène sur la surface des métaux de transitions.

La chimisorption commence par la rupture de la liaison chimique, qui possède une enthalpie notée  $\Delta H_{\pi}$ , à la surface de métal. Cette liaison chimique est ensuite activée et son énergie sera réduite jusqu'à ce qu'elle soit comparable avec l'énergie d'activation du chimisorption. Une nouvelle liaison est alors produite avec une enthalpie  $\Delta H_{chim}$ .



**Le tableau 3** : les caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption : [70]

|                                | la physisorption                   | la chimisorption   |
|--------------------------------|------------------------------------|--|
| Type de liaison                | Intéraction de Van der Waals       | Véritable liaison chimique   |
| Adsorbants                     | Tous les solides                   | Quelques solides   |
| Adsorbats                      | Tous type de gaz                   | Gaz non inerte   |
| Gamme de température           | Basse température                  | Température relativement élevée  |
| Vitesse                        | Rapide                             | Relativement lente   |
| Energie d'activation ( $E_a$ ) | Négligeable                        | Nécessite $E_a$  |
| Couverture de surface          | Multi couches                      | Monocouches  |
| Réversibilité                  | Réversible                         | Irréversible   |
| Application                    | Surface externe - taille des pores | Surface accessible – étude des paramètres cinétiques des réactions catalytiques. |

**VI.2) : interaction de l'hydrogène avec les métaux du groupe VIII :**

Le dihydrogène interagit avec les métaux du groupe VIII sous trois formes distincts :

- Par adsorption chimique dissociative (chimisorption).
- Par adsorption physique (physisorption).
- Par dissolution (occlusion).

Il y a toujours des états intermédiaires entre ces formes extrêmes. [72].

Des études antérieures ont été réalisées sur la chimisorption de l'hydrogène sur les métaux sous formes poudres ou films minces cristallisés pour pouvoir faciliter l'étude de mécanisme d'interaction de l'hydrogène avec le métal.

Otto et coll. de la « SHELL company » ont utilisé des films métalliques cristallisés de quelques couches moléculaires pour compléter certaines études en chimie de surface et catalyse

L'adsorption physique aura lieu à des températures très basses, au voisinage de la température d'ébullition des substrats, elle peut même être ignorée lors de l'étude de la chimisorption d'hydrogène à température ambiante.

La dissolution d'hydrogène au sein du métal, autrement appelée « hydrogène spillover » conduit à la formation d'hydrures métalliques.

**VI.3) détermination de l'accessibilité métallique :**

Cette technique repose sur la chimisorption dissociative d'hydrogène citée précédemment. Après introduction d'une quantité d'hydrogène déterminée, le métal adsorbe une partie du gaz jusqu'à la saturation (concentration superficielle limite d'hydrogène). Connaissant la quantité de gaz restée, on peut déterminer la concentration d'hydrogène à la surface.

Selon le mode d'adsorption, on distingue deux types d'adsorbats :

- les molécules fortement adsorbées.
- les molécules faiblement adsorbées.

On peut séparer les deux types d'adsorbats par une opération de dégazage en statique ou par un flux de gaz vecteur en dynamique, pour cela il est indispensable de connaître la quantité des deux types d'adsorbats afin de déduire l'accessibilité métallique réelle.



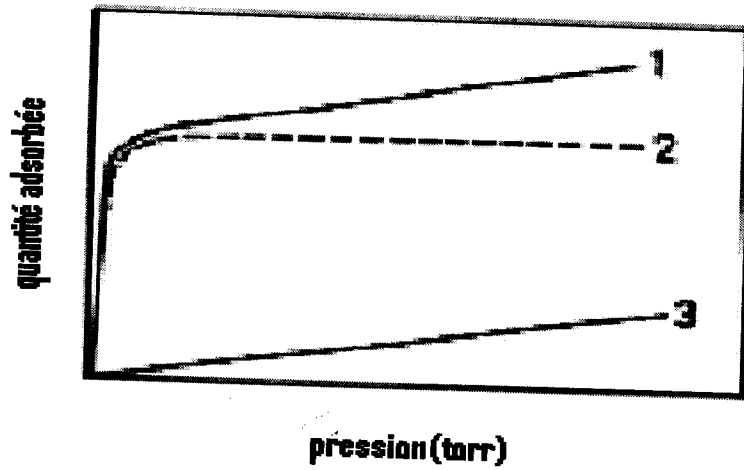


Figure8: 1, isotherme totale, 3:isotherme reversible, 2 isotherme irreversible [72].

La dispersion métallique est mesurée par quatre techniques distinctes qui donnent des résultats comparables :

- Par chimisorption du dihydrogène.
- Par chimisorption du dioxygène.
- Par titrage de l'hydrogène chimisorbé avec de l'oxygène.
- Par titrage de l'oxygène chimisorbé avec de l'hydrogène.



### V) Caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée (RTP) :

Les réactions en température programmée sont des techniques qui permettent de suivre l'évolution d'une réaction chimique pendant une augmentation linéaire de la température [73], ces techniques sont applicables sur des catalyseurs et des matériaux simples ou mixtes. Ils ont l'avantage d'être simple à leur mise au point en pratique et sont moins coûteuses par rapport à d'autres techniques spectroscopiques.

Cette partie est consacrée dans un premier temps à la définition des réacteurs chromatographiques pulsés et leurs avantages par rapport à d'autres types de réacteurs chimiques. Nous aborderons par la suite en détail la thermodynamique et le mécanisme de la réduction en température programmée des catalyseurs métalliques à la lumière des développements récents des techniques en température programmée.



### V.1 Réacteurs chromatographiques pulsés :

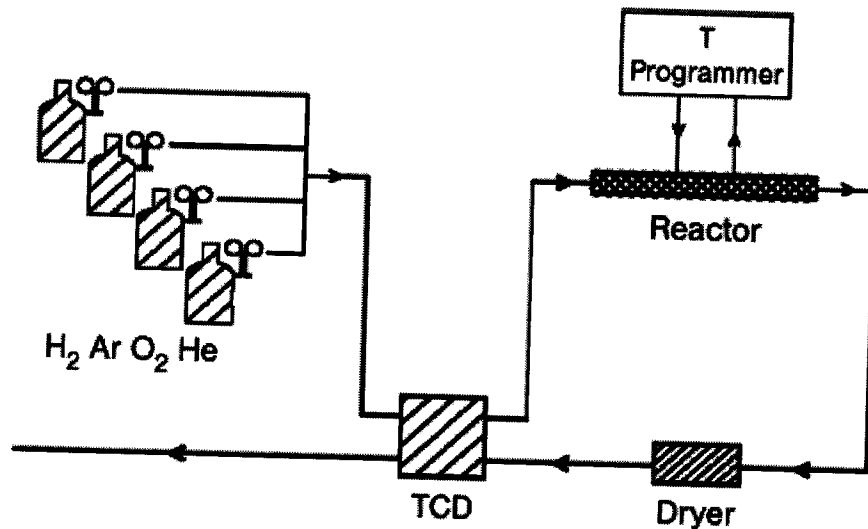


Figure.9 : système chromatographique pulsé [74-75].

Il existe un grand nombre de réacteurs chromatographiques pulsés tous fondés sur le même principe, on injecte à l'entrée du réacteur une petite quantité de réactifs (en général un simple réacteur fritté en quartz ou pyrex), la séparation des réactifs et produits se fait par une colonne chromatographique placée en série avec le réacteur, l'analyse du signal de la population à la sortie se fait généralement par un détecteur (ou parfois avec une spectroscopie de masse)

Les avantages du réacteur chromatographique pulsé sont multiples :

- ✓ On utilise des quantités très faibles de réactifs ce qui permet de faire des manipulations sur des produits rares (réactifs de synthèse complexes, produits marqués...)
- ✓ Permet de détecter des produits qui existent sous formes de traces (la détection est sensible)
- ✓ Permet d'atteindre plus aisément l'activité initiale du catalyseur, ce qui facilite l'étude des catalyseurs qui s'empoisonnent rapidement.
- ✓ Il est possible sous certains nombres d'hypothèse (limitations diffusionnelles négligeables, équilibres d'adsorption-désorption rapides) de déterminer les paramètres cinétiques des réactions catalytiques (facteurs pré exponentiel, constantes de vitesses, énergies d'activation).



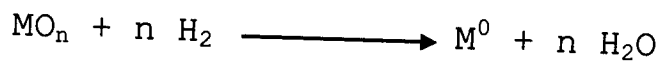
## V.2) Réduction en température programmée (RTP) :

Dans cette partie, nous discuterons la théorie de la réduction en température programmée des oxydes métalliques sous hydrogène. La caractérisation des catalyseurs métalliques supportés permet essentiellement de déterminer la température de réduction d'un métal à la surface d'un support et de reconnaître le nombre d'espèces métalliques ou nom à la surface du support.

### a) . Thermodynamique de la RTP [73] :

La réduction est une étape très importante dans la préparation de catalyseurs métalliques supportés, elle est très souvent l'étape déterminante [76] de la performance du catalyseur.

La réduction d'un oxyde métallique peut être exprimée par l'équation suivante :



Thermodynamiquement, la réduction des oxydes métalliques sous hydrogène a lieu lorsque la différence d'enthalpie libre de GIBBS est négative.

L'équation (1) montre la variation d'enthalpie libre de GIBBS avec la Température et la pression.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + nRT \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) \quad (2)$$

Avec :

$\Delta G$  : l'enthalpie libre de GIBBS.

$\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre dans les conditions standards de pression et de température.

$n$  : le coefficient stoechiométrique de la réaction.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{H}_2}$  : les pressions partielles par rapport à chaque espèce.





Il faut signaler que pendant la réduction du catalyseur sous hydrogène, la vapeur d'eau formée est éliminée spontanément et le deuxième terme sera toujours négatif. Pour de nombreux oxydes de métaux nobles (rhodium, platine, palladium, iridium...),  $\Delta G^0$  est déjà négative et donc leur réduction est thermodynamiquement possible, mais l'objectif reste de trouver la température où la cinétique est suffisamment rapide pour atteindre la réduction complète du métal.

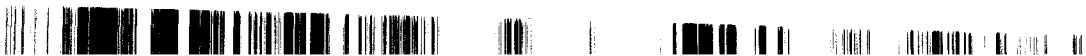
Pour les autres métaux non nobles tel que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{SnO}_2$  l'enthalpie libre standard est positive, il faut examiner le second terme de l'équation précédente afin de vérifier, sous quelles conditions la réduction est possible.

L'équation précédente peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta G = nRT \ln \left[ \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})}{(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})_{\text{eq}}} \right] \quad (3)$$

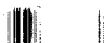
$(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})_{\text{eq}}$  : désigne le rapport des pressions partielles à l'équilibre.

•  $\Delta G$  est négative lorsque le rapport  $(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})$  est inférieur à  $(P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2})_{\text{eq}}$ . Dans certains cas, cela revient à l'efficacité avec laquelle la vapeur d'eau est évacuée du réacteur.



**Tableau 4** : Donnée thermodynamique pour la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène à 400°C [77].

| metal | oxide                          | $(P(\text{H}_2\text{O}/P(\text{H}_2)))_{\text{eq}}$ |
|-------|--------------------------------|---|
| Ti    | TiO <sub>2</sub>               | $4 \cdot 10^{-16}$                                  |
|       | TiO                            | $2 \cdot 10^{-19}$                                  |
| V     | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | $6 \cdot 10^{-4}$                                   |
|       | VO                             | $2 \cdot 10^{-11}$                                  |
| Cr    | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $3 \cdot 10^{-9}$                                   |
| Mn    | MnO <sub>2</sub>               | 10  |
|       | MnO                            | $2 \cdot 10^{-10}$                                  |
| Fe    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.7   |
|       | FeO                            | 0.1   |
| Co    | CoO                            | 50  |
| Ni    | NiO                            | 500   |
| Cu    | CuO                            | $2 \cdot 10^8$                                      |
|       | Cu <sub>2</sub> O              | $2 \cdot 10^6$                                      |
| Mo    | MoO <sub>3</sub>               | 40  |
|       | MoO <sub>2</sub>               | 0.02  |
| Ru    | RuO <sub>2</sub>               | $10^{12}$   |
| Rh    | RhO                            | $10^{13}$   |
| Pd    | PdO                            | $10^{14}$   |
| Ag    | Ag <sub>2</sub> O              | $3 \cdot 10^{17}$                                   |
| Ir    | IrO <sub>2</sub>               | $10^{13}$   |



Les données mentionnées sur le tableau 4 montrent une large différence des propriétés redox d'un oxyde métallique à un autre, si nous examinons le cas du fer, on remarque que pour le réduire à l'état métallique il faut que la teneur en eau dans l'hydrogène soit inférieure de quelle que dizaines de points du pourcentage par rapport à l'hydrogène, ce qui est facile à réaliser en pratique, par contre pour réduire le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , il faut que la teneur en eau soit assez inférieure à quelle que partie par milliard par rapport à l'hydrogène, ce qui très difficile (même impossible) à réaliser techniquement, le tableau montre aussi que pour certains oxydes métalliques, la réduction est limitée à un certain degré d'oxydation, par exemple la réduction de  $\text{MnO}_2$  en  $\text{MnO}$  est autorisée à une teneur en eau relativement élevée, alors que la réduction de  $\text{MnO}$  en  $\text{Mn}$  métallique est difficile et l'efficacité avec laquelle l'eau est retiré du réacteur devient un facteur décisif.

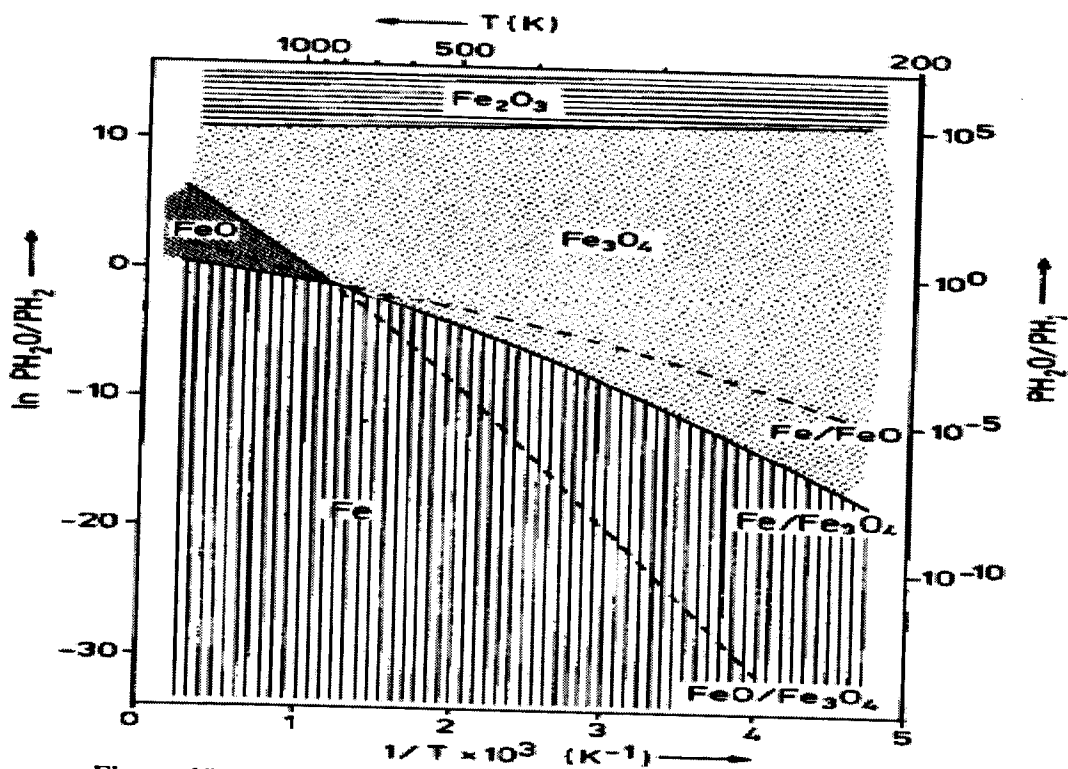


Figure 10: diagramme de phase de réduction de l'oxyde de fer [78].

