



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 :

**Yadi Hind**

Sur le thème

---

## **Etude : Etude de la réaction de l'oxydation du cyclohexène en présence de X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**

---

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

Président	Mr Mostefa-Kara Bachir	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme Rekkab Ilhem	Professeure	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme Benaïssa Sihem	M.C.B	ENSTP d'Alger
Examinatrice	Mme Khaldi Khadidja	M.C.A	CRAPC d'Alger

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

# *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, qui m'ont toujours encouragée dans la poursuite de mes études, ainsi que pour leur aide, leur compréhension, leur soutien et leur amour. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Mes deux sœurs bien aimées, Selma et Mouna d'avoir cru en moi.

Mon grand-père maternel et à mon défunt grand-père paternel, puisse Dieu l'accueillir dans son vaste paradis et lui accorde sa sainte miséricorde.

Mes deux grands-mères maternelle et paternelle pour leur soutien éternel.

Mon fiancé qui m'a beaucoup soutenu ainsi que ma belle-famille.

Mes sœurs de cœur, Sabrina, Fatiha, Meriem, Nadia et Nassima, qui sont toujours là pour moi. Une présence chaleureuse, bienveillante, qui sait me faire du bien.

Toute ma famille et à tous mes ami(e)s, à qui je dois respect, je vous remercie énormément pour vos encouragements et votre confiance.

Mes camarades de promotion d'avoir embelli ces cinq dernières années.

# *Remerciements*

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen sous la direction de Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine**, professeur à l'université de Tlemcen à qui je tiens à remercier pour m'avoir donné l'opportunité de passer mon stage au sein de son laboratoire.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame **REKKAB Ilhem**, Professeure à l'université de Tlemcen et mon encadreur, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe. Je lui suis également reconnaissante pour le temps conséquent qu'elle m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je voudrais aussi remercier Monsieur **MOSTEFA-KARA Bachir**, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie tout particulièrement M<sup>me</sup> **BENAISSA Sihem**, Maître de conférences classe « B » à l'École Nationale Supérieure des Travaux Publics d'Alger et M<sup>me</sup> **KHALDI Khadidja**, Maître de recherche classe « B » au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques d'Alger de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à mes professeurs M<sup>me</sup> **BEDRANE Sumeya**, M<sup>me</sup> **CHERIF-AOUALI Leïla**, M<sup>me</sup> **EL KORSO Sanaa**, M<sup>me</sup> **BENDAHOU Karima**, M<sup>r</sup> **CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim** et M<sup>r</sup> **BACHIR Redouane** d'avoir partagé avec nous leur passion pour l'enseignement.

Enfin, un grand merci au personnel ainsi qu'à tous les doctorants du Laboratoire de « LCSCO » et plus particulièrement M<sup>lle</sup> **MOKRI Fatima Zohra**, M<sup>me</sup> **OUMILOUD Soumia**, M<sup>r</sup> **NEGADI Sofiane** et M<sup>r</sup> **ZERROUKI Mostapha** qui ont largement contribué à la réalisation du travail expérimental.

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Figure 1** Structure cristalline de la cérine  $\text{CeO}_2$
- Figure 2** Structures cristallines des polymorphes du dioxyde de titane (les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges et ceux de titane par des sphères bleues)
- Figure 3** Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

- Figure 1** Four de calcination
- Figure 2** Appareil DRX MINIFLEX 600
- Figure 3** Appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600 series
- Figure 4** Appareil NOVA 1000e
- Figure 5** Appareil LINSEIS.STA.PT 1600
- Figure 6** HITACHI-TM-1000 Tabetop Microscope
- Figure 7** Montage du test catalytique sur l'oxydation du cyclohexène
- Figure 8** Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

- Figure 1** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et les distributions poreuses des matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  et de la phase active  $\text{CeO}_2$
- Figure 2** Diffractogrammes des matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , support  $\text{TiO}_2$  et phase active  $\text{CeO}_2$
- Figure 3** Spectres IRTF des différents catalyseurs  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  et du support  $\text{TiO}_2$
- Figure 4** Caractérisation des matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  par MEB-EDX
- Figure 5** Analyse thermogravimétrique et DSC des matériaux 1% et 5%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$
- Schéma 1** Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des oxydes à base de vanadium

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- Tableau 1** Propriétés physiques du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$
- Tableau 2** Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse homogène
- Tableau 3** Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse hétérogène
- Tableau 4** Quelques travaux effectués au sein du laboratoire LCSCO

## CHAPITRE 2 : ETUDE EXPERIMENTALE

- Tableau 1** Quantités des réactifs pour les matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$
- Tableau 2** Propriétés et dangers des réactifs utilisés
- Tableau 3** Conditions d'analyse de la CPG
- Tableau 4** Temps de rétention des différents composés de la réaction d'oxydation du cyclohexène

## CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

- Tableau 1** Surface spécifique et caractéristiques de la porosité
- Tableau 2** Composition chimique des matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  obtenue par EDX
- Tableau 3** Effet de la teneur en cériine  $\text{CeO}_2$  sur l'oxydation du cyclohexène

# Sommaire

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Étude bibliographique</b>	
<b>1 Oxyde de cérium CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>3</b>
1.1 Propriétés structurales .....	3
1.2 Propriétés physiques.....	3
1.3 Propriétés catalytiques.....	4
<b>2 Dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>5</b>
2.1 Propriétés structurales .....	5
2.2 Propriétés physiques.....	6
2.3 Propriétés catalytiques.....	6
<b>3 Utilisation catalytique de l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>6</b>
<b>4 Oxydation des alcènes .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 2 : Étude expérimentale</b>	
<b>1 Préparation par imprégnation simple:.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Préparation des catalyseurs X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>13</b>
2.1 Traitement du support .....	13
2.2 Imprégnation de la cérine sur le support .....	14
<b>3 Caractérisation des catalyseurs.....</b>	<b>14</b>
3.1 Diffraction des rayons X .....	14
3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier .....	16
3.3 Méthode d'adsorption-désorption d'azote (théorie BET).....	17
3.4 Analyse thermogravimétrique .....	18
3.5 Microscopie électronique à balayage .....	19
<b>4 Réactivité catalytique: Oxydation du cyclohexène.....</b>	<b>20</b>
4.1 Titrage iodométrique .....	21
4.1.1 Mode opératoire.....	21
4.1.2 Méthode de calcul.....	22
<b>5 Analyse chromatographique en phase gazeuse.....</b>	<b>22</b>
<b>Chapitre 3 : Résultats et interprétations</b>	
<b>1 Caractérisation des catalyseurs.....</b>	<b>25</b>
1.1 Méthode d'adsorption-Désorption d'azote (théorie BET).....	25
1.2 Diffraction des rayons X .....	27
1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier .....	27
1.4 Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX.....	28
1.5 Analyse thermogravimétrique .....	30
<b>2 Test catalytique.....</b>	<b>31</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>33</b>

## Introduction générale

---

L'une des préoccupations des chimistes au cours de ce siècle est de mettre au point de nouvelles transformations efficaces, sélectives et à rendement élevé sans danger pour l'environnement. En effet, les principaux enjeux de la stratégie verte est l'obtention de produits chimiques non toxiques, des matériaux renouvelables dans des conditions plus douces [1]. Par conséquent, la catalyse reste un pilier fondamental de la chimie verte, elle s'est étendue dans le domaine de l'industrie chimique telle que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la chimie fine, la polymérisation, etc.

En résumé la catalyse a pour objectifs de :

- Réduire la consommation d'énergie ce qui détermine un intérêt économique et environnemental.
- Diminuer les efforts de séparation du fait que la sélectivité des réactions est importante.
- Baisser la quantité de réactifs utilisés.

Au cours de ces dernières décennies l'oxydation du cyclohexène en catalyse homogène et hétérogène a suscité l'intérêt de plusieurs études [2-6] en raison de l'importance des produits obtenus comme l'époxyde de cyclohexane (Époxyde), cyclohex-2-énol (Enol), cyclohex-2-ènone (Enone), cyclohexanol (Ol), cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) cis et trans. L'influence sur l'orientation de la réaction du cyclohexène s'obtient par plusieurs facteurs tels que la température de la réaction, le solvant, le temps de réactions, l'agent oxydant, etc... Plusieurs études ont été effectuées sur l'utilisation du catalyseur  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  dans diverses réactions [7-12] mais jusqu'à présent, et à notre connaissance aucune étude n'a été publiée sur l'emploi de ce dernier pour l'oxydation du cyclohexène.

La cérine ( $\text{CeO}_2$ ) a été reconnu comme étant un matériau catalytique prometteur dans diverses réactions d'oxydation, cette importance est due à ses propriétés physicochimiques intéressantes, à son excellente capacité redox ( $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$ ) et à ses sites de défauts de lacunes en oxygène [13].

Le présent travail réside dans un premier temps à synthétiser les catalyseurs avec différentes teneurs en cérine  $X \% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ( $X \% = 1 \%, 2 \%, 3 \% \text{ et } 5 \%$ ) et en second lieu, d'effectuer des tests de performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Notre mémoire se divise en trois chapitres :

- ❖ Le premier chapitre consiste à une étude bibliographique sur la réaction d'oxydation du cyclohexène ainsi que sur le catalyseur  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale se rapportant à la description de la méthode de préparation du catalyseur, les différentes techniques physico-chimiques pour la caractérisation des matériaux ainsi que le test catalytique sur la réaction d'oxydation du cyclohexène.
- ❖ Enfin, le troisième chapitre comprend les résultats et leurs interprétations.

### Références

- [1] K. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 161-169.
- [2] H. Azzi, I. Rekkab-Hammoumraoui, L. Chérif-Aouali, A. Choukchou-Braham, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14 (2019) 112-123.
- [3] C. Yin, Z. Yang, B. Li, F. Zhang, J. Wang, E. Ou, *Catalysis Letters*, 131 (2009) 440-443.
- [4] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang, X. Wang, *Catalysis today*, 175 (2011) 619-624.
- [5] J. Tong, W. Wang, L. Su, Q. Li, F. Liu, W. Ma, Z. Lei, L. Bo, *Catalysis Science & Technology*, 7 (2017) 222-230.
- [6] Q.-x. Luo, M. Ji, S.-E. Park, C. Hao, Y.-q. Li, *RSC Advances*, 6 (2016) 33048-33054.
- [7] Y. Yang, J. Liu, Z. Wang, F. Liu, *Fuel Processing Technology*, 174 (2018) 17-25.
- [8] H. Zhu, Z. Qin, W. Shan, W. Shen, J. Wang, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 267-277.
- [9] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, H. He, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 1453-1457.
- [10] G. Magesh, B. Viswanathan, R. Viswanath, T. Varadarajan, *Indian Journal of Chemistry*, 48A (2009) 480-488.
- [11] A.C. Johnston-Peck, S.D. Senanayake, J.J. Plata, S. Kundu, W. Xu, L. Barrio, J.s. Graciani, J.F. Sanz, R.M. Navarro, J.L. Fierro, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 14463-14471.
- [12] L. Cao, L. Chen, X. Wu, R. Ran, T. Xu, Z. Chen, D. Weng, *Applied Catalysis A: General*, 557 (2018) 46-54.
- [13] B.G. Rao, P. Sudarsanam, P. Nallappareddy, M.Y. Reddy, T.V. Rao, B.M. Reddy, *Catalysis Communications*, 101 (2017) 57-61.

