



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**SOUFI SABRINA**

Sur le thème

---

## **Synthèse, Caractérisation et Performance catalytique de 5 % CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC.**

---

Soutenu publiquement le 15 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr ZIANI CHERIF Chewki	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme REKKAB Ilhem	Professeure	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme BEDRANE Sumeya	Professeure	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme KERMAD Amina	MRB	CRAPC

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

# **DEDICACE**

**Avec l'aide de Dieu, le tout puissant, ce travail est achevé, je le dédie à toutes les personnes qui me sont chères.**

**A mes très chers parents**

**Aucune dédicace, aucun mot ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel que je vous porte et ma reconnaissance pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos sacrifices bien que je ne vous acquitterez jamais assez. J'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.**

**A mon très cher mari, mon conseiller, et ami fidèle qui m'a assisté dans les moments difficiles, ses encouragements et sa présence m'ont été d'une aide précieuse lors de la réalisation de ce travail. Je ne te remercierai jamais assez.**

**A mon cher frère Houcine qui par un mot, un sourire m'a toujours donné la force à continuer.**

**A mes très chers beaux-parents, veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère, votre amour et soutien ont fait part de la réussite de ce mémoire.**

**A ma belle-sœur Djazia, et mes beaux-frères Ramzi et Amine, merci d'avoir fait partie de ma vie, que dieu vous comble de joie et de bonheur.**

**A tous mes cousins et cousines, à ma chère Lydia et mon adorable Lina, puisse dieu vous garder et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.**

**A mes chers tantes et oncles, que dieu vous accorde longues vie, santé et vous protège.**

**A ma très chère amie Hind qui grâce à sa présence, son aide précieuse et ses encouragements j'ai pu surmonter les défis de ce travail.**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique  
LCSCO de l'université de Tlemcen.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr Nouredine CHOUKCHOU-BRAHAM,  
professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de  
catalyse et synthèse en chimie organique.

Je voudrai dans un premier temps remercier mon encadreur Mme Ilhem REKKAB,  
professeure à l'université de Tlemcen, pour le temps qu'elle a consacré à m'apporter les  
outils indispensables à la conduite de cette recherche, sa patience, sa disponibilité, et  
surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Heureuse que  
vous ayez été mon professeure.

Je remercie également Mr Chewki ZIANI CHERIF, professeur à l'Université de  
Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Mme Sumeya BEDRANE, d'une part d'avoir  
examiné mon travail, et d'autre part pour ses conseils précieux, sa disponibilité, ses  
efforts qui ont fait part de la réussite de ce travail. Je lui serai toujours reconnaissante.  
Mes vifs remerciements vont à Mme Souheyla BOUDJEMA, maître de conférences à  
l'université d'Ouargla pour le temps qu'elle a consacré à examiner et corriger mon  
travail.

Un grand merci à tout l'ensemble des enseignants de l'Université de Tlemcen qui m'ont  
suivi tout le long de ma formation.

Je remercie vivement Mme Fatima MOKRI, technicienne au laboratoire, Mr Mustapha  
ZERROUKI, doctorant à l'Université de Tlemcen , Mme Soumia OUMILOUD  
technicienne de laboratoire à l'Université de Tlemcen et Mr Sofiane NEGADI pour  
leurs patiences, leurs encouragements, et leurs disponibilités qui m'ont été un grand  
appui pour la réalisation de ce travail.

Enfin je remercie tous les membres du laboratoire LCSCO et chaque personne qui de  
loin ou de près à participer à la réalisation de ce travail.

# Table des matières

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Etude bibliographique.....</b>	<b>3</b>
2.1	Les argiles.....	3
2.1.1	Généralités.....	3
2.2	Classification des matériaux argileux.....	4
2.3	La bentonite.....	4
2.3.1	Définition.....	4
2.3.2	Structure de la bentonite.....	4
2.4	Les argiles pontées.....	5
2.4.1	Généralités.....	5
2.4.2	Caractéristiques recherchés.....	5
2.4.3	Pontage au titane.....	6
2.4.4	Propriétés catalytiques des argiles pontées.....	6
2.5	Oxyde de cérium.....	7
2.6	Oxydation du cyclohexène.....	8
2.7	Conclusion et objectifs .....	9
	Références bibliographiques .....	10
<b>3</b>	<b>Etude expérimentale.....</b>	<b>12</b>
3.1	Traitements des supports.....	12
3.1.1	Purification de la bentonite.....	12
3.1.2	Préparation de la solution pontante.....	12
3.1.3	Intercalation de la solution pontante dans l'argile.....	12
3.1.4	Imprégnation de la cérine sur l'argile.....	12
3.2	Caractérisations des catalyseurs préparés.....	13
3.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	13
3.2.2	Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET).....	14
3.2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT).....	15
3.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	16
3.2.5	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	17

3.3 Test catalytique.....	18
3.3.1 Mode opératoire du test catalytique.....	19
3.3.2 Analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	20
3.3.3 Calculs des conversions et sélectivités.....	21
Références bibliographiques.....	22
<b>4 Résultats et discussions.....</b>	<b>23</b>
4.1 Caractérisations des matériaux préparés .....	23
4.1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) .....	23
4.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRFT) .....	24
4.1.3 Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET) .....	25
4.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	26
4.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	28
4.2 Test catalytique .....	29
Références bibliographiques.....	31
<b>5 Conclusion générale .....</b>	<b>32</b>

# Introduction générale

## *Introduction générale*

---

La catalyse est un domaine important et indispensable au niveau des industries chimiques principalement la catalyse hétérogène grâce à la facilité de séparation et de récupération du catalyseur [1].

Actuellement, une nouvelle famille de matériaux microporeux ayant des propriétés semblables aux zéolithes telles que une bonne stabilité thermique, une grande surface spécifique et une porosité bien développée [2], appelés argiles pontées, a attiré l'attention de plusieurs chercheurs pour des applications dans divers domaines principalement dans la catalyse (Exemple : réduction du NO [3], oxydation du cyclohexène [4], oxydation des anilines [5] etc.....)

La grande mobilité des molécules d'oxygène de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  présente l'un des facteurs les plus importants qui contribuent à la réactivité catalytique dans les réactions d'oxydation [6]. De plus, ses propriétés redox ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) lui confère une grande affinité avec l'oxygène c'est à dire la possibilité à capter le dioxygène de l'air ou à libérer les siens afin de combler toute lacune existante. Toutes ses qualités font de l'oxyde de cérium un candidat intéressant pour une gamme très large de réactions.

Dans le cadre de ce travail de mémoire nous avons choisi d'étudier les performances catalytiques de nos matériaux 5 %  $\text{CeO}_2/\text{Ti-PILC}$  en les testant dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Cette dernière qui a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydants et catalyseurs, les produits issus de cette réaction sont d'une grande importance industrielle citons par exemple l'obtention du caprolactame à partir du cyclohexénol, ce dernier est considéré comme matière première pour la fabrication du nylon 6 [7], l'époxyde est lui aussi un intermédiaire important dans la préparation de divers produits tels que les médicaments, les peintures, les colorants [8] etc.

L'objectif de cette modeste recherche est de préparer des catalyseurs par imprégnation de l'oxyde de cérium (5 %) sur l'argile intercalée par un métal de transition qui est l'oxyde de titane avec des taux de 5 et 10 mmole par gramme d'argile et, ensuite les tester dans l'oxydation du cyclohexène.

Traditionnellement, nous commençons par une étude bibliographique qui regroupera des généralités sur les argiles, ainsi sur l'oxyde de cérium et enfin les travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène.

Ensuite, nous entamons la partie expérimentale qui décrira les différentes étapes de préparations de nos matériaux ainsi les méthodes de leurs caractérisations et enfin le test catalytique sur l'oxydation du cyclohexène. Nous terminerons par présenter les différents résultats et discussions auxquelles nous sommes parvenus suivie d'une conclusion générale.



### **Référence :**

- [1] J. Jiang, R. Li, H. Wang, Y. Zheng, H. Chen, J. Ma, *Catalysis Letters*, 120 (2008) 221-228.
- [2] J. Mei, *Catalysis Communications*, 5 (2004) 437-440.
- [3] J. Cheng, Y. Song, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, *Molecular Catalysis*, 445 (2018) 111-123.
- [4] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, *Applied clay science*, 48 (2010) 431-437.
- [5] N. Jagtap, V. Ramaswamy, *Applied clay science*, 33 (2006) 89-98.
- [6] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 63382-63392.
- [7] A. Dali, *Mémoire de Master, Université de Tlemcen*, (2011).
- [8] H. Vrubel, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General*, 368 (2009) 139-145.

# **Etude bibliographique**

### 2.1 Les argiles :

#### 2.1.1 Généralités :

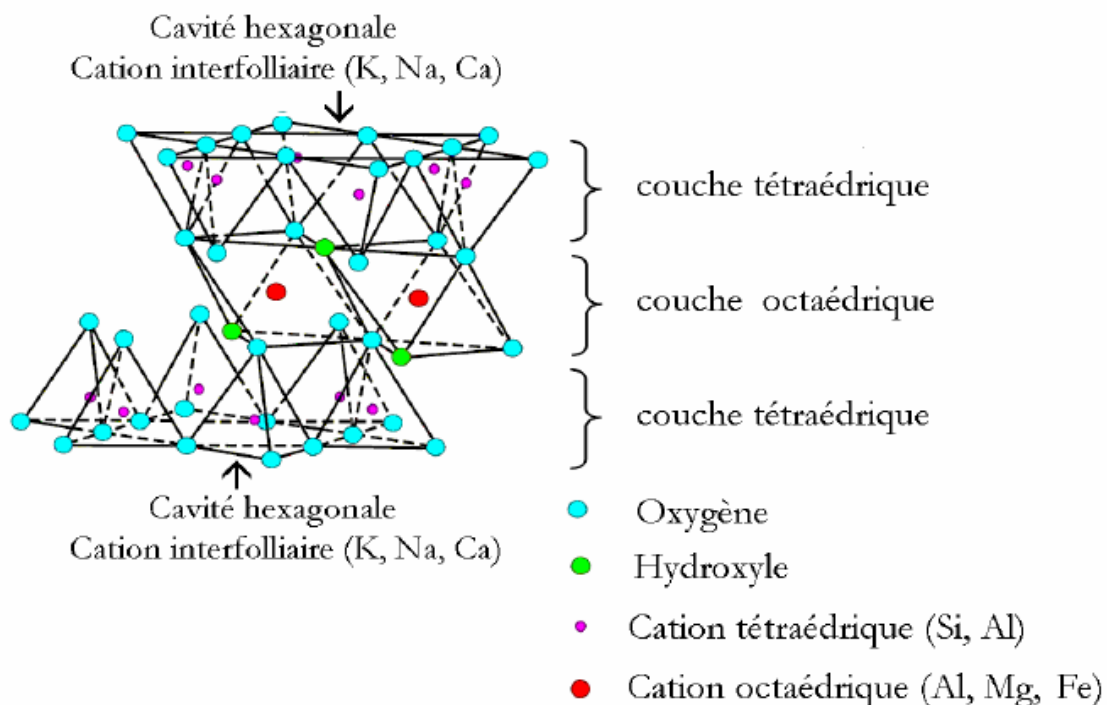
En général le terme argile représente un matériau naturel à grain fin et terreux qui développe la plasticité lorsqu'il est mélangé à une quantité limitée d'eau.