La figure 10, montre le diagramme de phase pour le système Fer/oxyde de Fer. Nous remarquons que l'état métallique de Fer est favorisé sous hydrogène à faible teneur en eau et à haute température, par exemple pour réduire le Fer sous une température relativement douce ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ), il faut que la teneur en eau soit inférieure à  $10^{-6}\%$ .



Lors de la réduction des oxydes métalliques, il y a la formation de l'eau comme sous produit, il est possible dans le cas où il y a des limitations diffusionelles (accumulation d'eau) de réoxyder le métal, comme par exemple les catalyseurs industriels de Fischer-Tropsch à base de Fer pour lesquelles une grande fraction de Fer se trouve à l'état  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à un taux de conversion élevé, par contre à faible taux de conversion le Fer est totalement à l'état métallique. [79].

### **b) Mécanisme de réduction**

La réaction de réduction des oxydes métalliques commence par l'adsorption dissociative de l'hydrogène qui est un processus relativement difficile sur les oxydes par rapport aux métaux [79].



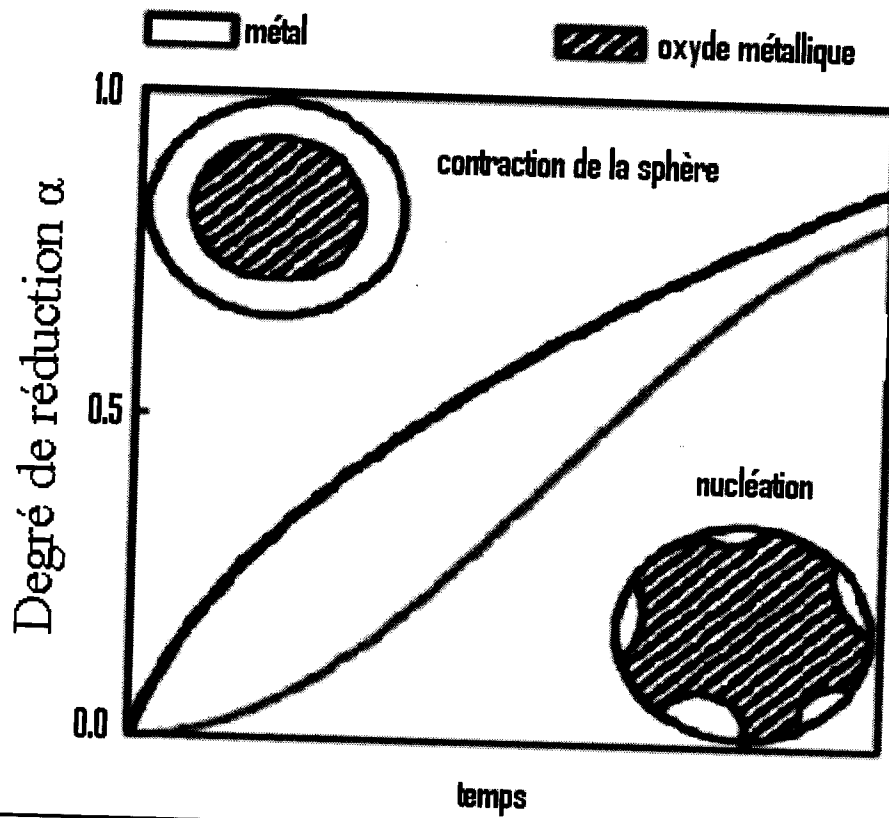


Figure 11 : mécanismes de réductions des oxydes métalliques.

L'hydrogène atomique adsorbé est alors utilisé pour la réduction ultérieure du métal (fig11). En effet en fonction de la vitesse d'adsorption (rapide ou lente), on peut distinguer deux cas extrêmes :

i) contraction de la sphère : l'adsorption dissociative de l'hydrogène est rapide (c'est le cas pour les oxydes métalliques des métaux nobles), la vitesse initiale de réduction est importante (modèle de contraction de la sphère), elle conduit à la formation d'une couche métallique externe, et par la suite elle provoque un rétrécissement progressive de la sphère oxydée. Cette vitesse va ensuite diminuer progressivement en raison de l'apparition des limitations diffusionelles.

ii) La nucléation : l'adsorption dissociative de l'hydrogène est lente. Une fois que des nucléés métalliques sont formés, la dissociation d'hydrogène est activée sur les sites métalliques, notons que les développements des nucléés métalliques se font dans les trois dimensions, dans ce cas la cinétique de réduction devient rapide jusqu'à ce que la surface externe soit totalement réduite. La réduction est ensuite inhibée par les limitations diffusionelles.

### c) Calcul des paramètres cinétique de la RTP :

Le taux de réduction de métal peut être exprimé (en négligeant la cinétique de l'oxydation) par l'équation suivante :

$$-\frac{d[MO_n]}{dt} = k_{red}[H_2]^p f([MO_n]) \quad (4)$$

$[MO_n]$  : la concentration de l'oxyde métallique.

$[H_2]$  : la concentration d'hydrogène.

$k_{red}$  : la constante de vitesse de la réaction de réduction.

$p$  : l'ordre de la réaction par rapport à l'hydrogène.

$f$  : la fonction qui décrit la relation entre la vitesse de réduction  
Et la concentration de l'oxyde métallique.

$t$  : le temps.

Notons  $\alpha$ , le taux de réduction et considérons le cas où la réduction est conduite sous excès d'hydrogène (l'ordre par rapport à l'hydrogène est nulle,  $p=0$ ), et prenons le cas d'une augmentation linéaire de température ( $dT = \beta dt$ ) (5)

On peut remplacer  $k_{red}$  dans l'équation précédente par l'équation d'Arrhenius, donc on peut exprimer l'évolution de la réduction par l'équation suivante :



$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{v}{\beta} e^{-E_{\text{red}}/RT} f(1-\alpha) \quad (6)$$

$\alpha$  : La fraction du métal réduit.

$f(1-\alpha)$  : La fonction exprimant la fraction du métal non réduit.

$v$  : Le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius.

$\beta$  : La vitesse de chauffage.

$E_{\text{red}}$  : L'énergie d'activation de la réaction de réduction.

$R$  : La constante des gaz parfaits.

$T$  : La température.

La fonction  $f(1-\alpha)$  dépend essentiellement du mécanisme de réduction, pour les modèles de contraction de sphère et de la nucléation (fig12) on a:

$$f(\alpha) = 3(1-\alpha)^{1/3} \quad (7) \quad \text{contraction de la sphère.}$$

$$f(\alpha) = (1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3} \quad (8) \quad \text{nucléation}$$

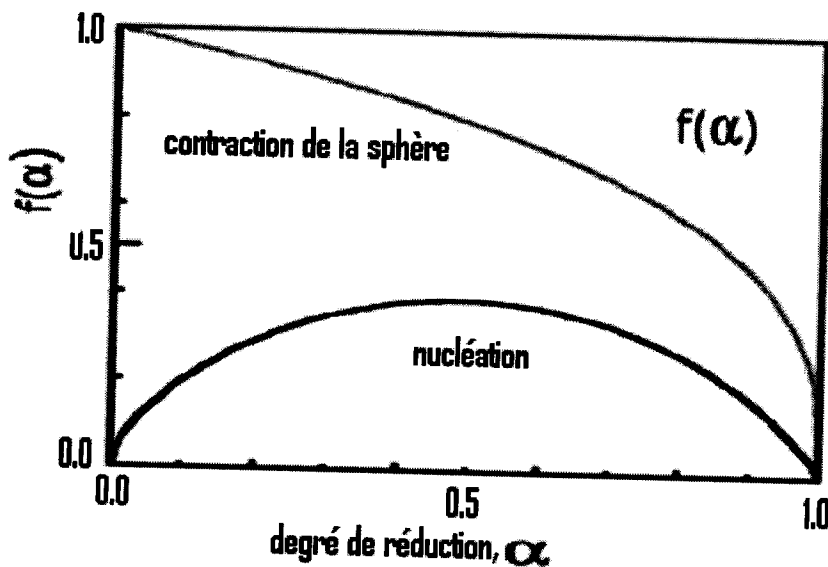


Fig12 : la dépendance de la vitesse de réduction dans le modèle de nucléation et le modèle de contraction de la sphère avec la concentration de l'oxyde métallique.

L'énergie d'activation peut être déterminée à partir de l'équation extrapolable suivante (en supposant que les fonctions  $f(1-\alpha)$  et  $\alpha(T_{\max})$  sont indépendantes de la puissance de chauffe) :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = -\frac{E_{\text{red}}}{RT_{\max}} + \ln\left(\frac{\nu R}{E_{\text{red}}}\right) + \text{constant} \quad (9)$$

Expérimentalement, l'énergie d'activation est calculée, on effectuant une série de profils de RTP sur le catalyseur à différentes puissances de chauffe.

La représentation de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$  en fonction de  $1/T_{\max}$  est une droite linéaire, la pente de la droite nous donne l'énergie d'activation et par extrapolation de la droite à l'origine, on aboutit au facteur pré exponentiel de l'équation d'Arrhenius.

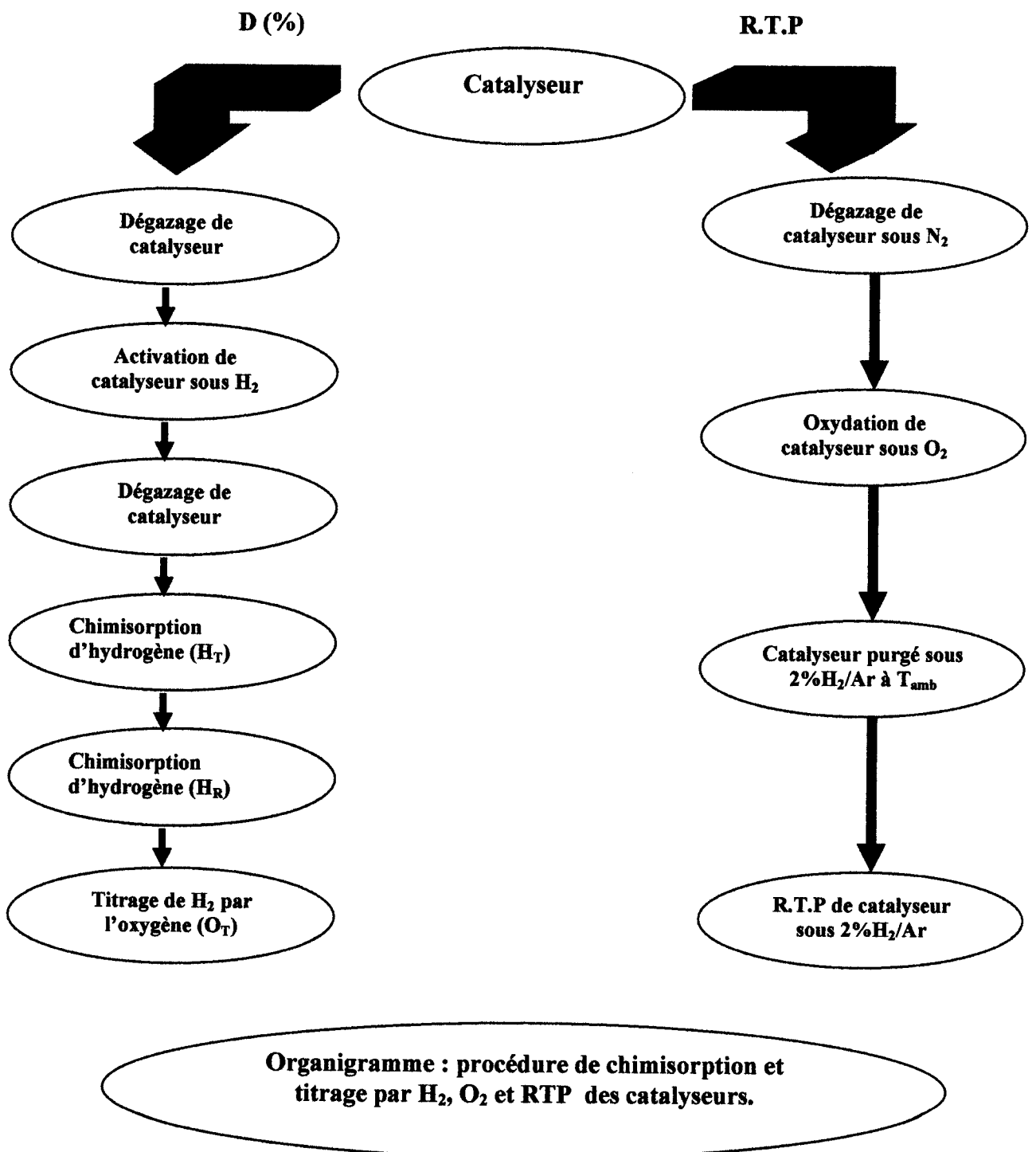




## I. Introduction

Dans cette partie, nous allons montrer la procédure de préparation des catalyseurs à base de rhodium par les méthodes d'imprégnations. Nous aborderons par la suite les modes opératoires suivie lors de la détermination des accessibilités métalliques par chimisorption des molécules sondes  $H_2$  et  $O_2$  ainsi que la caractérisation par RTP.

Le schéma ci-dessous, montre un organigramme simplifié de caractérisation des catalyseurs par chimisorption et titrage des molécules  $H_2$ ,  $O_2$  et la RTP- $H_2$ .



## II. Préparation des catalyseurs.

### *II.1. Préparation des supports.*

- *L'alumine :*

L'alumine utilisée dans ce travail est une alumine de provenance Aldrich, elle se présente sous forme de billes de quelques millimètres (3 mm), elle est broyée et tamisée entre 0,1 – 0,125 mm.

