



UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN



MEMOIRE

présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

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

par

MANSERI ABDEL HALIM

sur le thème :

Valorisation des matériaux supportés VO_2/M_xO_y (ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2) dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant

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

Président :	Mr Ziani-Cherif Chewki	professeur à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	M ^{me} El Korso Sanâa	Maitre de conférence (A) à l'Université de Tlemcen
Examineurs :	M ^{me} Rekkab Ilhem	Maitre de conférence (A) à l'Université de Tlemcen
	M ^{me} Hamidi Fatiha	Maitre de conférence (B) à l'Université de Tlemcen

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A ma mère qui a toujours veillé sur moi

A mon père qui m'a soutenu tout au long de mes études

A mes frères

A toute ma famille

A tous mes camarades de « Master »

A tout mes enseignants depuis le primaire

A tous ceux qui me sont chers

A la mémoire de mes grands parents

A l'Algérie mon amour

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique de l'Université Abou-Bakr BELKAD sous la direction de Monsieur Choukchou-Braham Nouredine, Professeur à l'Université de Tlemcen, que j'exprime mes sincères remerciements de m'avoir m'accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Madame EL-KORSO Sanâa, Maître de Conférences « A » à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, pour sa contribution à ma formation et l'aide précieuse qu'elle m'a apporté pour la réalisation de ce mémoire.

Je remercie vivement Monsieur Ziani-Cherif Cheuki, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes remerciements vont également à Madame Hamidi Fatima, Maître de Conférences « B » à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et pour avoir accepté de participer de ce jury et de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame Rekkab Uhem, Maître de Conférences « A » à l'Université de Tlemcen, pour tous les conseils qu'elle m'a prodigués ainsi pour l'aide qu'elle n'a jamais cessé d'accorder à mes recherches. Je lui suis également reconnaissant d'avoir honoré le siège à ce jury.

Je n'oublierai pas mes chers amis du laboratoire LCSCO, Hajer, Sofiane, Nawel, Souhila, Wassila, Zaki, Seïfo et Fatéma pour leurs encouragements et leur amitié.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Introduction générale.....	1
Référence bibliographié.....	2

Chapitre I : Etude bibliographié

I. Epoxydation des oléfines.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Epoxydation du cyclohexène.....	3
II. Le vanadium.....	5
II.1 Généralités.....	5
II.2 Dioxyde de vanadium VO ₂	5
a) la cérine.....	6
b) la zircone.....	7
c) la silice.....	8
II.3 Préparation des matériaux.....	9
III. Conclusion.....	10
Référence bibliographié.....	11

Chapitre II : Technique expérimentale

A. Préparation du catalyseur 5% VO ₂ /M _x O _y (M=Si,Ce).....	13
a) Support.....	13
b) Mode opératoire.....	13
B. Méthode et technique de caractérisation.....	14
1. Infrarouge à transformé de fourier (FTIR).....	14
1.1 Introduction.....	14
1.2 Principe.....	14
1.3 Condition de mesure.....	15
2. Mesure de surface spécifique (BET).....	15
3. Diffraction des rayons x.....	17
C. Test d'époxydation du cyclohexène.....	18
1. dosage iodométrique.....	18
2. test catalytique.....	19
3. analyse des produits.....	20
a) mode opératoire.....	20
b) principe.....	20
c) condition d'analyse de la CPG.....	21
d) étalonnage de la CPG.....	21
4. Calcul de la sélectivité et la conversion.....	22

Référence bibliographique.....	22
--------------------------------	----

Chapitre III : Résultat et discussion

I. Caractérisation des matériaux.....	23
I.1 Analyse structurale (DRX).....	23
I.2 Analyse texturale.....	24
I.3 Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier.....	25
II. Résultat du test catalytique.....	26
1. Evaluation des performances des catalyseurs.....	26
a) solvant apolaire (Heptane).....	27
b) solvant polaire (Acétonitrile).....	28
2. Etude de l'effet des paramètres en présence du catalyseur 5% VO ₂ /SiO ₂	29
a) effet de la méthode de préparation.....	29
b) effet de la température.....	30
c) cinétique de la réaction.....	31
d) l'énergie d'activation.....	32
e) lixiviation et stabilité.....	34
Référence bibliographique.....	35
Conclusion générale.....	36

Introduction générale

L'oxydation de l'alcène est une transformation importante dans la chimie organique synthétique car les produits obtenus sont précieux, Commerciaux et des intermédiaires qui subissent d'autres réactions^[1, 2].

Parmi les métaux supportés utilisés dans l'oxydation du cyclohexène, Le titane est le plus utilisé. L'oxyde mixte $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ connu depuis longtemps comme un catalyseur actif dans les Réactions d'oxydation en phase liquide, lors de l'utilisation de peroxyde d'hydrogène ou des hydroperoxydes en tant que donneurs d'oxygène^[3, 4].

L'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) est l'un des sources d'oxygène le plus intéressant industriellement à cause de ces avantages favorisés par la chimie verte (doux, peu corrosif, transformation en tertio-butanol) ^[5].

Le vanadium est un métal très répondeu avec ces propriétés mécaniques. En effet c'est un métal qui a une utilisation importante dans la catalyse avec les oxydes métalliques^[6, 7]. Les supports les plus utilisés sont : Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\dots$ ^[8]. Ils présentent des propriétés un peu différentes des oxydes simples correspondants, tel que leur surface spécifique ^[9].

Ce travail a pour but, de préparer et de caractériser quelques catalyseurs de type 5 % VO_2/SiO_2 , et CeO_2 , et faire une comparaison de l'activité catalytique des trois catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant.

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographie portant sur des matériaux catalytique à base d'oxyde de vanadium supportés sur différent oxydes (SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2) et sur la réaction d'oxydation du cyclohexène.
- Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale qui présenté des conditions opératoires et les techniques de préparation, et d'analyse par chromatographie en phase gaz, ainsi que le dosage iodométrique.
- Dans la troisième chapitre, nous aborderons dans un premier temps les résultats des analyses (BET, IR, DRX), Nous évaluerons les performances catalytiques de nos matériaux dans la réaction d'oxydation du cyclohexene en utilisant l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant.
- Nous terminerons par une présentation et une discussion des résultats obtenus ainsi qu'une conclusion générale.

Introduction générale

References bibliographique:

- [1] S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*; Wiley-Interscience: New York (2000).
- [2] B. Cornils, W. A. Herrmann, Eds. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, (2002).
- [3] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, *Applied Catalysis A: General* 245 (2003) 363-376.
- [4] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *Journal of catalysis* 153 (1995) 177-189.
- [5] H. Kanai, Y. Ikeda, S. Imamura, *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 185-191.
- [6] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*: 8 volumes, wiley-vch, 2008.
- [7] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach* (1999) 99-210.
- [8] K.V.R. Chary, C.P. Kumar, D. Naresh, T. Bhaskar, Y. Sakata, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243 (2006) 149-157.
- [9] K.Y. Jung, S.B. Park, *Materials Letters* 58 (2004) 2897-2900.

Partie bibliographique

I. Epoxydation des oléfines

I.1 introduction :

Plusieurs études ont été intéressées à la réaction d'époxydation des alcènes, en utilisant une variété de catalyseur et en présence des oxydants pour former les époxydes qui sont des intermédiaires importants. En réagissant avec des nucléophiles, Les époxydes conduit ainsi à différents composé organique (schéma 1), utilisés dans plusieurs domaine tel que : en chimie lourde, chimie fine, ect..... [1].

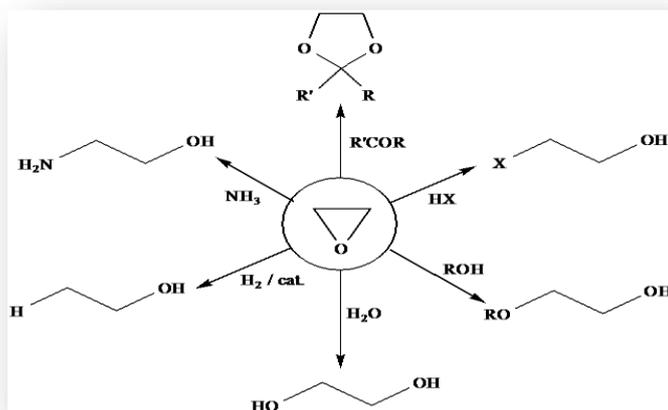


Schéma 1. Divers produits obtenus par ouverture de l'époxyde

I.2 .Epoxydation de cyclohexene :

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction importante pour former l'époxyde. Ce produit est un composé organique intermédiaire pour fabriquer l'acide adipique, la matière première utilisée dans la production de nylon 6,6 [2].

Généralement, l'oxydation du cyclohexène donne plusieurs produits comme l'époxyde de cyclohexene, cyclohex-2-èneol, cyclohex-2-èneone, cyclohexanol, cyclohexanone et le cyclohexane-1,2-diol cis et trans, comme la montre le schéma 2. L'époxydation du cyclohexène a été beaucoup étudiée en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes [3]. Le Tableau.1 montre quelque travaux effectués dans notre laboratoires et à l'extérieur en catalyse hétérogène et homogène.

Partie bibliographique

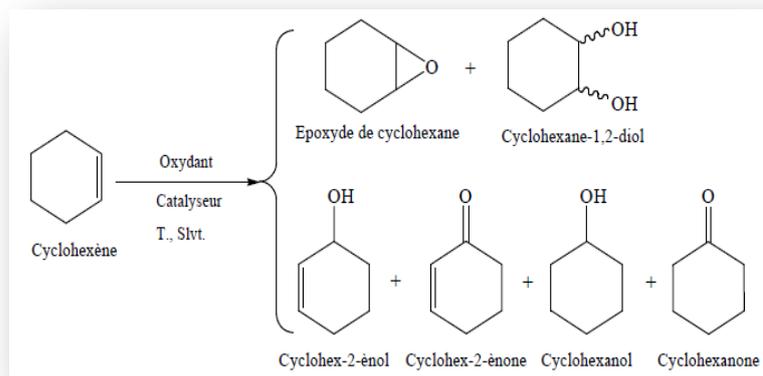


Schéma 2. Réaction d'époxydation du cyclohexène

Tableau 1. Différentes voies d'époxydation.