Les analyses chimiques des argiles montrent qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine et d'eau avec des quantités appréciables de fer, d'alcalins et d'alcalino-terreux [1].

Les minéraux argileux constituent une classe bien connue appartenant à la famille des phyllosilicates. Ces dernières ont une structure sous forme d'un empilement de couches octaédriques et tétraédriques qui constitue les feuillets. Les tétraèdres sont regroupés entre eux par des atomes d'oxygènes et les octaèdres sont liés par un côté [2].

- La couche tétraédrique : est formée par une suite de tétraèdres constitués des ions de  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ .
- La couche octaédrique : est formée par une suite d'octaèdres. Leurs sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou de groupements hydroxyles, les centres sont entourés par les ions d' $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$  [3].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédrique représentés sur la figure 1.



**Figure 1** : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 [4] .

### 2.2 Classification des argiles :

Le principe le plus classique de la classification des argiles repose sur l'épaisseur et la structure du feuillet. Il en existe 3 types : [5]

- Type 1 :1 ou T-O : constitué d'une couche octaédrique et une couche tétraédrique, son épaisseur est de 7 Å.
- Type 2 :1 ou T-O-T : constitué d'une couche octaédrique et deux couches tétraédriques, son épaisseur est de 10 Å.
- Type 2 :1 :1 ou T-O-T-O : est analogue au type 2 :1 mais l'espace inter foliaire est occupé par une couche d'octaèdre, son épaisseur est d'environ 14 Å.

### 2.3 La bentonite :

#### 2.3.1 Définition :

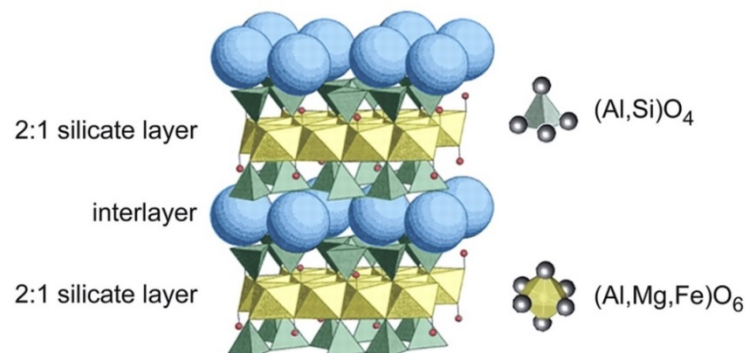
La bentonite est un minéral argileux composé principalement de la montmorillonite de composition chimique :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , et  $\text{K}_2\text{O}$ . Il s'agit d'un aluminosilicate 2 :1 dont la structure en couches unitaires consiste en une feuille octaédrique d' $\text{Al}^{+3}$  entre deux feuilles tétraédriques de  $\text{Si}^{+4}$  [6].

La bentonite connaît de larges domaines d'application, notamment comme catalyseur dans plusieurs procédés chimique au niveau des secteurs industriels et pétroliers , et aussi dans les domaines du cosmétique , de la pharmacie ainsi pour la manipulation de la viscosité des pates céramique [7].

#### 2.3.2 Structure de la bentonite :

C.E.Marshall [8] et K.Endel [9] ont décrit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite. La montmorillonite se présente sous forme d'un empilement de feuillets unitaires, ces derniers sont composés de deux couches tétraédriques de silice séparées par une couche octaédrique d'aluminium [7].

La figure suivante est une représentation schématique de la structure de la bentonite :



**Figure 2** : Structure de la bentonite [10].

### 2.4 Les argiles pontées :

#### 2.4.1 Généralités :

Le principe du pontage est d'intercaler par échange cationique entre les feuillets de l'argile des poly cations métalliques de différentes natures (minérales, organiques, chargés ou neutres), pour but d'augmenter les distances  $d_{001}$  qui représentent cinq fois l'épaisseur du feuillet isolé [11] , les matériaux obtenus après calcination se présentent sous forme de piliers d'oxydes métalliques, provoquant ainsi l'ouverture des feuilles d'argile et l'exposition des surfaces internes des couches d'argiles [12] .

Les argiles pontées se caractérisent par une grande surface spécifique supérieure à celle rencontrées dans la plupart des zéolithes, de larges pores ainsi une acidité intrinsèque importante [13] ,ce qui contribue fortement en leur utilisation dans plusieurs domaines notamment dans la catalyse hétérogène [14] .

#### 2.4.2 Caractéristiques recherchées [15, 16]:

L'objectif recherché lors du pontage des argiles par les poly cations métalliques est d'arriver à atteindre les caractéristiques suivantes :

- Une surface spécifique beaucoup plus importante que celle de l'argile naturelle.
- Une porosité élevée.
- Une acidité importante à savoir de Lewis ou de Bronsted.
- Un écartement  $\Delta d$  ( $\Delta d = d_2 - d_1$ ) aussi grand que possible.

La méthode générale du pontage est représentée dans la figure 3

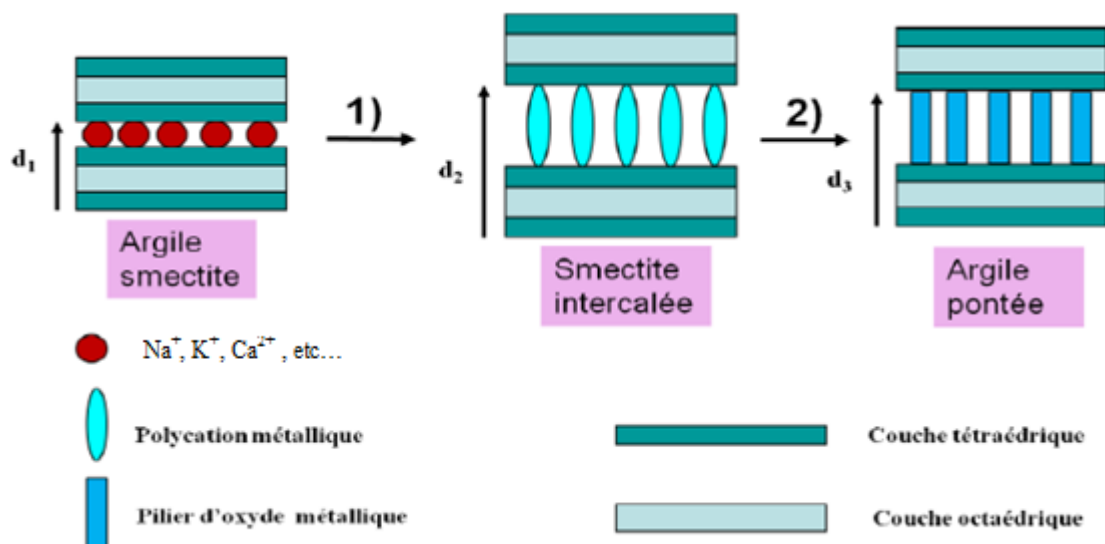


Figure 3 : Les étapes de l'intercalation [4] .

### 2.4.3 Pontage au titane :

Plusieurs auteurs se sont intéressés au pontage des argiles au titane. Ces derniers ont fait l'objet de plusieurs recherches afin de les améliorer et les utiliser en tant que catalyseurs ou support de catalyseur, c'est ainsi que les travaux de J. Sterte et al. [17], L. K. Boudali et al. [18] et J. Arfaoui et al. [19] Se sont intéressés aux conditions de préparation de ces matériaux et ils ont pu montrer que plusieurs paramètres influent sur l'étape d'hydrolyse des sels précurseurs de titane avec les acides notamment le rapport  $[H^+]/[Ti]$ , la nature du sel précurseur de titane ainsi que l'acide employé.

S. Yamanka et al. [20] Et B. M Choudary et al.[21] ont rapporté l'intercalation de l'argile en utilisant comme source de titane le  $Ti(OC_3H_7)_4$  hydrolysé en présence de HCl.

J. L.Valverde et al. [22] ont synthétisé Ti-PILC en faisant varier les sources de titane, ils ont étudié l'influence du pourcentage de titane ajouté dans le protocole d'intercalation ainsi que la concentration de l'argile en suspension.

### 2.4.4 Propriétés catalytiques des argiles pontées au titane :

Les argiles pontées présentent des propriétés catalytiques très importantes parmi elles leur excellente stabilité thermique d'une part et la possibilité d'ouverture des pores de diamètre (~1 nm) [23] d'autre part, ceci leur offre la possibilité d'être utilisée comme catalyseurs dans une gamme très large de réactions.

Les propriétés catalytiques des argiles pontées dépendent de plusieurs paramètres comme la nature des piliers d'oxyde de métal et les cations dans l'espace interfoliaires qui influent fortement sur l'acidité de l'argile.

Le tableau ci-dessous présente quelques réactions catalysées par les argiles intercalées au titane

**Tableau 1** : quelques travaux réalisés en utilisant les argiles intercalées au titane.

Auteurs	réactions	Conversions	sélectivités
X. Liang et al. [24]	Oxydation du toluène catalysée par Fe/Ti-PILC	90 %	/
C. He et al. [25]	Oxydation du mercure catalysée par $CeO_2/TiO_2$ -PILC	80 %	/
S. Ouidri et al.[14]	Epoxydation du cyclohexène catalysée par Ti-PILC	45 %	Epoxyde : 45 %
J. Cheng et al. [26]	Réduction catalytique de NO catalysée par V-Ce /Ti-PILC	90 %	/

### **2.5 Oxyde de cérium :**

L'oxyde de cérium grâce à ces deux degrés d'oxydation +III et +IV présente une grande affinité avec l'oxygène, ce qui lui confère la possibilité d'être choisi comme promoteur structural en raison de son action de stockage d'oxygène qui améliore :[27, 28]

- la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction des métaux nobles.
- l'oxydation des dépôts de coke au cours des phases actives.