## 1 L'Oxyde de cérium $\text{CeO}_2$ :

Les oxydes de terres rares constituent l'une des familles les plus importantes de matériaux rares. C'est une classe de matériaux particulièrement intéressante en raison de leurs propriétés optiques, électroniques, magnétiques et catalytiques uniques résultant du confinement des électrons 4f [1]. Parmi ces oxydes de terres rares se trouve l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) généralement appelé « cérine » acquérant une grande attention due à sa capacité à promouvoir et à améliorer l'activité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [2].

### 1.1 Propriétés structurales :

Deux degrés d'oxydation  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$  caractérisent le cérium impliquant ainsi l'existence de deux oxydes  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ) et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ). La facilité de commuter entre ces deux degrés d'oxydation est le facteur essentiel pour l'activité catalytique de cet élément. La cristallisation de la cérine dans sa phase la plus stable donne une structure cubique de type fluorine [3] ( $\text{CaF}_2$ ) (groupe d'espace cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). La maille primitive de l'oxyde cérium  $\text{CeO}_2$  possède quatre unités formulaires dans lesquels les cations  $\text{Ce}^{4+}$  créent un arrangement cubique à faces centrées et les anions  $\text{O}^{2-}$  se situent sur l'ensemble des sites tétraédriques [4] comme le montre la figure suivante :

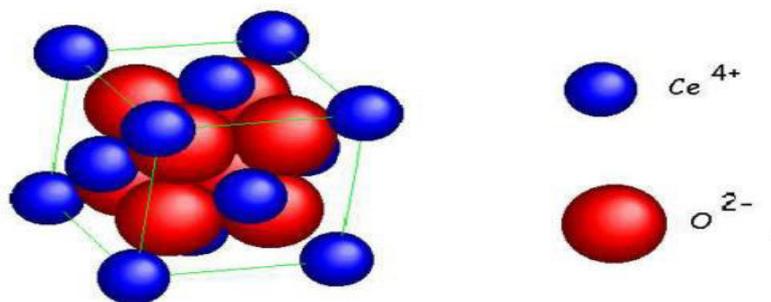


Figure 1 : Structure cristalline de la cérine  $\text{CeO}_2$

### 1.2 Propriétés physiques :

L'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  pur est un solide de couleur jaune pâle éventuellement due aux transferts de charge entre  $\text{Ce}^{(+4)}$ - $\text{O}^{(-2)}$  [5]. Parmi ses propriétés physiques, une température d'ébullition de 3500 °C, une température de fusion de 2400 °C, une masse molaire de 172,115 g/mol et une masse volumique 7,215  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### 1.3 Propriétés catalytiques :

Comme support ou comme phase active, l'oxyde de cérium est adopté dans de nombreuses réactions catalytiques. Cet emploi est rendu possible grâce à la mobilité élevée de ses atomes d'oxygène, sa capacité à stocker / libérer de l'oxygène mesurée par (Oxygen Storage Capacity OSC) [6], sa grande surface spécifique, l'uniformité de la taille des pores [7] ainsi que ses propriétés redox très intéressantes [8, 9]. La cérine présente de multiples intérêts pour des applications variées. Elle est utilisée comme abrasif, dans l'élimination de la suie des gaz d'échappement des moteurs diesel [10, 11], la transformation des gaz nocifs (CO, NO<sub>x</sub>, HC) [12-14], la coloration et la décoloration des verres et aussi dans le domaine de la photocatalyse [15, 16].

R. Ramirez-Lopez et al [17] ont préparé cinq types de supports à oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par la méthode sol-gel en faisant varier la quantité de la cérine dans le support de 2 à 50 (% en poids). Ces supports ont été imprégnés de nitrate de palladium afin d'obtenir les échantillons catalytiques Pd/ CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'après les résultats obtenus les échantillons ayant une teneur en CeO<sub>2</sub> inférieure ou égale à 15 % (en poids) présentent des phases amorphes alors qu'une surface spécifique élevée est conservée. Ils ont aussi observé que l'addition de métaux nobles améliore la réductibilité de la cérine dans les échantillons soumis à une teneur élevée de CeO<sub>2</sub>. Pour les matériaux ayant des teneurs élevées en oxyde de cérium dans Pd / CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, des effets néfastes ont été observés au cours de l'oxydation catalytique du méthane à basse température dans des conditions stœchiométriques.

N. Sutradhar et al [18] ont étudié les performances catalytiques des nanoparticules de la cérine (CeO<sub>2</sub>) et de la cérine dopé au samarium (Sm-CeO<sub>2</sub>) sur l'oxydation allylique du cyclohexène utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. D'après les résultats obtenus, les nanoparticules synthétisées ont montré une excellente activité catalytique pour la conversion du cyclohexène (83 %) et une sélectivité de 76 % en cyclohexenone (produit allylique). Ils ont remarqué aussi que l'activité catalytique dépend fortement de la surface et de la cristallinité des ions Ce<sup>3+</sup> présents dans le catalyseur.

Les travaux de V.M.M. Nze et al. [19] ont montré que l'addition de la cérine au catalyseur MgAl dans l'oxydation de l'acide acétique améliore l'activité de ce dernier. D'un côté, la capacité de stockage de l'oxygène augmente et cela est dû à la présence de lacunes d'oxygène en surface provenant du cérium et d'un autre côté, le caractère basique de l'oxyde cérium optimise la basicité des catalyseurs.

## 2 Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ :

Le dioxyde de titane se trouve partout dans le monde dans plusieurs sortes de roches et de sable minéralisés. On le trouve le plus souvent dans l'ilménite ; un minerai formé de fer et de titane ( $\text{FeTiO}_3$ ) et quelque fois de rutile. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un pigment d'un blanc éclatant, utilisé principalement comme colorant intense dans une large gamme de produits courants (peinture, crème solaire, sucrerie..). De plus, il détient plusieurs qualités moins connues qui font de lui un ingrédient très utile et important dans notre lutte contre le changement climatique et pour la prévention du cancer [20].

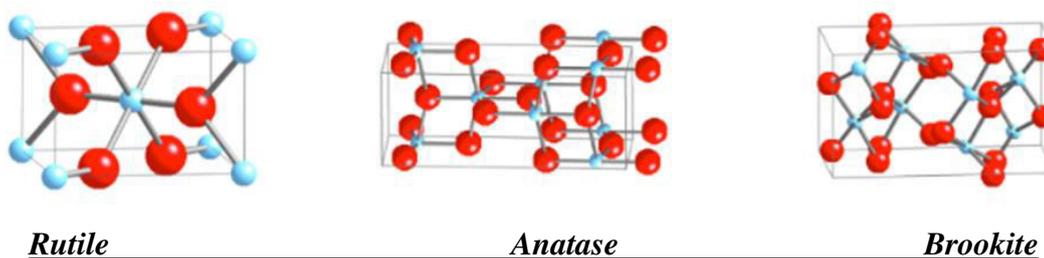
### 2.1 Propriétés structurales :

Le dioxyde de titane présente trois phases cristallines différentes : **anatase**, **rutile** et **brookite** [21]. Ces trois polymorphes sont constitués d'une brique octaédrique qui se reproduit pour former la structure cristallographique. Chaque octaèdre est constitué d'un ion  $\text{Ti}^{4+}$  entouré de six ions  $\text{O}^{2-}$  [22].

La phase commerciale prédominante du dioxyde de titane est **l'anatase**. Cette dernière est largement étudiée en raison de sa forte activité dans les applications photocatalytiques [23].

En comparaison avec les autres formes d'oxydes de titane, le **rutile** est stable et a une structure cristalline semblable à celle de l'anatase, à l'exception du fait que l'octaèdre partage quatre arêtes au lieu de quatre sommets[23].

La **brookite** a une structure cristalline orthorhombique et se transforme spontanément en rutile autour de  $750^\circ \text{C}$ [23]



**Figure 2** : Structures cristallines des polymorphes du dioxyde de titane (les atomes d'oxygène sont représentés par des sphères rouges et ceux de titane par des sphères bleues)

## 2.2 Propriétés physiques :

Les valeurs des différentes propriétés physiques du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1** : Propriétés physiques du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	79,866 g/mol
Masse volumique	3,9–4,3 g.cm <sup>-3</sup>
Température de fusion	1855°C
Température d'ébullition	2 500 à 3 000 °C

## 2.3 Propriétés catalytiques :

En tant que catalyseur ou support catalytique le  $\text{TiO}_2$  possède une multitude d'applications dans la photocatalyse [24, 25], traitement des eaux [26, 27] le revêtement des cellules solaires [28] , les peintures, papier[29]... y compris sa large utilisation dans la dégradation des polluants organiques et la production d'hydrogène [30, 31]. Cette utilisation est due à ses propriétés importantes, comme sa stabilité chimique et physique élevée, sa non toxicité, son activité photoélectrique, son absorption de la lumière.

## 3 Utilisation catalytique de l'oxyde mixte $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ :

Des études affirment que parmi les systèmes les plus intéressants, il existe l'oxyde mixte  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ . En effet, ce matériau se démarque par ses propriétés texturales, physico-chimiques et électroniques. Cet oxyde mixte a été étudié dans diverses réactions telles que la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène [32] , l'oxydation de l'acétate d'éthyle et décomposition du méthanol [33] , l'oxydation du 1,2-dichloroéthane [34] , l'oxydation de l'éthanol, la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$  [35] et aussi dans la combustion du 1,2-dichlorobenzène[36].

L. Artiglia et al. [37] ont développé et caractérisé deux oxydes de cérium ayant différentes épaisseurs de couche (2 et 6 monocouches équivalentes) sur du  $\text{TiO}_2$  rutile (110) puis ont étudié leur réactivité dans l'oxydation partielle de l'éthanol. Les résultats obtenus ont montré que la sélectivité et le mécanisme de la réaction est affecté par l'épaisseur de la couche de  $\text{CeO}_2$ .

Afin d'obtenir de nouvelles informations sur la structure et l'activité de l'oxyde mixte  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , Z. Shi et al. [34] ont synthétisé une série d'échantillons avec différents rapport molaire Ce/Ti et les ont testé dans l'oxydation du 1,2-dichloroéthane.

Les résultats ont montré que le solide Ce-Ti-O est inexistant et que les nanoparticules  $\text{CeO}_2$  et  $\text{TiO}_x$  de l'oxyde mixte sont fortement dispersés l'un dans l'autre. La forte interaction entre ces deux oxydes ainsi que la nanocristallisation des particules  $\text{CeO}_2$  améliorent évidemment les propriétés redox de cet oxyde mixte. Aussi les sites acides abondants et la grande surface spécifique de  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  jouent un rôle important dans sa performance catalytique. Par conséquent, l'oxyde mixte  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  présente une activité bien supérieure à celle de  $\text{CeO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  pur dans l'oxydation du 1,2-dichloroéthane et une sélectivité élevée par rapport à HCl et  $\text{CO}_x$ .

Les performances catalytiques de l'oxyde mixte  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ont été prouvées par divers chercheurs à travers plusieurs réactions d'oxydations. Toutefois, aucune étude jusqu'à présent n'a été publiée sur l'oxydation du cyclohexène en utilisant cet oxyde mixte d'où l'intérêt de notre recherche.