	Auteur	Catalyseur	Condition	Conversion Cyclohexène (%)	Sélectivité époxyde (%)	Référence
Catalyse hétérogène	D. Lahcene et al	V ₂ O ₅ -TiO ₂ par sol-gel ,	TBHP, svt : héptane, 80 °C, 6 h	46	75	[4]
	S. El-Korso et al	VO ₂ -SiO ₂ par sol-gel	TBHP, svt :héptane, 65 °C,6 h	21	84	[5]
	A. Dali et al	Ru/Ti-PILC	TBHP, 70 °C,6 h	59	87	[6]
	N. Belaidi et al	V/Cr-AAC	TBHP ; autoclave à 1 atm .T=100 °C	43	71	[7]
	N. Ameer et al	Au/TiO ₂	TBHP, 80 °C	58	20	[8]
		Au/ZrO ₂	oxydant.(TBHP) , T=80 °C	39	9	
S. Boudjema et al	(PVMo/bentonite) par sol-gel	H ₂ O ₂ , 70 °C, 9 h	81.5	64	[9]	
Catalyse homogène	S. Mohebbia et coll.	complexes mono oxovanadium (IV)	/	91	58	[10]
	H.Garcia et coll.	complexes de sélénium	oxydant. H ₂ O ₂	100	97	[11]
	V.K. Kandepi et coll.	Complexes de molybdène et de tungstène	/	90	60	[12]
	D. P. Das et coll	(VMnS) par sol-gel	TBHP ; 90°C, 5 h	75	94	[13]
	K.M. Parida et al.	(V/MCM-41)	H ₂ O ₂ ; 25 °C, 8 h Svt : acétonitrile	84	94	[14]
	M. Salavati-Niasari et al.	(Cu ²⁺ /K10),	Oxydant :(TBHP)	30	61	[15]

Partie bibliographique

II. Vanadium

II.1 Généralités.

Le vanadium est un élément très dispersé qui se trouve dans environ 65 minéraux à de faibles concentrations. Il représente environ 0,014 % de la croûte terrestre [16]. Il fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio contesté, puis redécouvert en 1831 par N. G. Selfström à Falun, en Suède. Son nom vient de Vanadis qui déesse de la beauté dans la mythologie scandinave. Le symbole du vanadium est V, de numéro atomique 23 et de configuration électronique [Ar] 3d³ 4s² situé à la 5ème colonne du tableau de Mendeleïev. Dans le cristal les atomes de vanadium occupent les nœuds d'un réseau cubique à faces centrées (Fig1) [17].

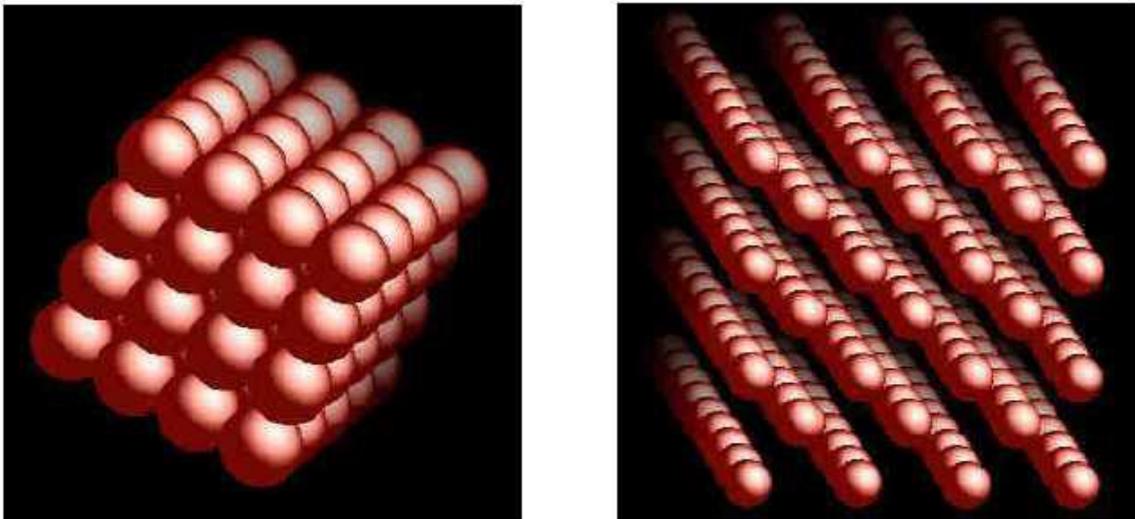


Figure. 1 : La structure cristalline du vanadium

II.2. Dioxyde de vanadium (VO₂)

Le vanadium se trouve sous forme de plusieurs oxydes tel que : V₂O₅, VO₂, V₂O₃, VO [18].

L'oxyde de vanadium dans une structure VO₂ est formellement caractérisé par un degré d'oxydation +4, correspondant à une configuration électronique de type d¹ pour les atomes de vanadium. Le VO₂ présente une transition semi-conducteur à 67°C [19]. Il faut noter que dans les deux structures, les atomes de vanadium sont dans une coordinence octaédrique VO₆ comme indique la figure 2.

Partie bibliographique

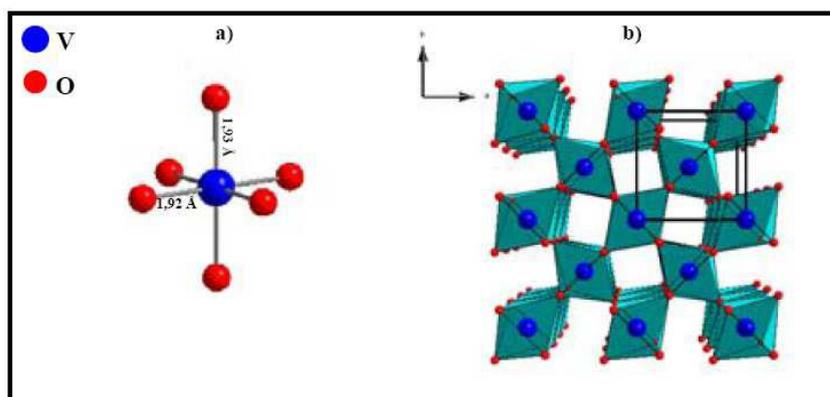


Figure. 2. a) Coordination octaédrique du vanadium dans VO_2 , b) Représentation de la structure VO_2 à partir d'octaèdres de coordination VO_6 [19].

L'oxyde de vanadium n'est pas utilisé directement comme catalyseur dans les réactions catalytiques mais, il est supporté sur d'autres oxydes métalliques [20]. Généralement, les oxydes métalliques comme l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cerium peuvent être des supports de phases actives des oxydes de vanadium afin de les utiliser dans diverses réactions chimiques [21], tel que :

1. Réduction sélective des NO_x .
2. Oxydation sélective des alcanes et des alcènes.
3. Synthèse de 2,6-diméthylphenol à partir de méthanol et de cyclohexanone.
4. Conversion directe de méthane en composés aromatiques.

Il a été mentionné que l'oxyde de vanadium avec d'autres oxydes simple tels que SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , sont actifs dans les réactions d'oxydation du cyclohexène [22].

a) La Cerine :

La fluorine est une espèce minérale composée de fluorure de calcium (CaF_2) avec des traces d'autre composé tel que l'yttrium, cérium, silicium.

L'oxyde de cérium adopte la structure cristalline de type fluorite de groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ et de paramètre de maille d'ordre de 5.411 \AA , correspondant à un remplissage d'une structure hôte. Ainsi, les ions O_2^- constituent un réseau cubique simple dans lequel les cations Ce^{4+} occupent la moitié des sites cubiques, les cations et les anions ont à peu près la même taille. Une autre vision tout à fait équivalente consiste à inverser le rôle des cations et des anions, et de considérer que les cations Ce^{4+} forment un réseau hôte cubique à face centrée et les anions O_2^- occupent tous les sites tétraédriques (Figure 3). la structure fluorite peut être assimilée à deux sous-réseaux cubiques à face centrée et les anions O_2^- forment un sous-réseau cubique primitif [23].

Partie bibliographique

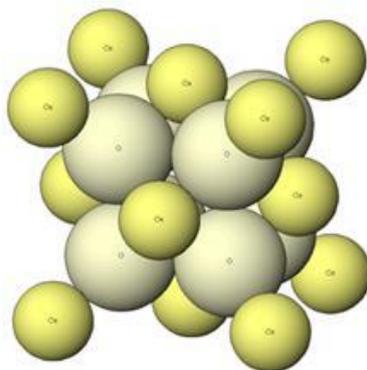


Figure. 3 La structure cristalline de type fluorite CeO_2 .

L'existence des différentes surfaces d'oxyde de vanadium sur la cérine a fait l'objet de nombreuses recherches. Cet oxyde supporté a été décrit comme étant des catalyseurs sélectifs dans certains nombres de réactions. Le tableau.2 résume quelques applications qui ont été faites sur les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés sur la cérine.

Tableau 2: Applications sur les réactions catalysées par l'oxyde de vanadium supporté sur la cérine.

Réactions Chimiques	Catalyseurs	Références
Oxydation partielle du methanol	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ VO_2/CeO_2	[24],[25]
Oxydation d'éthylbenzène en phase liquide	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$	[26]
Déshydrogénation oxydative des alcanes	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$	[27],[28]
Oxydation totale du 1,2-dichloroéthane	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$	[29]
Désyhydrogénation oxydative du méthanol	VO_2/CeO_2	[30]
Combustion catalytique du chlorobenzène	VO_2/CeO_2	[31]
Epoxydation du cyclohexène	VO_2/CeO_2	[32]

b) La zircone.

La zircone est l'une des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés, depuis plusieurs décennies. Ce matériau est caractérisé par des propriétés diélectriques et mécaniques particulières :

Partie bibliographique

- i. Une bonne stabilité chimique
- ii. Une faible conductivité thermique
- iii. Un point de fusion élevé
- iv. Un coefficient de dilatation relativement élevé.
- v. Une bonne conductivité ionique

Ces caractéristiques confèrent à la zircone un large champ d'application dans le domaine des réfractaires, des abrasifs, de l'industrie des semi-conducteurs comme candidat traditionnel pour les piles à combustibles, et plus particulièrement dans le domaine des barrières thermiques et la protection contre l'oxydation. À ce jour, les systèmes de barrières thermiques les plus aboutis sont presque entièrement basés sur la zircone^[33].

À pression atmosphérique, la zircone existe sous trois variétés cristallines en fonction de la température.

- ✓ La phase monoclinique de groupe d'espace P21/c, stable de la température ambiante jusqu'à 1170 °C.
- ✓ La phase quadratique de groupe d'espace P42/nmc, stable dans (1170 °C à 2370 °C).
- ✓ La phase cubique de groupe d'espace Fm 3m est stable au-delà de 2370 °C jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680 °C.

Palazzi et al.^[34] ont synthétisé des oxydes mixtes microporeux ZrO_2-SiO_2 par voie sol-gel calcinés à 550 et à 850 °C. Ces oxydes sont amorphes et possèdent une grande surface spécifique. Ils ont été utilisés comme des catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 . Les résultats révèlent que ces catalyseurs sont sélectifs vers l'oxydation allylique (l'énol, l'énone).

Morandin et al.^[35] ont testé des oxydes mixtes mésoporeux ZrO_2-SiO_2 dans la réaction d'oxydation des oléfines par le TBHP ou H_2O_2 en absence du solvant. Ils ont obtenus les mêmes résultats que Palazzi, avec une conversion de 26% en cyclohexène.