L'alumine est lavée avec de l'eau distillé afin d'éliminer les particules métalliques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ...), elle est filtrée sur Buchner, rincée jusqu'à PH neutre, puis séchée à l'étuve pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$ , puis elle est broyée et retamisée une autre fois pour quelle soit prête pour une calcination sous un débit  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (80%-20%) à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

- *La silice :*

Le gel de silice (PROLABO) utilisé se présente sous forme de grains de quelques millimètres qui sont broyés pour obtenir après tamisage que des particules de diamètres compris entre 0,1 -0,125mm.

La silice est lavée à l'aide d'une solution 1M de  $\text{HNO}_3$  pour éliminer les particules ioniques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...), après elle est filtrée sur Buchner puis rincée avec de l'eau distillé jusqu'à PH neutre, elle est alors séchée à l'étuve à  $120^\circ\text{C}$ , puis elle est calcinée sous un débit  $\text{N}_2/\text{O}_2$  à  $450^\circ\text{C}$  pendant 4 heures.

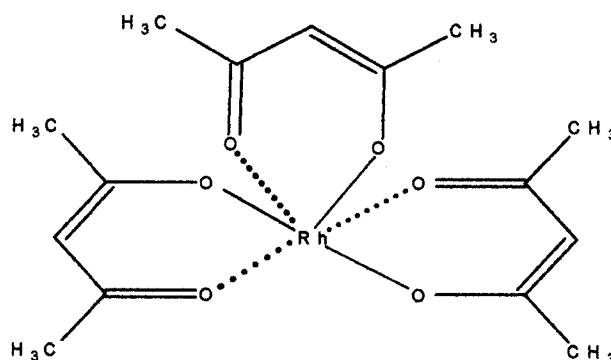
- *L'oxyde de titane et zircono :*

Les deux produits sont de provenance PROLABO, ils subissent le même traitement chimique et thermique que l'alumine (lavage, filtration, séchage, calcination).

### II.2) préparation des catalyseurs monométalliques Rh/support :

La préparation des catalyseurs métalliques par imprégnation du sel métallique sur le support est une méthode largement appliquée en catalyse par métaux, elle permet de déposer la phase active sur la surface du support de manière à obtenir une grande surface accessible sur le support.

Différents catalyseurs Rh/support (alumine, titane, zircono, silice) ont été préparés par imprégnation d'un sel organométallique  $\text{Rh}(\text{acac})_3$  dont la formule est représentée ci-dessous :



### II.3. Mode opératoire :

Une quantité déterminée du support est placée dans un bûcher est recouverte d'une quantité du toluène juste suffisante pour couvrir le support, en parallèle, on dissout une quantité déterminée du  $\text{Rh}(\text{acac})_3$  dans le même solvant (la quantité minimale nécessaire pour la dissolution complète), puis la solution du sel du rhodium est ajoutée par partie tout en agitant.

L'évaporation du solvant se fait progressivement dans un bain de sable à  $60^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche. Le séchage est poursuivie à  $120^\circ\text{C}$  pendant une nuit à l'étuve.

- **Activation thermique :**

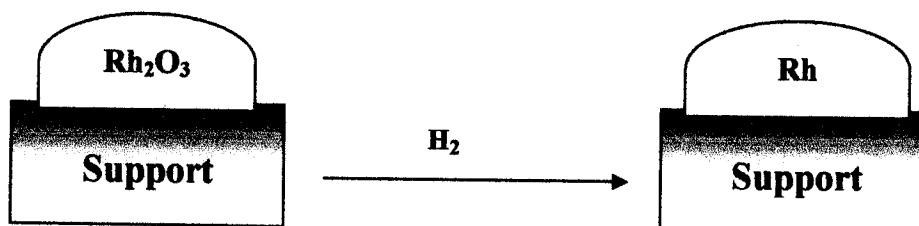
Pour que le support imprégné par le métal soit considéré comme un catalyseur, il doit subir divers traitements d'activation afin d'ajuster ces propriétés physiques et chimiques (texture, morphologie..).

- **La calcination :**

C'est une étape qui a pour but la rupture de la liaison métal-ligand du complexe métallique déposé sur le support et de le transformer en oxyde métallique stable, facilement réductible, elle se fait avec un mélange gazeux  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (80/20%) sous une température donnée pendant 4 heures.

- **La réduction :**

Comme son nom l'indique, elle permet la réduction du métal à un degré d'oxydation 0, c'est une étape indispensable dans la préparation des catalyseurs que ce soit à l'échelle du laboratoire ou industriel, elle dépend essentiellement des conditions opératoires ( le débit d'hydrogène, la température, la granulométrie du catalyseur... ).



#### II.4) Mode opératoire des traitements thermiques :

Une quantité du catalyseur est déposée sur le fritté du réacteur, l'ensemble est mis dans un four tubulaire (voir schémas ci-dessous), le réacteur est purgé par l'azote à la température ambiante pendant 15 minutes, puis le mélange  $N_2/O_2$  (80/20%) est envoyé avec un débit 10 cc/10s sur le catalyseur, le four est chauffé progressivement jusqu'à la température de calcination voulue, après 4 heures de calcination, le réacteur est refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à la température ambiante.

Ensuite le système est purgé à l'azote une autre fois pour éliminer toutes les traces d'air avant d'effectuer la réduction sous hydrogène sous les mêmes conditions opératoires.

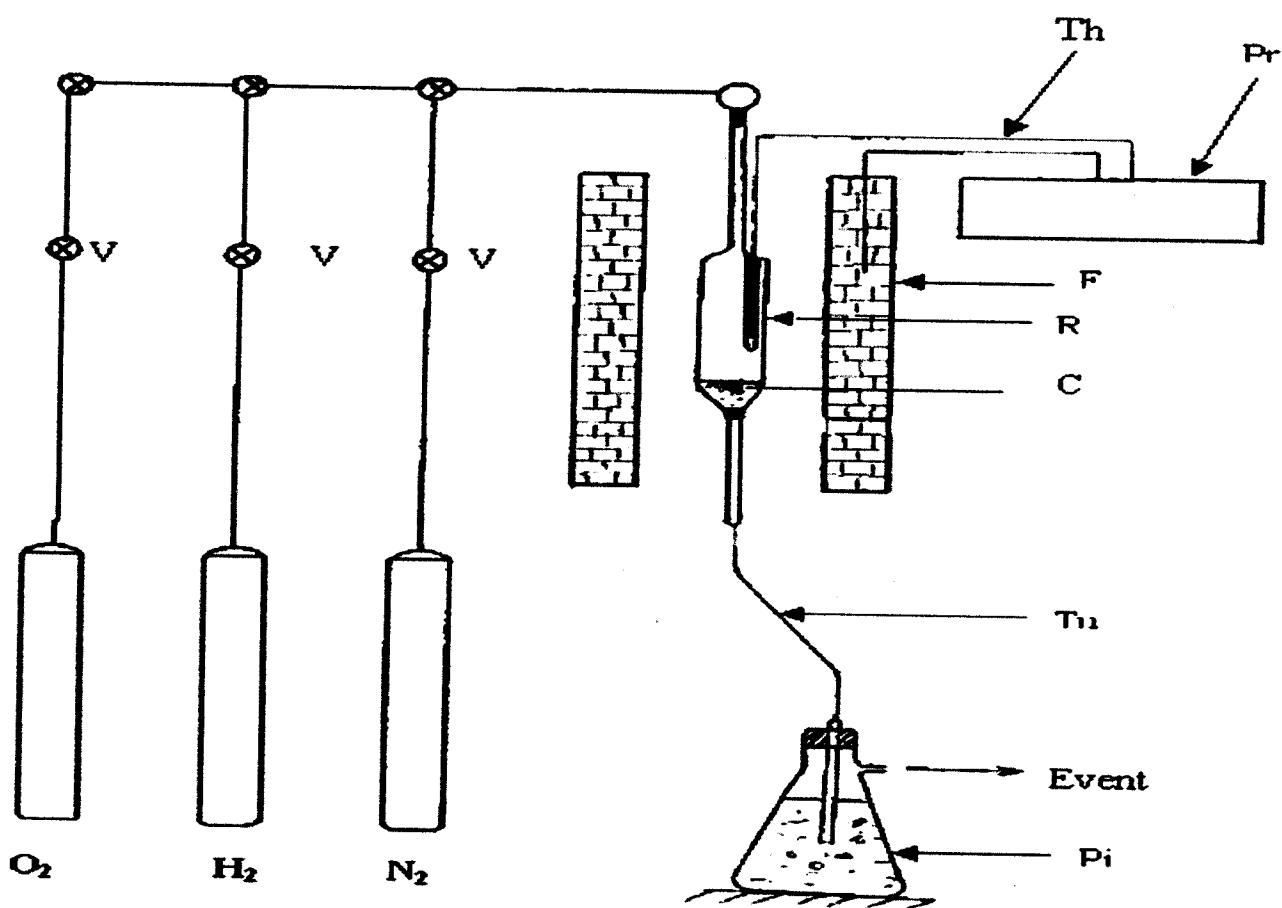


Figure 14 : Montage de traitement thermique.

### **III. Caractérisation des catalyseurs par chimisorption et titrage :**

L'accessibilité métallique des catalyseurs à base de rhodium est déterminée par la chimisorption et titrage des molécules ( $H_2, O_2$ ).

Par injection des pulses connus de gaz ( $H_2$  ou  $O_2$ ) sur un échantillon de catalyseur, on peut tracer l'isotherme d'adsorption de ce gaz sur le catalyseur.

L'extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de l'isotherme, connaissant la stochiométrie d'adsorption gaz-métal, permet de déterminer le nombre de molécules chimisorbées par la phase active métallique et par conséquent, on déduit le nombre de sites accessibles du catalyseur.

#### **III.1 Mode opératoire :**

Dans ce travail, nous avons utilisé le modèle de double adsorption déjà utilisé par plusieurs auteurs [80,81]. L'échantillon du catalyseur (0,5g) est introduit dans le réacteur où il est dégazé jusqu'à  $10^{-5}$  mbar, puis l'échantillon est réduit sous hydrogène à la température voulue (300-500°C) pendant 1 heure pour le réactiver. L'échantillon est ensuite soumis au vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) à cette même température pendant 1 heure 30 à 2 heures, avant d'être refroidi jusqu'à l'ambiante.

On détend dans le réacteur des quantités connues d'hydrogène emmagasinées à pression  $p_i$  dans le volume étalon  $V_e$ . au bout de 3 minutes, on isole le réacteur après avoir noté la valeur finale  $P_f$ . en multipliant les mesures, on peut tracer une isotherme extrapolable à pression nulle (isotherme totale), après on répète la même procédure pour tracer l'isotherme réversible. Enfin, l'hydrogène chimisorbé irréversiblement est titré par de l'oxygène.



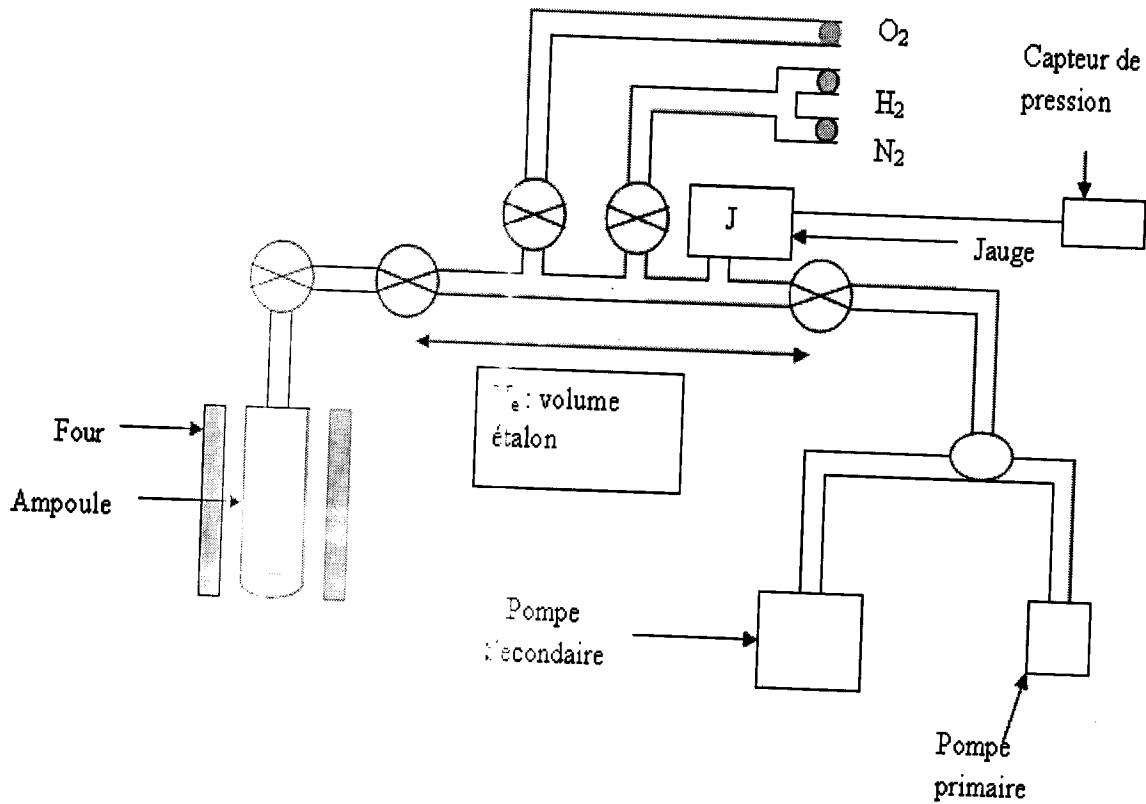


Figure 15 : montage de la volumétrie.

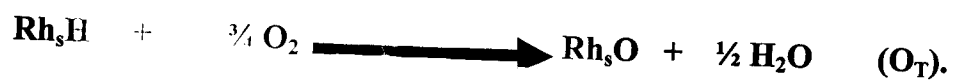
**III.2. Protocole de calcul :**

Les équations superficielles d'adsorption et de titrage sont les suivantes :

- *Adsorption*



- *Titrage*



Avec:

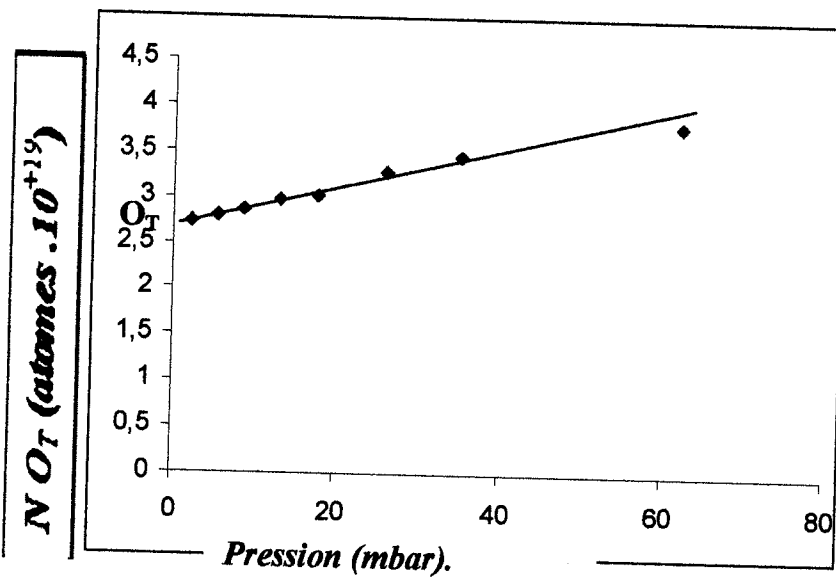
$H_C$  : atome d'hydrogène chimisorbé ( $H_C = H_T - H_R$ ).