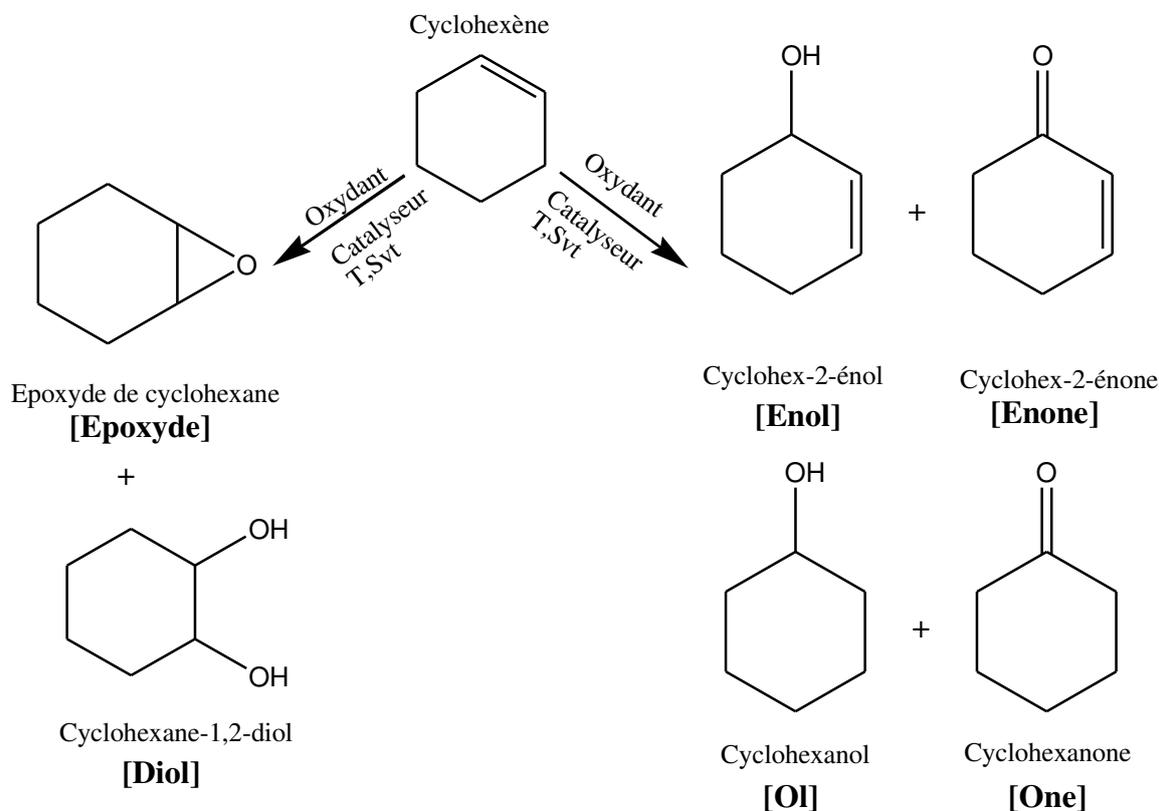
#### 4 Oxydation des alcènes :

Parmi les composés organiques, les alcènes sont des hydrocarbures insaturés qui contiennent une liaison carbone-carbone double. Cette double liaison constitue principalement leur centre de réactivité. Toutefois, l'oxydation des hydrocarbures et particulièrement celle des alcènes revêt une grande importance en industrie chimique [38].

Notons, le cas du cyclohexène qui constitue une matière première industrielle bon marché, abondante et facilement accessible, il est principalement produit par hydrogénation du benzène [39]. La réaction d'oxydation du cyclohexène a été utilisée depuis longtemps en donnant des produits importants en industrie de la chimie fine [40].

Les raisons pour lesquelles le cyclohexène constitue un composé modèle de départ est d'une part, sa symétrie et la petite taille de sa molécule, et d'autre part son importance en industrie car il participe aux synthèses cycliques comme la caprolactone et l'acide adipique [41]. Ce dernier appelé également acide hexanedioïque est une matière première très importante pour la production du nylon-6,6, les polyuréthanes, les plastifiants, les adiponitriles, les lubrifiants synthétiques à basse température, etc [42, 43]. L'oxydation du cyclohexène permet aussi la formation de plusieurs intermédiaires oxygénés à savoir l'époxyde de cyclohexane (Époxyde), cyclohex-2-énol (Enol), cyclohex-2-ènone (Enone), cyclohexanol (OI),

cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) cis et trans, comme le montre la **figure** suivante :



**Figure 3** : Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Cependant, le cyclohexène dispose de deux centres réactifs : allylique C-H et oléfinique C=C, le contrôle de l'oxydation sélective permet la formation des produits désirés qui constitue une étape primordiale. Pour obtenir le 2-cyclohexène-1-one et le 2-cyclohexène-1-ol, la réaction d'oxydation du cyclohexène est allylique, ces produits sont importants dans la production d'épices, de pesticides, de médicaments et des phéromones d'insectes. Parallèlement l'époxyde du cyclohexane est un produit issu de l'époxydation directe du cyclohexène sur la liaison C=C oléfinique qui constitue un intermédiaire clé dans l'industrie de revêtement et des polymères [44, 45].

La réaction d'oxydation du cyclohexène est plutôt sélective, le catalyseur et les conditions de réaction telles que le solvant, la température, la charge du catalyseur et l'oxydant peuvent l'affecter [39]. Ainsi une variété d'oxydants ont été utilisés principalement, l'oxygène moléculaire (O<sub>2</sub>) [46, 47], l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP) [48-50] et l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [51-53]. Concernant cette réaction, différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes peuvent être considérés. En effet, la réaction de l'oxydation du cyclohexène peut-être axée vers l'époxydation ou l'oxydation allylique ou encore les deux réactions en

équilibre. La nature du catalyseur et de l'oxydant employé sont deux paramètres qui influencent considérablement sur l'orientation de cette réaction.

- **Catalyseurs homogènes et hétérogènes :**

L'emploi des deux types de catalyseurs homogènes et hétérogènes dans l'oxydation du cyclohexène a été extrêmement traité. En effet, afin d'acquérir une bonne conversion et une sélectivité élevée, la réaction d'oxydation du cyclohexène a été étudiée avec divers catalyseurs, oxydants et différents paramètres. Les tableaux 2, 3 et 4 représentent les différentes recherches concernant la réaction d'oxydation du cyclohexène et celles étudiées dans notre laboratoire LCSCO, le classement est établi selon le type du catalyseur :

- ❖ Tableau 2 : Travaux effectués sur la réaction d'oxydation du cyclohexène par voie homogène
- ❖ Tableau 3 : Travaux effectués sur la réaction d'oxydation du cyclohexène par voie hétérogène
- ❖ Tableau 4 : Travaux effectués au sein de notre laboratoire "LCSCO"

**Tableau 2 :** Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse homogène

Catalyseur	Oxydant	Solvant	T (°C)	Temps de réaction	Résultats (%)	Réf
<b>Co-Pc</b>	TBHP	DMF	90	3 h	Conv = 80 Sel(Enol) = 60	<b>[54]</b>
<b>Fe-Pc</b>					Conv = 96 Sel (Enol) = 65	
<b>Mo(CO)<sub>6</sub></b>	TBHP	-	90-120	2-5 h	Conv = 70 Sel(Epoxy) = 65	<b>[55]</b>
<b>Cu(salen)-POM</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acétonitrile	80	6 h	Conv=61 Sel(Epoxy)= 38	<b>[56]</b>

**Tableau 3 :** Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse hétérogène

Catalyseur	Oxydant	Solvant	T (°C)	Temps de réaction	Résultats (%)	Réf
<b>1% Mo-MnO<sub>2</sub></b>	TBHP	/	60	5 h	Rend = 32,4 Sel(Enone) = 62,55 Sel(Enol) = 37,45	<b>[48]</b>
<b>Ag-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	chloroforme	80	2 h	Conv= 99,2 Sel(Epoxy)= 91,4	<b>[51]</b>
<b>5% Fe/CeO<sub>2</sub></b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t-butanol	100	8 h	Conv = 99 Sel(Epoxy) = 98	<b>[57]</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/2GO (oxyde de</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acétonitrile	70	6 h	Conv= 78,27 Sel(Diol) = 87,89	<b>[53]</b>

graphène)						
TiZrCo	O <sub>2</sub>	Acétonitrile	120	8 h	Conv= 92,2 Sel(Enone) = 57,6	[38]

**Tableau 4 :** Quelques travaux effectués au sein du laboratoire LCSCO

Catalyseur	Oxydant	Solvant	T(°C)	Temps de réaction	Résultats(%)	Réf
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	TBHP	Acide acétique	70	6 h	Conv =78 Sel(Enol) =43	[58]
1% Au/TiO <sub>2</sub>	TBHP	-	70	6 h	Conv =17 Sel(Enol)=81	[59]
1% Au/ZrO <sub>2</sub>					Conv =39 Sel(Enone)=85	
20% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	TBHP	Heptane	80	6 h	Conv =48 Sel(Epoxy)=76	[60]
15% VO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	TBHP	Heptane	65	6 h	Conv=20 Sel(Epoxy)=90	[61]
5% VO <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub>	TBHP	Heptane	65	6 h	Conv=28 Sel(Epoxy)=80	[62]
5% Ru/Ti-PILC	TBHP	Heptane	70	6 h	Conv=59 Sel(Enone)=87 Sel(Enol)=13	[50]
PVMo/Hmont	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acétonitrile	70	9 h	Conv=98 Sel(Epoxy)=89	[63]
V/Fe-Mont	TBHP	Heptane	70	6h	Conv=87 Sel(Epoxy)=67	[64]

Il résulte des diverses recherches que plusieurs paramètres agissent sur la réaction d'oxydation du cyclohexène. À titre d'exemples, nous avons le type de catalyseur, l'oxydant, la teneur de la phase active déposée sur le support, la température, le temps de réaction, le support, le rapport molaire, etc...L'effet de la teneur de la phase active (CeO<sub>2</sub>) déposée sur le support (TiO<sub>2</sub>) est l'objet que nous proposons d'étudier lors de notre travail.

### Conclusion et objectifs

L'étude bibliographique a révélé que l'oxyde de cérium et l'oxyde de titane sont des matériaux très intéressants par rapport à leur propriétés catalytiques, de plus l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> a fait l'objet de plusieurs études dans diverses réactions, néanmoins aucune recherche sur l'oxydation du cyclohexène en présence de ce catalyseur n'a été effectuée.

Ainsi notre travail réside essentiellement à la préparation de l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> comme catalyseur avec différentes teneurs en cérium 1 %, 2 %, 3 % et 5 % par la méthode d'imprégnation, parallèlement une caractérisation de ces matériaux par plusieurs méthodes

physico-chimiques est réalisée et enfin une évaluation des performances catalytiques est opérée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de l'hydroperoxyde de tertio-butyle TBHP comme oxydant.