Récemment, S. El korso et al, ^[36] ont préparé VO_x/ZrO_2 par imprégnation en utilisant comme oxydants TBHP dans l'oxydation du cyclohexène. Les résultats donnent une meilleure sélectivité de 80% en époxyde avec une conversion de 32%.

c) La silice :

La **silice** est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. Elle existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO_2 étant alors liés à d'autres atomes (Al : aluminium, Fe : fer, Mg : magnésium, Ca : calcium, etc.).

Partie bibliographique

Les silicates sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. La silice libre est également très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine . La silice représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale^[37].

U. Schuchardt et coll.^[38] ont préparé et testé des métaloicates Cu-SiO₂ préparé par voie sol-gel dans l'oxydation du cyclohexane.il donne une conversion de 4% après 24 heures avec une sélectivité de 84% en cyclohexanone .

Le Cr-SiO₂. ^[39] donne une conversion de 5% en cyclohexène et une sélectivité de 87% en cyclohexanol.

Les catalyseurs Ce-SiO₂ sont préparés par différents méthodes : sol-gel, synthèse hydrothermique en utilisant TBHP comme oxydant dans l'oxydation du cyclohexane ^[40]. Les résultats donnent une conversion supérieure à 12%.

S.El. korso et coll. ^[41]ont étudié l'oxydation du cyclohexene par TBHP catalysé par VO₂-SiO₂ .ils ont obtenu en présence d' heptane ,une sélectivité en époxyde de 84% ainsi une conversion 21%.

II.3. Préparation des matériaux :

Les oxydes de vanadium incorporés avec d'autres oxydes peuvent être préparés par différentes méthodes tels que l'imprégnation, la co-précipitation et sol-gel

L'imprégnation est une méthode de préparation simple et utilisée pour préparer les oxydes mixte. L'imprégnation indique une action dans laquelle un certain volume d'une solution aqueuse ou non aqueuse contenant le composé de vanadium doit adsorber dans les pores dans un oxyde inorganique. Elle est suivie généralement par une étape de séchage et de calcination à partir laquelle l'oxyde de vanadium V₂O₅ est chimiquement ancré sur le support .ceci est montré dans la figure 4

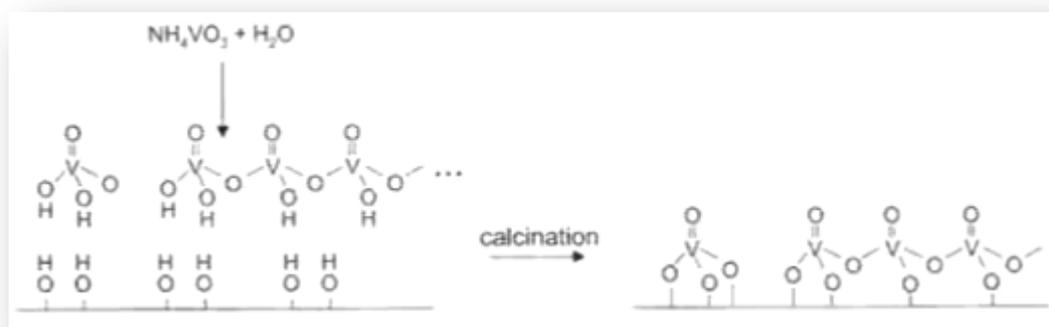


Figure. 4 : Le processus d'imprégnation.

Mendez et al. ^[42] ont préparé V₂O₅/SiO₂ par la méthode d'imprégnation Ils ont utilisé ces catalyseurs en époxydation de cyclohexène et 1-hexène en utilisant TBHP à 80°C

Partie bibliographique

pendant 6 h. il ont trouvé que les espèces VO_x ont été bien dispersés sur la surface du support avec une conversion de 89.8% et une sélectivité de 76.5 % en époxyde.

Un autre travail a été effectué par Hao et al. [31], ont préparé VO_x/CeO₂ par la même méthode de préparation, ensuite ils ont caractérisé ce matériau par DRX. Ils ont montré que l'ajout du VO_x ne peut ni modifier la cristallisation de la cérine, ni former une solution solide du VO_x/CeO₂, en plus, ils ont déduit que l'augmentation de la teneur en métal, augmente légèrement la taille des pores du CeO₂, tandis que la surface spécifique diminue fortement. Ceci peut être expliqué par les pores du support qui sont remplis et que la formation du CeVO₄ sur la surface est traduite par la diminution de la surface spécifique.

La technique Sol-Gel a proposé de nouvelles approches pour la synthèse des oxydes simples et mixtes. Le Tableau 3 présente les applications des oxydes mixtes préparés par voie sol-gel.

Tableau 3. Différentes applications des oxydes mixtes

Réaction chimique	Catalyseur	Référence
Epoxydation des alcènes	SiO ₂ -TiO ₂	[43]
Epoxydation du cyclohexène	VO ₂ -SiO ₂ ; VO ₂ -Al ₂ O ₃	[5]
Décomposition photocatalytique du trichlorethylène	ZrO ₂ -TiO ₂	[44]
Oxydation du cyclohexane	V ₂ O ₅ -TiO ₂	[39]
Oxydation du méthane	V ₂ O ₅ -SiO ₂	[45]

Conclusion :

Les époxydes sont des composés importants utilisés dans plusieurs domaines industriels. L'époxydation du cyclohexène qui produit l'époxyde du cyclohexène, est l'un des cas les plus difficiles à cause de l'ouverture du cycle de l'époxyde.

Les oxydes de vanadium servent comme des catalyseurs dans plusieurs réactions d'oxydation en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydroperoxyde de tertio-butyl comme oxydant.

Le but de ce travail est de synthétiser les oxydes de vanadium supportés sur la cérine et la silice, ensuite, les caractériser par des méthodes physico-chimiques et enfin, d'étudier leurs performances catalytiques dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio-butyl (TBHP).

Partie bibliographique

References bibliographique

- [1] G. SieneI, R. Rieth, K.T. Roubotton., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Weinheim 12 (2003) 269.
- [2] S. Klein, S. Thorimbert, W. Maier, Journal of Catalysis 163 (1996) 476-488.
- [3] S.S. K.M. Parida, P.C. Sahoo, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Engineering Journal 325 (2010) 40.
- [4] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, Journal of sol-gel science and technology 64 (2012) 637-642.
- [5] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy, C. Kappenstein, Bulletin of Materials Science 35 (2012) 1187-1194.
- [6] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Rsc Advances 5 (2015) 29167-29178.
- [7] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Applied Clay Science 107 (2015) 14-20.
- [8] N. Ameur, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 374 (2013) 1-6.
- [9] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, RSC. Adv 5 (2015) 6853-6863.
- [10] S. Mohebbia, F. Nikpour, S. Raiati, Journal of Catalysis A: Chemical. (2006) 256.
- [11] H. García-Marín, J.C. van der Toorn, J.A. Mayoral, J.I. García, I.W. Arends, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 334 (2011) 83-88.
- [12] V.K. Kandepi, J.M.Scardoso, B. Royo, Catal. Comm 3-4 (2010) 222.
- [13] D. Das, K. Parida, Journal of Porous Materials 19 (2012) 225-232.
- [14] K. Parida, S. Singha, P. Sahoo, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 325 (2010) 40-47.
- [15] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, Applied Clay Science 38 (2007) 9-16.
- [16] A.S. Tracey, G.R. Willsky, E.S. Takeuchi, Vanadium: chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications, CRC press, 2007.
- [17] D. VOLUER, article « Vanadium et Composés ».
- [18] B.M. Weckhuysen, D.E. Keller, Catalysis Today 78 (2003) 25-46.
- [19] M. Lovrić, J. Electroanal. Chem 102 (1979) 143-153.
- [20] K.V.R. Chary, G. Kishan, C.P. Kumar, G.V. Sagar, Applied Catalysis A: General 246 (2003) 335-350.
- [21] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 208 (2004) 299-305.
- [22] B. Whittington, J. Anderson, The Journal of Physical Chemistry 97 (1993) 1032-1041.
- [23] A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, Springer -Verlag Berlin Heidelberg (2012).
- [24] T. Feng, J.M. Vohs, Journal of Catalysis 221 (2004) 619-629.
- [25] H.L. Abbott, A. Uhl, M. Baron, Y. Lei, R.J. Meyer, D.J. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.J. Freund, Journal of Catalysis 272 (2010) 82-91.
- [26] T. Radhika, S. Sugunan, Catalysis Communications 8 (2007) 150-156.
- [27] M. Martinezhuerta, Journal of Catalysis 225 (2004) 240-248.
- [28] W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D.H. Gregory, a.H.K. zinger, Topics in Catalysis 20 (2002) 1-4.
- [29] Q. Dai, S. Bai, H. Li, W. Liu, X. Wang, a.G. Lu., Applied Catalysis B: Environmental 168 (2015) 141-155.
- [30] Y. Li, Z. Wei, F. Gao, L. Kovarik, C.H.F. Peden, Y. Wang, Journal of Catalysis 315 (2014) 15-24.
- [31] H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, a.X. Wang., Journal of Catalysis 326 (2015) 54-68.
- [32] S. EL- Korsó, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC. Adv 5 (2015) 63382-63392.
- [33] P. Deydier, Etude de l'oxygénation en milieu aqueux a 360 degrés -C d'un alliage de zirconium (zircaloy 4) traite par implantation ionique, Université Claude Bernard-Lyon I, 1988.
- [34] C. Palazzi, L. Oliva, M. Signoretto, G. Strukul, Journal of Catalysis 194 (2000) 286-293.
- [35] M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, Journal of Catalysis 212 (2002) 193-200.

Partie bibliographique

- [36] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Adv 6 (2016) 110375-110382.
- [37] R. L. Rudnick, S. Gao, Treatise on Geochemistry The Crust, Elsevier vol. 3 (2005) p. 48,53.
- [38] E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 169 (2001) 157-161.
- [39] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, Applied Catalysis A: General 305 (2006) 1-6.
- [40] R.S. da Cruz, J.M.d.S. e Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 171 (2001) 251-257.
- [41] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 394 (2014) 89-96.
- [42] S. Martínez-Méndez, Y. Henríquez, O. Domínguez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (2006) 226-234.
- [43] V. Lafond, P. Mutin, A. Vioux, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 182 (2002) 81-88.
- [44] K.Y. Jung, S.B. Park, Materials Letters 58 (2004) 2897-2900.
- [45] C.-B. Wang, R.G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J.E. Roberts, Applied Catalysis A: General 247 (2003) 321-333.

Partie expérimentale

Cette étude se rapportera sur la préparation des matériaux à base d'oxyde de vanadium supporté sur différents oxydes (SiO_2 , CeO_2) avec une teneur en vanadium de 5 % par la méthode d'imprégnation, puis sur leurs caractérisations par différentes techniques :

- Mesure Infrarouge à transformée de Fourier (FITR).
- Détermination des surfaces spécifiques par BET.
- Estimation de la cristallinité et la taille des oxydes mixtes par Diffraction des Rayons X (DRX).
- Détermination de l'activité catalytique des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par TBHP comme oxydant.