Certains auteurs suggèrent que l'oxyde de cérium peut modifier les propriétés des métaux du groupe VIII par interaction électroniques et empêcher le frittage des particules métalliques, stabiliser ainsi leur état dispersé [29].

D'autres chercheurs ont signalé que les matériaux mésoporeux contenant du cérium Ce-SBA<sub>15</sub> (Si/Ce=15-60), synthétisés par une méthode hydrothermale à l'aide d'un copolymère tri-bloc, sont capables de catalyser la réaction d'oxydation du cyclohexène [30].

Généralement, le taux d'oxydation est limité par le transfert d'oxygène des sites actifs des métaux vers l'interface du support métallique, tandis que l'oxyde de cérium peut améliorer ce transfert d'oxygène pour catalyser efficacement la réaction, de plus les propriétés redox de l'oxyde de cérium et la grande instabilité de son réseau d'oxygène sont parmi les facteurs les plus importants qui contribuent à la réactivité catalytique dans les réactions d'oxydation [31, 32].

Le tableau suivant regroupe quelques réactions réalisées en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de cérium :

**Tableau 2** : quelques travaux réalisés en utilisant l'oxyde de cérium.

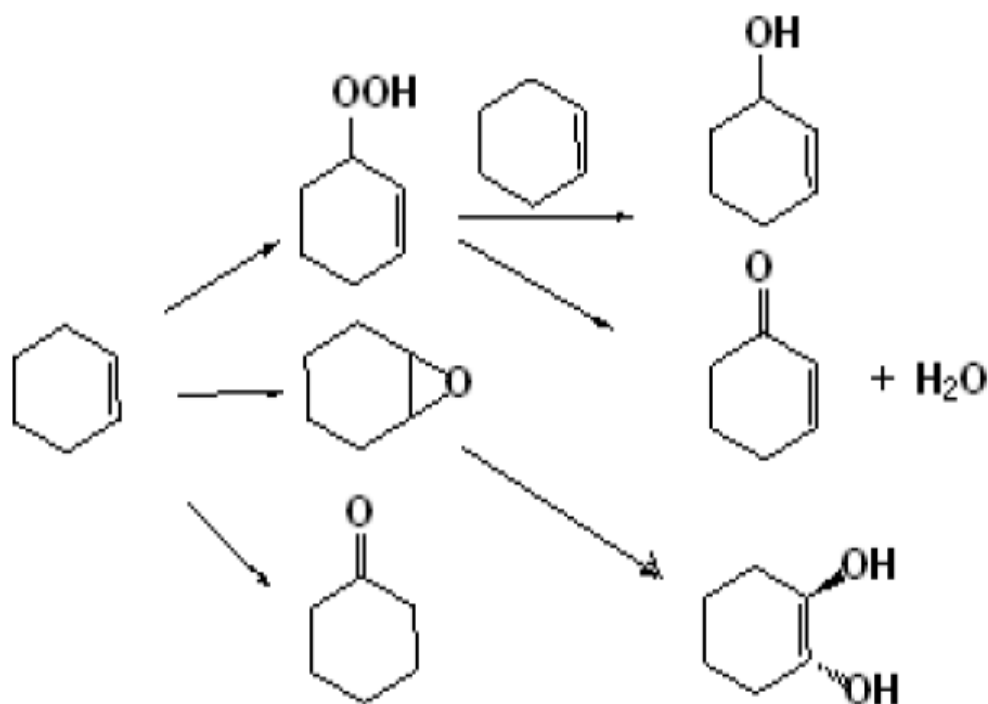
Auteurs	catalyseurs	Applications	Conversions
C. He et al. [33]	CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC	Oxydation du mercure	80 %
B. Shen et al. [34]	Mn-CeO <sub>x</sub> /Ti-PILC	Réduction de NO	98 %
W. Xu et al. [35]	Ce/TiO <sub>2</sub>	Réduction de NO	94 %
A. S. Reddy et al. [36]	Fe/CeO <sub>2</sub>	Oxydation du cyclohexène	99 %
G. Qi et al. [37]	MnO <sub>x</sub> -CeO <sub>2</sub>	Réduction de NO	94 %

### 2.6 Oxydation du cyclohexène :

L'oxydation directe des hydrocarbures est un domaine d'importance académique et industrielle. L'oxydation catalytique des alcènes par divers oxydants a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, car les époxydes sont des intermédiaires [38, 39] et des précurseurs flexibles pour de nombreux produits chimiques utiles tels que les médicaments, les produits agrochimiques, les additifs alimentaires [40] et les parfums [41].

L'oxydation du cyclohexène peut être réalisée en utilisant une variété de catalyseurs à savoir les catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par rapport aux catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes présentent de nombreux avantages tels que la facilité de séparation et de récupération du catalyseur solide du mélange réactionnel [42].

La figure suivante représente les voies d'oxydation du cyclohexène :



**Figure 4 :** Réaction d'oxydation du cyclohexène [3] .

Le tableau suivant résume les travaux qui se sont intéressés à la réaction d'oxydation du cyclohexène



**Tableau 3** : quelques travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène.

Auteurs	catalyseurs	Oxydant	temps	conversion	sélectivité
A. Reddy et al.[36]	Fe/CeO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8 h	99 %	Epoxyde : 98 %
A. Dali et al.[43]	5% Ru/Ti-PILC	TBHP	6 h	59 %	Cyclohexénone : 87 %
M.Nejad et al.[44]	Au-Bentonite	O <sub>2</sub>	16 h	93 %	Cyclohexénone : 74 %
S.Ouidri et al.[14]	Ti-PILC	O <sub>2</sub>	8 h	45 %	Epoxyde : 45 %
H.Mao et al.[45]	Ti/Si-PILC	TBHP	5 h	58,2 %	Epoxyde : 72,1 %

### 2.7 Conclusion et objectifs :

Les travaux effectués au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique ont connus des applications importantes en ce qui concerne la réaction d'oxydation du cyclohexène, tout en utilisant une variété de catalyseurs, en présence de divers oxydants et solvants [43, 46, 47] . Les catalyseurs à base d'argile ont montré de bons résultats tout en favorisant les attaques allyliques tandis que les catalyseurs à base d'oxyde de cérium semblent être intéressants en raison de leur propriété de stockage d'oxygène. En outre, l'association de l'oxyde de cérium avec les argiles intercalées au titane n'a pas été testée, d'où l'intérêt de notre recherche. Se résume à allier les propriétés des oxydes de métaux (CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>) et de l'argile, afin d'obtenir des catalyseurs stables, plus actifs et plus sélectifs lors de l'oxydation, à pression atmosphérique du cyclohexène.

Le but de notre travail est de synthétiser des catalyseurs à base d'oxyde de cérium supporté sur l'argile intercalée au titane par la méthode d'imprégnation, ensuite les caractériser par les différentes techniques physico-chimiques et enfin d'évaluer leurs performance catalytique dans l'oxydation du cyclohexène en utilisant l'hydroperoxyde de tertiobutyl (TBHP) .

### **Références**

- [1] R.E. Grim, Clay mineralogy, Mcgraw-Hill Book Company, Inc; New York; Toronto; London, 1953.
- [2] C. Truche, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2010).
- [3] S. Boudjemaa, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2011).
- [4] S. Serir, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [5] A. Hakkoum, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [6] Q. Li, Q.-Y. Yue, H.-J. Sun, Y. Su, B.-Y. Gao, Journal of Environmental Management, 91 (2010) 1601-1611.
- [7] A. Dali, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2011).
- [8] C. Marshall, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 91 (1935) 433-449.
- [9] S.B. Hendricks, The Journal of Geology, 50 (1942) 276-290.
- [10] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [11] A. Decarreau, Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications, Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990., 1990.
- [12] M. Yurdakoç, M. Akçay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yurdakoç, Microporous and mesoporous materials, 111 (2008) 211-218.
- [13] K. Bahranowski, M. Gąsior, A. Kielski, J. Podobiński, E. Serwicka, L. Vartikian, K. Wodnicka, Clays and Clay Minerals, 46 (1998) 98-102.
- [14] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, Applied clay science, 48 (2010) 431-437.
- [15] G. Kahr, F. Madsen, Applied clay science, 9 (1995) 327-336.
- [16] C. Johnston, G. Sposito, C. Erickson, Clays and Clay Minerals, 40 (1992) 722-730.
- [17] J. Sterte, Clays and Clay Minerals, 34 (1986) 658-664.
- [18] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Microporous Materials, 2 (1994) 525-535.
- [19] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, Catalysis Communications, 7 (2006) 86-90.
- [20] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 87-101.
- [21] B. Choudary, S.S. Rani, N. Narender, Catalysis Letters, 19 (1993) 299-307.
- [22] J.L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, I. Asencio, A. Romero, Clays and Clay Minerals, 51 (2003) 41-51.
- [23] O. Lahodny-Sarc, H. Khalaf, Applied clay science, 8 (1994) 405-415.
- [24] X. Liang, F. Qi, P. Liu, G. Wei, X. Su, L. Ma, H. He, X. Lin, Y. Xi, J. Zhu, Applied clay science, 132 (2016) 96-104.
- [25] S. Zuo, M. Ding, J. Tong, L. Feng, C. Qi, Applied clay science, 105 (2015) 118-123.
- [26] J. Cheng, Y. Song, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, Molecular Catalysis, 445 (2018) 111-123.
- [27] R. Craciun, B. Shereck, R. Gorte, Catalysis Letters, 51 (1998) 149-153.