$O_C$  : atome d'oxygène chimisorbés.

$O_T$  : titrage de l'hydrogène chimisorbé par de l'oxygène.

$H_T$  : titrage de l'oxygène par de l'hydrogène.

$$N_A = H_C = O_C = 2/3 O_T = 1/3 H_T.$$



Par extrapolation à pression nulle de l'isotherme:

$$D\% = (2/3 N_A/N_t) \cdot 100$$

$N_t$  : nombre totale d'atomes du métal.

$N_A$  : nombre d'atome accessible du métal.



### III.3 Mesure de la taille moyenne des particules :

Utilisant la dispersion, nous pouvons calculer la taille des particules métalliques en admettant l'hypothèse de HUGUES [82], selon laquelle les particules sont assimilées à des cubes dont une face est en contact avec le support et les cinq autres sont exposées.

$$d(A^0) = \frac{5 \cdot 10^{-6} \cdot M}{\rho \cdot D \cdot S} \quad (\#)$$

M : masse molaire du métal ( $M_{Rh} = 103 \text{ g/mole}$ ).

P : masse volumique du métal ( $P_{Rh} = 12.8 \text{ g/cm}^3$ ).

S : surface d'une mole du métal ( $S_{Rh} = 48184 \text{ m}^2/\text{mole}$ ). [82]

D : dispersion (%).

Pour le cas du rhodium (#) devient  $d(A^0) = \frac{875}{D\%}$





### III.4 Exemple d'un calcul de la dispersion (D%) et la taille moyenne des cristallites de rhodium dans le catalyseur 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné et réduit à 500°C.

| Pression d'équilibre (mbar) | Nombres d'atomes d'oxygène consommée par gramme de catalyseur(O <sub>T</sub> ) |
|-----------------------------|--|
| 2.12                        | 2,7150 E+19  |
| 5.47                        | 2,8028 E+19  |
| 8.59                        | 2,8627 E+19  |
| 12.99                       | 2,9830 E+19  |
| 17.79                       | 3,0000 E+19  |
| 26.09                       | 3,2651 E+19  |
| 35.99                       | 2,6982 E+19  |

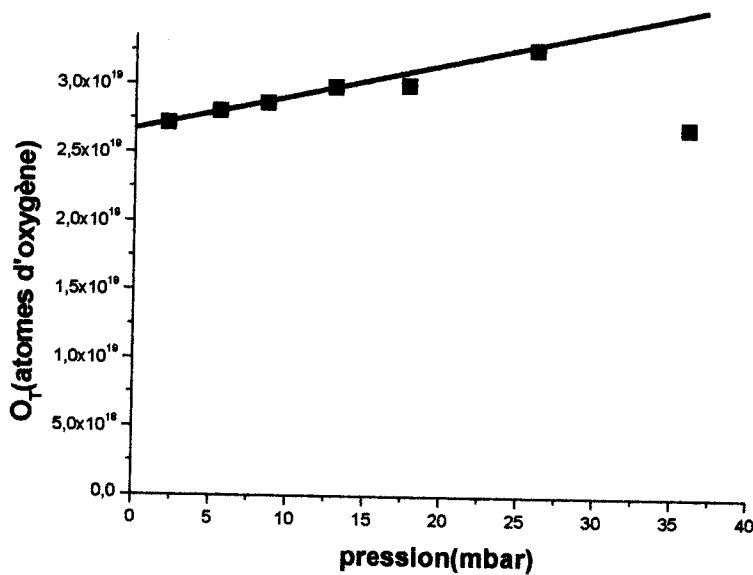


Figure 16: Titrage par oxygène de l'hydrogène chimisorbé sur 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calciné et réduit à 500°C.

$$D\% = \frac{(2/3) \cdot 2,7 \cdot 10^{+19}}{2,92 \cdot 10^{+19}} = 62\%$$

$$d(nm) = \frac{87,5}{62} = 1,4 nm$$

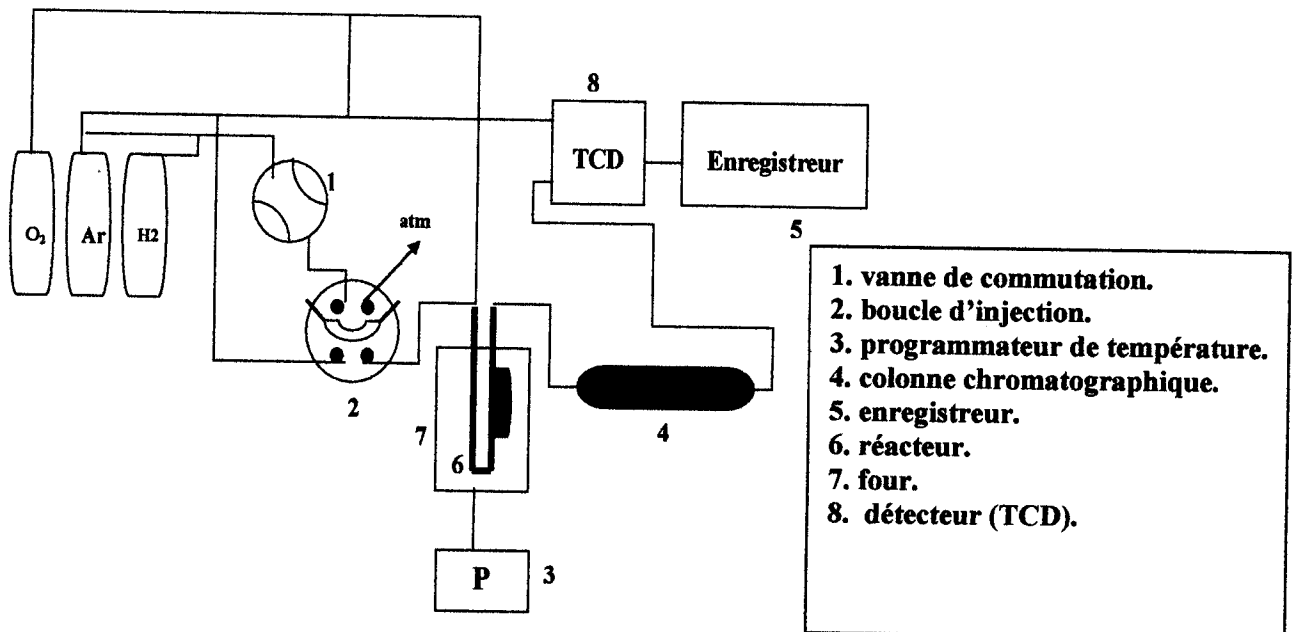


### VI). Caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée :

#### *Mode opératoire de la RTP :*

Un échantillon de catalyseur (0,5g) est introduit dans un réacteur en U, plongé dans un four tubulaire, piloté par un programmeur de température. (voir figure.16). L'échantillon du catalyseur est préoxydé sous un flux d'oxygène de 60 ml/mn, jusqu'à une température  $300^{\circ}\text{C} < T^{\circ} < 500^{\circ}\text{C}$ , pendant une heure, puis le catalyseur est refroidi sous le même milieu à température ambiante. Le catalyseur est purgé à température ambiante avec le mélange 2% $\text{H}_2/\text{Ar}$ , jusqu'à la stabilité de la ligne de base.

Le catalyseur est réduit sous le même mélange (2% $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) de l'ambiante jusqu'à une température de  $500^{\circ}\text{C}$  avec une augmentation linéaire de la température de  $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ . La consommation d'hydrogène est suivie à l'aide d'un détecteur TCD (INTERSMAT), et les signaux de réponse sont enregistrés sur un intégrateur SCHIMADZU C-R8A.



**Fig 16 : montage chromatographique pulsé.**

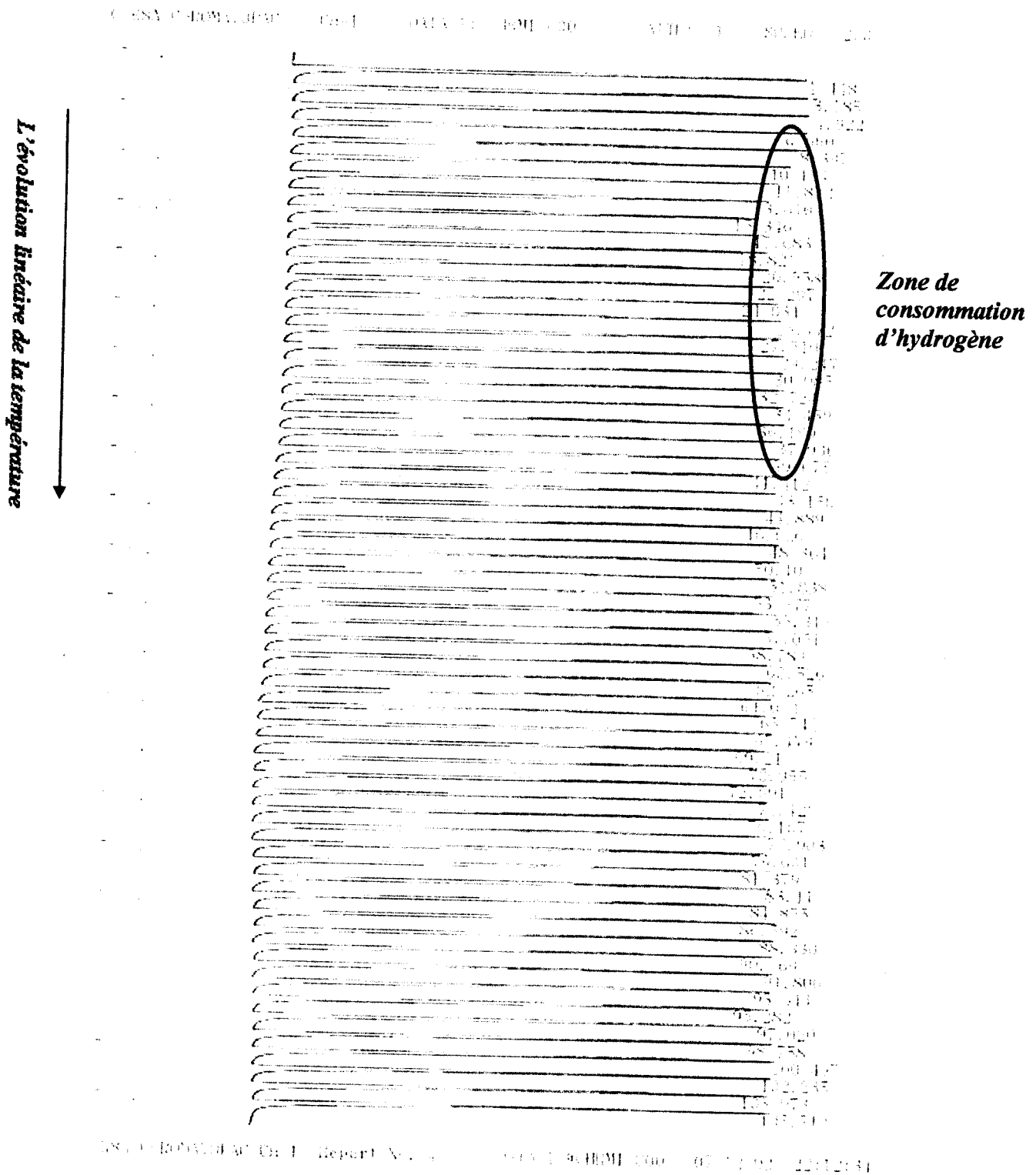
Le processus de réduction en température programmée des catalyseurs à base de rhodium sous hydrogène suit la réaction suivante :



Le tableau 5, montre les quantités d'hydrogènes nécessaire pour la réduction complète des catalyseurs.

| catalyseur                            | Consommation d'hydrogène ( $\mu\text{moles/g}$ de cata) |
|---------------------------------------|---|
| 0.5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 73  |
| 1%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 146   |
| 2%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 292   |

### Un enregistrement d'un profile du RTP-H<sub>2</sub> sur un catalyseur 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Calcul de la consommation d'hydrogène lors d'un profile du RTP-H<sub>2</sub> pour le catalyseur  
0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

La réduction des catalyseurs a été suivie avec le même mélange gazeux 2%H<sub>2</sub>/Ar. Supposons que le mélange gazeux est parfait, en régime statique on a :

$$P \cdot V_{H_2} = N_{H_2} \cdot R \cdot T \quad (\#)$$

Avec :

P : la pression (dans ce cas c'est la pression atmosphérique) .

V<sub>H<sub>2</sub></sub> : le volume partiel par rapport à l'hydrogène.

N<sub>H<sub>2</sub></sub> : le nombre de mole partiel par rapport à l'hydrogène.

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température.

En régime continu (dynamique) l'équation (#) par rapport à l'hydrogène devient (en divisant les deux membres par le temps) :

$$P \cdot Q_{H_2} = F_{H_2} \cdot R \cdot T$$

Avec :

P : la pression atmosphérique.

Q<sub>H<sub>2</sub></sub> : le débit volumique par rapport à l'hydrogène (ml/min).

F<sub>H<sub>2</sub></sub> : le débit molaire par rapport à l'hydrogène (mole/min).

R : la constante des gaz parfaits.