A) Préparation du catalyseur : 5 % $\text{VO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$

a) Support

Les supports utilisés tel que la cérine CeO_2 (Aldrich) et la silice SiO_2 (Aldrich) subissent une calcination à 400 °C pendant quatre heures sous air (20% O_2 , 80% N_2) avec un débit de 1 cm^3/s .

b) Mode opératoire

Les catalyseurs 5 % VO_2/SiO_2 et 5 % VO_2/CeO_2 ont été préparés de la manière suivante :

Dans un bécher, 0.57g du NH_4VO_3 précurseur de vanadium, et immergée dans le HNO_3 . Après agitation de 2h, une quantité de 4.75g du support est additionnée. Le mélange subit une agitation pendant 24h pour répartir le précurseur sur le support. Ensuite, le bécher qui contient le mélange est placé dans un bain de sable (60 °C) suivi d'une agitation jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche, puis, le solide obtenu, est placé dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit. Le solide séché subit une calcination avec le débit de mélange 20% d'oxygène et 80 % d'azote à 400 °C pendant 4 h. suivi d'une réduction sous débit de H_2 réglé à 60 mL/min à l'aide d'un débitmètre, pour passer d'un degré d'oxydation (+V) à un degré (+IV).

Partie expérimentale

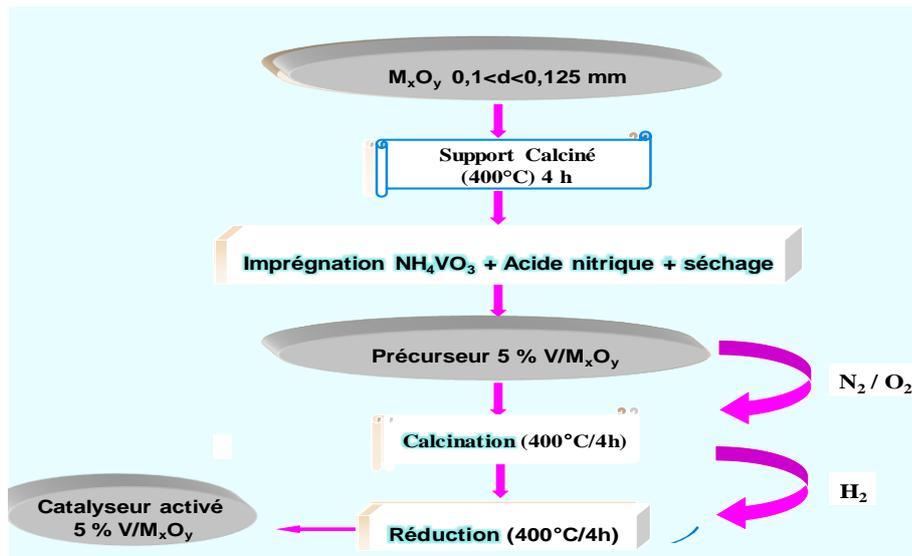


Figure 1. Préparation des catalyseurs 5 % $\text{VO}_2/\text{M}_x\text{O}_y$ par l'imprégnation

B) Méthodes et techniques de caractérisation.

1. Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

1.1 Introduction.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau analysé. Elle effectue l'analyse des fonctions chimiques au sein du matériau à partir de la détection des vibrations des liaisons chimiques.

Les différentes modes de vibrations des molécules sont:

Elongation symétrique ou asymétrique, le cisaillement, le balancement hors du plan et la torsion. La spectroscopie infrarouge est constituée de trois régions :

- le proche IR de 14000 à 4000 cm^{-1} .
- le moyen IR de 4000 à 400 cm^{-1} .
- le lointain IR de 400 à 200 cm^{-1} .

1.2 Principe.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. L'analyse se fait à partir d'un spectromètre à transformée de Fourier (Fig.2) où le rayonnement infrarouge est envoyé sur le solide ainsi les longueurs d'onde sont mesurés une fois le matériau absorbe ces rayonnements.

Partie expérimentale



Figure 2 : un spectromètre à FTIR

1.3 Conditions de mesure :

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} , sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF).

II. Mesure de surfaces spécifiques (BET).

2.1 Introduction:

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [1]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un site d'adsorption dans la couche suivante[2].

2.2 Principe

La surface spécifique est la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Cette méthode permet de :

- mesurer sans changement de la structure géométrique de l'échantillon,
- déterminer l'aire de la surface totale des particules du solide, y compris la surface des pores ouverts.

Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide. Cette théorie aboutit alors à l'équation suivante dite équation de BET [3].

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{C - 1}{Vm C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{Vm C}$$

Partie expérimentale

Où, V_m = volume de la monocouche

C = coefficient BET, C_{BET}

Le volume de la monocouche V_m permet de calculer la surface spécifique et le coefficient C_{BET} est un indicateur de polarité de surface.

$$S = \frac{V_m \times N_a \times S_{[2]}}{V_m \times m}$$

S = surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$).

V_m = volume de gaz adsorbé (m^3).

N_a = nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

s = surface occupée par une molécule de gaz, pour une molécule d'azote
 $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$

m = masse de l'échantillon (g).

La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption. Le diamètre moyen global est calculé par la relation suivante :

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

d = diamètre moyen (Å)

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

S = surface spécifique (m^2 / g)



Figure 3 : Appareil analyse BET

1.3-Conditions d'analyse :

L'appareil utilisé est un Quantachrome Nova 1000e piloté par un micro-ordinateur (figure 3). Cet appareil se trouve dans notre laboratoire (LCSCO). Avant de commencer les mesures, les catalyseurs ont été préalablement pesés et dégazés en flux d'azote une heure à 100 °C, et ensuite 2-3 heures à 250 °C jusqu'à l'obtention d'un vide entre 3 et 5. 10^{-3} torrs. Le réacteur est refroidi et l'adsorption de l'azote est mise en route ; la température du réacteur est maintenue à la température d'ébullition de l'azote liquide par un bain froid.

Partie expérimentale

3) Diffraction des rayons X (DRX).

3.1 Introduction:

Cette méthode identifie les composés cristallins par comparaison avec des spectres de composés référencés dans une base de données.

3.2 Principe

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification de la composition minéralogique des assemblages argileux. Elle consiste à travers un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur un échantillon orienté ou non. L'analyse des phases cristallines est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire. Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda.$$

n: nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

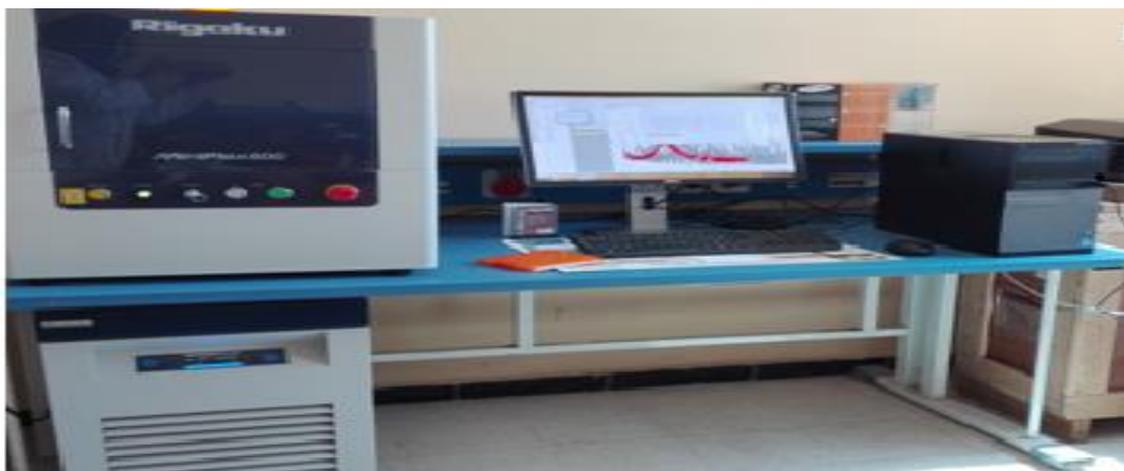


Figure 4 : Appareil DRX (Rigaku)

Partie expérimentale

3.3 Conditions de mesure :

Les catalyseurs 5 %VO₂/SiO₂ et 5 %VO₂/CeO₂, ont été caractérisés par DRX. Les tailles des particules métalliques ont été calculées à partir des diffractogrammes qui sont enregistrés à température de 25 °C dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de 0,04° et un temps d'acquisition de 2 s.

C) Test d'époxydation du cyclohexène.

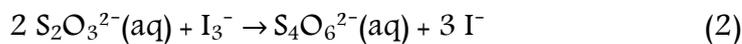
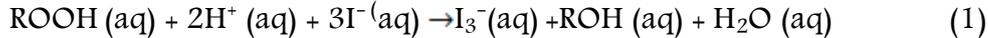
l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) est un oxydant commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70% en masse. Afin d'éliminer la phase aqueuse du TBHP, 10 ml d'heptane sont mélangés avec 5,5 ml de TBHP en solution aqueuse pendant 24heures, puis la phase aqueuse est séparée de la phase organique après décantation des deux phases.

Pour calculer la quantité de TBHP qui se trouve dans les deux phases, la méthode de dosage iodométrique est utilisée.

1) Dosage iodométrique :

1.1) Principe :

La méthode iodométrique de titrage volumétrique est basée sur des réactions d'oxydoréduction, liées à la réduction des ions I₃⁻ (tri-iodure) en ion iodure I⁻.



1.2) Mode opératoire de dosage iodométrique

a) phase aqueuse :

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est diluée dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 2 g de KI est dissout dans 10 mL d'eau et 0,5 ml d'acide sulfurique dissout dans 10 ml d'eau. Ensuite 1 mL de la solution de la phase aqueuse diluée est ajoutée au mélange KI acide. La solution devient jaunâtre par formation des ions I₃⁻. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis titré le mélange avec le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (0,1 mol/L).

b) phase organique :

Dans un erlenmeyer, 1 ml de la phase organique est versé dans un bécher contenant 0,5 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄, 98%) dilué dans 10ml et 1 g d'iodure de potassium (KI) dilué dans 10 ml d'eau distillée. Puis le mélange est agité pendant 30 min à 40°C, puis le mélange est titré avec le thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ (0.1M).

Partie expérimentale

c) Méthode de calcul:

A partir du dosage iodométrique, le volume de thiosulfate de sodium (V_a) est le volume nécessaire pour doser le TBHP restant dans le mélange à t_0 et t_f . En examinant les équations précédentes, on remarque qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant (t) est donc :

$$n = Ca \times Va / 2$$

Ca : étant la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

$$n(\text{TBHP}) = n_0 - n$$

n_0 est le nombre de TBHP à l'instant t_0 .

2. Test catalytique :

Dans un ballon tri-col équipé d'un réfrigérant (Figure.5), le mélange heptane-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique) et 3 ml de cyclohexène et 1 ml de 1,2-diméthoxyéthane (étalon interne) sont introduits. Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux 0,1 g de catalyseur est ajouté. A cet instant, le temps t_0 est considéré.