- [28] M. Salazar, D.A. Berry, T.H. Gardner, D. Shekhawat, D. Floyd, *Applied Catalysis A: General*, 310 (2006) 54-60.
- [29] B. Harrison, A. Diwell, C. Hallett, *Platinum Metals Review*, 32 (1988) 73-83.
- [30] M. Timofeeva, S. Jhung, Y. Hwang, D. Kim, V. Panchenko, M. Melgunov, Y.A. Chesalov, J.-S. Chang, *Applied Catalysis A: General*, 317 (2007) 1-10.
- [31] M.M. Mohamed, S.M. Katib, *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 236-243.
- [32] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis A: General*, 289 (2005) 90-96.
- [33] C. He, B. Shen, G. Chi, F. Li, *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 1-8.
- [34] B. Shen, H. Ma, Y. Yao, *Journal of Environmental Sciences(China)*, 24 (2012) 499-506.
- [35] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, H. He, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1453-1457.
- [36] A.S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen, S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 318 (2010) 60-67.
- [37] G. Qi, R.T. Yang, R. Chang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51 (2004) 93-106.
- [38] Y. Zhang, J. Zhao, L. He, D. Zhao, S. Zhang, *Microporous and mesoporous materials*, 94 (2006) 159-165.
- [39] J. Jiang, R. Li, H. Wang, Y. Zheng, H. Chen, J. Ma, *Catalysis Letters*, 120 (2008) 221-228.
- [40] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z. Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gao, Z. Xi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210 (2004) 197-204.
- [41] S.K. Samantaray, K. Parida, *Catalysis Communications*, 6 (2005) 578-581.
- [42] J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li, J. Ma, *Applied Clay Science*, 45 (2009) 117-122.
- [43] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167-29178.
- [44] M.S. Nejad, G. Ghasemi, M.V. Martínez-Huerta, M. Ghiaci, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406 (2015) 118-126.
- [45] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Microporous and mesoporous materials*, 130 (2010) 314-321.
- [46] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1-6.
- [47] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira, J. M. Fraile, *RSC Advances*, 5 (2015) 6853-6863.

# Etude expérimentale

L'objectif de cette partie est de valoriser une argile de type bentonite, en intercalant le polycation isopropanoate de titane afin d'élargir la distance basale des feuillets, augmenter la surface spécifique et créer des sites actifs pour l'appliquer comme support catalytique de la cérine  $\text{CeO}_2$ . Les catalyseurs préparés seront caractérisés par les différentes techniques et testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène.

### 3.1 Traitement du support

#### 3.1.1 Purification de la bentonite

La purification de l'argile naturelle (bentonite) venant des gisements de Maghnia a été réalisée selon les étapes suivantes :

- Broyage des morceaux de l'argile dans un broyeur.
- Tamisage de la poudre en grains très fins.
- Sédimentation

#### 3.1.2 Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de l'isopropanoate de titane dans HCl

La préparation de la solution pontante est réalisée en ajoutant goutte à goutte une solution d'isopropanoate de titane (1,5 M) à une solution de HCl (6 M). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h. A ce dernier de l'eau distillée est ajoutée pour réguler les concentrations finales en titane de 0,25 M et en HCl de 1 M afin d'obtenir un rapport  $\text{H}^+/\text{Ti}=4$ .

#### 3.1.3 Intercalation de la solution pontante dans l'argile

Une quantité de la solution pontante est ajoutée à 4 g d'argile dispersée dans un volume d'eau distillée pour obtenir 5 mmole de Ti/g d'argile et 10 mmole de Ti/g d'argile. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 24 h. Les solides déposés sont séparés par centrifugation puis lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et séchés à l'étuve à 80 °C durant une nuit, enfin calcinés à 400 °C pendant 4 h avec une montée de (5 °C/min).

#### 3.1.4 Imprégnation de la cérine sur les argiles pontées au titane

L'imprégnation de la cérine sur les argiles pontées au titane consiste à dissoudre le sel précurseur de nitrate de cérium hexahydraté  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau distillé. La solution obtenue est mise en contact sous agitation pendant 24 h avec le support préalablement préparé. Le mélange est séché dans un bain de sable puis à l'étuve à 80 °C pendant une nuit puis calciné à 400 °C pendant 4 h avec une montée de 5°C/min.



**Figure 1** : Four de calcination.

### 3.2 Caractérisation des catalyseurs préparés

Le but de cette partie est d'évaluer les performances catalytiques des différents catalyseurs préparés en utilisant des techniques physico-chimiques comme la diffraction des rayons X pour étudier la morphologie et la cristallinités des catalyseurs , l'adsorption /désorption d'azote pour déterminer la surface spécifique ainsi que le volume poreux, IRTF pour identifier les groupements fonctionnels des catalyseurs et enfin L'ATG pour suivre l'évolution thermique et la composition chimique des catalyseurs .

#### 3.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :[1]

Principe :

C'est une technique qui permet la caractérisation des différentes phases cristallines présentes dans un échantillon. Le principe de cette méthode consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de rayon X et de longueur d'onde  $\lambda$  connue du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, il en résulte une diffusion des rayons X par les atomes. Si ces derniers sont ordonnés en une structure cristalline, un phénomène de diffraction se produit suite à l'interférence des rayons X.

Appareillage :

Le catalyseur à caractérisé est bien broyé en poudre très fine. Ce dernier est mis dans un porte échantillon et l'ensemble est mis au milieu de la chambre du diffractomètre. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical pour que les échantillons soient orientés d'une manière aléatoire et aucune direction de diffraction ne soit négligée. La détermination des différentes phases cristallines présentent dans l'échantillon se fera par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center Of Diffraction Data). Enfin une estimation de la taille moyenne des cristallites est possible selon la relation de Scherrer :

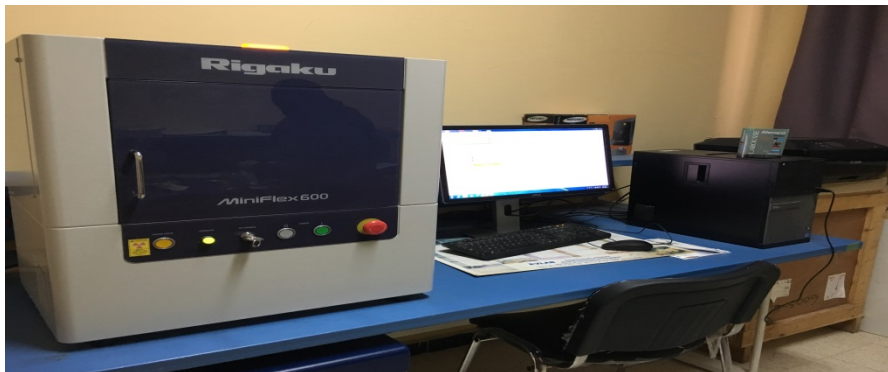
$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

$d$  : taille moyenne des cristallines en Å.

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X ( $^{\circ}$ ).

$N$  : Nombre entier.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau incident.



**Figure 2** : Appareil de diffraction des rayons X.

Appareil utilisé est Rigaku MiniFlex 600 muni d'un détecteur SC-70, de la faculté des sciences de l'Université -Abou Berk Belkaid Tlemcen et les conditions dans lesquelles nous avons travaillé sont : de  $2\theta = 20^{\circ}$  jusqu'à  $80^{\circ}$  avec une vitesse de  $4^{\circ}/\text{min}$  et un pas de  $0,02^{\circ}$ .

### 3.2.2 Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET) [2]

Principe :

Le principe de cette méthode repose sur la détermination du volume d'une monocouche de molécules d'azote adsorbées sur le solide à étudier. La surface de la monocouche et celle du solide sont supposées être égales et donc la connaissance de ce volume à partir du tracé de l'isotherme d'adsorption correspondant permet l'obtention de l'aire spécifique de l'échantillon  $S$  selon la relation suivante :

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

$S$  : surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

$V_m$  : volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche ( $\text{m}^3$ ).

$N_A$  : nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

$S'$  : surface occupée par une molécule de gaz (pour  $\text{N}_2$ ,  $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

$V_M$  : volume molaire de l'azote ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ).

$m$  : masse de l'échantillon en (g).

Appareillage :



## Etude expérimentale

---

Une masse connue de l'échantillon est mise dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 3h à 200 °C sous un flux d'hélium et d'azote à une pression d'environ 100 mTorr. Après dégazage, la quantification de la perte en masse est nécessaire en pesant de nouveau l'échantillon. Ensuite la cellule est placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77 K. La mesure de la désorption est réalisée après réchauffement de la cellule à température ambiante.



**Figure 3** : Appareil d'absorption/désorption d'azote Nova 1000e.

### 3.2.3 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [3]

Principe :

La matière est constituée d'atomes et de groupements fonctionnels, ces derniers dans les conditions normales de température et de pression sont animés de mouvements vibratoires. Ces constituants entrent en résonance s'ils sont disposés à un rayonnement électromagnétique d'une fréquence proche de celle de leurs vibrations propres en acquérant pour se faire de l'énergie dans le faisceau incident. Il se passe donc une absorption d'énergie. Suite à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires vibrent selon des vibrations d'élongations ou de déformation en absorbant une partie de l'énergie.

Le domaine infrarouge est composé de 3 parties :

- Proche infrarouge :  $\lambda=0,8$  à  $2,5 \mu\text{m}$
- Moyen infrarouge :  $\lambda=2,5$  à  $25 \mu\text{m}$
- Lointain infrarouge :  $\lambda=25$  à  $1000 \mu\text{m}$

Appareillage :

L'appareil exploité est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et la méthode employée est de type ATR. Les phénomènes de réflexion, de réfraction, de diffusion et d'absorption sont créés par la radiation ayant pénétré préalablement à l'intérieur de l'échantillon, ensuite cette dernière est réémise dans toutes les directions.





**Figure 4** : Appareil de spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 series.

### 3.2.4 La microscopie Electronique à Balayage (MEB) :[4]

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation qui permet l'obtention des images de surfaces de généralement tous les matériaux solides, et à une gamme très large d'échelle ( $\times 500.000$  ou plus) en adaption le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons primaires frappe la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par un spectre de particules ou rayonnements générés soient par des électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X.

Le MEB fonctionne pour les échantillons allant de quelques  $\mu\text{m}$  à des cm de diamètres et plus. En microscopie électronique à balayage, l'image est obtenue d'une manière progressive en faisant un balayage de la surface de l'échantillon et en captant les particules émises. Plusieurs images peuvent être obtenues par le MEB, selon le type des particules détectées.

L'appareil que nous avons utilisé est de type HITACHI-TM-1000 Tabeltop Microscope pour déterminer les dimensions des cristallines d'argile, couplé à L'EDX qui permet de donner la composition chimique de surface des échantillons.



**Figure 5** : Appareil de microscopie électronique à balayage.

### 3.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) :[5]

Principe :

La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon pendant une certaine montée de température. Lorsqu'un échantillon est chauffé, il perd généralement de la masse en raison de plusieurs effets, tels que de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique de composés et surtout de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques.

Appareillage :

Le principe de l'appareillage consiste à déposer une masse de 5 à 10 mg d'échantillon dans une coupelle en alumine, ensuite cette masse est pesée à l'aide d'une thermobalance sous un flux gazeux d'azote.

La température augmente de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de montée de 10°C/min.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont observés sur des thermogrammes qui représentent la dérivée de la masse en fonction de la température.

Conditions d'analyse : de la température ambiante jusqu'à 800°C avec un pas de 10 (K/min).