T : la température.

$$Q_{H_2} = \frac{Q_T \cdot 2}{100} = \frac{85.2}{100} = 1,7 \text{ ml / min}$$

$$F_{H_2} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3}}{0,082 \cdot 295} \implies F_{H_2} = 70 \mu\text{moles/min.}$$

Pour les mélanges d'hydrogène dilués à X% < 10%(en volume), la détection est linéaire [74].

$$\begin{array}{l} F_{H_2} = 70 \mu\text{moles/min} \quad \longrightarrow \quad 31000 \text{ (unité arbitraire)} \\ F_{H_2} = X \text{ (débit instantané)} \quad \longrightarrow \quad \text{intensité } A_i \text{ (unité arbitraire)} \end{array}$$

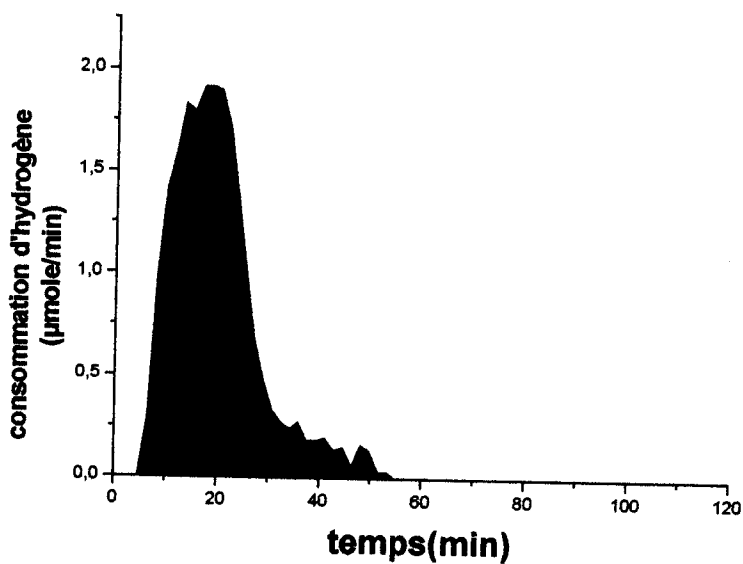
$$X_{H_2} = \frac{70 \cdot A_i}{31000} \text{ (}\mu\text{moles/min).}$$



| Temps (min) | Température (°C) | Intensité (u.a) | Hydrogène consommé $F_{H_2}$ ( $\mu$ mole/min) |
|-------------|------------------|-----------------|--|
| 0           | 29               | 0               | 0  |
| 2,9         | 30               | 0               | 0  |
| 4,6         | 32               | 0               | 0  |
| 6,4         | 35               | 130             | 0,297741935                                    |
| 8,1         | 40               | 430             | 0,98483871                                     |
| 9,9         | 46               | 620             | 1,42   |
| 11,6        | 52               | 700             | 1,603225806                                    |
| 13,3        | 60               | 800             | 1,832258065                                    |
| 15,1        | 68               | 783             | 1,793322581                                    |
| 16,8        | 75               | 836             | 1,914709677                                    |
| 18,5        | 82               | 836             | 1,914709677                                    |
| 20,3        | 90               | 829             | 1,898677419                                    |
| 22,04       | 97               | 750             | 1,717741935                                    |
| 23,7        | 105              | 612             | 1,401677419                                    |
| 25,5        | 112              | 440             | 1,007741935                                    |
| 27,2        | 121              | 296             | 0,677935484                                    |
| 29          | 129              | 211             | 0,483258065                                    |
| 30,7        | 138              | 145             | 0,332096774                                    |
| 32,4        | 146              | 120             | 0,27483871                                     |
| 34,2        | 154              | 105             | 0,240483871                                    |



|       |     |     |             |
|-------|-----|-----|-------------|
| 35,9  | 161 | 120 | 0,27483871  |
| 37,6  | 168 | 80  | 0,183225806 |
| 39,4  | 175 | 80  | 0,183225806 |
| 41,1  | 182 | 86  | 0,196967742 |
| 42,9  | 189 | 59  | 0,135129032 |
| 44,6  | 197 | 66  | 0,15116129  |
| 46,3  | 205 | 26  | 0,059548387 |
| 48,1  | 196 | 72  | 0,164903226 |
| 49,8  | 201 | 59  | 0,135129032 |
| 51,6  | 223 | 13  | 0,029774194 |
| 53,3  | 235 | 13  | 0,029774194 |
| 55    | 243 | 0   | 0           |
| 56,8  | 251 | 0   | 0           |
| 68,9  | 300 | 0   | 0           |
| 79,4  | 349 | 0   | 0           |
| 89,8  | 407 | 0   | 0           |
| 98,5  | 448 | 0   | 0           |
| 108,9 | 501 | 0   | 0           |
| 110,7 | 508 | 0   | 0           |



$$\text{L'hydrogène totale consommé} = \frac{35,5}{0,5} = 71 \mu\text{mole} / \text{g.cata}$$



## I. Mesure de l'accéssibilité métallique des catalyseurs par les molécules sondes $H_2$ , $O_2$ .

Nous avons étudié dans cette partie l'influence de différents paramètres sur l'accéssibilité des catalyseurs.

### I.1) Effet de la température :

Afin de voir l'influence de la température de traitement sur la dispersion métallique et par conséquent sur la taille des particules, nous avons mesuré l'accéssibilité du catalyseur  $0,5\%Rh/Al_2O_3$  pour différentes températures de traitement (calcination-réduction).

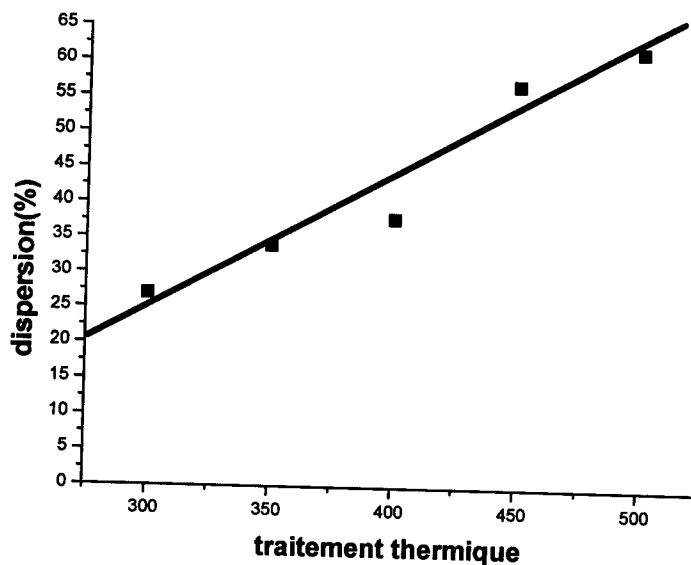


Figure 17: Influence du traitement thermique sur la dispersion métalliques des catalyseurs  $0,5\%Rh/Al_2O_3$ .

La figure 17 montre que l'accéssibilité de ce catalyseur augmente avec la température de traitement d'une manière presque linéaire. La dispersion passe de 27% pour une température de  $300^{\circ}C$  à 62% pour une température de  $500^{\circ}C$ .

Par ailleurs, le tableau 7, indique que tous ces catalyseurs ont une taille moyenne d'ordre nanométrique et elle diminue avec l'augmentation de la température. Elle varie entre 3,2 et 1,4nm. Notons enfin que ces catalyseurs ne subissent pas de frittage même à  $500^{\circ}C$ .





**Tableau 7: Influence de la température de traitement sur la dispersion métallique et la taille moyenne des particules des catalyseurs 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

| Catalyseur                            | Température de Calcination (°C) | Température de Réduction (°C) | Dispersion (%) | Taille moyenne Des particules (nm) |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------|
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300                             | 300                           | 27             | 3,2                                |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 350                             | 350                           | 34             | 2,6                                |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 38             | 2,3                                |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 450                             | 450                           | 57             | 1,5                                |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500                             | 500                           | 62             | 1,4                                |

### I.2) Effet de la teneur en métal :

Afin d'examiner l'influence de la teneur en métal sur l'accéssibilité, nous avons préparé trois catalyseurs 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés et réduits à 400°C. Nous avons choisi de traiter ces catalyseurs à cette température car ils ont montré la meilleure activité en hydrogénation sélective du 2-cyclohexénone [1].

Il apparaît donc que la teneur en métal a un effet plus prononcé sur la taille des particules que celui de la température de traitement (Tableau 8).

Notons aussi que les tailles des particules restent d'ordre nanométrique (taille moyenne des particules < 5nm).



**Tableau 8: Influence de la teneur en métal sur la dispersion métallique et la taille moyenne des particules de rhodium.**

| Catalyseur                            | Température de Calcination (°C) | Température de Réduction (°C) | Dispersion (%) | Taille moyenne Des particules (nm) |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------|
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 38             | 2,3                                |
| 1,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 20             | 4,4                                |
| 2,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 19             | 4,6                                |

### I.3) Effet du support :

Des catalyseurs à 2wt% en rhodium déposés sur différents supports (alumine, titane, silice et zircone) et traités (calcinés et réduits) à 400°C ont été caractérisés par mesure de leurs accessibilité métallique.

Les résultats reportés sur le tableau 9 indiquent que les catalyseurs déposés sur alumine, titane et silice présentent des dispersions comparables avec des tailles de particules nanométriques (< 5nm). Cependant le rhodium déposé sur la zircone présente une très faible accessibilité et par conséquent, il présente de grosses particules en métal (supérieur à l'échelle nanométrique).



**Tableau 9: Influence de la nature du support sur la dispersion métallique et la taille des particules de rhodium.**

| Catalyseur                            | Température de Calcination (°C) | Température de Réduction (°C) | Dispersion (%) | Taille moyenne Des particules (nm) |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------|
| 2,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 40                            | 19             | 4,6                                |
| 2,0%Rh/SiO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 28             | 3,2                                |
| 2,0%Rh/TiO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 26             | 3,3                                |
| 2,0%Rh/ZrO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 9              | 9,7                                |

## II) Réduction en température programmée :

Dans cette partie nous rapportons les résultats obtenus pour la caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée. Comme pour la mesure de l'accessibilité métallique, nous avons étudié l'influence de la température de traitement, l'influence de la teneur en métal ainsi que celle du support.

### II.1) Effet de la température :

Les catalyseurs 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traités à différentes températures (300-500°C) ont été caractérisés par RTP.

L'examen des profils du RTP montrent la présence d'un pic de réduction avec un maximum pour une température entre 90 et 100°C.

Par ailleurs, nous remarquons l'apparition d'un second pic autour de 160-180°C pour les catalyseurs traités à des températures supérieures à 350°C. D'autre part la quantité d'hydrogène consommée dans le premier pic diminue en faveur du deuxième pic (tableau 10) lorsqu'on augmente la température de traitement.

Nous pensons que le premier pic correspond à la réduction des grosses particules de rhodium alors que le second pic correspond à la réduction de petites particules qui présentent un nombre d'atomes sur les sommets et les arêtes plus important, ces atomes sont plus difficilement réductibles que ceux des faces d'où leurs réductions à des températures plus élevées.

Cette hypothèse est confortée par les mesures des accessibilités métalliques qui indiquent que les catalyseurs présentant un deuxième pic en RTP sont largement plus dispersés que ceux qui ne présentent qu'un seul pic de réduction (tableau 7).



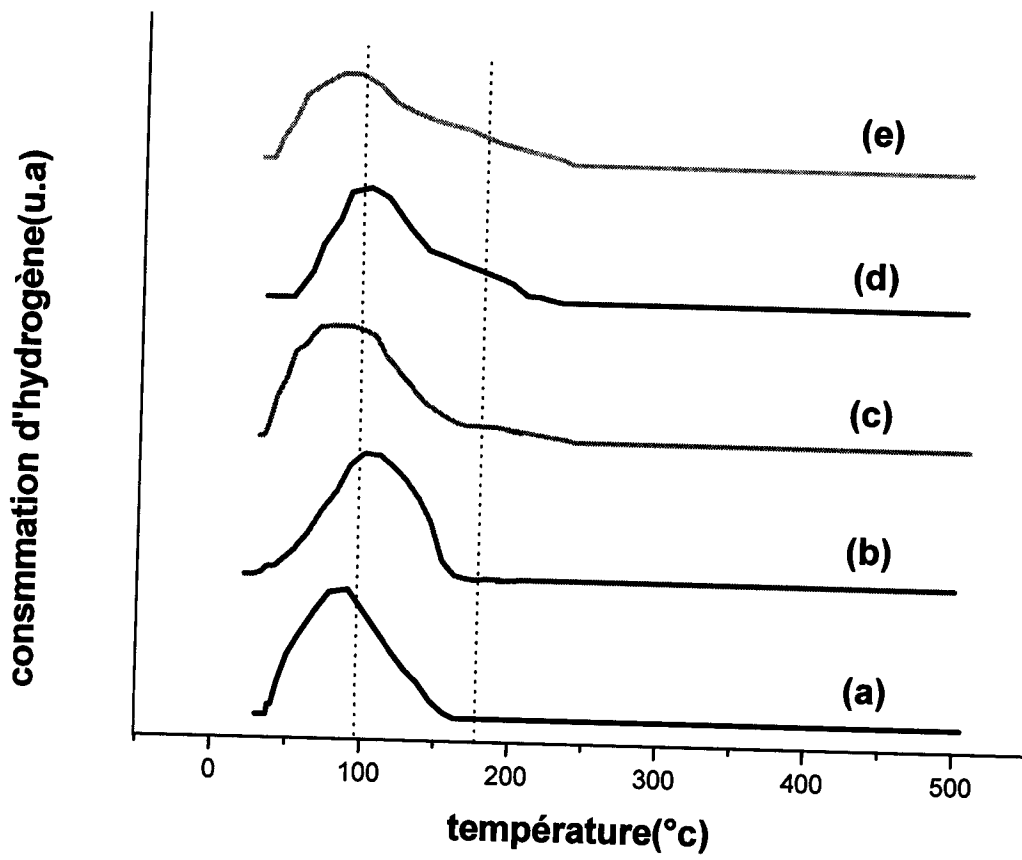
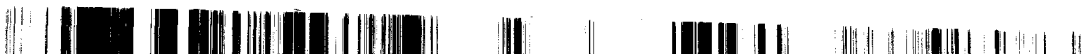


Figure 18: les profils de RTP pour les catalyseurs 0,5wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinés et réduits respectivement à: (a) 300°C ; (b) 350°C ; (c) 400°C ; (d) 450°C ; (e) 500°C.



**Tableau 10: Caractérisation des catalyseurs 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traités (calcinés et réduits) à différentes températures.**

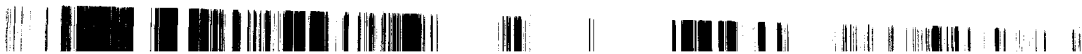
| Catalyseur                            | Température de calcination (°C) | Température de réduction (°C) | T <sub>max</sub> à la réduction maximale (°C) |                        | Consommation d'hydrogène(u.a) |                        |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-------------------------------|------------------------|
|                                       |                                 |                               | T <sub>max1</sub> (°C)                        | T <sub>max2</sub> (°C) | Grosses Particules (%)        | Petites particules (%) |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 300                             | 300                           | 90  | -                      | 100                           | 0                      |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 350                             | 350                           | 100   | -                      | 100                           | 0                      |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 90  | 182                    | 90                            | 10                     |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 450                             | 450                           | 102   | 164                    | 87                            | 13                     |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 500                             | 500                           | 92  | 172                    | 81                            | 19                     |

## II.2) Effet de la teneur en métal :

L'étude de l'influence de la teneur a été étudiées sur des catalyseurs x%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traités à 400°C (x varie de 0,5 à 2%).

La figure 19 montre les profils RTP de ces catalyseurs. Nous constatons toujours la présence d'un pic à 90°C qui se déplace vers des températures plus faibles (51 à 62°C) pour les catalyseurs 1,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce constat nous paraît cohérent avec les résultats précédents. En effet, les catalyseurs 1,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2,0%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont moins dispersés que le catalyseur 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et donc présentent plus de grosses particules qui sont plus facilement réductibles.