Figure 5 : Montage du test catalytique

3). Analyse des produits :

Pour suivre l'évolution de la réaction, la chromatographie en phase gaz est utilisée.

a. Mode opératoire:

On prélève 0,9 ml de mélange à t_0 et à t_f , et on ajoute 1 ml de heptane et 0,1 g de triphénylphosphine pour transformer l'hydroperoxyde de cyclohexyle formé et du TBHP restant en alcool après filtration pour d'éviter la destruction de la colonne de

Partie expérimentale

chromatographie, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,5 μL de l'échantillon dans la CPG pour obtenir en fin un chromatogramme.

b. Principe.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en général, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz.

Le mélange à éluer est injecté à l'aide d'une seringue. Une fois vaporisés par l'injecteur, les composés sont entraînés dans la colonne par le gaz vecteur (le plus souvent He ou N_2). Suivant l'affinité avec la phase stationnaire, les composés sont séparés avant d'être détectés en sortie de colonne. Les appareils de CPG sont fréquemment couplés avec un spectromètre de masse pour l'identification des composés au fur et à mesure de leur élution.



Figure 6 : Appareil de la chromatographie en phase gaz

c. Conditions d'utilisation de la CPG.

Le mélange réactionnel est analysé à partir d'un chromatographe YL instrument 6500GC system équipé d'une colonne capillaire « Agile HP-FFAP » d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID. La séparation des produits se fait dans les conditions mentionnées dans le tableau 1.

Tableau 1 : les Conditions de la CPG

Temps initial (min)	3
Temps final (min)	12
Montré de température ($^{\circ}\text{C}$)	10
Température initiale ($^{\circ}\text{C}$)	60
Température finale ($^{\circ}\text{C}$)	170
Débit de H_2 (ml/min)	35
Débit de O_2 (ml/min)	350
Débit de N_2 (ml/min)	8

Partie expérimentale

d. Etalonnage de la CPG.

Le principe consiste à comparer les surfaces des pics du mélange avec un **étalon** pris comme référence. Il s'agit d'un mélange cyclohexène, époxyde du cyclohexène, cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexénol, cyclohexénone, cyclohexéniol et l'étalon interne (1,2 diméthoxyéthane).

Ces constituants sont séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

$$\frac{A_x}{A_{et}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{et}} \frac{n_x}{n_{et}}$$

n_x et n_{et} sont respectivement, le nombre de mol des produits obtenus, et de l'étalon interne. A_x et A_{et} sont respectivement, les aires du pic chromatographique de cyclohexène ou cyclohexénol ou le cyclohexénone et de l'étalon interne.

En traçant $A_x/A_{et} = f(n_x/n_{et})$ nous pourrions tirer donc le rapport des coefficients de réponse λ_x/λ_{et} .

4). Calcul de conversion et de sélectivité :

-La conversion est calculée à l'aide de la formule suivante :

Conversion(%) = $100 * (n_0 - n_1 / n_0)$. Où

n_0 : Le nombre de mole initiale du cyclohexène.

n_1 : Le nombre de mole initiale du cyclohexène.

-La sélectivité est calculée à l'aide de la relation suivante :

Sélectivité (%) = $100 * S_i / \sum S_i$

Avec S_i : la surface du produit i .

Tableau 2 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse

Composé	Temps de rétention
Heptane	2,4
cyclohexène	4,3
Étalon standard	4,9
Epoxyde	8,07
cyclohexanone	10,5
cyclohexanol	12,14
cyclohexénone	13,01
cyclohexénol	13,27
Cis-diol	22,06
Trans-diol	23,4

Partie expérimentale

Reference bibliographique

- [1] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, Journal of the American Chemical society 62 (1940) 1723-1732.
- [2] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, 2013.
- [3] S. Schacht, M. Janicke, F. Schüth, Microporous and mesoporous materials 22 (1998) 485-493.

Résultat et discussion

I. Caractérisation des matériaux 5 %VO₂/M_xO_y (M= Si, Ce) :

I.1 Diffraction des Rayons X (DRX) :

La figure 1 montre les différents diffractogrammes des solides d'oxyde de vanadium supportés sur différents oxydes (SiO₂, CeO₂).

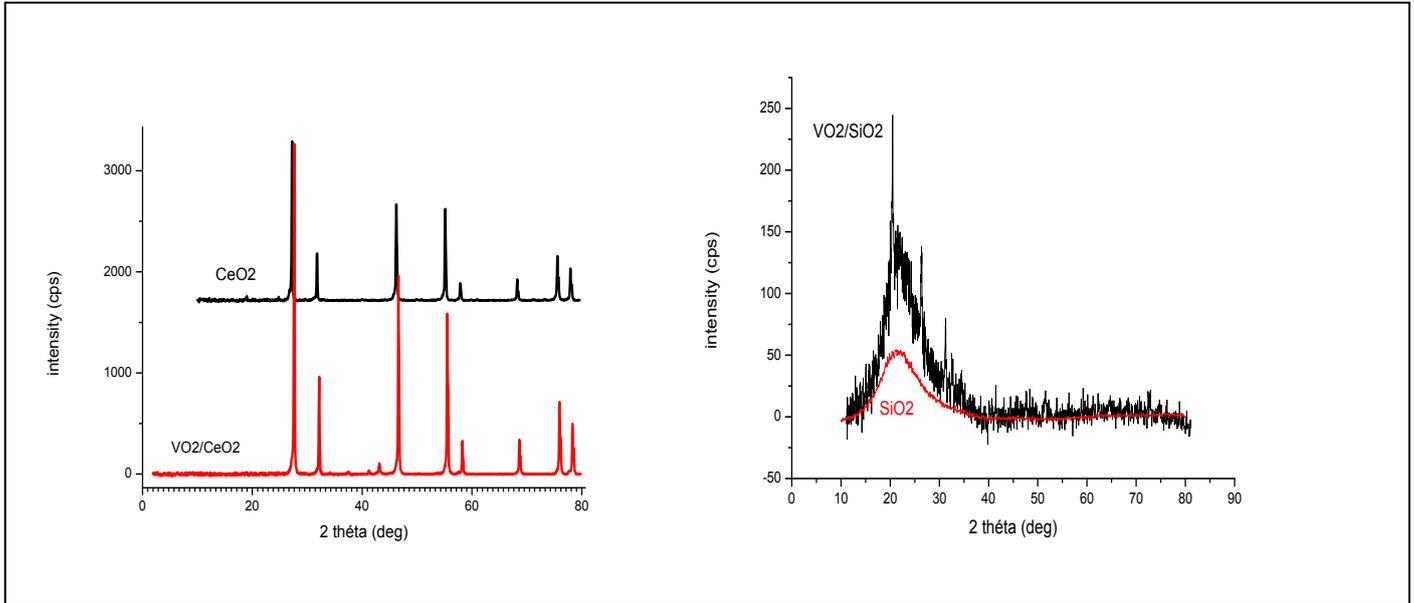


Figure 1 : Diffractogrammes de 5 %VO₂/SiO₂ et 5 %VO₂/CeO₂.

Dans le cas de 5 %VO₂/SiO₂, la présence d'un seul pic large est constatée centré autour de $2\theta = 22^\circ$, ceci est due à la silice amorphe [1]. Les bandes caractéristiques de VO₂ sont absents ceci révèle qu'il est bien dispersé sur la surface du support [2, 3].

Chuan et al.[4], Zou et al.[5] et Barbosa et al.[6] ont préparé des oxydes de vanadium supportés sur la silice. Ils ont obtenu des phases amorphes.

Pour le 5 %VO₂/CeO₂, des pics à $2\theta = 28,57^\circ$, $33,11^\circ$, $47,53^\circ$ et $56,37^\circ$ sont présents et qui correspondent à la cérine seule qui a une structure fluorite, cubique à faces centrée [7]. [fiche PDF 43-1002] où les indices de Miller sont respectivement 111, 200, 220 et 311 [8]. Ceux-ci sont attribués à la structure. L'ajout de l'oxyde de vanadium n'influe pas sur la structure du support.

I.2 Analyse texturale :

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ des solides (5 % VO₂/SiO₂ et 5 % VO₂/CeO₂) est illustrée dans la figure.2. D'autre part, les résultats de la mesure de BET sont regroupés dans le tableau-1-.

Résultat et discussion

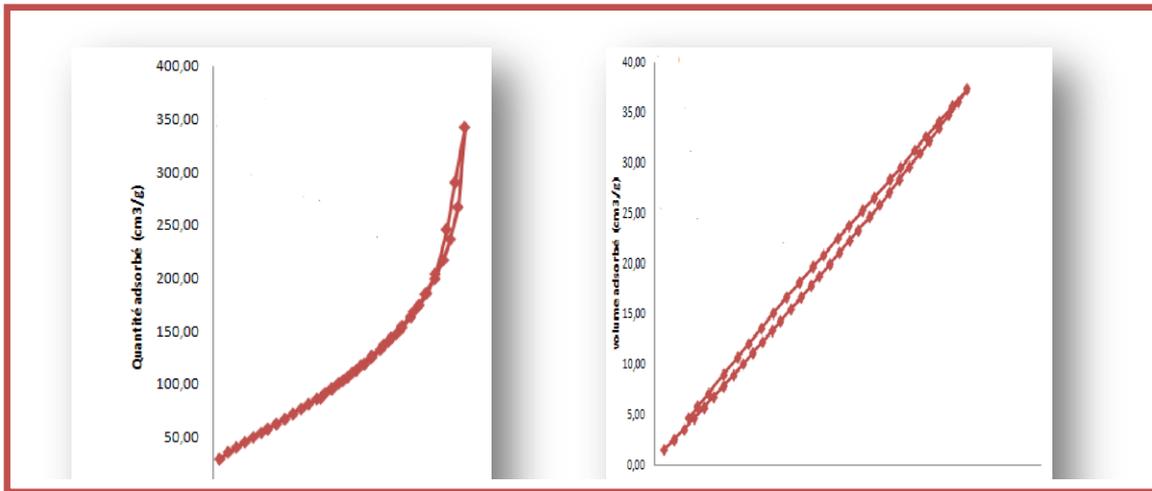


Figure 2 . Isotherme d'adsorption-désorption et des matériaux 5 %VO₂/SiO₂ (1) et 5 % VO₂/CeO₂ (2)

L'échantillon 5 %VO₂/SiO₂ présente une isotherme de type III avec une boucle d'hystérésis H3 selon la classification de l'IUPAC. Cette isotherme correspond à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface) ^[9]. Nous suggérons donc, que lors de la calcination et la réduction, une faible interaction entre les deux oxydes est produite.

En ce qui concerne 5 %VO₂/CeO₂, l'isotherme est de type IV avec une boucle d'hystérésis H4 selon la classification de l'IUPAC. Ces résultats montrent l'existence des micropores au sein du matériau ^[10]. De plus, l'augmentation du volume adsorbé à des pressions relativement basses, montre aussi la présence des micropores, tandis que l'hystérésis de type H4 indique l'existence des mésopores ^[11].