**Figure 5** : Appareil d'analyse thermogravimétrique.

### 3.3 Test catalytique :

#### 3.3.1 Mode opératoire du test catalytique :

L'oxydation du cyclohexène a été utilisée comme réaction modèle pour étudier la performance catalytique des différents catalyseurs préparés en utilisant comme oxydant l'hydro peroxyde de tertio butyle (TBHP). Cette réaction conduit généralement aux produits illustrés sur le schéma suivant.

Les produits utilisés lors de la réalisation des tests catalytiques sont :

**Tableau 1 :** Caractéristiques des produits utilisés.

Réactifs	pureté	Toxicité et danger
cyclohexène	99 %	inflammable
TBHP	70 % en masse	combustible
heptane	99 %	Nocif par inhalation
Triphénylphosphine	99 %	Nocif et irritant

Le TBHP qui va être utilisé comme oxydant dans la réaction d'oxydation du cyclohexène se présente en phase aqueuse avec une concentration de 70 % en masse, il est donc nécessaire d'éliminer la phase aqueuse, pour cela un mélange de 15 mL d'heptane et 5,5 mL de TBHP est préparé et laissé sous agitation pendant 24 h, ensuite les deux phases : aqueuse et organique sont séparées en utilisant une ampoule à décanter.

La phase aqueuse et organique sont analysées par titrage iodométrique qui permettra de déterminer la concentration en TBHP contenue dans chaque phase.

Le dosage iodométrique est effectué comme suit :

#### La phase aqueuse :

Dans un bécher, 1mL de la phase aqueuse est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher on introduit 1g de KI que l'on dissout dans 10 mL d'eau et de même 0,5 mL d'acide sulfurique dilué dans 10 mL d'eau, ensuite 1 mL de la phase aqueuse préalablement diluée sont ajoutés à ce dernier mélange (KI, H<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), la couleur de la solution vire donc vers le jaune suite à la formation des ions I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Le titrage avec le thiosulfate de sodium NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,1 M) est fait après une agitation du mélange pendant 30 min à 40 °C.

#### La phase organique :

Dans un bécher, on introduit 2 g de KI que l'on dissout dans 10 mL d'eau, dans un autre bécher 0,5 mL d'acide sulfurique est dilué dans 10 mL d'eau, ensuite les 2 solutions préalablement diluées sont mélangées et ajoutées à 1 mL de la phase organique, la couleur de

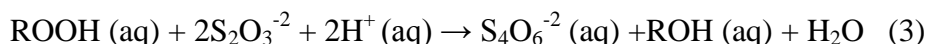
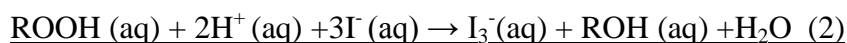
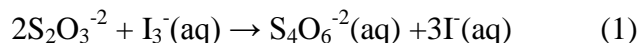
## Etude expérimentale

---

la solution devient jaune suite à la formation des ions  $I_3^-$ . Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis la solution est titrée avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 M).

Méthode de calcul :

Les équations exprimant le dosage iodométrique sont :



En se référant de ces équations nous pouvons déterminer la concentration de la phase aqueuse et organique en TBHP comme suit :

A partir de l'équation (3) on remarque que 1mole de TBHP réagit avec 2 moles de  $Na_2S_2O_3$  et donc la quantité de TBHP restante dans la réaction à l'instant t est :

$$n = \frac{Ca * Va}{2}$$

Ca : concentration de  $Na_2S_2O_3$  (0,1M)

Va : volume de thiosulfate de sodium

Ainsi la quantité de TBHP consommée lors de la réaction d'oxydation est :

$$n_{TBHP} = n_0 - n$$

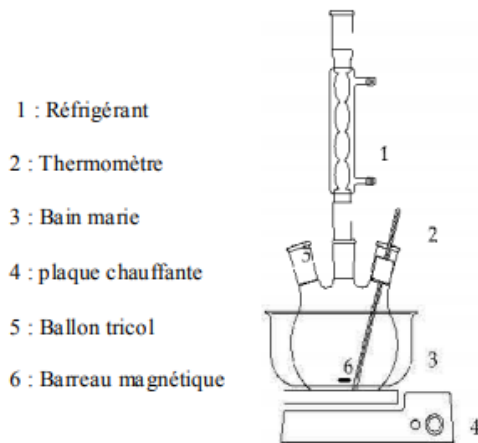
$n_0$  : quantité de TBHP à l'instant  $t_0$

Les tests catalytiques sur la réaction d'oxydation du cyclohexène sont réalisés comme suit :

Dans un ballon bi-col muni d'un réfrigérant on introduit 10 mL d'heptane, 3,5 mL de cyclohexène, 1mL de 1,2 diméthoxyéthane (étalon interne), le tout est maintenu sous agitation et chauffage. Une fois le reflux atteint, on ajoute le mélange heptane-TBHP qui est la phase organique, à cet instant on considère le temps  $t_0$ , ensuite 0,05 g du catalyseur sont ajouté à ce dernier mélange après quelques secondes.

Des prélèvements de 0,9 mL sont effectués à l'aide d'une seringue, avant et après l'ajout du catalyseur qui est le temps  $t_0$ , après 3h et enfin 6h de réaction.

De même un prélèvement de 1mL du mélange réactionnel avant l'ajout du catalyseur est réservé pour le dosage iodométrique.



**Figure 4** : montage de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

### 3.3.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse CPG :

L'analyse des produits est effectuée en utilisant la technique de chromatographie en phase gazeuse CPG. Cette dernière permet la fraction des composés gazeux et l'analyse des mélanges.

Nos mélanges réactionnels sont analysés en utilisant le chromatographe YL INSTRUMENT 6500GC SYSTEM, muni d'une colonne capillaire (Agile HP-FFAP) et d'une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur.

Le mélange à injecter est composé de 0,1 g de tri phényle phosphine pour éviter d'abîmer la colonne, 1 ml d'heptane et 0,9 mL du mélange réactionnel prélevé. De ce mélange, 0,5  $\mu$ L sont prélevés à l'aide d'une micro-seringue et injectés dans la CPG pour obtenir un chromatogramme.

Les conditions des analyses effectuées sont représentées dans le tableau suivant :

**Tableau 2** : les conditions expérimentales de la CPG.

<b>Temps initial</b>	3 min
<b>Temps final</b>	12 min
<b>Montée de température</b>	10 °C/min
<b>Température initiale</b>	60 °C
<b>Température finale</b>	170 °C
<b>Pression de N<sub>2</sub></b>	3,45 psi
<b>Pression de H<sub>2</sub></b>	30 mL/min
<b>Pression d'O<sub>2</sub></b>	300 mL/min

Le tableau ci-dessous regroupe les temps de rétention des différents produits purs :

**Tableau 3 :** les temps de rétentions des produits de la réaction.

composés	Temps de rétention (min)
cyclohexéne	4,44
cyclohexénone	13,20
cyclohexénol	13,43
cyclohexanol	12,28
cyclohexanone	10,64
époxyde	8,21
Cyclohexen-diol	23,62

### **Principe de l'étalonnage :**

Le principe de l'étalonnage est réalisé en deux étapes :

La 1<sup>ère</sup> étape est basée sur la détermination des temps de rétention des différents produits pour cela il faut injecter chaque produit seul.

La 2<sup>ème</sup> étape est la préparation de plusieurs mélanges avec des compositions différentes des constituants, ces derniers seront séparés par la colonne tout en gardant les mêmes conditions appliquées lors de l'analyse des produits de la réaction.

La pente  $\lambda_i$  de la droite formée à partir de la surface (aire) en fonction de la concentration donne le coefficient de réponse de chaque produit, ce qui conduira par la suite à déterminer la concentration  $C_i$ .

### **3.3.3 Calcul de la conversion et de la sélectivité :**

Le calcul de la conversion et la sélectivité est réalisé en appliquant les relations suivantes :

$$\text{Conversion (\%)} = [(A_0 - A) / A_0] \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = A_i / \epsilon A_i$$

$A_0$  : La surface initiale du cyclohexéne.

$A$  : La surface finale du cyclohexéne.

$A_i$  : La surface du produit  $i$ .

### Référence :

- [1] I. Rekkab-Hammoumraoui, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2010).
- [2] S. Hamza Reguig-El Korso, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2013).
- [3] A. Hakkoum, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [4] J. Faerber, Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS), (2004) 53.
- [5] E. Carsalade, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009)

# Résultats et discussions

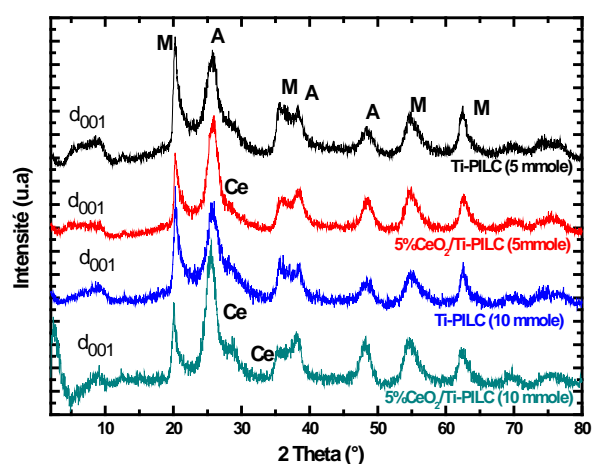


Dans cette partie de ce chapitre, nous discuterons et exploiterons les résultats des analyses physico-chimiques des matériaux préparés et de leurs tests catalytiques en oxydation du cyclohexène.

### 4.1 Caractérisation des matériaux argileux :

#### 4.1.1 Diffraction des rayons X :

La Figure 1 montre les diffractogrammes des différents matériaux préparés. L'analyse des diffractogrammes de Ti-PILC (5 et 10 mmole) montrent les diffraction caractéristiques de la montmorillonite à  $2\theta = 19,7^\circ, 35,5^\circ, 54^\circ$  et  $64^\circ$  [1]. De plus, ceux de l'anatase (A) à  $2\theta = 25^\circ, 38^\circ,$  et  $48^\circ$  [2]. Pour les deux Catalyseurs supportés 5 %  $\text{CeO}_2$ /Ti-PILC (5 et 10 mmole), les diffraction spécifiques à l'oxyde de titane et la montmorillonite n'ont connu aucun changement, par contre de nouveaux pics ont apparus à  $2\theta = 28,57^\circ$  et  $33,11^\circ$  correspondants respectivement aux indices de Miller (111) et (200) de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  de type cubique fluorite [3].