### Références

- [1] C.M. Magdalane, K. Kaviyarasu, J.J. Vijaya, B. Siddhardha, B. Jeyaraj, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 173 (2017) 23-34.
- [2] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catalysis today*, 50 (1999) 353-367.
- [3] M. Cabus-Llaurado, Y. Cesteros, F. Medina, P. Salagre, J. Sueiras, *Microporous and Mesoporous Materials*, 100 (2007) 167-172.
- [4] L. Bourja, Thèse de doctorat, Université de Toulon, (2011).
- [5] M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 63-94.
- [6] C.T. Campbell, C.H. Peden, *Science*, 309 (2005) 713-714.
- [7] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, Y. Su, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 223 (2011) 157-164.
- [8] M. Tamura, K. Tomishige, *Angewandte Chemie*, 127 (2015) 878-881.
- [9] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Journal of Alloys and Compounds*, 408 (2006) 1096-1102.
- [10] A. Bueno-López, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 1-11.
- [11] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Catalysis today*, 114 (2006) 40-47.
- [12] J. Kašpar, M. Graziani, P. Fornasiero, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 29 (2000) 159-267.
- [13] Z. Zongcheng, L. Xiaojun, H. Hong, S. Liyun, L. Jinzhou, M. Dongzhu, *Journal of Rare Earths*, 31 (2013) 750-758.
- [14] Z. Liu, J. Zhu, S. Zhang, L. Ma, S.I. Woo, *Catalysis Communications*, 46 (2014) 90-93.
- [15] L. Xu, J. Wang, *Environmental science & technology*, 46 (2012) 10145-10153.
- [16] D. Xu, F. Cheng, Q. Lu, P. Dai, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 2625-2632.
- [17] R. Ramírez-López, I. Elizalde-Martinez, L. Balderas-Tapia, *Catalysis today*, 150 (2010) 358-362.
- [18] N. Sutradhar, A. Sinhamahapatra, S. Pahari, M. Jayachandran, B. Subramanian, H.C. Bajaj, A.B. Panda, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 7628-7637.
- [19] V.M.M. Nze, C. Fontaine, J. Barbier Jr, *Comptes Rendus Chimie*, 20 (2017) 67-77.
- [20] D.G. You, V. Deepagan, W. Um, S. Jeon, S. Son, H. Chang, H.I. Yoon, Y.W. Cho, M. Swierczewska, S. Lee, *Scientific reports*, 6 (2016) 23200.
- [21] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R.d. de Coss, G. Oskam, *Nanotechnology*, 19 (2008) 145605.
- [22] S. Bouhadoun, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay, (2015).
- [23] M. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri, *Desalination*, 278 (2011) 10-17.
- [24] M. Tsuji, K. Matsuda, M. Tanaka, S. Kuboyama, K. Uto, N. Wada, H. Kawazumi, T. Tsuji, H. Ago, J.i. Hayashi, *Chemistry Select*, 3 (2018) 1432-1438.
- [25] D. Wang, Z.-P. Liu, W. Yang, *ACS Catalysis*, 8 (2018) 7270-7278.
- [26] S.-Y. Lee, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19 (2013) 1761-1769.
- [27] M. Stucchi, A. Elfiad, M. Rigamonti, H. Khan, D. Boffito, *Ultrasonics sonochemistry*, 44 (2018) 272-279.
- [28] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Nano letters*, 6 (2006) 215-218.
- [29] J.H. Braun, A. Baidins, R.E. Marganski, *Progress in organic coatings*, 20 (1992) 105-138.
- [30] B. Xue, T. Sun, J.-k. Wu, F. Mao, W. Yang, *Ultrasonics sonochemistry*, 22 (2015) 1-6.
- [31] R. Saravanan, D. Manoj, J. Qin, M. Naushad, F. Gracia, A.F. Lee, M.M. Khan, M. Gracia-Pinilla, *Process Safety and Environmental Protection*, 120 (2018) 339-347.
- [32] B. Moongraksathum, Y.-W. Chen, *Journal of sol-gel science and technology*, 82 (2017) 772-782.
- [33] T. Tsoncheva, A. Mileva, G. Issa, M. Dimitrov, D. Kovacheva, J. Henych, N. Scotti, M. Kormunda, G. Atanasova, V. Štengl, *Applied Surface Science*, 396 (2017) 1289-1302.

- [34] Z. Shi, P. Yang, F. Tao, R. Zhou, *Chemical Engineering Journal*, 295 (2016) 99-108.
- [35] K. JirátoVá, F. Kovanda, J. Balabánová, D. Koloušek, A. Klegová, K. Pacultová, L. Obalová, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 121 (2017) 121-139.
- [36] W. Deng, Q. Dai, Y. Lao, B. Shi, X. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 848-861.
- [37] L. Artiglia, S. Agnoli, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 (2018) 20809-20816.
- [38] T. Liu, H. Cheng, W. Lin, C. Zhang, Y. Yu, F. Zhao, *Catalysts*, 6 (2016) 24.
- [39] H. Cao, B. Zhu, Y. Yang, L. Xu, L. Yu, Q. Xu, *Chinese Journal of Catalysis*, 39 (2018) 899-907.
- [40] P. Xue, Y. Wei, H. Wu, X. Wang, T. He, R. Shen, F. Yue, J. Wang, Y. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506 (2016) 514-518.
- [41] I.M. Denekamp, M. Antens, T.K. Slot, G. Rothenberg, *ChemCatChem*, 10 (2018) 1035-1041.
- [42] B. Wang, Z. Zhang, X. Zhang, S. Sun, L. Wu, R. Xing, *Chemical Papers*, 72 (2018) 643-649.
- [43] Y. Wen, X. Wang, H. Wei, B. Li, P. Jin, L. Li, *Green Chemistry*, 14 (2012) 2868-2875.
- [44] C. Li, Y. Zhao, T. Zhu, Y.g. Li, J. Ruan, G. Li, *RSC Advances*, 8 (2018) 14870-14878.
- [45] B.G. Rao, P. Sudarsanam, P. Nallappareddy, M.Y. Reddy, T.V. Rao, B.M. Reddy, *Research on Chemical Intermediates*, 44 (2018) 6151-6168.
- [46] Y. Cao, H. Yu, F. Peng, H. Wang, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 1617-1625.
- [47] R. Aman, A. Clearfield, M. Sadiq, Z. Ali, *Catalysts*, 8 (2018) 546-555.
- [48] J. Zhou, S. Cao, X. Yang, Q. Chen, X. Luo, M. Zheng, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120 (2017) 567-578.
- [49] Z.-L. Cheng, W. Sun, *Chinese Chemical Letters*, 27 (2016) 81-84.
- [50] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167-29178.
- [51] X. Wang, J. Xue, X. Wang, X. Liu, *Public Library of Science One*, 12 (2017) 0176332.
- [52] W. Xiaoli, W. Gongde, W. Fang, W. Wei, S. Yuhan, *Chinese Journal of Catalysis*, 32 (2011) 1812-1821.
- [53] S. Balasubramanyan, S. Arayathody, S. Sugunan, B.N. Narayanan, *Materials Chemistry and Physics*, 211 (2018) 23-33.
- [54] Z. Biyıklıođlu, E.T. Saka, S. Gökce, H. Kantekin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 156-163.
- [55] G. Lewandowski, E. Milchert, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 2402-2408.
- [56] V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, N. Rasouli, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 2411-2416.
- [57] 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.
- [58] H. Azzi, I. Rekkab-Hammoumraoui, L. Chérif-Aouali, A. Choukchou-Braham, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 14 (2019) 112-123.
- [59] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1-6.
- [60] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society*, (2018) 1-7.
- [61] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 5 (2015) 63382-63392.
- [62] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances*, 6 (2016) 110375-110382.
- [63] S. Boudjema, H. Rabaha, A. Brahama, *Acta Physica Polonica A*, 132 (2017) 469-472.
- [64] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6 (2015) 63-76.

## Introduction

L'objectif de cette partie est de préparer des catalyseurs de type oxydes mixtes X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> avec différentes teneurs en cérium à savoir 1 %, 2 %, 3 % et 5 %. La procédure de préparation se fait par la méthode d'imprégnation simple. Les différents catalyseurs préparés sont caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques tels que :

- Diffraction des rayons X.
- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.
- Méthode d'adsorption-désorption d'azote (théorie BET).
- Analyse thermogravimétrique.
- Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX.

Ensuite, faire une évaluation des performances catalytiques du dioxyde de titane pur TiO<sub>2</sub> puis des oxydes mixtes X %CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>; dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde de tertio-butyle TBHP comme oxydant.

### 1 Préparation par imprégnation simple:

L'imprégnation simple résulte de la mise en contact du support avec une solution de sel métallique [1]. Deux imprégnations sont connues, l'imprégnation à sec et en excès de volume.

La première est réalisée lorsque le volume de la solution du sel métallique est égal au volume poreux du support, la seconde présente un volume de solution supérieur au volume poreux. Nous notons une évaporation du solvant par la suite. Cette méthode de préparation se qualifie pour une interaction faible entre le précurseur métallique et le support. La taille des pores détermine la morphologie du catalyseur obtenu.

### 2 Préparation des catalyseurs X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> :

#### 2.1 Traitement du support :

Le support TiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) commercialisé se présente sous forme de poudre blanche est calciné à 400 °C pendant 4h avec une montée de 5 °C par minute.



**Figure 1** : Four de calcination

## 2.2 Imprégnation de la cérine sur le support :

La préparation des matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  consiste tout d'abord à solubiliser une quantité de sel précurseur, le nitrate de cérium hexahydraté  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau distillée, ensuite à ajouter le support  $\text{TiO}_2$ . Ce dernier est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24h. Après imprégnation du support, le mélange subit deux séchages ; un premier dans un bain de sable à une température de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4h puis à l'étuve pendant toute une nuit à une température de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Les matériaux solides résultants sont par la suite broyés. Afin de transformer le sel précurseur en oxyde métallique, nous réalisons une calcination à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  avec une montée de  $5\text{ }^\circ\text{C}$  par minute pendant 4h. Le **tableau** suivant regroupe les quantités de réactifs introduits pour la préparation des différents oxydes métalliques :

**Tableau 1** : Quantités des réactifs pour les matériaux  $X\% \text{CeO}_2/\text{TiO}_2$

Catalyseur	Masse (g) de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Masse (g) du support $\text{TiO}_2$	Volume de l'eau distillée (mL)
1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (4g)	0,1239	3,96	10
2% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (4g)	0,2479	3,92	10
3% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (4g)	0,3718	3,88	10
5% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ (3g)	0,4648	2,85	10

## 3 Caractérisation des catalyseurs :

Les différents oxydes mixtes préparés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

### 3.1 Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique non-destructive, fréquemment utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux polycristallins et l'identification d'une variété de phases cristallines existante dans un composé [2].

#### Principe :

Pour un échantillon donné, la méthode de diffraction des rayons X repose sur les interactions de la structure cristalline de ce dernier en utilisant des radiations de courte

longueur d'onde. Divers phénomènes se produisent lors du contact des rayons X avec la matière tels que l'absorption, transmission, diffusion et fluorescence. L'emploi des rayons X sur la matière a pour avantage à ce que leurs longueurs d'ondes présentent le même ordre de grandeur que les distances interatomiques. En effet, lorsque les rayons X arrivent aux plans réticulaires des réseaux cristallins, il se produit soit un contact entre les rayons X et les nuages électroniques des atomes constituant le plan ou bien ils peuvent accéder au plan suivant. Ces plans présentent entre eux des distances réticulaires caractéristiques du matériau. Le phénomène de diffraction X est l'ensemble des variations selon les directions (Direction de l'espace, Flux de photons).