D'autre part le deuxième épaulement remarqué avec le catalyseur 0,5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 182°C, que nous avons attribué aux petites particules difficilement réductibles est beaucoup moins prononcé avec les autres catalyseurs.



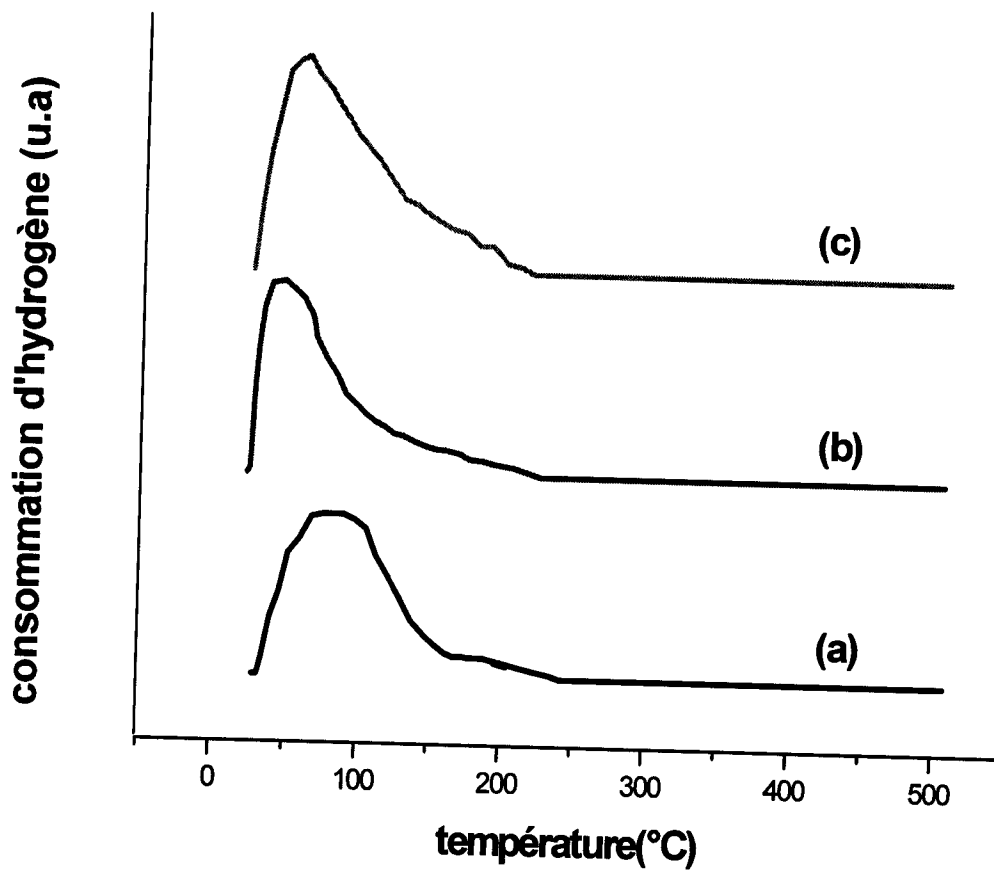


Figure19 : Les profils de RTP pour les catalyseurs  $X\%Rh/Al_2O_3$  à différentes teneur en rhodium:  
(a)  $0,5\%Rh/Al_2O_3$ ; (b)  $1,0\%Rh/Al_2O_3$ ;  $2,0\%Rh/Al_2O_3$ .



Tableau 11: Caractérisation des catalyseurs X%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x varie de 0,5 à 2%) par RTP.

| Catalyseur                            | Température de calcination (°C) | Température de réduction (°C) | T <sub>max</sub> à la réduction maximale (°C) |                        | Consommation d'hydrogène (u.a) |                        |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|--------------------------------|------------------------|
|                                       |                                 |                               | T <sub>max1</sub> (°C)                        | T <sub>max2</sub> (°C) | Grosses Particules (%)         | Petites particules (%) |
| 0,5%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 90  | 182                    | 90,2                           | 9,8                    |
| 1,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 51  | 153                    | 93,7                           | 6,3                    |
| 2,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 62  | 157                    | 91,5                           | 8,5                    |

### II.3) Effet du support :

Nous avons aussi caractérisé par RTP les catalyseurs 2% rhodium déposés sur différents supports.

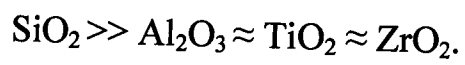
La figure 20 représente les profils RTP de ces catalyseurs. Nous remarquons toujours la présence d'un premier pic avec un maximum autour de 60°C pour tous les supports sauf pour la silice où il est légèrement déplacé vers une température plus élevée (82°C). Ceci peut être expliqué par la dispersion des catalyseurs. En effet, le catalyseur 2%Rh/SiO<sub>2</sub> est légèrement plus dispersé que les autres et présente donc plus de petite particules, plus difficilement réductibles. Ce résultat est conforté par la présence d'un épaulement qui s'étale entre 100 et 150°C pour le rhodium déposé sur alumine, titane et zirconium mais qui va jusqu'à 200°C pour le rhodium déposé sur silice. Néanmoins cette hypothèse basée seulement sur l'effet des tailles des particules n'est pas suffisante pour expliquer le fait que les catalyseurs 2%Rh/TiO<sub>2</sub> et 2%Rh/SiO<sub>2</sub> aient pratiquement la même accessibilité (26 et 28% respectivement) alors que le pic se déplace de 24°C en passant du premier au second catalyseur. De même cette explication n'est pas suffisante pour le fait que le catalyseur 2%Rh/ZrO<sub>2</sub> soit nettement moins accessible (9%) que le catalyseurs 2%Rh/TiO<sub>2</sub> (26%) et 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19%) alors qu'il





présente une température de réduction comparable avec celle des catalyseurs supportés sur alumine et titane (autour de 57°C).

En effet, nous pensons qu'il ya un phénomène d'interaction métal-support qui diffères d'un oxyde à l'autre rendants les particules de rhodium plus ou moins déficientes en électrons et donc plus ou moins difficilement réductibles. Nous proposons ainsi la séquence suivante de cette force d'interaction.



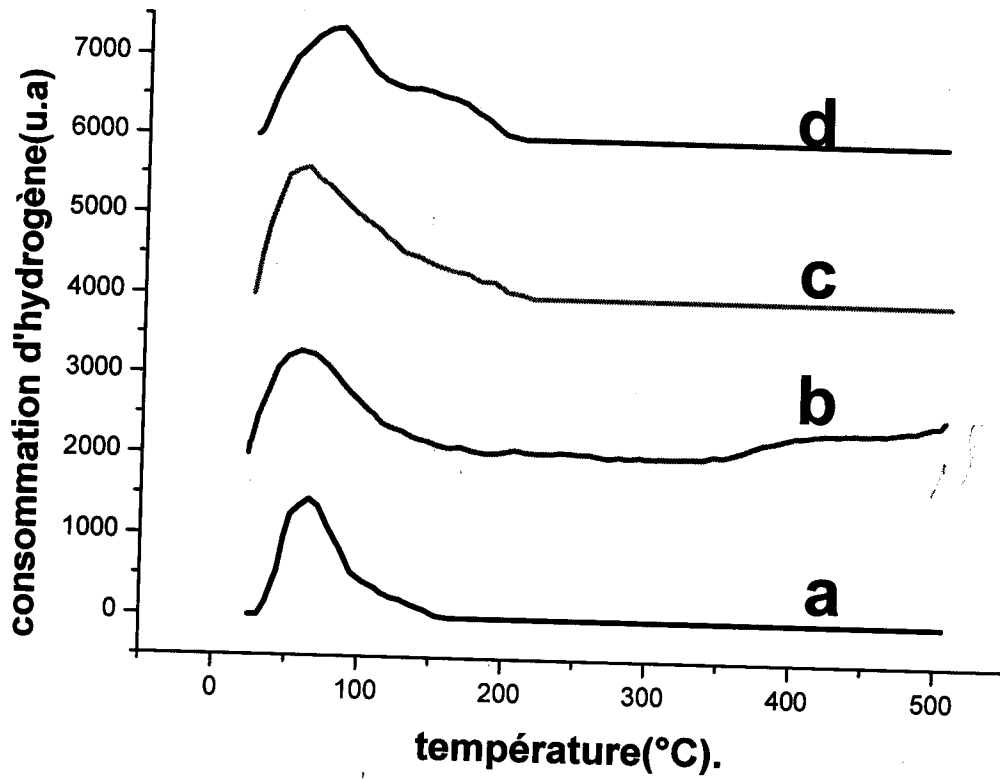


Figure 20 : Les profiles du RTP des catalyseurs 2% rhodium déposés sur:  
(a) ZrO<sub>2</sub>; (b) TiO<sub>2</sub>; (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d) SiO<sub>2</sub>.

Tableau12: Caractérisation des catalyseurs 2% rhodium déposés sur différents supports par RTP.

| Catalyseur                            | Température de calcination (°C) | Température de réduction (°C) | T <sub>max</sub> à la réduction maximale (°C) |                        | Consommation d'hydrogène(u.a) |                        |
|---------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-------------------------------|------------------------|
|                                       |                                 |                               | T <sub>max1</sub> (°C)                        | T <sub>max2</sub> (°C) | Grosses Particules (%)        | Petites particules (%) |
| 2,0%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 400                             | 400                           | 62  | 157                    | 90                            | 10                     |
| 2,0%Rh/SiO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 82  | 144                    | 83,6                          | 16,4                   |
| 2,0%Rh/TiO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 58  | 146                    | 92,4                          | 7,6                    |
| 2,0%Rh/ZrO <sub>2</sub>               | 400                             | 400                           | 57  | 129                    | 92,5                          | 7,5                    |

Un travail réalisé précédemment au laboratoire [1] pour l'hydrogénation sélective du 2-cyclohexénone sur les catalyseurs caractérisés dans cette étude avait essentiellement montré que :

1/ L'activité initiale du catalyseur  $0,5\%Rh/Al_2O_3$  augmente avec la température de traitement du catalyseur fig. (21). En effet, la mesure des accessibilités de ces catalyseurs nous a permis de montrer que l'augmentation de la température de traitement améliore la dispersion métallique et donc la proportion en petites particules. Ces petites particules sont plus actives en hydrogénation de la double liaison C=C. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par Piero Salvadori et coll. [82] qui ont montré que les nanoparticules de rhodium supportés sur  $\gamma-Al_2O_3$  sont très actifs en hydrogénation du doublet éthylénique C=C des cétones  $\alpha$ - $\beta$  insaturés.

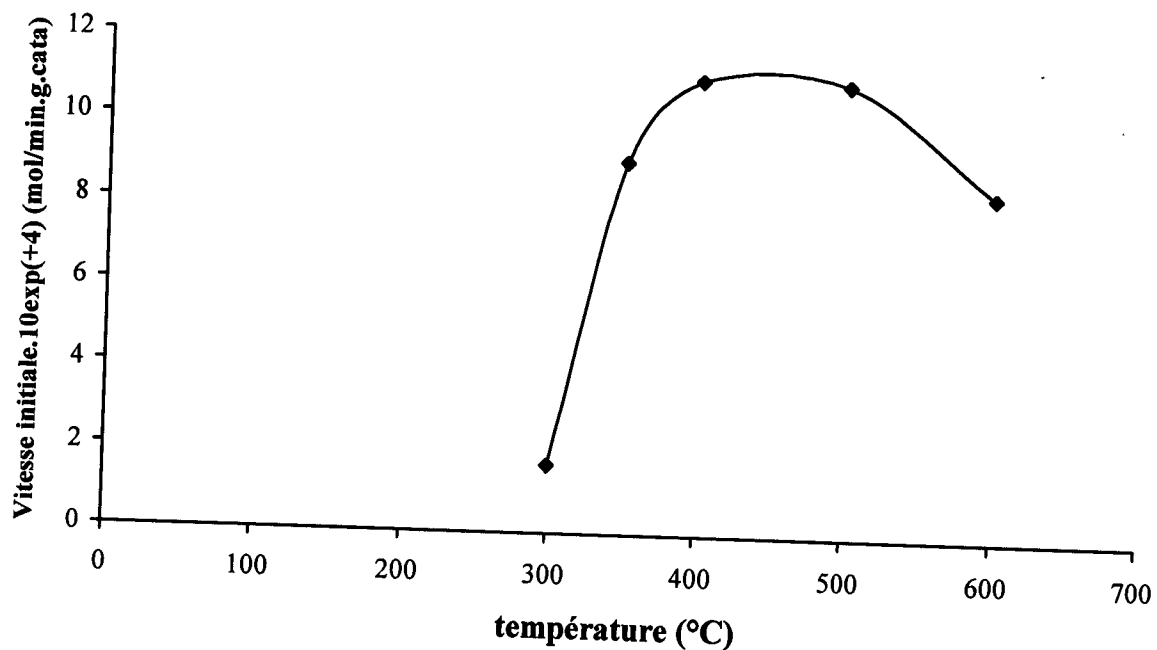


Figure 21: Influence du température de traitement sur l'activité initiale du catalyseur  $0,5\%Rh/Al_2O_3$ .

2/ L'étude de l'influence de la teneur en métal a montré que l'accéssibilité diminue en passant d'une teneur de 0,5wt% à 1,0wt% en rhodium puis elle reste stable autour de 20% et donc d'où une taille moyenne d'environ 4,4nm. Cependant l'activité augmente avec la teneur (fig.22) confirmant ainsi que pour avoir une bonne activité il faut avoir une taille moyenne des particules entre 2 et 5nm.