**Figure 1** : Diffractogrammes des rayons X.

La réflexion principale  $d_{001}$  de Ti-PILC (10 mmole) est observée à  $2\theta = 8,74^\circ$  correspondant à un espacement basal égale à  $10,10 \text{ \AA}$ . En supportant la cériine sur Ti-PILC (10 mmole), cette distance basale ne change pas, par contre l'intensité des réflexions baisse. K.V. Beneesh et al. [4] ont retenu le même comportement (un espacement basal presque identique) pour leur matériau V/Zr-PILC.

## Résultats et discussions

La position de  $d_{001}$  pour Ti-PILC (5 mmole) est à  $2\theta = 8,12^\circ$  correspondant à un espacement basal égale à 10,88 Å. Cette distance est presque identique au premier support. En déposant la cérine sur Ti-PILC (5 mmole), cette distance augmente jusqu'à  $d = 12,76$  Å ( $2\theta = 6,92^\circ$ ).

### 4.1.2 Caractérisation par spectroscopie Infra-rouge IRTF :

L'analyse des spectres infra-rouge (Figure 2) des matériaux préparés (supports et catalyseur) indique la présence des bandes suivantes :

- La bande située entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la liaison O-H de l'eau adsorbées entre les feuillets [5] et à celles de la liaison Ti-OH [6].
- Les bandes situées entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  est très spécifique des montmorillonites [5], dans notre cas la bande à environ  $\sim 3500$   $\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de l'argile [7] et la bande à 3300  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau [5].
- La bande centrée à 1050  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O. En effet, dans le cas des montmorillonites cette dernière apparait à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , ce petit décalage est dû à la présence des ions  $\text{Al}^{+3}$  en site tétraédrique substitué au silicium [5].
- La bande présente à 512  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Ce-O [8].
- La bande située à environ 2300  $\text{cm}^{-1}$  est relatif aux vibrations d'élongation antisymétrique du  $\text{CO}_2$  présent dans l'air [9].

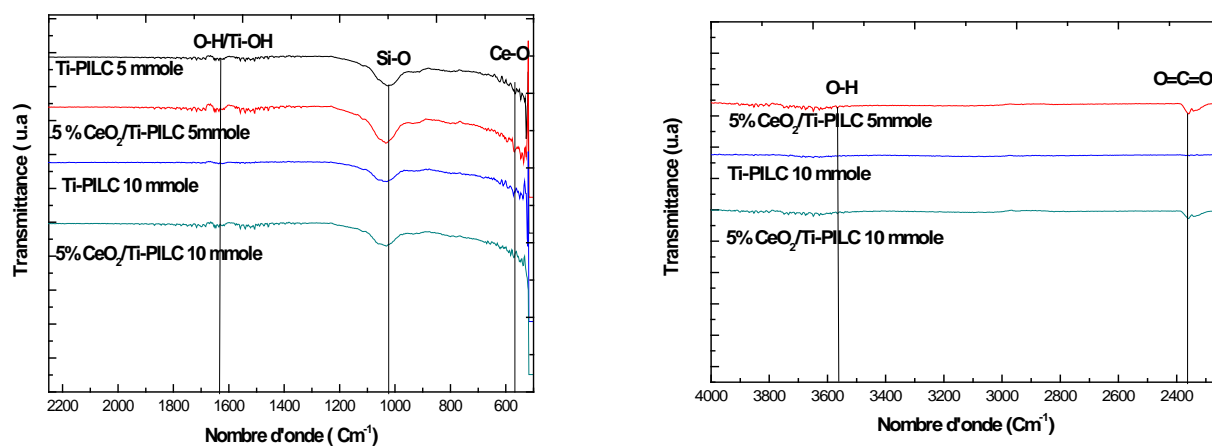
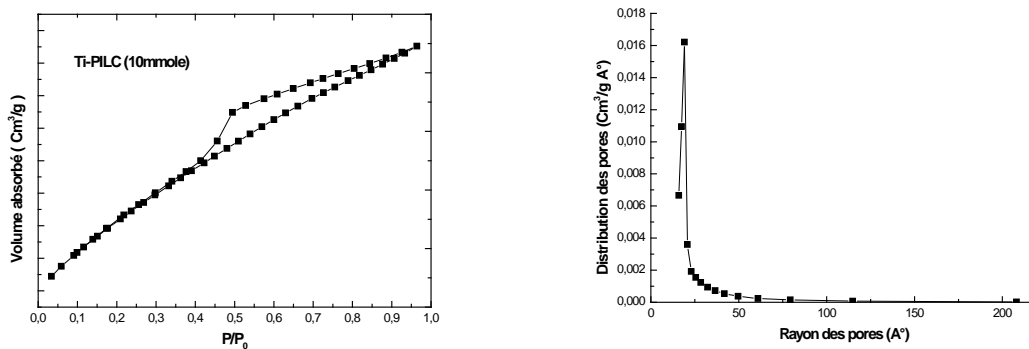


Figure 2 : Spectres infra-rouge des échantillons préparés.

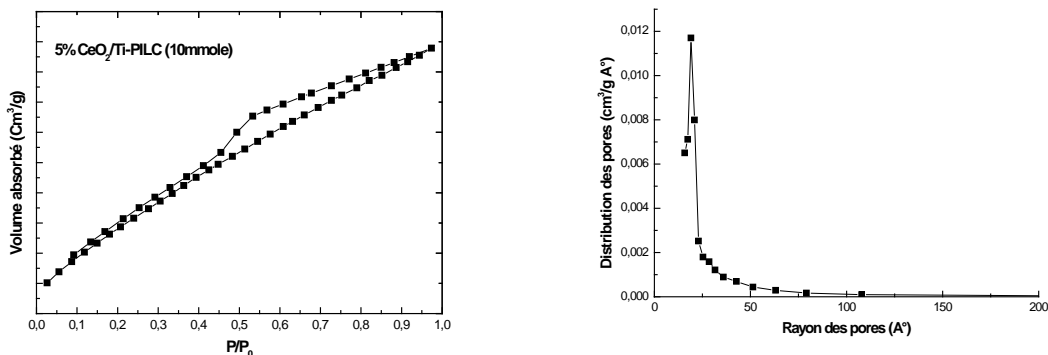
### 4.1.3 Mesure de la surface spécifique et du volume poreux :

Les Figures suivantes (Figures 3 et 4) représentent les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de Ti-PILC (10 mmole) et 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole). Il s'agit d'isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 d'après la classification de l'IUPAC [10]. Ce qui confirme l'existence des micropores incluant des mésopores dans la structure de nos échantillons [5].

La surface BET de Ti-PILC (10 mmole) est de 162 m<sup>2</sup>/g, tandis que celle de 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole) est de 155 m<sup>2</sup>/g. Cette diminution peut être expliquée par la pénétration de l'oxyde de cérium dans les pores du support provoquant ainsi leur blocage [11, 12].



**Figures 3 :** Isotherme d'adsorption-désorption et distribution des pores de Ti-PILC (10mmole)



**Figures 4 :** Isotherme d'adsorption-désorption et distribution des pores de 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole)

La distribution des pores a été déterminée à partir de la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption de N<sub>2</sub> en appliquant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Le Tableau 1

## Résultats et discussions

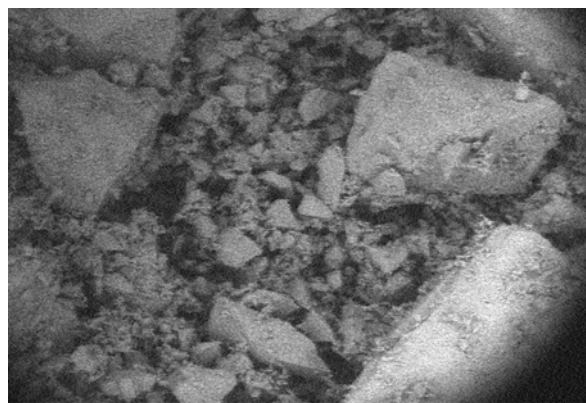
récapitule les propriétés texturales tirées des isothermes d'adsorption-désorption de nos matériaux. Les tailles moyennes des pores pour l'argile intercalée au titane Ti-PILC et celle supportée 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC, sont dans la région microporeuse.

**Tableau 1** : caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote.

Catalyseurs	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (Å)
Ti-PILC (10mmole)	162	0,15	19
5% CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC (10 mmole)	155	0,15	19

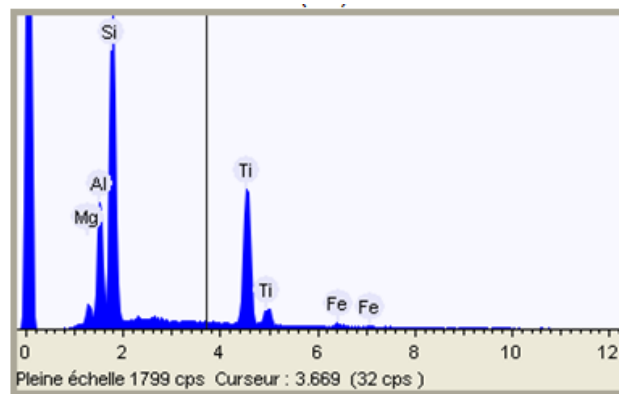
### 4.1.4 Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX

Les images de microscopie électronique à balayage des différents matériaux préparés sont représentées sur la Figure 5.