Le tableau-1- montre les résultats de la BET, nous remarquons que l'incorporation de VO₂ sur les supports conduit à l'augmentation de la surface spécifique par rapport à celle du support seul.

Tableau -1- : Surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores.

Matériau	T (°C)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Diamètre des pores (Å)
SiO ₂	400	82	0,20	13
5% VO ₂ /SiO ₂	400	233	0,53	16
CeO ₂	400	41	0,25	15
5% VO ₂ /CeO ₂	400	58	0,06	15

Résultat et discussion

I.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres IRTF des échantillons, 5 %VO₂/SiO₂, 5 %VO₂/CeO₂, sont montrés dans la figures 3

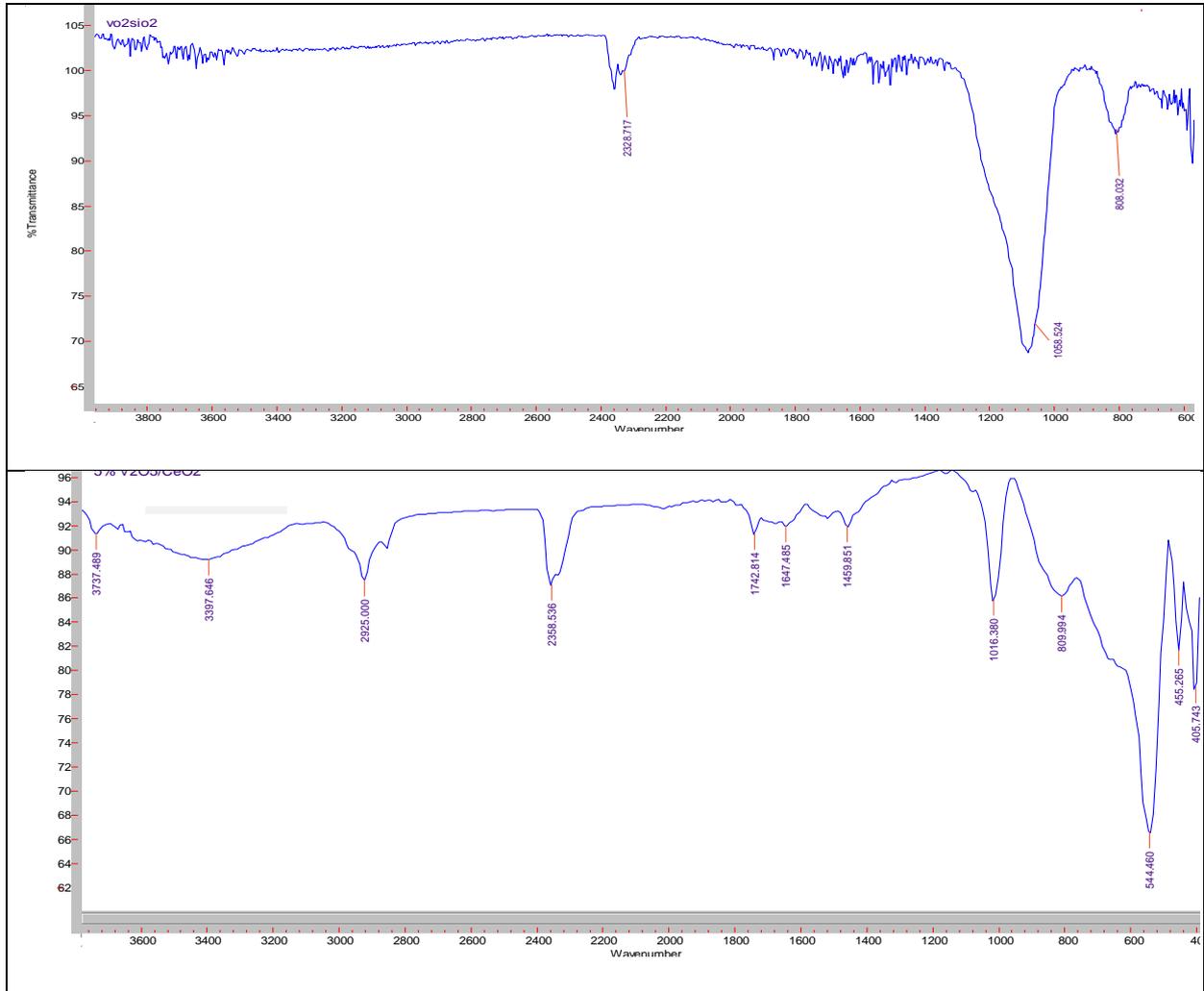


Figure 3 : spectre IRTF des différents matériaux calcinés et réduits à 400 °C.
(1) 5% VO₂/SiO₂, (2) :5%VO₂/CeO₂

D'après ces résultats, les bandes qui existent dans le matériau 5 %VO₂/SiO₂ sont attribuées à :

- ✓ A 818 cm⁻¹: la vibration couplée entre les liaisons V=O et V-O-V [8, 12].
- ✓ A 1060cm⁻¹: la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-Si [2, 13-15].
- ✓ La bande à 2363 cm⁻¹ due à l'absorption du CO₂ atmosphérique [16, 17].

Dans le cas 5 %VO₂/CeO₂, les résultats de spectre IRTF montrent les bandes d'adsorption suivantes :

Résultat et discussion

- ✓ l'existence d'une large bande dans la région de $3720-2600\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux hydroxyles de surface et l'eau coordonnée [18, 19].
- ✓ Une bande à 2357 cm^{-1} : l'absorption du CO_2 atmosphérique [16, 17].
- ✓ Entre 1695 cm^{-1} et 1616 cm^{-1} : la vibration de déformation de l'eau adsorbée [19].
- ✓ A 1420 cm^{-1} et 437 cm^{-1} : la vibration Ce-O [20].
- ✓ Entre 544 et 650 cm^{-1} : la rotation plane des liaisons V-O-V [21].
- ✓ Vers 735 cm^{-1} : la vibration d'élongation de la liaison V-O-V [22].
- ✓ A 819 cm^{-1} : la vibration couplée entre les liaisons V=O et V-O-V [8, 12].
- ✓ Au environ 1014 cm^{-1} : la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V=O dans le poly vanadate [23, 24].

II. Résultats du test catalytique :

1. Evaluation des performances des catalyseurs :

L'activité des matériaux VO_2/SiO_2 , VO_2/CeO_2 et VO_2/ZrO_2 avec 5 % en teneur de vanadium a été étudié dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio butyle. Cette réaction se fait, en général, par action d'un oxydant sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur et d'un solvant polaire ou apolaire. Pour cela nous avons choisis l'heptane comme solvant apolaire et l'acétonitrile comme solvant polaire.

Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane (époxyde), le cyclohexenol (Enol), la cyclohexenone (Enone), le cyclohexanediol (diol), la cyclohexanone (One) et le cyclohexanol (Ol), comme le montre la figure suivante.

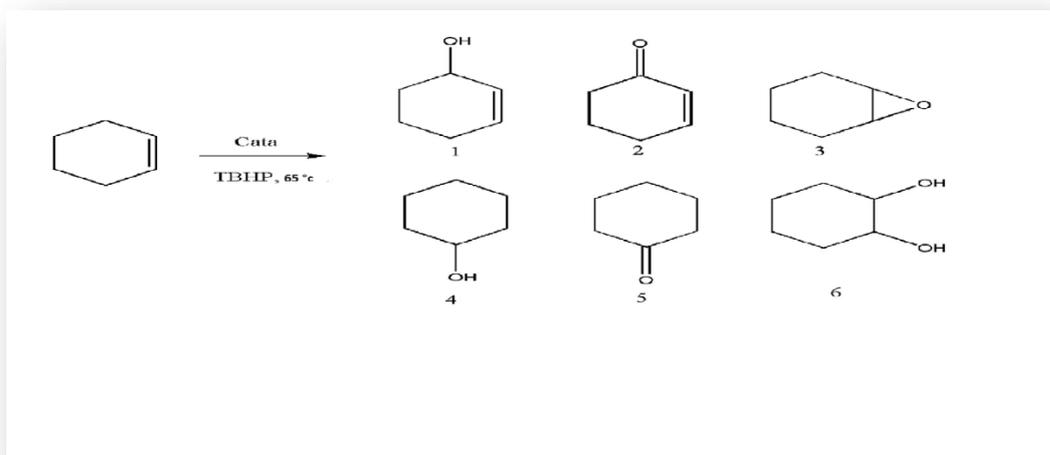


Figure 4 : divers produits de l'oxydation du cyclohexène.

Résultat et discussion

a. Solvant apolaire heptane :

Tout d'abord, la réaction en absence du catalyseur a été réalisée et aucun produit n'est formé,

Les résultats de l'influence des différents catalyseurs 5 %VO₂/SiO₂, 5% VO₂/CeO₂, 5 %VO₂/ZrO₂ ainsi que les supports dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP en présence de l'heptane considéré comme un solvant apolaire, sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau -2- :Effet de la nature du support sur l'époxydation du cyclohexène en présence de l'heptane.

Matériaux	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation du TBHP (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Trans diol	
SiO ₂	22	/	/	/	/	/	/	24
5% VO ₂ /SiO ₂	67	72	8	6	/	/	14	66
CeO ₂	66	/	/	/	/	/	/	65
5% VO ₂ /CeO ₂	53	70	19	/	/	/	11	52
ZrO ₂	20	/	/	/	/	/	/	22
5% VO ₂ /ZrO ₂	50	70	2	1	8	/	19	50

Conditions : TBHP= 5.5ml, Heptane= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0.1g, T=65°C pendant 6h.

Comme le montre le tableau 2, les conversions du cyclohexène dans le cas de VO₂/CeO₂ et de VO₂/ZrO₂ sont plus faibles par rapport à celle de VO₂/SiO₂, ceci est peut être due à la diminution de la surface spécifique ^[25].

Le classement des surfaces spécifiques des trois catalyseurs est comme suit : VO₂/SiO₂ > VO₂/CeO₂ > VO₂/ZrO₂ (< 10 m²/g ^[26]). Notons que les supports n'ont aucun effet sur la réaction, sauf dans le cas de la cérine où le cyclohexène est converti de 67% en aucun produit. Chose qui nous laisse penser à étudier cette réaction en présence de la cérine plus profondément en perspective.

Cependant, la réaction du cyclohexène avec TBHP en présence de ces catalyseurs est orientée vers la formation de l'époxyde comme produit majoritaire, celui-ci peut être transformé en diol en présence de l'eau suivant le schéma réactionnel montré dans la figure 5 où le chemin d'époxydation se fait en présence des catalyseurs ayant un pouvoir rédox.