Ces directions dans lesquelles les interférences des rayons sont soit destructives ou constructives. Pour les dernières nommées pics de diffraction sont déterminées par la loi de Bragg :

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

- $d$  (Å) : représente la distance interréticulaire d'un faisceau.
- $\theta$  (°) : représente l'angle d'incidence des rayons X.
- $\lambda$  : représente la longueur d'onde des rayons X.
- $n$  : est un entier.

**Appareillage :**



**Figure 2 :** Appareil DRX MINIFLEX 600

Le matériau est déposé sur un porte échantillon, un aimant stabilise le porte échantillon au milieu de la chambre du diffractomètre, ce qui lui permet de tourner autour d'un axe vertical orienté d'une manière aléatoire en ne défavorisant aucune direction de diffraction. Un changement des conditions d'analyses peut être réalisé (domaine de l'angle, incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) afin que les diffractogrammes obtenus soit significatifs. L'identification des différentes phases cristallines du matériau à analyser est obtenue en procédant à la comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF de

l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Concernant l'expérimentation, nous avons utilisé l'appareil RigakuMiniFlex 600 muni d'un détecteur SC-70, sur une plage d'analyse ( $2\theta$ ) de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $4^\circ.\text{min}^{-1}$  et un pas de  $0,02^\circ$ , se trouvant au niveau de la faculté des sciences de l'Université -Abou Berk Belkaid Tlemcen.

### 3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie Infra-Rouge est l'une des méthodes spectrales la plus utilisée en chimie. Son exploitation met en évidence la présence des liaisons des différents groupements fonctionnels au sein d'un composé chimique. En bombardant un composé par un rayonnement dont la fréquence est égale à l'une de ses fréquences de vibration, ces molécules absorbent de l'énergie [3].

#### Principe :

Les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, ce qui engendre une absorption de la part des liaisons moléculaires d'une partie de cette énergie, et une vibration selon des mouvements de différents types :

- **Vibration d'élongation** : elle a lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent de leur axe commun.
- **Vibration de déformation** : angulaire correspondant à diverses modifications de l'angle de liaison.

Et cela s'opère dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

#### Appareillage :



**Figure 3** : Appareil FTIR Agilent Technologies Cary 600 series

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 Series. La méthode employée est de type ATR (Attenuated Total Reflectance) disponible au sein du laboratoire LCSCO. L'application des spectres

d'absorption se situe en nombre d'ondes ( $\nu = 1/\lambda$ ) entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (domaine du moyen infrarouge).

### 3.3 Méthode d'adsorption-Désorption d'azote (théorie BET) :

Un certain nombre de caractéristiques physiques d'un échantillon comme la porosité, la surface spécifique, la taille moyenne des pores et leurs distributions peuvent être spécifiés par la physisorption d'azote [4].

#### Principe [5] :

La méthode d'adsorption/désorption d'azote permet l'étude des composés poreux et par conséquent de pouvoir spécifier leur surface spécifique en  $\text{m}^2/\text{g}$  en utilisant la méthode de Brunauer, Emmet et Teller. Pour les mésopores la méthode BJH ou la méthode  $t_{\text{plot}}$  permettent de calculer le volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et le diamètre. Par contre la méthode  $\alpha_{\text{plot}}$  est utilisée pour le cas des micropores. Cette technique d'analyse permet de tracer le graphique appelé isotherme d'adsorption représentant le volume du gaz adsorbé en fonction du rapport pression réelle du gaz utilisée et pression de vapeur saturante. Plus précisément, nous avons donc la relation :

$$V = f(P/P_0).$$

**V** : Volume du gaz adsorbé. **P** : La pression réelle du gaz utilisé. **P<sub>0</sub>** : La pression de vapeur saturante du gaz

L'allure des courbes précise la nature des matériaux soit microporeux, mésoporeux ou macroporeux. L'IUPAC classe les matériaux poreux d'après leur diamètre comme suit :

- Matériau microporeux:  $d < 2 \text{ nm}$
- Matériau mésoporeux:  $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
- Matériau macroporeux:  $d > 50 \text{ nm}$

L'isotherme d'adsorption représente le reflet des interactions entre un solide et un adsorbé, ce qui a permis une classification comme suit :

**Type 1** : L'obtention de ce type d'isotherme est généralement sur des **matériaux microporeux** correspondant à la formation d'une monocouche adsorbée d'une manière physique ou chimique.

**Type 2** : Lorsque la surface est relativement recouverte d'une monocouche, les polycouches apparaissent. Ce type d'isotherme est caractéristique des **matériaux macroporeux**.

**Type 3** : Dans ce cas les polycouches sont visibles avant que la surface soit recouverte d'une monocouche. Ce type d'isotherme est **rare**.

**Type 4 et 5 :** Ce cas est caractéristique des **matériaux mésoporeux**, aux pressions élevées l'adsorption ne suit pas le même chemin que la désorption (boucle d'hystérésis) ceci est expliquée par la condensation du gaz dans les mésopores.

**Type 6 :** Cette isotherme est obtenue par un processus d'adsorption par couche.

**Remarque:** Dans le cas des isothermes 1,2 et 3, l'adsorption et la désorption prennent la même allure ce qui les caractérise d'être réversibles.

Le calcul de la surface BET est représenté par une équation caractéristique :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m * C_{BET}} + \frac{C_{BET} - 1}{V_m * C_{BET}} * P/P_0$$

**V :** Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

**$V_m$ :** Volume à la monocouche dans les conditions normales de température et pression.

**$P_0$  :** Tension de vapeur de l'adsorbat liquide (gaz).

**$C_{BET}$  :** Constante BET.

Par conséquent on peut déterminer la surface BET comme suit :

$$S_{BET} = V_m * N_{AV} * \sigma / V$$

**$S_{BET}$ :** Surface spécifique du matériau ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

**$N_{AV}$  :** Nombre d'Avogadro  $6,023 \cdot 10^{23}$  moles.

**$\sigma$  :** La surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ( $16,2 \text{ \AA}^2$ ).

**V :** Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression 22,4 L.

L'appareil utilisé est un Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET



**Figure 4 :** Appareil NOVA 1000e

Condition d'analyse : l'étape préalable qui précède les analyses consiste à dégazer les catalyseurs en flux d'azote liquide 77 K durant 3 heures à 200 °C sous vide.

### 3.4 Analyse thermogravimétrique :

La mesure des variations de masse de l'échantillon en fonction de la température représente l'analyse thermogravimétrique. Ces variations résultent de l'évaporation d'un composé ou de la décomposition de l'échantillon étudié. La quantification des teneurs en eau physisorbée ou en matière organique pour un échantillon donné peut être réalisée par cette technique, elle permet aussi de connaître la stabilité thermique d'un composé [6].

#### **Appareillage :**

Nous avons effectué ces analyses au sein de la faculté des sciences de l'Université -Abou Berk Belkaid Tlemcen. L'utilisation de l'appareil d'analyse thermogravimétrique est de type LINSEIS.STA.PT 1600. Conditions d'analyse : intervalle de température de l'ambiante jusqu'à 800 °C avec un pas de 10 (K/min).



**Figure 5 :** Appareil LINSEIS.STA.PT 1600

### **3.5 Microscopie électronique à balayage :**

L'interaction d'un faisceau d'électrons monoénergétique (monochromatique) avec un réseau atomique permet à la microscopie électronique à balayage de fournir des informations sous forme d'images[7]. Diverses réponses sont exprimées par les interactions électrons-électrons comme les électrons rétrodiffusés, électrons secondaires et l'émission X. L'appareil de type HITACHI-TM-1000 Tabeltop Microscope est destiné aux analyses des échantillons étudiés. Un détecteur d'émission de rayonnement X de type EDX (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) se lie à l'appareil permet la détermination de la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon.



Figure 6 : HITACHI-TM-1000 Tabletop Microscope

#### 4 Réactivité catalytique: Oxydation du cyclohexène :

L'activité catalytique des matériaux préparés a été effectuée dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, qui donne les produits suivants : l'époxyde de cyclohexane (Époxyde), cyclohex-2-èneol (Enol), cyclohex-2-énone (Enone), cyclohexanol (Ol), cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) cis et trans.

- **Produits utilisés:**

Les tests catalytiques sont réalisés en utilisant les réactifs suivants :

Tableau 2 : Propriétés et dangers des réactifs utilisés.

Produits	Masse molaire	Pureté	Toxicité
Cyclohexène	82,14 g/mol	99 %	inflammable
Hydroperoxyde de tert-butyle	90,12 g/mol	70 %	Corrosif, comburant
Heptane	100,20 g/mol	99 %	Nocif Inflammable
1,2-diméthoxyéthane (étalon standard)	90,12 g/mol	99 %	Toxique Inflammable
Acide sulfurique	98,08 g/mol	95-97 %	Corrosif
Iodure de potassium	166 g/mol	-	Nocif
Triphénylphosphine	262,29 g/mol	99 %	Nocif
Thiosulfate de sodium	248,17 g/mol	-	Effet explosif au contact d'oxydant

Nous avons évalué l'activité catalytique des différents catalyseurs synthétisés sur la réaction de l'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) comme oxydant. Le montage utilisé pour cette réaction se présente comme suit :



**Figure 7** : Montage du test catalytique sur l'oxydation du cyclohexène

Dans un erlenmeyer, un volume de 15 mL d'heptane (solvant) et un volume de 5,5 mL (58 mmol) de TBHP (70 % en masse) sont laissés sous agitation pendant 24 h. Ce mélange subit une décantation afin de séparer la phase organique de la phase aqueuse. Par ailleurs, un mélange de 10 mL d'heptane et 3,5 mL de cyclohexène et 1 mL de 1,2 diméthoxyéthane est mis dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant. Le tout est chauffé dans un bain de sable à une température ne dépassant pas les 80 °C et sous agitation jusqu'au reflux puis nous opérons à l'ajout de la phase organique séparé précédemment et nous déclenchons le chronomètre à cet instant. À l'aide d'une seringue nous procédons à deux prélèvements ;

-Le premier est de 0,9 mL du mélange réactionnel et nous ajoutons 0,1 g de triphénylphosphine et 1 mL d'heptane, ce mélange est analysé par CPG.

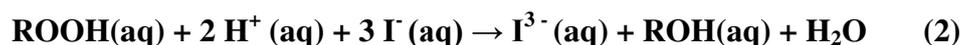
-Le second est de 1 mL pour le titrage iodométrique.

Quelques secondes plus tard une masse de 0,05 g de catalyseur est ajoutée au mélange réactionnel. Les prélèvements sont réalisés de la même manière aux temps suivants :

Après ajout du catalyseur et au bout de 6 h de réaction.

#### 4.1 Titrage iodométrique :

La méthode iodométrique est un titrage volumétrique appliqué pour exprimer la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP. Cette méthode s'appuie sur des réactions d'oxydo-réduction liées à la réduction des ions tri-iodure  $I_3^-$  en ion iodure  $I^-$ .