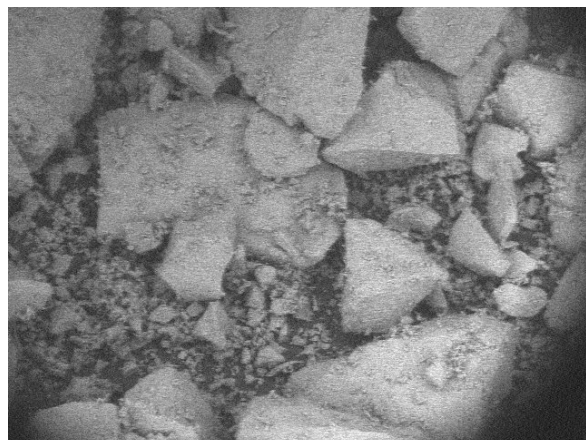


2019/03/11 09:13 L D4.7 x150 500 um

TM1000-FS\_Univ-TLEMCEN

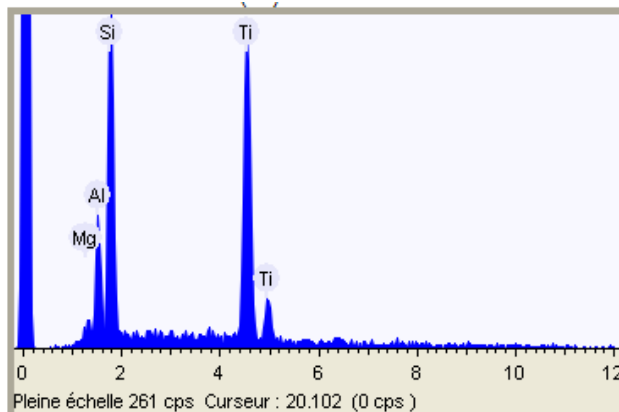


**Ti-PILC (5 mmole)**



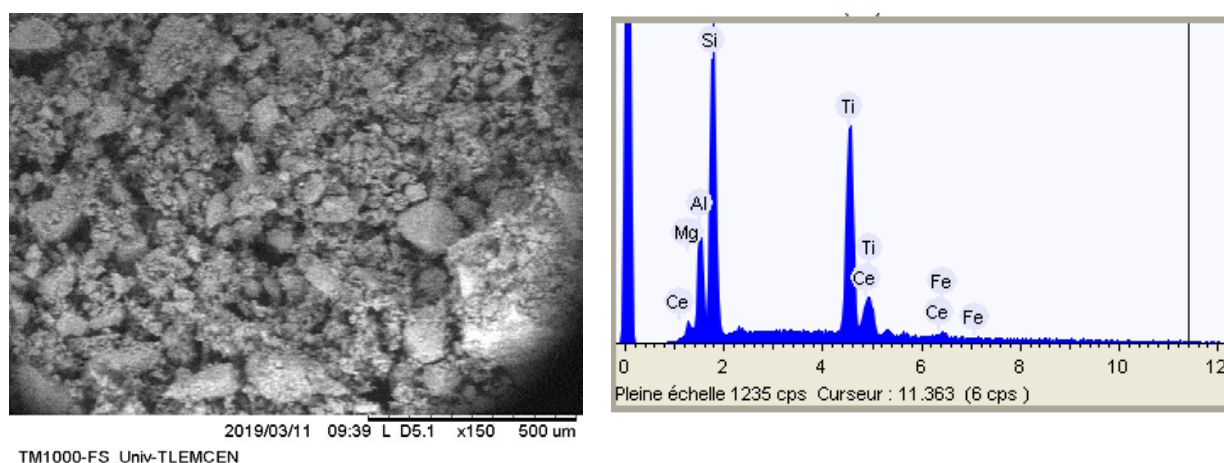
2019/03/11 09:27 L D4.7 x150 500 um

TM1000-FS\_Univ-TLEMCEN

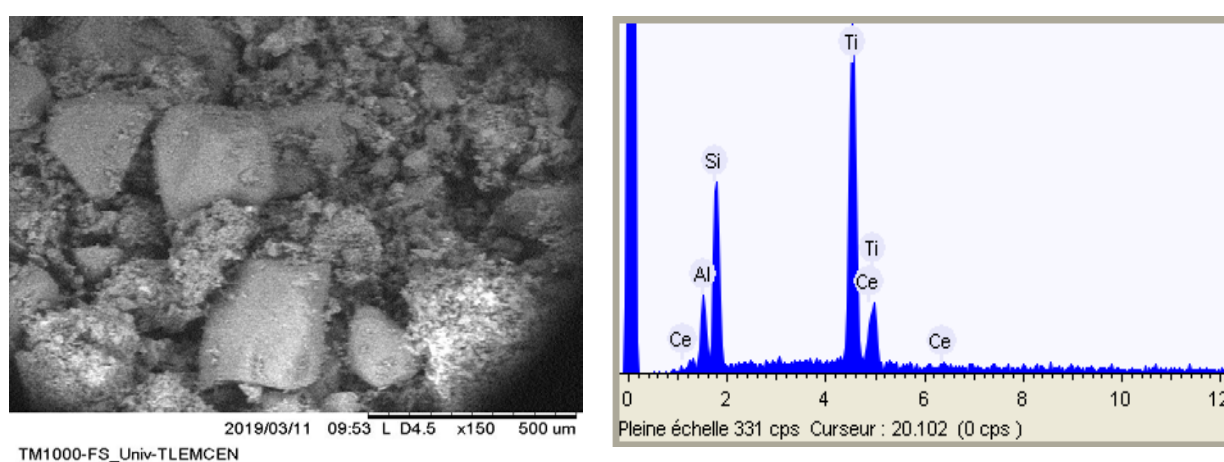


**Ti-PILC (10 mmole)**

## Résultats et discussions



### 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (5 mmole)



### 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole)

**Figure 5 :** caractérisation des matériaux par MEB/EDX

Les images microscopiques de l'argile intercalée au titane Ti-PILC (5 et 10 mmole) et celles de 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (5 et 10 mmole) montrent une distribution hétérogène des particules [13], présentant ainsi de grosses particules pouvant atteindre 500 μm et qui se sont formées probablement au cours des différents traitements thermiques, d'autres particules très petites sous forme de poudres présentant de tailles qui varient entre 30 et 60 μm. D'autre part nous remarquons des vides en fond noir sur les images qui représentent les vides intergranulaires ayant des tailles qui varient entre 60 et 250 μm.

L'analyse EDX nous a permis de réaliser une étude quantitative des différents éléments présents dans nos catalyseurs. Le Tableau 2 regroupe les résultats obtenus.



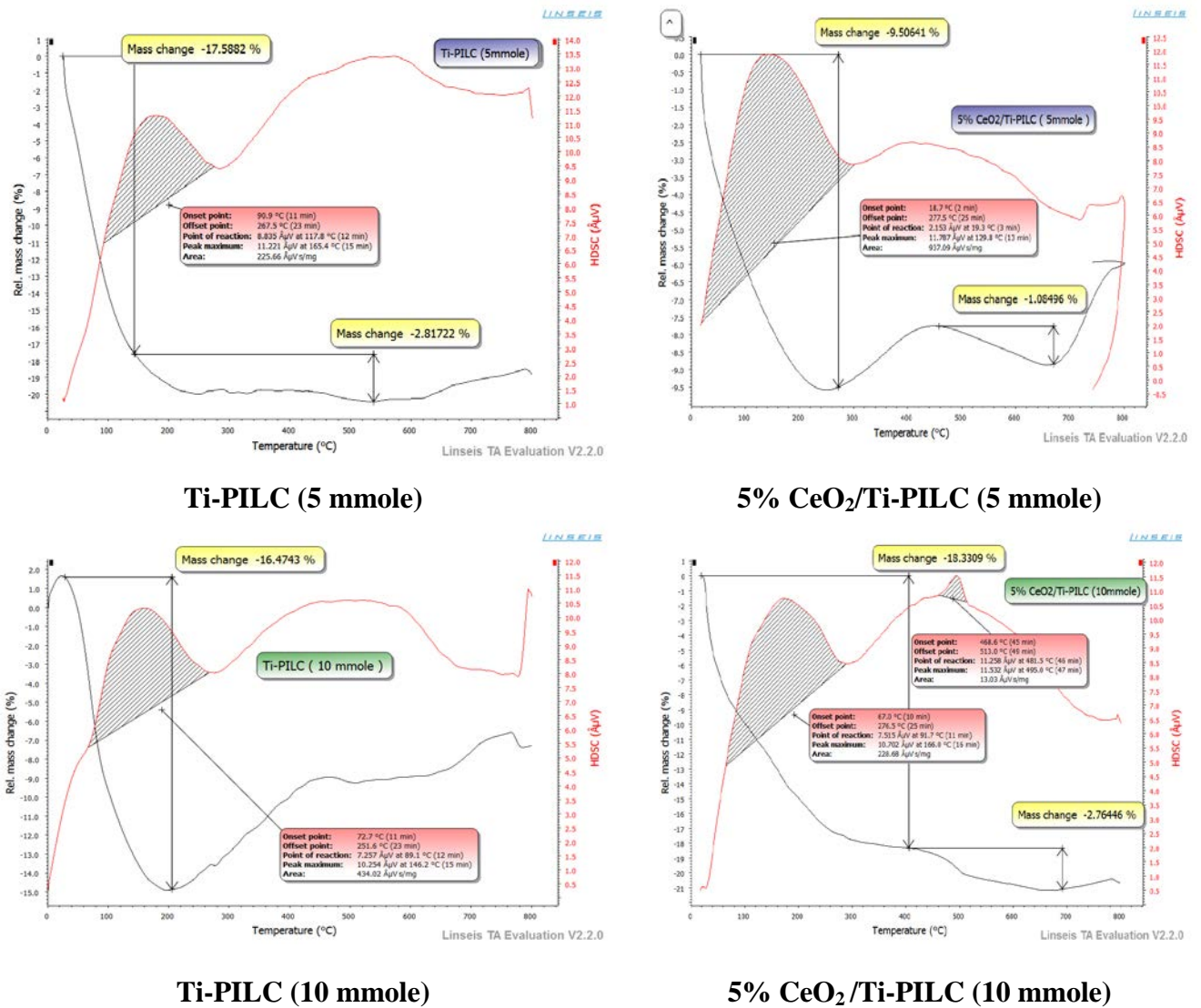
# Résultats et discussions

**Tableau 2 :** Composition chimique des matériaux préparés.

Eléments	Ti-PILC (5 mmole)	Ti-PILC (10mmole)	5% CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC (5mmole)	5% CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC (10mmole)
	Pourcentage massique			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,62 %	22,84 %	19,42 %	14,37 %
SiO <sub>2</sub>	40,84 %	28,36 %	31,88 %	22,44 %
TiO <sub>2</sub>	35,53 %	48,88 %	40,02 %	58,99 %
CeO <sub>2</sub>	0	0	8,66 %	4,18 %

## 4.1.5 Analyse thermogravimétrique ATG/DSC :

Les analyses thermogravimétriques des différents matériaux préparés sont représentées sur la Figure 6.