Résultat et discussion

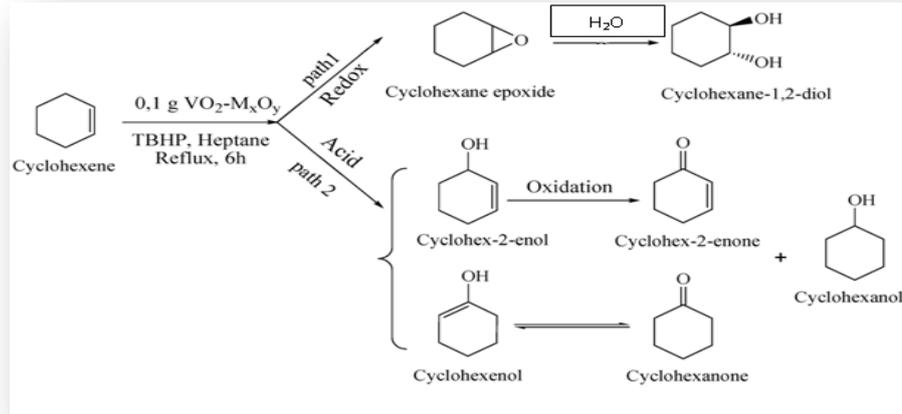


Figure 5 : schéma réactionnel de l'oxydation du cyclohexène.

a) Solvant polaire acétonitrile :

Les résultats de la réaction du cyclohexène par TBHP catalysée par les matériaux 5 % VO₂/SiO₂, 5 % VO₂/CeO₂ et 5 % VO₂/ZrO₂ et en présence de l'acétonitrile sont regroupés dans le tableau 3 :

Tableau -3- : Effet de la nature du support sur l'époxydation du cyclohexène en présence de l'acétonitrile

Matériaux	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation du TBHP (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Trans diol	
5% VO ₂ /SiO ₂	69	40	26	11	5	16	2	66
5% VO ₂ /CeO ₂	75	35	20	8	12	21	4	52
5% VO ₂ /ZrO ₂	81	32	22	5	15	25	1	50

Conditions : TBHP= 5.5ml, acétonitrile= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0.1g, T=65°C pendant 6h.

D'après ces résultats, nous avons remarqué un gain en conversion du cyclohexène dans l'acétonitrile par rapport à l'heptane. Mais une perte de la sélectivité en produit de chemin de l'époxydation. Ce solvant (acétonitrile) semble diriger la réaction vers l'oxydation allylique plutôt que vers l'époxydation car les sites intermédiaires formés entre le TBHP et l'oxyde de vanadium sont couverts par le solvant. Des résultats semblables ont été notés par S. Ouidri et al ^[27]. Le solvant polaire (acétonitrile) joue le rôle de transporteur des molécules du cyclohexène de l'extérieur vers l'intérieur des cavités où se passe la réaction d'oxydation sur le site catalytique contenant forcément un ou plusieurs atomes de

Résultat et discussion

vanadium. En effet, la polarité de ce solvant lui permet une meilleure interaction avec du support catalytique^[28]. Dans le cas de l'heptane, cette affinité avec le support se trouve très petites au vue de la nature très polaire est chargés de ce dernier. Toutes ces raisons expliquent les taux de conversions supérieurs avec l'acétonitrile comparativement à ceux obtenus avec l'heptane.

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que L'acétonitrile est un solvant polaire. Il interagit plus fortement avec le support catalytique entraînant une modification dans la taille et la forme des pores. Ces effets entraînent la perte de la sélectivité vis-à-vis la réaction d'époxydation.

b) Conclusion .

En consultant les résultats obtenus, le 5 %VO₂/SiO₂ donne les meilleures performances catalytiques dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence d'heptane. C'est pour cela, il a été choisi comme catalyseur pour la suite de cette étude qui se développera autour des axes suivants : effet de la méthode de préparation, effet de la température, l'ordre de la réaction, Lixiviation et stabilité.

2. Etude de l'effet des paramètres en présence du catalyseur 5 %VO₂/SiO₂:

a) Effet de la méthode de préparation

L'oxyde de vanadium supporté sur la silice avec 5 % en teneur de vanadium a été préparé par deux méthodes :

- sol-gel fait par Mme S EL KORSO.
- Imprégnation.

Les résultats de la réaction de l'oxydation du cyclohexène en présence de ces deux catalyseurs sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Tableau -4- : Effet de la méthode de préparation du 5 %VO₂/SiO₂ sur la réaction

Méthode de préparation	Conversion (%)	Sélectivité (%)					Consommation du TBHP (%)	
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol		Trans diol
Imprégnation	67	72	8	6	/	/	14	66
Sol-gel	47	70	2	4	7	5	12	48

l'époxydation du cyclohexène.

Conditions : TBHP= 5.5ml, acétonitrile= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0.1g, T=65°C pendant 6h.

D'après le tableau -4-, nous observons que le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation présente une meilleure activité catalytique par rapport à celui préparé par la méthode sol-gel.

Résultat et discussion

Arnold et al.^[29] ont préparé des métallo-silicates par voie sol-gel et les ont utilisés comme catalyseurs pour la réaction d'époxydation du cyclooctène avec le TBHP comme oxydant à 60 °C pendant 24 h et n-décane comme solvant. Ils ont eu une conversion de 35 % pour une sélectivité en époxyde de 73 %.

Martinez-Méndez et coll.^[30] ont testé des nanoparticules d'oxyde de vanadium supportées sur la silice par imprégnation, dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP à 80 °C pendant 6 h. La conversion obtenue était de 53 % ainsi que la sélectivité était de 61.5 % de cyclohexènone.

b) Effet de la température

Le catalyseur 5 %VO₂/SiO₂ a été testé dans la réaction d'époxydation du cyclohexène à différentes températures tels que : 25, 40, 50, 65 et 75°C. Les résultats indiqués dans le tableau-5- montrent que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 65°C, puis elle diminue avec une température maximum de 75 °C. D'après ces résultats, nous déduisons que la température adéquate pour l'époxydation du cyclohexène est de 65°C.

Tableau -5- : Effet de la température dans l'époxydation du cyclohexène.

T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)					TBHP (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	
25	12	33	59	/	/	8	14
40	23	60	2	5	/	33	22
50	33	64	4	3	/	29	31
65	67	72	8	6	/	14	66
75	42	70	2	/	15	13	45

Conditions : TBHP= 5.5ml, acétonitrile= 25ml, Cyclohexène= 3ml, Catalyseur= 0.1g, T=65, 6h de réaction.

C) Cinétique de la réaction

Nous avons étudié la variation de la conversion du cyclohexène et la sélectivité de l'époxyde au court du temps à la température 65 °C pour le 5 %VO₂/SiO₂. Les résultats sont représentés dans les figures 6 et 7.

Elles révèlent que la conversion du cyclohexène ainsi que la sélectivité en époxyde augmentent au cours du temps où elle atteint un maximum de conversion et de sélectivité d'environ 70% après 4 h de réaction. puis elle reste constante.

Résultat et discussion

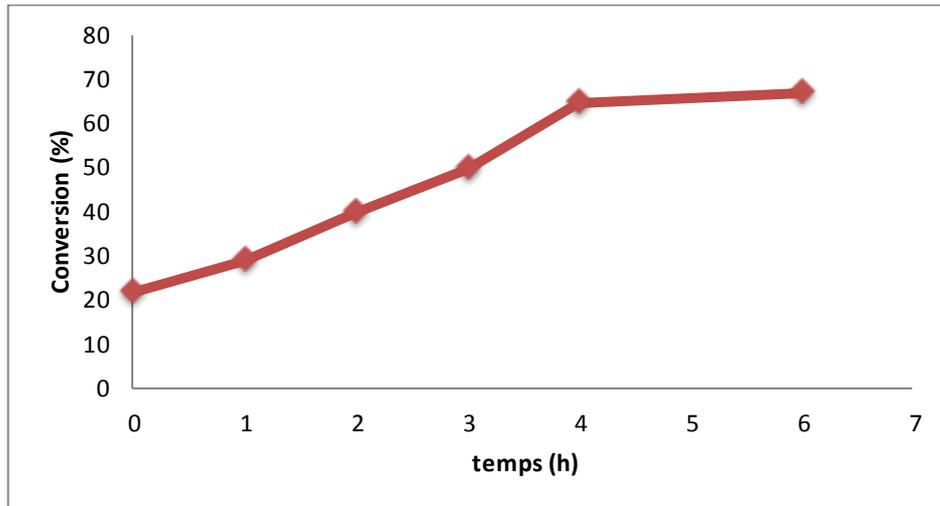


Figure 6: Variation de la conversion du cyclohexène en fonction de temps.

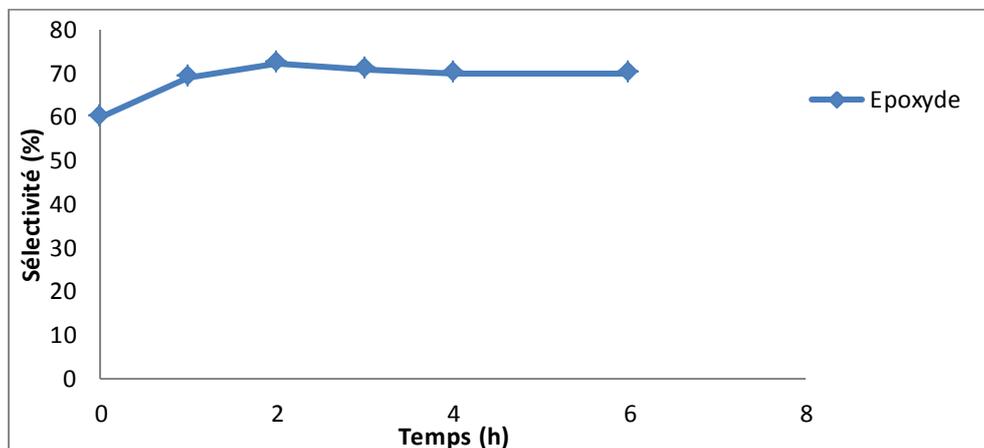


Figure 7 : Variation de la sélectivité d'époxyde en fonction de temps.

c) l'énergie d'activation :

L'équation cinétique de la réaction du cyclohexène avec TBHP peut être écrite sous la forme [31] :

$$V = k [C6]^\alpha [TBHP]^\beta = -d[C6]/d(t)$$

où $[C6]_0$ et $[TBHP]$ représentent respectivement les concentrations de cyclohexène et de TBHP, α et β sont les ordres partiels de la réaction, et k est la constante de vitesse. Si $\alpha=1$ et $\beta=1$, l'intégration conduit à l'équation suivante.

$$1/[C6] = kt + 1/[C6]_0$$

Nous avons tracé l'évolution de $1/[cyclohexène]$ en fonction de temps pour la température 65 °C (figure 8).