##### 4.1.1 Mode opératoire:

###### a) Dosage iodométrique de la phase aqueuse :

Dans un bécher, nous opérons à la dilution de 1 mL de la phase aqueuse (récupérer après décantation) dans 10 mL d'eau distillée. Parallèlement, 1 g de iodure de potassium KI est dissous dans 10 mL d'eau distillée ajouté à 0,5 mL d'acide sulfurique dilué dans 10 mL d'eau

distillée. Par la suite 1mL de la phase aqueuse diluée est versé dans le mélange précédent (KI+acide sulfurique).La solution obtenue présente une couleur jaunâtre due à la formation des ions  $I_3^-$ .Une agitation pendant 30 minutes à 40 °C est effectuée au mélange. Enfin ce dernier est titré avec le thiosulfate de sodium  $NaS_2O_3$  (0,1 M).

**b) Dosage iodométrique de la phase organique :**

Tout d'abord, 2 g d'iodure de potassium KI sont dissous dans 10 mL d'eau distillée et 0,5 mL d'acide sulfurique est ajouté à 10 mL d'eau distillée. Puis dans un erlenmeyer, 1 mL de la phase organique est ajouté au mélange précédent (KI+acide sulfurique). Une couleur jaunâtre de la solution apparait, ceci résulte de la formation des ions  $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation à 40 °C pendant 30 minutes. Puis un titrage avec le thiosulfate de sodium  $NaS_2O_3$  (0,1 M) est opéré.

**4.1.2 Méthode de calcul :**

Le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) s'obtient par dosage iodométrique. Cette solution permet de doser le TBHP dans le mélange à  $t_0$  et  $t_f$ .Les équations (1) et (2) ressortent qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de  $NaS_2O_3$ .Nous pouvons déduire que le nombre de moles de TBHP qui reste dans la réaction à l'instant t est donc :

$$n = \frac{C_a \times V_a}{2} \quad \text{avec } C_a : \text{concentration de } NaS_2O_3 \text{ (0,1 M)}.$$

En effet le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

$$n_{TBHP} = n_0 - n \quad \text{avec } n_0 : \text{nombre de moles de TBHP à } t_0$$

**5 Analyse chromatographique en phase gazeuse :**

À côté des diverses méthodes séparatives, la chromatographie en phase gazeuse reste très utilisée puisqu'elle se caractérise par une rapidité et une efficacité de séparation. Les mélanges complexes de gaz ou de composés facilement volatils peuvent être analysés qualitativement et quantitativement par cette méthode [8].

**Principe :**

Au moyen d'une seringue, le mélange de composés est introduit dans la colonne sous forme de vapeur .Le dénommé gaz vecteur est un gaz chimiquement inerte de la phase mobile. La colonne présente une phase stationnaire. À travers la colonne, le gaz vecteur emporte avec lui les composés du mélange, ce trajet effectué par ces derniers se fait à des vitesses différentes. À leur arrivée, un détecteur transmet un signal électrique à un enregistreur. Des pics sont enregistrés sur le chromatographe exprimant les résultats. La

figure 8 est une représentation générale d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

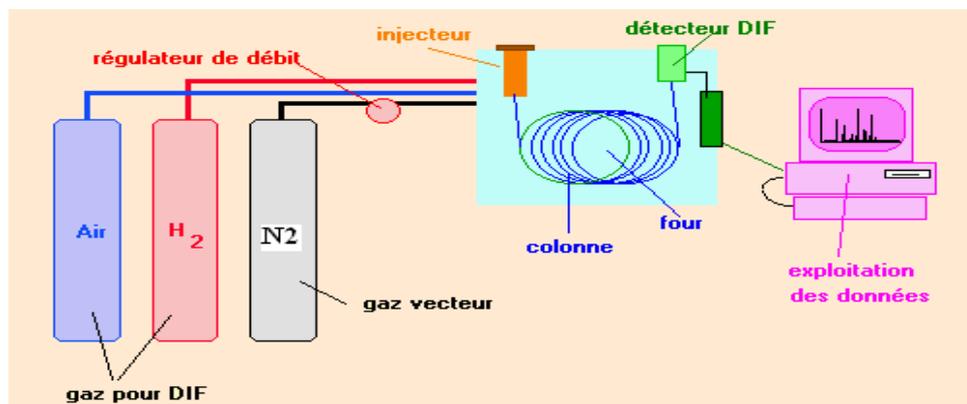


Figure 8 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

Tableau 3 : Conditions d'analyse de la CPG

Temps initial	3 min
Temps final	12 min
Gradient de température	10 °C/min
Température initiale	60 °C
Température finale	170 °C
Pression N <sub>2</sub>	3,45 psi
Pression H <sub>2</sub>	30 mL/min
Pression (air)	300 mL/min

- **Étalonnage de la CPG :**

Une préparation rigoureuse des mélanges de composition différentes et connues des produits est effectuée dans le but d'estimer les coefficients de réponse. Pour notre étude, nous avons utilisé un mélange d'époxyde de cyclohexène, du cyclohexanol, de la cyclohexanone, du cyclohexénol, de la cyclohexénone, du trans-1,2-cyclohexanediol, du cis-1,2-cyclohexanediol et le 1,2-diméthoxyéthane comme étalon standard. Afin de s'assurer de l'exactitude des surfaces de chaque pic, les constituants doivent être bien séparés par la colonne employée dans les mêmes conditions pour l'analyse des produits de la réaction.

$$A_X/A_{et} = \lambda_X/\lambda_{et} \cdot C_{et}/C_X$$

$C_X$  et  $C_{et}$  sont respectivement la concentration de chaque substance X et de l'étalon interne.  $A_X$  et  $A_{et}$  sont respectivement les aires des pics chromatographiques de chaque substance X et de l'étalon interne. Le tableau ci-dessous représente les temps de rétention de chaque produit :

**Tableau 4 :** Temps de rétention des différents composés de la réaction d'oxydation du cyclohexène

Produits	Temps de rétention (min)
Cyclohexène	4,44
Époxyde de cyclohexane	8,21
Cyclohexanol	12,28
Cyclohexanone	10,64
Cyclohexé-2-nol	13,43
Cyclohexén-2-one	13,20
Trans-1,2-cyclohexanediol	23,62
Cis-1,2-cyclohexanediol	22,33

• **Calcul des conversions et sélectivités :**

La conversion et la sélectivité sont calculées à l'aide des formules suivantes :

**Conversion (%)** =  $\frac{n_0 - n_f}{n_0} \times 100$   $n_0$  : quantité initiale de réactif.  $n_f$  : quantité finale de réactif

**Sélectivité (%)** =  $\frac{n_i}{\sum_i n_i} \times 100$   $n_i$  est la quantité du produit i.  $\lambda_x/\lambda_{et}$  : le rapport des coefficients

de réponse pour chaque substance X

**Références**

- [1] B. Tapin, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2012).
- [2] F. Serna, J. Lagneau, J.-M. Carpentier, Diffraction des rayons X et Catalyse, (2014) 1-12.
- [3] R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, D.L. Bryce, Journal of Chemical Education, (2014).
- [4] K.S. Sing, Colloids and Surfaces, 38 (1989) 113-124.
- [5] S. Boudjema, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2015).
- [6] B. Wunderlich, Academic Press, New York, (1990).
- [7] L. Bourja, Thèse de doctorat, Université de Toulon, (2011).
- [8] D. Lahcene, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2013).

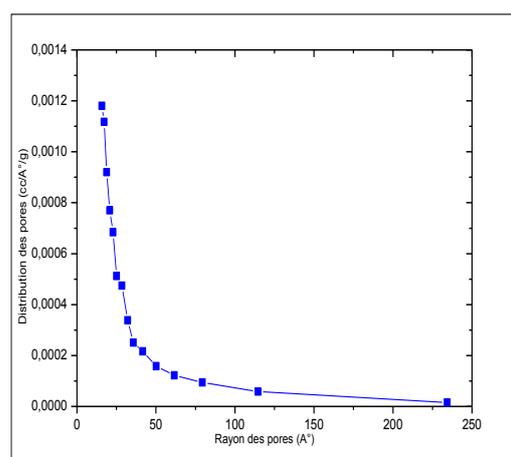
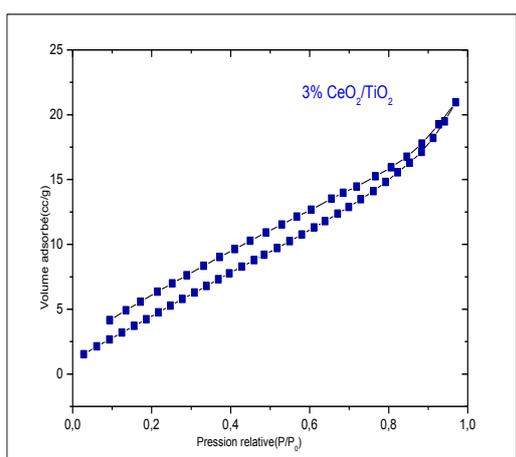
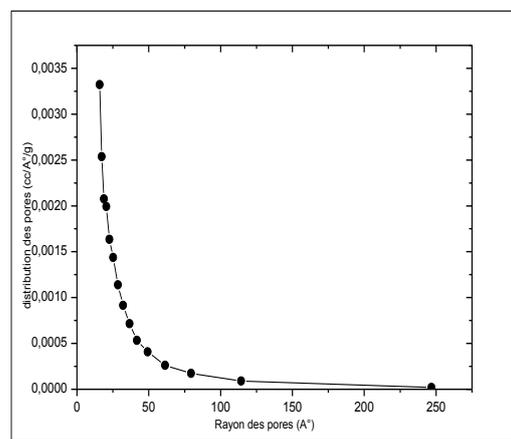
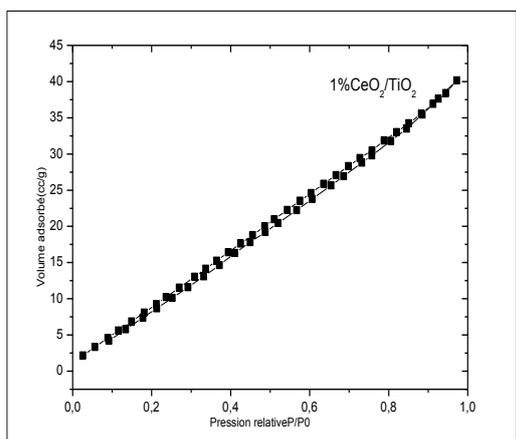
## Introduction

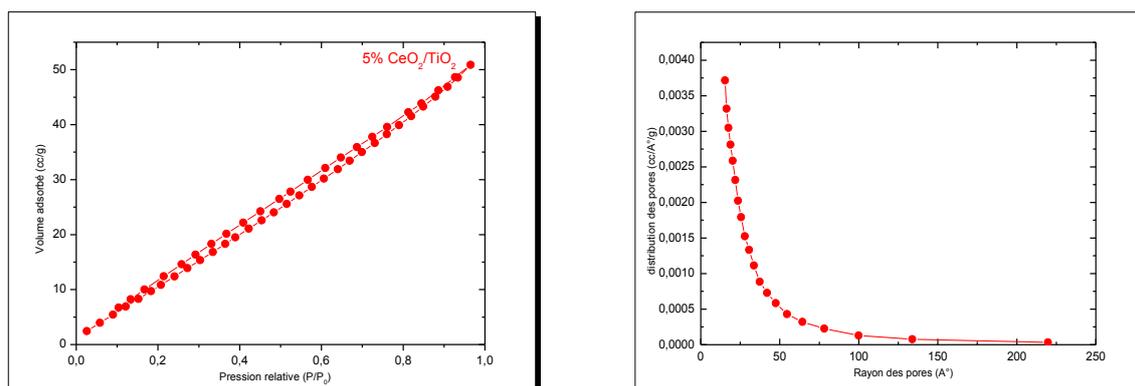
En utilisant des techniques physico-chimiques (BET, DRX, IR, ATG, MEB-EDX) nous avons tenté d'analyser l'évolution structurale et texturale des différents catalyseurs préparés X % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (X %=1 %, 2 %, 3 %, 5 %).