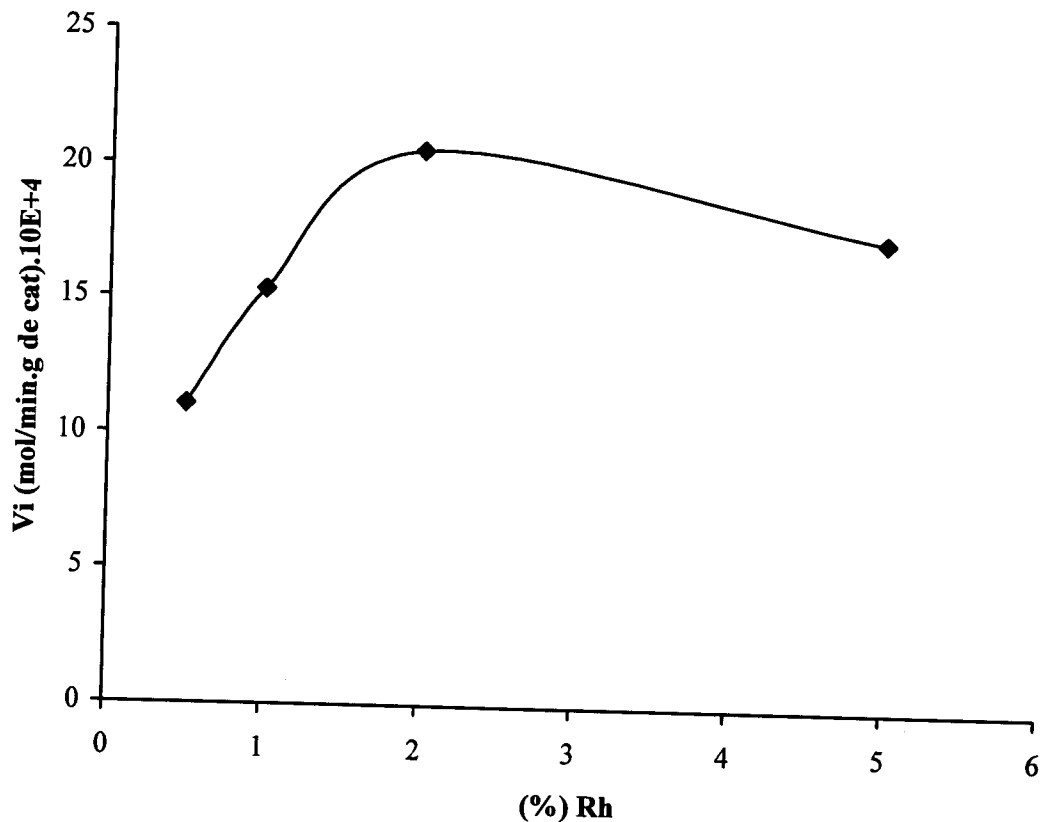


Figure 22: Variation de la vitesse initiale avec la teneur en rhodium pour les catalyseurs wt% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traités à 400°C.  
T réaction=313K, P = 1 atm, m<sub>cata</sub> = 100 mg.

3/ Enfin, la caractérisation des catalyseurs de rhodium déposé sur différents supports nous permet de comprendre certains résultats obtenus lors des tests catalytiques aux niveaux de l'activité et de sélectivité.

Nous pouvons résumé ces résultats et leurs interprétations comme suit :

i) Le catalyseur 2%Rh/ZrO<sub>2</sub> a une activité très faible même après 350min de réaction (fig.23). Ceci est certainement dû à la taille des particules. En effet, c'est le seul catalyseur qui présente de très grosses particules de taille supérieure à l'échelle nanométrique ( $\approx 10\text{nm}$ ) qui sont peut réactives comme nous l'avons montré par l'étude sur l'effet de la taille.

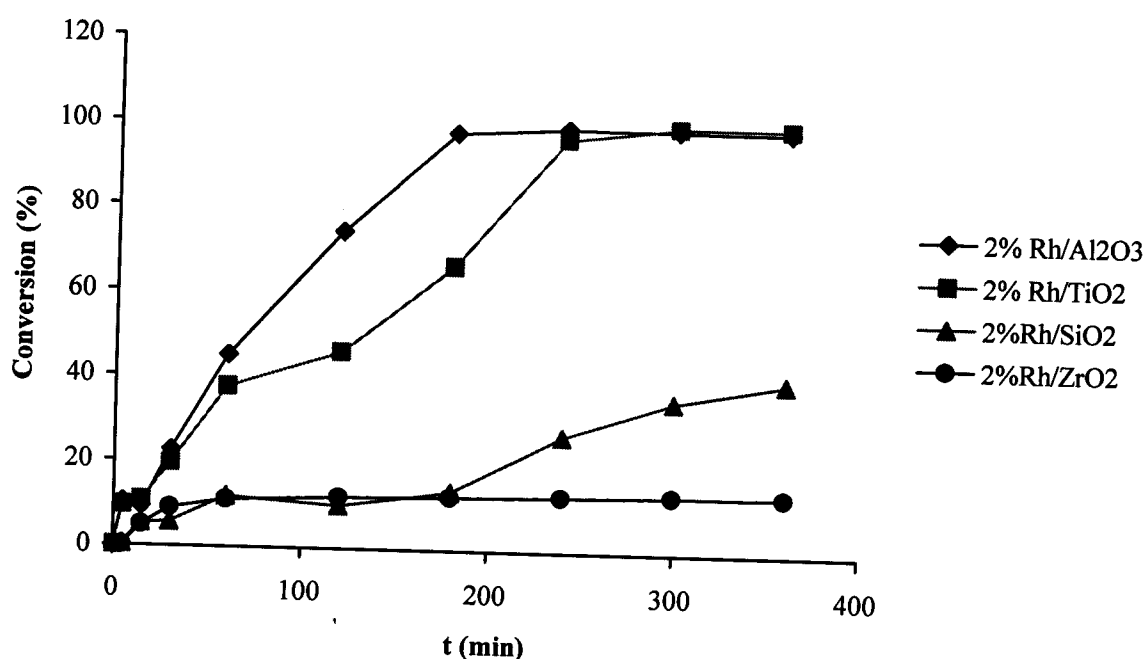


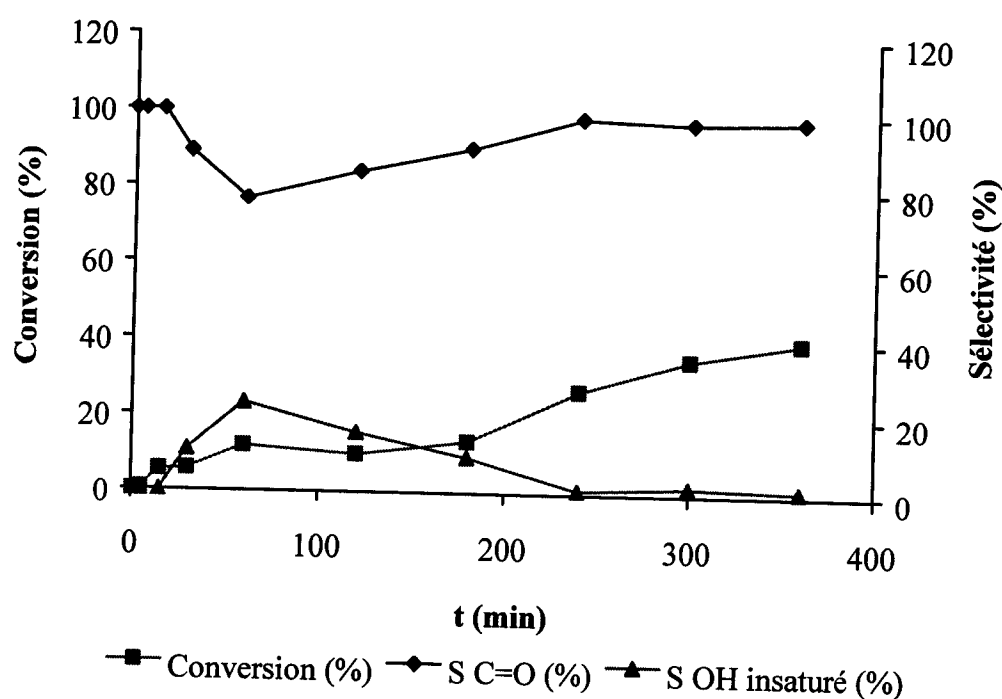
Figure 23 : Variation de la conversion de la 2-cyclohexénone en fonction du temps pour les catalyseurs 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2%Rh/TiO<sub>2</sub>, 2%Rh/SiO<sub>2</sub> et 2%Rh/ZrO<sub>2</sub>.  
T réaction=313K, P = 1 atm, m<sub>cata</sub> = 100 mg.

ii) Les catalyseurs 2wt% rhodium déposés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, et SiO<sub>2</sub> présentent des tailles des particules comparables (entre 3,2 et 4,6nm) qui sont à l'échelle nanométrique. Néanmoins, en activité le catalyseur 2%Rh/SiO<sub>2</sub> présente un comportement différent de celui des catalyseurs 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2%Rh/TiO<sub>2</sub>.

Ceci nous laisse penser que le support a un effet sur les particules du rhodium au niveau des interactions métal-support. En effet, la caractérisation par RTP a montré que la SiO<sub>2</sub> rend plus difficile la réduction du rhodium indiquant ainsi une interaction métal-support plus forte. Cette interaction appauvrit le rhodium en densité électronique permettant ainsi une très forte adsorption de la double liaison éthylénique et une difficile désorption des

produits. Il apparaît que cette double liaison devient un poison pour le rhodium. En effet, les résultats de l'activité catalytique montre cet effet poison puisque la conversion ne dépasse pas 30% même après 350min alors que les catalyseurs 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2%Rh/TiO<sub>2</sub> atteignent 100% de conversion au bout de 200min environ.

iii) L'examen de la sélectivité a montré que les seuls catalyseurs qui permettent de produire 2-cyclohexénol (l'alcool insaturé) et cela dès le début de la réaction sont le 2%Rh/SiO<sub>2</sub> (fig.24) et le 2%Rh/TiO<sub>2</sub> (fig.25).

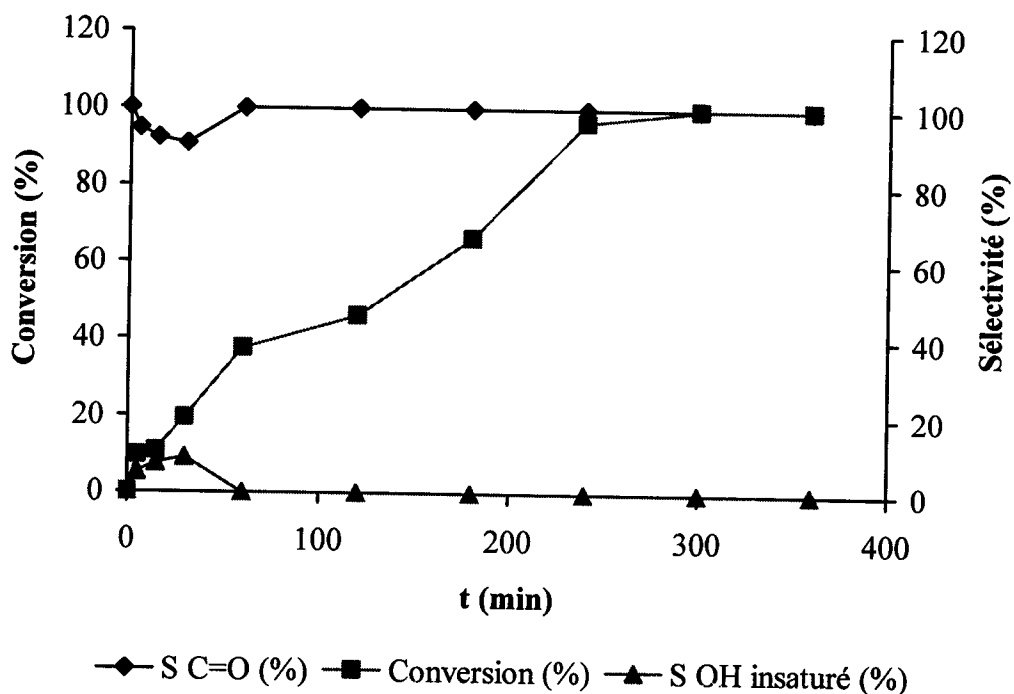


**Figure 24 :** La conversion et la sélectivité en fonction du temps du catalyseur 2%Rh/SiO<sub>2</sub>.

T réaction= 313K, P = 1 atm, m<sub>cata</sub> = 100 mg.

S C=O (%) : Sélectivité en cyclohexanone.

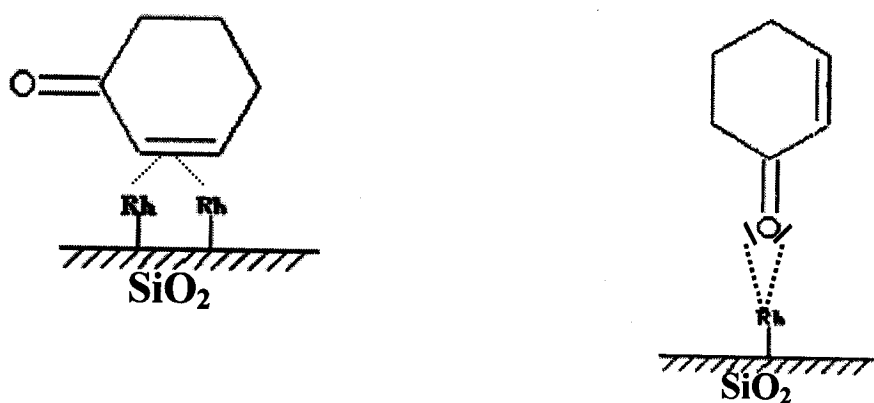
S OH insaturé (%) : Sélectivité en 2-cyclohexénol.



**Figure 25 :** La conversion et la sélectivité en fonction du temps du catalyseur 2%Rh/TiO<sub>2</sub>.  
 T réaction= 313K, P = 1 atm, m cat = 100 mg.

S C=O (%): Sélectivité en cyclohexanone- S OH insaturé (%) : Sélectivité en 2-cyclohexénol.

Dans le cas de 2%Rh/SiO<sub>2</sub>, nous pensons que la force d'interaction métal-support permet l'adsorption de la double liaison éthylénique ainsi que les doublets libres de l'oxygène du groupement carbonyle (fig26).



**Figure26 :** Mécanisme d'adsorption du 2-cyclohexénone sur la surface de 2%Rh/SiO<sub>2</sub>.





Cependant dans le cas de 2%Rh/TiO<sub>2</sub>, cette sélectivité peut être expliquée par l'hypothèse de [83,84] qui propose que la présence de particules partiellement réduits comme TiO<sub>x</sub> (fig.27) décore les particules de rhodium permettant ainsi de créer des sites facilitant l'adsorption de C=O soit par les doublets libres de l'oxygène ou par la liaison  $\pi$  du groupement C=O.

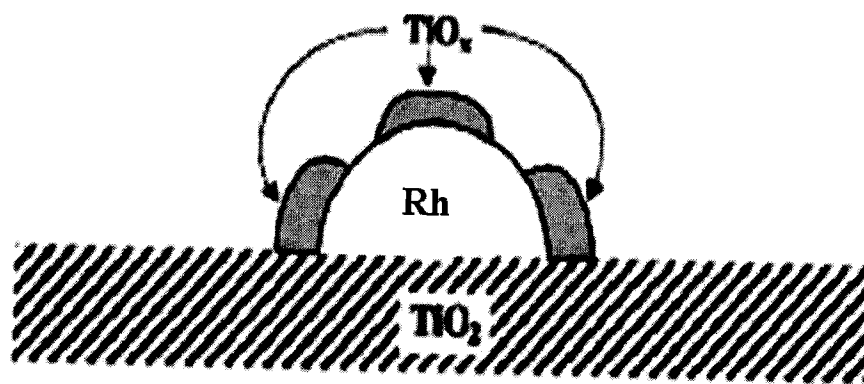


Fig27 : la décoration des particules du rhodium par les clusters du titane partiellement Réduits.