Résultat et discussion

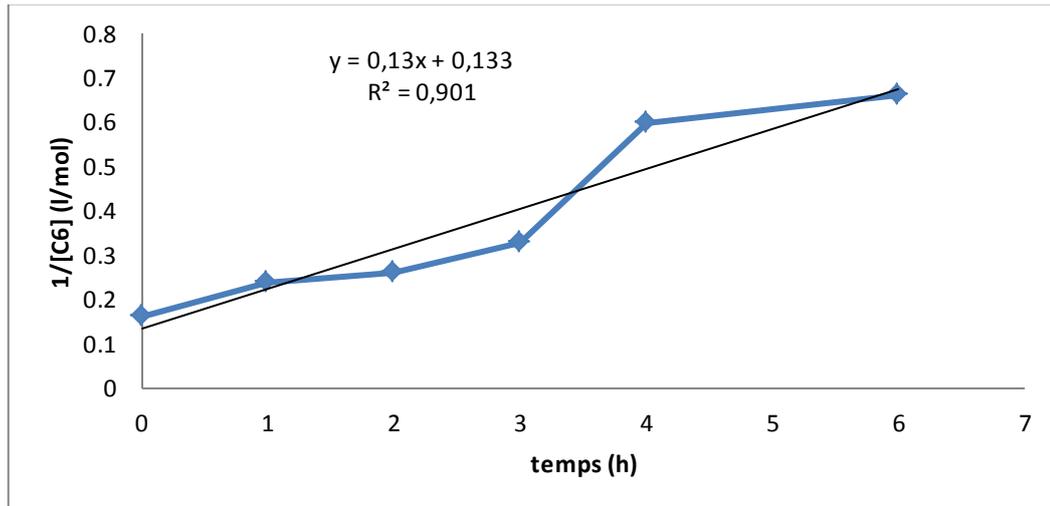


Figure 8 : variation de la concentration du cyclohexène en fonction du temps pour une température 65 °C.

La courbe de tendances pour la courbe indique que le coefficient de détermination (R^2) proche de 1 ce qui signifie que l'évolution de l'époxydation du cyclohexène est d'ordre²

En appliquant l'équation d'ordre 2, les constantes de vitesse à chaque température sont calculées (tableau 6).

Tableau –6– : valeur des constantes de vitesse en fonction de la température

T (°k)	K	Ln (k)	1/T
298	0.0005	-7.5	0.0034
313	0.014	-4.2	0.0032
323	0.048	-3.1	0.003
338	0.13	-2.04	0.0029
348	0.32	-1.15	0.0028

Ainsi nous pouvons déterminer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius.

$$\text{L'équation d'Arrhenius : } K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\ln K = \ln(A) - E_a/RT$$

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'époxydation du cyclohexène, nous traçons $-\ln K = f(1/T)$ présenté dans la figure 9..

Résultat et discussion

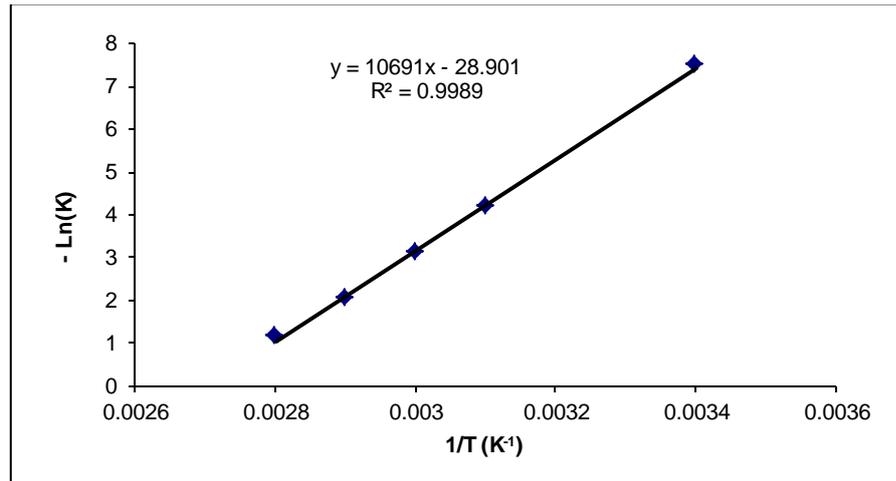


Figure9 : Variation de $-\ln (K)$ en fonction de $1/T$

Alors, l'énergie d'activation est déduite à partir de la tangente de l'équation $-\ln (K) = f(1/T)$ qui est égale à E_a/R . L'équation de la courbe de tendance, nous donne: $E_a/R= 10691$ avec $R= 8.314\text{J/ mol.k}$, d'où nous avons la valeur de l'énergie d'activation qui vaut :

$$E_a -88884 \text{ J / mol } -88.884\text{kJ /mol}$$

d) Lixiviation et stabilité .

Nous pouvons dire que la réaction se déroule en catalyse hétérogène, si le catalyseur ne passe pas en solution. En effet, la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence du catalyseur 5% VO_2/SiO_2 a été étudiée. Après 6 h de réaction, la phase organique est récupérée après filtration et lancée de nouveau pendant 2 h en ajoutant une quantité de chaque réactif et en chauffant à 65°C . Cependant, les analyses de la phase organique révèlent qu'aucun produit n'est détecté. Cela signifie qu'il n'y a pas eu de lixiviation du catalyseur.

Nous avons étudié aussi la stabilité du catalyseur 5 % VO_2/SiO_2 . Les résultats indiquent que le catalyseur 5 % VO_2/SiO_2 est stable pendant 3 cycles de réaction. Une légère diminution en conversion du cyclohexène et en sélectivité en époxyde a été remarquée qui peut être due à la perte en masse du catalyseur mentionnée dans le tableau 7, lors de sa récupération après chaque cycle.

Tableau-7- , Etude de la Stabilité du 5 % VO_2/SiO_2 dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP .

Cycle	Masse de catalyseur (g)	Conversion	Sélectivité Epoxyde	Consommation TBHP
1 ^{er}	0.1	67	72	66
2 ^{ème}	0.07	62	58	46
3 ^{ème}	0.04	80	42	35

Condition :25mL (Heptane), 3mL cyclohexène, 5,5mL TBHP, $m_{\text{cata}}= 0,1\text{g}$, $T^\circ(\text{Reflux})= 65^\circ\text{C}$. temps de réaction : 6 h.

Résultat et discussion

Référence bibliographié

- [1] T. Radhika, S. Sugunan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 250 (2006) 169-176.
- [2] E. F. Aboelfetoh, R. Pietschnig, *Catal. Lett* 127 (2008) 83-94.
- [3] M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *Journal of Catalysis* 212 (2002) 193-200.
- [4] C.-B. Wang, R.G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J.E. Roberts, *Applied Catalysis A: General* 247 (2003) 321-333.
- [5] H. Zou, M. Li, J. Shen, A. Aroux, *J. Therm. Anal. Calori* 72 (2003) 209-221.
- [6] G.N. Barbosa, H.P. Oliveira, *Journal of non-crystalline solids* 352 (2006) 3009-3014.
- [7] H. Huang, Y. Gu, J. Zhao, a.X. Wang., *Journal of Catalysis* 326 (2015) 54-68.
- [8] K.V.R. Chary, G. Kishan, C.P. Kumar, a.G.V. Sagar, *Applied Catalysis A: General* 246 (2003) 335-350.
- [9] M.P. G. Leofanti, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis today* 41 ((1998)) 207-219.
- [10] B. Neppolian, Q. Wang, H. Yamashita, a.H. Choi., *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 264-271.
- [11] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, a.R. Bachir., *Royal Society of Chemistry* 5 (2015) 29167-29178.
- [12] A.M. Duarte de Farias, P. Bargiela, M.C. Rocha, a.M.A. Fraga., *Journal of Catalysis* 260 (2008) 93-102.
- [13] G. N. Barbosa, H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* 352 (2006) 3009-3014.
- [14] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi, E. L. Sham, *Appl. Catal. A: Gen* 312 (2006) 134-143.
- [15] F. Adam, T-S. Chew, J. Andas, *Chin. J. Catal* 33 (2012) 518-522.
- [16] E. P. Reddy, R. S. Varma, *J. Catal* 221 (2004) 93-101.
- [17] G. C. Behera, K. Parida, *Chem. Eng. J* 180 (2012) 270-276.
- [18] T. Radhika, S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem* 250 (2006) 169-176.
- [19] K.V. Narayana, B. D. Raju, S. K. Masthan, V. V. Rao, P. K. Rao, A. Martinn, *J. Mol. Catal. A: Chem* 223 (2004) 321-328.
- [20] M. M. Mohamed, S. M. A. Katib, *Appl. Catal. A: Gen* 287 (2005) 236-243.
- [21] G.N. Barbosa, H.P. Oliveira, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3009-3014.
- [22] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, *J. Rare Earths* 28 (2010) 198-204.
- [23] L. Jian, Z. Zhen, X. Chunming, D. Aijun, a.J. Guiyuan., *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 198-204.
- [24] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, a.R. Bachir., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394 (2014) 89-96.
- [25] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki, S. Tichy, *Catal. Comm* 8 (2007) 950-956.
- [26] S. El-Korso, S. Bedrane, A.Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Adv* 6 (2016) 110375-110382.
- [27] C.G. S. Ouidri, V.Caps, H. Khalaf,, *Appl.Clay Sci* 48 (2010) 431- 437
- [28] T.K. K. I Shimizu, T.Fujishima, T. Kodama, H.Yoshida, Y.Kitayama., , *Appl. Cata l. A: General* 225 (2002) 185-191.
- [29] U. Arnold, R. Serpa da Cruz, D. Mandelli, Ulf. Schuchardt, *J.Mol. Catal A: Chem* 165 (2001) 149-158.
- [30] S. Martinez-Méndez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, *J. Mol. Catal. A: Chem* 252 (2006) 226-234.
- [31] R. Ghosh, Y.-C. Son, V.D. Makwana, S.L. Suib, *J. Catal.* 224 (2004) 288-296.

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la préparation de catalyseurs à base de Vanadium supportés sur des oxydes simples (SiO_2 , CeO_2) afin de les tester dans les réactions d'époxydation du cyclohexène avec le l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant.

Nos matériaux préparés par imprégnation avec 5 % en teneur de vanadium subissent une calcination suivi d'une réduction à 400 °C., afin d'obtenir un degré d'oxydation de +IV c'est-à-dire du VO_2 supportés.

Le solide VO_2/SiO_2 possède une structure amorphe avec une isotherme de type III et une surface de 233 m^2/g , tandis que le VO_2/CeO_2 présente une structure fluorite, cubique à faces centrées avec d'isotherme type IV et une surface de 58 m^2/g . L'analyse IRTF montre des bandes caractéristiques de la vibration couplée entre les liaisons V=O et V-O-V.

Les performances de ces catalyseurs ont été étudiées dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant. Les effets de solvant et de températures ont été discutés. Les résultats montrent que les meilleures performances catalytiques ont été obtenues en présence de 5% VO_2/SiO_2 à 65 °C et d'heptane comme solvant après 4h de réaction, en formant l'époxyde produit majoritaire, qui peut être transformé en diol.

L'effet de la méthode de préparation du 5% VO_2/SiO_2 sur la réaction l'époxydation du cyclohexène indique que l'imprégnation est plus efficace par rapport à la méthode sol-gel, où le catalyseur est stable pendant 3 cycles de réaction.

Après une étude cinétique, la réaction est d'ordre 2 possédant une énergie d'activation de l'ordre de 88 KJ.