### 1 Caractérisation des catalyseurs :

#### 1.1 Méthode d'adsorption-désorption d'azote (théorie BET) :

La Figure 1 montre les différentes isothermes d'adsorption et de désorption du N<sub>2</sub> ainsi que la distribution des tailles de pores obtenues à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode BJH des échantillons X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> tous calcinés à 400 °C. Aussi nous soulignons que les matériaux X % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> subissent une phase de dégazage pendant 3 h à une température de 200 °C.





**Figure 1 :** Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et les distributions poreuses des matériaux X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et de la phase active CeO<sub>2</sub>.

Les résultats ont été exprimé à partir du classement IUPAC [1], il en ressort que les échantillons présentent des isothermes de Type IV avec une boucle d'hystérésis H4. Ce type d'isotherme désigne des matériaux microporeux incluant aussi la présence des mésopores. La distribution des tailles moyennes des pores sont dans la région microporeuse.

Les propriétés texturales résultantes de ces isothermes sont résumées dans le **Tableau 1** :

**Tableau 1 :** Surface spécifique et caractéristiques de la porosité

Matériau	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moyenne des pores (Å <sup>o</sup> )
<b>1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	24	0,032	16
<b>3% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	57	0,057	16
<b>5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	69	0,079	16

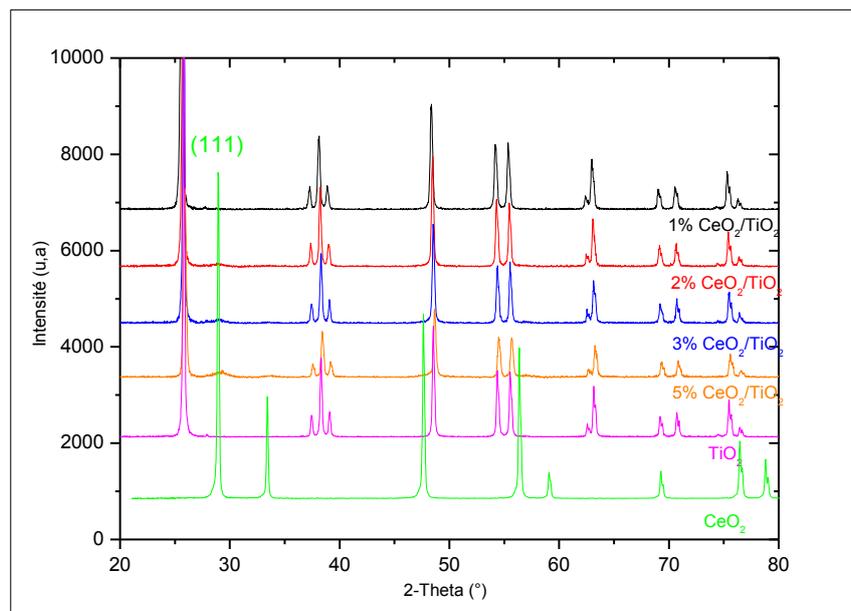
Nous notons une augmentation de la surface spécifique avec la teneur en cérine qui passe de 24 à 69 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et qu'il n'y a pas de blocage général des pores. Un comportement similaire a été obtenu par A. Ismail et al.[2] avec leur matériau CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Selon W. Xu et al. [3] Cette augmentation de la surface spécifique est une preuve qu'il y eu inhibition de l'agglomération des particules de TiO<sub>2</sub>. L'imprégnation de la cérine a amélioré la surface spécifique des échantillons, le volume poreux a augmenté alors que la taille moyenne des pores semble stable.

### 1.2 Diffraction des rayons X :

La Figure 2 représente les spectres de diffraction des rayons X pour les catalyseurs X % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Les pics de diffraction de TiO<sub>2</sub> de structure anatase apparaissent aux  $2\theta = 25,76^\circ$ ,  $38,13^\circ$ ,  $48,34^\circ$ ,  $54,22^\circ$ ,  $55,44^\circ$ ,  $62,95^\circ$ ,  $75,30^\circ$  correspondant respectivement aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (215) [4, 5].

Après imprégnation de l'oxyde de cérium sur le support, nous remarquons que les diffractogrammes des matériaux X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sont semblables à celui du support ce qui explique qu'il y a préservation de la structure [6]. D'autre part aucun pic attribuable à la cériine n'est observé pour le 1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ceci est dû à sa faible teneur.

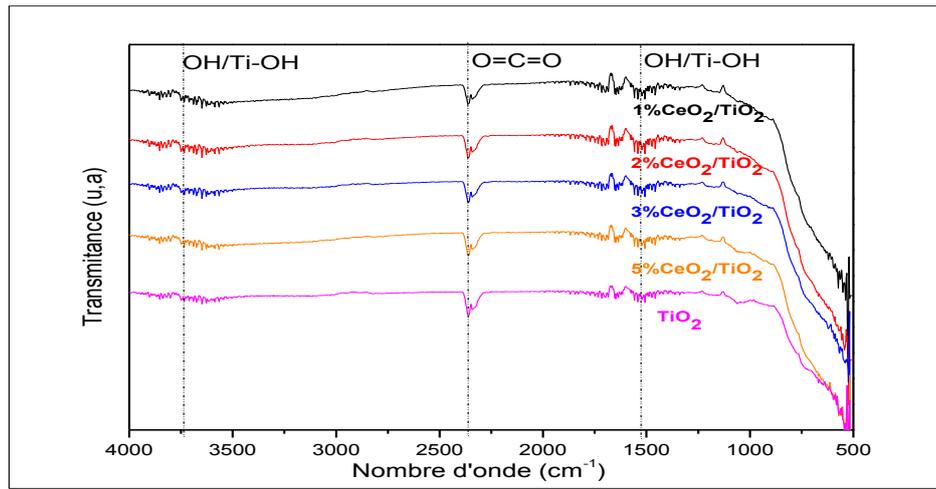
Cependant pour les matériaux 3% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et 5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> un pic est enregistré aux environ de  $2\theta = 28^\circ$  qui est relatif à la structure cubique fluorite de la cériine CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394) [7] et correspond au plan d'indice de Miller (111).



**Figure 2 :** Diffractogrammes des matériaux X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, support TiO<sub>2</sub> et phase active CeO<sub>2</sub>

### 1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

La superposition des spectres IRTF du support TiO<sub>2</sub> et des matériaux préparés (1 %, 2 %, 3 %, 5 %) CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> notée pour des nombres d'onde entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> sont représentés dans la Figure 3.



**Figure 3 :** Spectres IRTF des différents catalyseurs X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et du support TiO<sub>2</sub>

L'analyse de ces spectres a révélé les bandes comme suit :

- Les bandes centrées à 3783 cm<sup>-1</sup> et à 1600 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la fois aux vibrations de déformation des molécules d'eau et aux vibrations de la liaison Ti-OH [8-10]
- La bande à 2363 cm<sup>-1</sup> correspond à la présence des vibrations d'élongation antisymétriques du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère [11]
- La vibration de liaison (Ce-O) à 512 cm<sup>-1</sup> [12] n'apparaît pas à cause des interférences dans cette zone.

#### 1.4 Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX :

Cette technique permet de calculer la dimension des cristallites des matériaux préparés. Les images montrent une distribution hétérogène des particules. Nous remarquons (**Figure 4**) la présence de grosses particules de forme géométrique ayant des tailles comprises entre 175 et 200 μm pour le matériau 1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, de même de petites particules sont observées possédant des tailles de l'ordre 40 μm. Par ailleurs des vides en fond noir apparaissent sur l'image indiquant la présence des vides intergranulaire de taille 150 μm. Les topographies obtenues pour les matériaux 2-5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sont plus homogènes ou les particules deviennent de plus en plus petites. Ce qui confirme les résultats obtenus pour la mesure des surfaces spécifiques.

L'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) révèle la présence de Ce et Ti et confirme que les teneurs finales en CeO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> dans les échantillons sont compatibles avec le rapport Ce: Ti utilisé dans le mélange de départ. Et, les résultats quantitatifs de l'analyse

EDX ont révélé que les rapports massiques sont de 1,41 %, 2,75 % et 4,34 % pour 2, 3 et 5 %  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  respectivement. Pour 1%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ , nous n'avons pas pu réaliser les analyses EDX à cause des limites de l'appareil.

**Tableau 2** : Composition chimique des matériaux X%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  obtenue par EDX

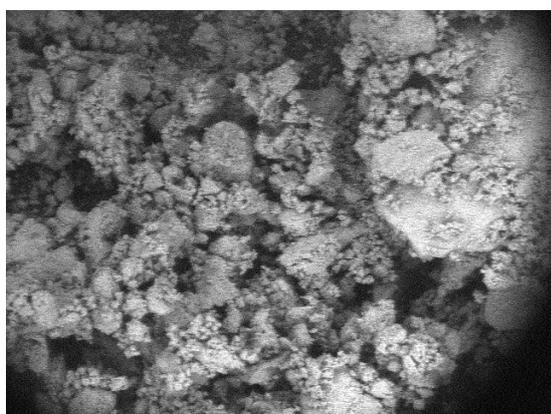
Matériaux	Teneur en $\text{CeO}_2$ (% massique)	Teneur en $\text{TiO}_2$ (% massique)
1% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	/	/
2% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	1,41	98,59
3% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	2,75	97,25
5% $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$	4,34	95,66