**Figure 4 :** Thermogrammes des matériaux préparés.

## Résultats et discussions

L'analyse thermogravimétrique des supports préparés Ti-PILC (5 et 10 mmole) présentent deux pertes de masses, la première varie de la température ambiante jusqu'à 150 °C et la deuxième entre 200 °C et 550 °C. Ces pertes peuvent être attribuées d'une part à la perte de l'eau physi-sorbées [14], et d'autre part elles sont supposés être liées à la déshydroxylation de la structure d'argile ou à l'élimination des hydroxydes restants dans l'argile intercalée au titane [15]. Par ailleurs, un signal exothermique centré au environ de 150 °C représente l'énergie de déshydratation de l'argile [16]. Après l'imprégnation de l'oxyde de cérium sur Ti-PILCs (5 et 10 mmole), une nouvelle perte de masse a été observée entre 400 °C et 700 °C et qui est probablement due à la déshydroxylation des espèces présentes dans l'oxyde de cérium. Arfaoui et al. [14] ont obtenu le même comportement après l'imprégnation du vanadium sur Ti-PILC. Deux pics exothermiques apparaissent pour le catalyseur 5 % CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole), le premier centré à 166 °C est attribué à la déshydratation de l'argile, le second plus petit à 500 °C correspond à la déshydroxylation de l'argile et des piliers [17].

### 4.2 Test Catalytique :

L'oxydation du cyclohexène a été choisie comme réaction modèle pour l'étude des performances catalytiques de nos matériaux. Cette dernière se fait en général en présence d'un oxydant et un catalyseur qui agissent sur le cyclohexène pour donner les différents produits principalement : le cyclohex-2-énol, cyclohex-2-énone, cyclohexanol, cyclohexanone, l'époxyde de cyclohexane et le cyclohexanediol. Nous avons réalisé l'oxydation du cyclohexène en testant les différents catalyseurs préparés en présence du TBHP comme oxydant, ensuite un suivi cinétique a été effectué avec le 5% CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (10 mmole).

Le Tableau 3 récapitule les résultats obtenus

**Tableau 3** : oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	Conv (%)	Sélectivité (%)					
		Epoxyde	One	OI	Enone	Enol	Diol
Ti-PILC (5 mmole)	19	0,8	11,9	2	7,6	72,6	5,2
5%CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC (5mmole)	32	4,9	11,4	1,5	10,6	68,2	3,3
Ti-PILC (10 mmole)	34	2,7	8,3	1,4	8,8	73,6	5,2
5%CeO <sub>2</sub> /Ti-PILC (10mmole)	26	3,9	4,9	1,7	11,6	77,9	0

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>= 3,5 mL ; TBHP=5,5 mL, Heptane =25 mL, m<sub>cata</sub> = 0,05g, T=70 °C, t=6 h.

## Résultats et discussions

---

Au début, nous avons effectué un test d'oxydation du cyclohexène à blanc (sans catalyseur) en appliquant les mêmes conditions de la réaction typique et aucun produit n'a été obtenu [7]. En testant les supports Ti-PILC (5 et 10 mmole) comme catalyseurs, nous avons remarqué que la conversion a presque doublé lorsque la quantité de Ti a doublé de 5 à 10 mmole. De plus, le produit majoritaire obtenu pour les supports est l'énol avec des sélectivités d'environ 73 %. Ce produit est issu de l'attaque en position allylique.

Après l'imprégnation de l'oxyde de cérium, la conversion a atteint les 32 % pour 5 % CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (5 mmole) et la réaction donne toujours l'énol comme produit principal avec formation de 5 % d'époxyde. Cet époxyde et le diol sont obtenus par attaque de la double liaison du cyclohexène.

En se basant sur des travaux antérieurs au laboratoire, l'oxydation du cyclohexène suit deux chemins distincts : Le premier chemin est une époxydation où l'attaque se fait sur la double liaison C=C. Les produits obtenus sont l'époxyde de cyclohexane et le diol. Ce chemin est favorisé lorsque le catalyseur possède un pouvoir redox élevé. Le second chemin est une oxydation allylique, la liaison C-H est attaquée et les produits cyclohex-2-énol, cyclohex-2-énone, cyclohexanol, cyclohexanone sont formés. Ce chemin est plutôt avantageé lorsque le catalyseur a un caractère acide élevé [18]. Les travaux de A. Dali et al.[19] ont démontré que l'argile intercalée au titane a des sites acides de Lewis d'où la formation majoritaire du cyclohex-2-énol.

Concernant le suivi cinétique, et suite au stockage des échantillons, les résultats obtenus sont inexploitable.



### Références

- [1] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Microporous and mesoporous materials*, 130 (2010) 314-321.
- [2] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, P. Grange, F. Figueras, *Appl. Catal., B*, 59 (2005) 105-111.
- [3] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 63382-63392.
- [4] K.V. Bineesh, S.-Y. Kim, B.R. Jermy, D.-W. Park, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308 (2009) 150-158.
- [5] N. Belaidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [6] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Catalysis Today*, 142 (2009) 234-238.
- [7] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [8] R. Deus, M. Cilense, C. Foschini, M. Ramirez, E. Longo, A. Simões, *Journal of Alloys and Compounds*, 550 (2013) 245-251.
- [9] C.G. Maciel, T. de Freitas Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem, J.M. Assaf, *Fuel*, 97 (2012) 245-252.
- [10] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied clay science*, 107 (2015) 14-20.
- [11] T. Radhika, S. Sugunan, *Catalysis Communications*, 8 (2007) 150-156.
- [12] C. He, B. Shen, G. Chi, F. Li, *Chemical Engineering Journal*, 300 (2016) 1-8.
- [13] M. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M. Bañares-Muñoz, V. Rives, S. Korili, A. Gil, L. Gandia, J.-F. Lambert, *Catalysis Today*, 78 (2003) 181-190.
- [14] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1121-1124.
- [15] B. Shen, H. Ma, Y. Yao, *Journal of Environmental Sciences(China)*, 24 (2012) 499-506.
- [16] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira, J. M. Fraile, *RSC Advances*, 5 (2015) 6853-6863.
- [17] D. Chen, G. Du, Q. Zhu, F. Zhou, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 151-157.
- [18] 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.
- [19] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167-29178.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Ce travail a été destiné à la préparation des catalyseurs à base d'oxyde de cérium (5 %) supportés sur une argile intercalée au titane avec des taux de 5 et 10 mmole par gramme d'argile, afin d'évaluer leur performances dans l'oxydation du cyclohexène.

Le pontage de l'oxyde de titane dans l'espace interfoliaire de l'argile a été réalisé en se référant à des méthodes décrites dans la littérature.

L'ajout de l'oxyde de cérium sur l'argile intercalée au titane a été effectué selon la méthode d'imprégnation en voie humide avec une teneur de 5 %.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques à savoir la DRX, IRTF, MEB/EDX, ATG et la mesure de la surface spécifique et du volume poreux.

La mesure de la surface spécifique et le volume poreux montrent que les supports et catalyseurs présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis H4, comme elle nous a permis de comparer la surface spécifique du support par rapport au catalyseur.

La diffraction des rayons X a indiqué l'existence de l'oxyde de titane de type anatase, ainsi des pics spécifique à la montmorillonite. La structure de l'argile intercalée n'a subi aucun changement après l'imprégnation de la cérine.

La spectroscopie infrarouge a révélé l'existence des différentes liaisons présentes dans nos matériaux sous la forme de bandes caractéristiques.

L'analyse thermogravimétrique a montré des pertes de masse dues à des phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation des matériaux préparés.

La microscopie électronique à balayage a permis de donner une idée sur les dimensions cristallines de nos catalyseurs, de même l'analyse par EDX a confirmé la composition chimique de chaque élément présent dans nos échantillons.

L'oxydation du cyclohexène par le TBHP et en présence des différents catalyseurs, a été suivie par chromatographie en phase gazeuse et a donné comme produit majoritaire le cyclohexénol avec une sélectivité de 77 %.

## Résumé :

Notre travail porte sur la préparation des argiles de type bentonite intercalées au titane. Ces dernières ont été ensuite prises comme support pour l'imprégnation de l'oxyde de cérium.

L'analyse texturale montre que l'imprégnation de l'oxyde de cérium provoque la diminution de la surface spécifique qui peut être expliquée par la pénétration de l'oxyde de cérium dans les pores provoquant leurs blocages. L'analyse DRX à montrer des pics de diffraction caractéristique à l'oxyde de cérium, l'oxyde de titane ainsi qu'à la montmorillonite. L'analyse IRFT a permis de mettre en évidence des différentes liaisons présentes dans nos matériaux. La microscopie électronique à balayage MEB à montrer les dimensions cristallines des différents matériaux et l'analyse ATG à montrer des pertes de masses dues à des phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation.

Les performances catalytiques des matériaux préparés ont été évaluées en réaction d'oxydation du cyclohexène en présence du TBHP comme oxydant.

Les résultats des conversions et sélectivités obtenus montrent que le chemin de l'oxydation allylique est prépondérant avec formation du cyclohexénol comme produit majoritaire.

## Abstract :

Our work deals with the synthesis of a bentonite type clay intercalated with titanium. These clays were further used as support for ceria oxide impregnation.

Textural analysis showed that impregnation of cerium oxide increased samples surface area that can be explained by the penetration of cerium oxide into the pores causing their blockages. XRD analysis showed characteristic diffraction peaks of cerium oxide, titanium oxide and montmorillonite. The FTIR analysis made it possible to highlight the different links presents in our materials. SEM scanning electron microscopy showed the crystalline dimensions of different materials and ATG analysis showed mass losses due to deshydration and deshydroxylation phenomena.

Catalytic performances of our materials were evaluated in the reaction of cyclohexene oxidation with TBHP as oxidant.

The results of the conversions and selectivities obtained show that the path of the allylic oxidation is preponderant with the formation of cyclohexenol as the majority product.

## المخلص

يركز عملنا على تحضير طين البنتونيت مع ادخال التيتان على شكل اكسيد ثم تم أخذ هذا الأخير كركيز لتحميل اكسيد السيريوم.

يُظهر التحليل التكويني ان تحميل اكسيد السيريوم يخفف المساحة يمكن تفسير هذا الانخفاض بتغلغل اكسيد السيريوم في المسام مسببا انسدادها أظهر تحليل XRD قمم الحيود المميزة لأكسيد السيريوم وأكسيد التيتانيوم والمونتموريونيت. جعل تحليل IRFT من الممكن تسليط الضوء على الروابط المختلفة الموجودة في موادنا. SEM المسح المجهر الإلكتروني أظهر الأبعاد البلورية للمواد المختلفة وتحليل ATG أظهر خسائر في الكتلة و التي سببها ظاهرة الجفاف و ازالة الهيدروكسيل.

استعملت المحفزات المحضرة لدراسة اكسدة السيكلوهيكلان باستخدام TBHP كمؤكسد تظهر نتائج التحويلات والانتقاة التي تم الحصول عليها أن مسار أكسدة الأليليك يكون غالبًا بتكوين سيكلوهكسينول كمنتج الأغلبية.