Ce travail a permis d'identifier les catalyseurs monométalliques à base de rhodium testés préalablement dans la réaction d'hydrogénation de 2-cyclohexènone et de voir parallèlement l'influence de certains paramètres ( température de calcination et de réduction, teneur en métal et support) sur l'état finale du catalyseur ( dispersion de la phase métallique, degré d'interaction métal-support et pouvoir de réductibilité des catalyseurs), beaucoup de points peuvent être tirés de ce travail vu la forte relation entre la performance du catalyseur (activité et sélectivité vis-à-vis l'hydrogénation de 2-cyclohexènone) et les propriétés physico-chimiques du catalyseur :

I) La caractérisation des catalyseurs 0,5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par chimisorption montre que l'augmentation de la température du traitement améliore l'accessibilité métallique des catalyseurs et donc la proportion en petites particules, ces dernières sont plus actives par rapport aux grosses particules en hydrogénation du 2-cyclohexènone.

II) L'accessibilité métallique des catalyseurs diminue lorsqu'on double la teneur en métal de 38% à 20% (taille moyenne des particules est d'environ 4,4nm). Cependant l'activité catalytique augmente avec la teneur en métal. Elle est meilleure pour le catalyseur 2%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmant ainsi que les particules à l'échelle nanométrique (< 5nm) sont plus actives dans l'hydrogénation de la double liaison C=C. Une conversion totale du 2-cyclohexènone est obtenue sur 2% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2% Rh/TiO<sub>2</sub>, contrairement au catalyseur 2% Rh/ZrO<sub>2</sub> qui présente une très faible activité même après 350mn de réaction à cause de la présence de très grosses particules (taille moyenne d'environ ≈10nm).

III) Le catalyseur 2% Rh/SiO<sub>2</sub> présente un comportement catalytique différent de celle du 2% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2% Rh/TiO<sub>2</sub>. D'une part, il présente une taille moyenne à l'échelle nanométrique comparable avec celle de 2% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2% Rh/TiO<sub>2</sub> et d'autre part, leur activité en hydrogénation du doublet éthylénique est faible. En effet la caractérisation par RTP-H<sub>2</sub> montre une forte interaction métal-support par rapport aux autres catalyseurs. Cette interaction appauvrit le rhodium en densité électronique permettant ainsi une très forte adsorption de la double liaison éthylénique (le catalyseur est empoisonné par C=C).



IV) Une activité initiale en 2-cyclohexènone est observée avec les catalyseurs 2%.Rh/SiO<sub>2</sub> et 2% Rh/TiO<sub>2</sub>.

✓ Dans le cas du 2% Rh/SiO<sub>2</sub>, la force d'interaction métal-support permet l'adsorption simultanée du C=C ainsi les doublets libres de l'oxygène du C=O conduisant à la formation du 2-cyclohexènone.

✓ Dans le cas du 2% Rh/TiO<sub>2</sub>, cette sélectivité est expliquée par la présence des particules TiO<sub>x</sub> qui décorent la surface métallique du rhodium facilitant la polarisation du groupement C=O permettant ainsi la formation du 2-cyclohexènone.



Références bibliographiques :

- [1] R.Ghomari. mémoire de magistère. Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique. (2004).
- [2] Fengyu Zhaoa, Yutaka Ikushima, Masayuki Shirai, Takeo Ebina, Masahiko Arai, J. Mol. Catal A : Chem. 180 (2002) 259–265.
- [3] J.C. Serrano-Ruiz, J. Luetlich, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, J. Catal 241 (2006) 45–55.
- [4] Weiping Huang, Hong Li, Baolin Zhu, Yunfeng Feng, Shurong Wang, Shoumin Zhang, Ultrasonics Sonochemistry.2006.
- [5] Hideki Kurokawa, Kenji Mori, Kohei Yoshida, Masa-aki Ohshima, Kazuo Sugiyama, Hiroshi Miura, Catal. Com 6 (2005) 766–769.
- [6] Jeffrey C.S. Wu, Wei-Chih Chen, Appl. Catal A: Gen. 289 (2005) 179–185.
- [7] J.P. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, K. Griffin, M. Hayes, Appl. Catal. A: Gen. 268 (2004) 267–274.
- [8] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A: Gen. 257 (2004) 201–211.
- [9] Z.M. Michalska, B. Ostaszewski, J. Zientarska, J.M. Rynkowski, J. Mol. Catal A: Chem. 185 (2002) 279–283.
- [10] Atul N. Patil, Miguel A. Banares, Xinjian Lei, Thomas P. Fehlner, and Eduardo E. Wolf, J. Catal. 159, (1996) 458–472.
- [11] Yuriko Nitta, Yoshifumi Hiramatsu, and Toshinobu Imanaka, J. Catal. 126, (1990) 235–245.
- [12] Rui M.D. Nunes, Andreia F. Peixoto, M. Rosa Axet, Mariette M. Pereira, Maria Jose Moreno, Laszlo Kollar, Carmen Claver, Sergio Castillon, J. Mol. Catal A: Chem. 247 (2006) 275–282.
- [13] Sandra Bolano, Luca Gonsalvi, Fabrizio Zanobini, Francesco Vizza, Valerio Bertolasi, Antonio Romerosa, Maurizio Peruzzini, J. Mol. Catal A: Chem. 224 (2004) 61–70.
- [14] Ruixia Liu, Fengyu Zhao, Shin-ichiro Fujita, Masahiko Arai, Appl. Catal A: Gen. 316 (2007) 127–133.
- [15] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Yu. Murzin, Appl Catal A: Gen. 292 (2005) 1–49.
- [16] R.L. Augustine, Catal. Tod. 37 (1997) 419–440.
- [17] R.J. Berger, E.H. Stitt, G.B. Marin, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, CATTECH 5 (2001) 30.
- [18] N. van Vegten, D. Ferri, M. Maciejewski, F. Krumeich, A. Baiker. J. Catal. 249 (2007) 269–277.
- [19] F. Ammari, C. Milone, R. Touroude. J. Catal. 235 (2005) 1–9.
- [20] M. del C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J.L.G. Fierro. Appl Catal A :Gen. 233 (2002) 183–196.
- [21] F. Djerboua, D. Benachour, R. Touroude. Appl. Catal A: Gen. 282 (2005) 123–133.
- [22] DONNA G. BLACKMOND, R. OUKACI, B. BLANC, AND P. GALLEZOT. J. CATAL 131, (1991) 401–411.
- [23] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz. Appl Catal A: Gen. 205 (2001) 227–237.
- [24] D. Teschner, A. Wootsch, T. Roder, K. Matusek, Z. Paal, Sol State Ion 141–142 (2001) 709–713.
- [25] Mohamed Abid, Valerie Paul-Boncour, Raymonde Touroude, Appl Catal A: Gen. 297 (2006) 48–59.
- [26] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, J Mol Catal A: Chem. 179 (2002) 293–299.
- [27] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S.Galvagno, Chem. Com. (2002) 868.
- [28] M. Consonni, D. Jokic, D.Yu. Murzin, R. Touroude, J. Catal. 188 (1999) 165.
- [29] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, Catal. Today 74 (2002) 265.



- [30] C. Hoang-Van, O. Zegaoui, *Appl. Catal. A: Gen.* 164 (1997) 91-103.
- [31] A.M. Silva, O.A.A. Santos, M.J. Mendes, E. Jordao, M.A. Fraga, *Appl. Catal. A:Gen* 241 (2003) 155.
- [32] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska, *Appl. Catal. A:Gen* 233 (2002) 171.
- [33] F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi, N.Pernicore, *App. Catal. A:Gen* 219 (2001) 195.
- [34] S. Recchia, C. Rossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *J. Catal.* 184 (1999) 1.
- [35] L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni, *J. Catal.* 182 (1999) 186.
- [36] A. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catal.* 183 (1999) 344.
- [37] W. Grunert, A. Bruckner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5709.
- [38] P. Maki-Arvela, L.-P. Tiainen, M. Lindblad, K. Demirkan, N. Kumar, R. Sjöholm, T. Ollonqvist, J. Vayrynen, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. A:Gen* 241 (2003) 271.
- [39] A. Chatterjee, M. Chatterjee, Y. Ikushima, F. Mizukami, *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 143.
- [40] M. Lashdaf, M. Tiitta, T. Venalainen, H. Osterholm, A.O.I. Krause, *Catal. Lett.* 94 (2004) 7.
- [41] J. Hajek, N. Kumar, P. Maki-Arvela, T. Salmi, D.Yu. Murzin, I.Paseka, T. Heikkila, E. Laine, P. Laukkanen, J. Vayrynen, *Appl. Catal. A:Gen.* 251 (2003) 385.
- [42] M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, H. Hayashi, Y. Ikushima, T.Nasage, T. Ebina, *Appl. Clay, Sci.* 25 (2004) 195.
- [43] G. Szollosi, B. Torok, L. Baranyi, M. Bartok, *J. Catal.* 179 (1998) 619.
- [44] I. Kun, G. Szollosi, M. Bartok, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001) 235.
- [45] J. Hajek, P. Kacer, V. Hulinsky, L. Cervený, D.Yu. Murzin, *Res. Chem. Int.*39 (2006).795-816.
- [46] M. Chatterjee, Y. Ikushima, F.-Y. Zhao, *Catal. Lett.* 82 (2002) 141.
- [47] B. Liu, L. Lu, B. Wang, T. Cai, I. Katsuyoshi, *Appl Catal A: Gen* 171 (1998) 117-122.
- [48] E. Ronzon, G. Del Angel, *J Mol Catal A: Chem.* 148 (1999) 105-115.
- [49] A. Dandekar, R.T.K. Baker, and M.A. Vannice, *J Catal.* 184 (1999) 421-439.
- [50] U. Singh, and M. A. Vannice, *J Catal.* 191 (2000) 165-180.
- [51] J.P. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, H. Griffin, M. Hayes, *Appl Catal A: Gen.* 268 (2004) 267-274.
- [52] G. Neri, L. Bonaccorsi, L. Mercadante, S. Galvagno, *Ind Eng Chem Res.* 36 (9) (1997) 3554-3562.
- [53] I. Bergault, P. Fouilloux, C. Joly-Vuillemin, H. Delmas, *J Catal.* 175(1998) 328-337.
- [54] P.Claus, *Top Cata.* 5 (1998) 51.
- [55] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl Catal A: Gen.* 213 (2001) 1-24.
- [56] M. von Arx, T. Mallat, A. Baiker, *J Mol Catal A: Chem.* 148 (1999) 275-283.
- [57] Pascal Meric, Kai Man K. Yu, Adam T.S. Kong, Shik Chi Tsang, *J. Catal.* 237 (2006) 330-336.
- [58] Marco Burgener, Reto Furrer, Tamas Mallat, Alfons Baiker, *Appl. Catal.A: Gen.* 268 (2004) 1-8.
- [59] M. Chatterjee, F.Y. Zhao, Y. Ikushima, *Appl. Catal. A: Gen.* 262 (2004) 93-100.
- [60] P. Maki-Arvela, L.-P. Tiainen, A. Kalantar Neyestanaki, R. Sjöholm, T.-K. Rantakyla, E. Laine, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. A:Gen* 237 (2002) 181.
- [61] P. Reyes, M.C. Aguirre, J.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 184 (2002) 431.
- [62] P. Reyes, C. Rodrigues, G. pecchi, J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* 69 (2000) 27-32.



- [63] P. Ferreira-Aparicio, B. Bachiller-Baeze, I. Rodrigues-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, M. Fernandez-Garcia, *Catal. Lett.* 49 (1997) 163.
- [64] P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G.P. Suranna, C.F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta* 304 (2000) 17.
- [65] P. Reyes, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *Langmuir* 17 (2000) 522.
- [66] S. Desportes. Thèse. Toulouse.(2005).
- [67] M.Che, O.Clause, Ch Marcilly, "Preparation of solid catalysts", section 2.2.
- [68] C.N Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice* Chap.4, MC-Graw-Hill, 1980.
- [69] C.Marcilly, J.P Franck, *Revue de l'IFP*, 39, (1984) ,337.
- [70] *Industrial catalysis*, Jens Hagen, WILEY-VCH,(2006)99-103.
- [71] Drew Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, wiley-VCH (1999).
- [72] G.C. Bond, *metal catalyzed reactions of hydrocarbons*.(2005).95
- [73] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, WILEY-VCH, (2007).11-21.
- [74] D.Duprez, *j.chim.phy.*80.(1983).
- [75] I.Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet, WILEY-VCH.153-154.
- [76] G. Lafaye, T. Ekou, C. Micheaud-Especel, C. Montassier, P. Marecot. *Appl Catal A : Gen.* 257 (2004) 107-117.
- [77] J.R.Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*. Academic press, London, 1975.
- [78] A.J.H.M. Kock and J.W. Geus, *Progr. Surface Sci.*20 (1985) 165.
- [79] M.E. Dry, J.R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis, Science and Technology*, Springer. 1. (1981).159.
- [80] : J.H.Sinfelt, J.L.Carter and D.J.C.Yates, *J.catal*, 24(1972).283.
- [81] : J.H.Sinfelt and G.H.Via, *J.catal*, 56(1979).1.
- [82] : R. TAHA. *These poitiers*. (1994) 37-38.
- [83] Claudio Evangelisti, Nicoletta Panziera, Maria Vitulli, Paolo Pertici, Federica Balzano, Gloria Uccello-Barretta, Piero Salvadori, *Appl. Catal. A: Gen* 339 (2008) 84-92.
- [84] P. Reyes, H. Rojas, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*248 (2003) 59-65.
- [85] P. Reyes, M.C. Aguirre, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *J. Mol. Catal.*164 (2000) 245-251.

## Résumé

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Il porte sur la caractérisation des catalyseurs à bases du rhodium supporté par chimisorption et titrage avec les molécules sondes ( $H_2$ ,  $O_2$ ) et par leurs réduction en température programmée (RTP- $H_2$ ), suite à un travail antérieur fait dans notre laboratoire sur l'application de ces catalyseurs en hydrogénation sélective de 2-cyclohexénone.

Ce travail montre que l'accessibilité métalliques est fortement influencée par la température de calcination et de réduction pour les catalyseurs 0,5%Rh/ $Al_2O_3$ .

Par ailleurs, les profils RTP- $H_2$  pour ces catalyseurs ont montré une redispersion de la phase métallique après calcination et réduction à une température supérieur à  $400^\circ C$ , traduit par l'apparition d'une deuxième phase métallique en forte interaction avec le support ( $Al_2O_3$ ).

Une étude a aussi été réalisée sur l'influence du support. Les caractérisations par chimisorption et par réduction à température programmée ont permis de montrer l'existence des interactions métal-support différentes d'un oxyde à l'autre. Ces interactions seraient à l'origine d'un comportement catalytique particuliers du rhodium, notamment en terme de sélectivité.

Les résultats obtenus lors de ce travail ont permis d'expliquer certaines hypothèses avancées précédemment pour interpréter des résultats d'activité et de sélectivité en réaction d'hydrogénation du 2-cyclohexénone.

## Mots clés

**Rhodium ; Catalyseurs métalliques , caractérisation, supports ,  
 $H_2$ -Chimisorption ,  $O_2$ -titrage ; RTP- $H_2$**