2019/03/18 09:47 L D4.0 x150 500 um

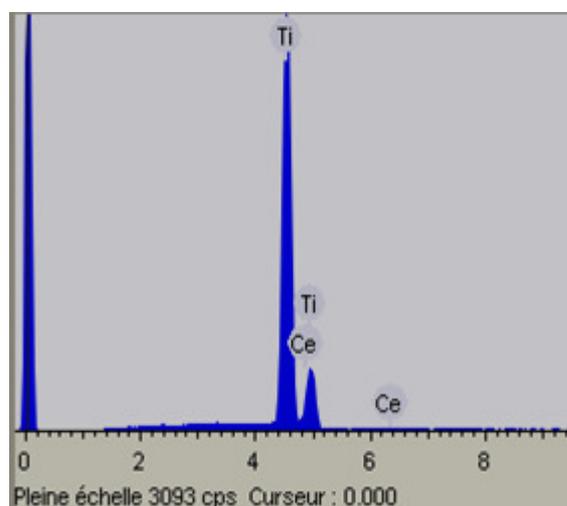
TM1000-FS\_Univ-TLEMCEN

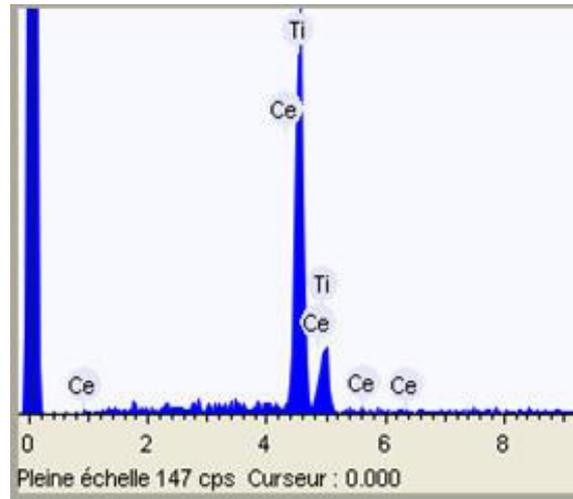
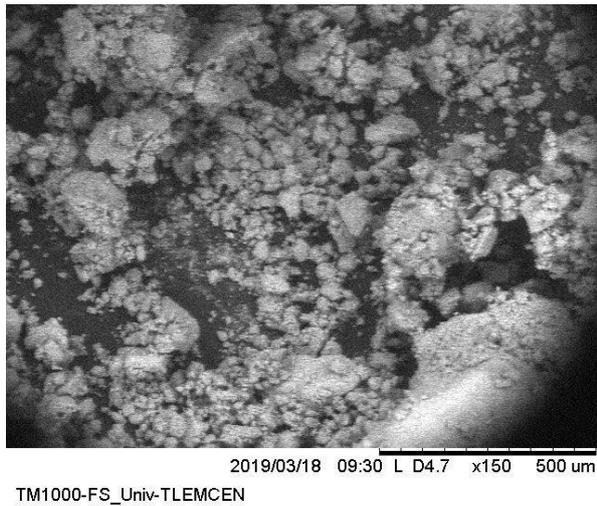
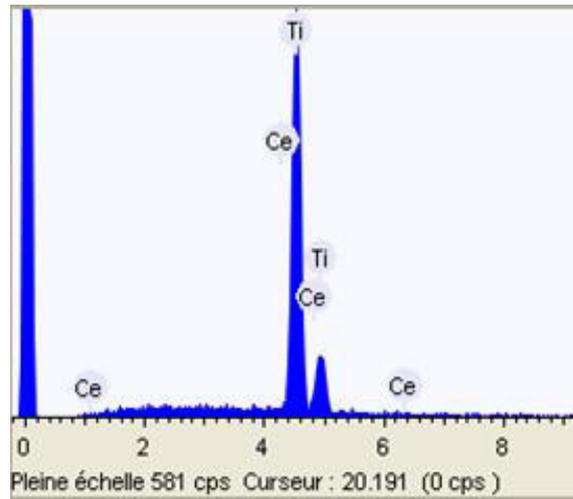
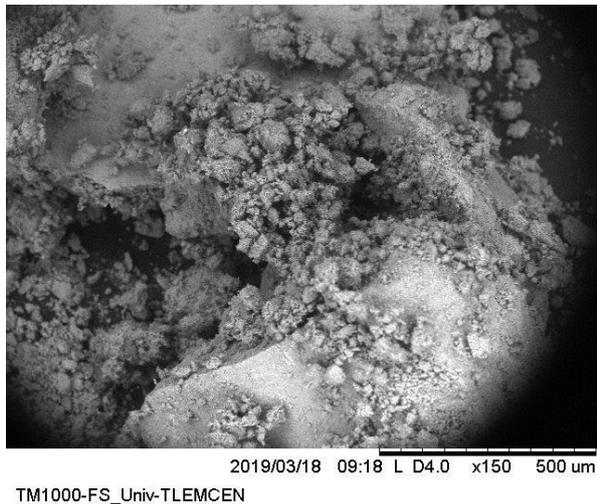
1%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$



2019/03/18 09:38 L D4.4 x150 500 um

TM1000-FS\_Univ-TLEMCEN



2% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>3% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>**Figure 4** : Caractérisation des matériaux X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> par MEB-EDX

### 1.5 Analyse thermogravimétrique :

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique des deux échantillons séchés 1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> et 5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sont représentés dans la **Figure 5**. Pour le matériau 1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, la première étape s'est déroulée à une température allant de 20 °C à 133°C avec une perte de masse de 9,13 % qui est due à l'évaporation de l'eau adsorbée et pour le 5 % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, cette étape se fait de 24 °C à 129 °C avec une perte de masse plus petite de l'ordre de 7,47 % . La deuxième étape est attribuée à la dehydroxylation de la surface qui apparaît à partir d'une température de 133°C jusqu'à 350 °C avec une perte de masse de 0,49 % pour le

1% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Pour le 5 % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> cette seconde étape se fait à une température de 129 °C allant jusqu'à 335 °C avec une perte de masse de l'ordre de 3,83 % [13]. De plus, un pic exothermique est apparu aux environs de 140 °C et qui correspond à l'énergie de déshydratation des oxydes préparés.

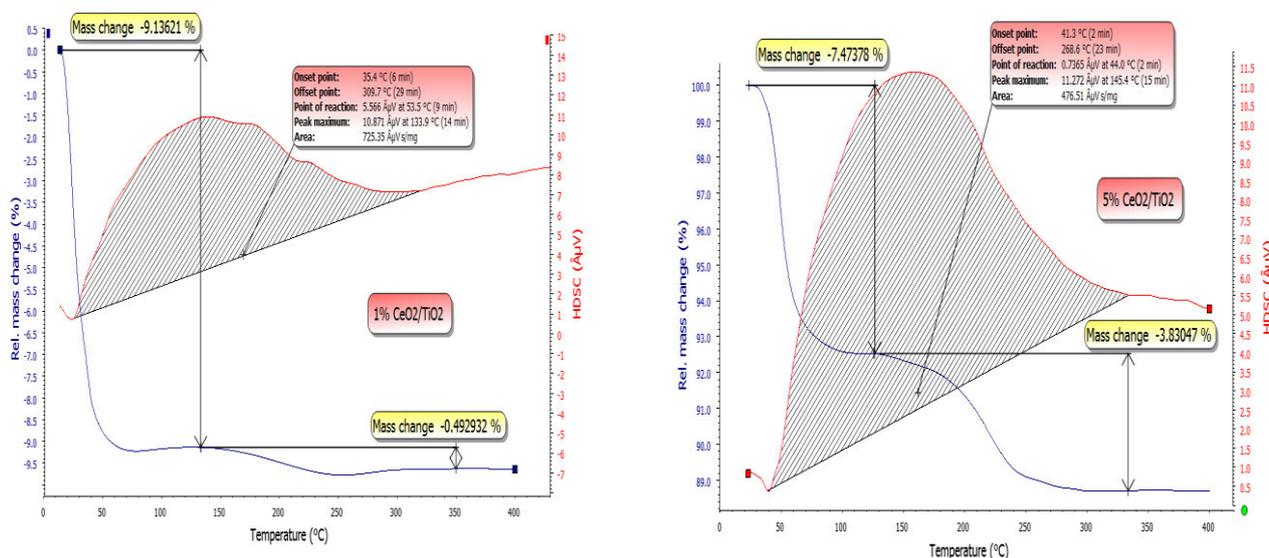


Figure 5: Analyse thermogravimétrique et DSC des matériaux 1% et 5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

## 2 Test catalytique :

Les performances catalytiques des différents catalyseurs préparés à savoir 1%, 2 %, 3 % et 5 % CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> ont été évaluées sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant à une température de 70 °C et en présence de l'heptane en tant que solvant. Un test à blanc ( sans catalyseur) a été réalisé , cependant lors des résultats de l'analyse aucun produit de la réaction n'est obtenu [9, 13].

Les résultats obtenus après 6 h de réaction avec les différents catalyseurs sont représentés dans le **Tableau** suivant :

Tableau 3 : Effet de la teneur en cériine CeO<sub>2</sub> sur l'oxydation du cyclohexène.

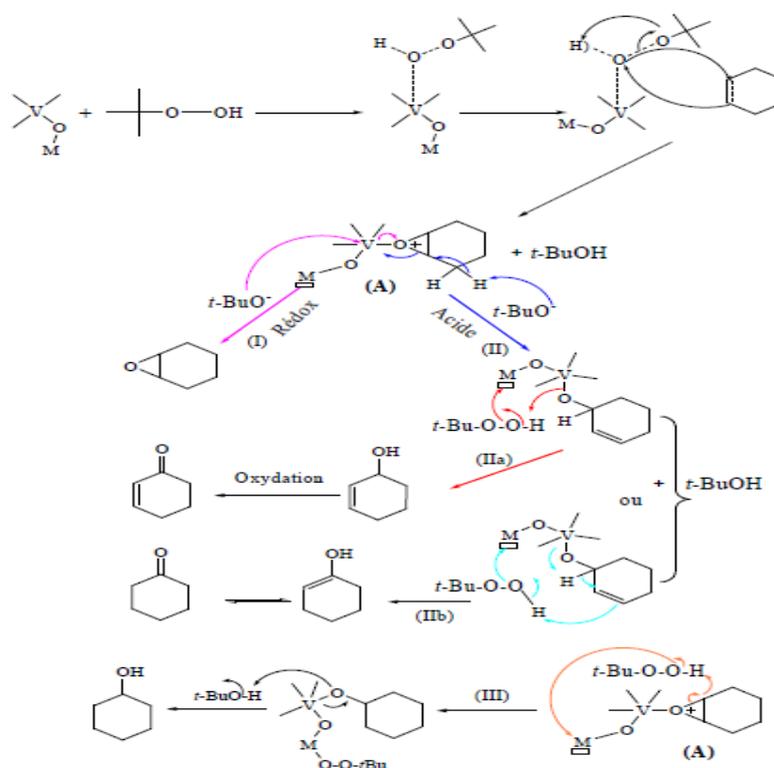
catalyseurs	Conv (%)	Sélectivité (%)					
		Époxyde	One	OI	Enol	Enone	Diol
Sans	0	0	0	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub> (support)	17	3,9	2,7	1,1	82,6	9,5	0
1 % CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	22	3,2	2,9	1,1	83,4	9,5	0
2 % CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	23	0	0	0	82,2	17,8	0
3 % CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	20	0	0	0	92,7	7,3	0
5 % CeO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	40	2,6	3,8	0	86,1	7,5	0

**Conditions opératoires :** V<sub>TBHP</sub> = 5,5 mL, V<sub>Heptane</sub> = 25 mL, V<sub>Cyclohexène</sub> = 3,5 mL, m<sub>catalyseur</sub> = 0,05g, T = 70 °C, t = 6h

Nous avons initialement testé le support  $\text{TiO}_2$  et une conversion de l'ordre de 17 % est obtenue avec une sélectivité majoritaire en cyclohexène-1-ol ainsi qu'une sélectivité en époxyde de cyclohexane, cyclohexanone, cyclohexanol et cyclohexène-1-one de 4 ; 2,7 ; 1,1 et 9,5 % respectivement.

En imprégnant le support  $\text{TiO}_2$  avec la cérine, nous avons remarqué une augmentation de la conversion avec la teneur ou elle passe de 17 % jusqu'à 40 % pour le catalyseur 5 %  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ .

En ce qui concerne la sélectivité, la réaction est orientée essentiellement vers la formation des produits d'oxydation allylique où ~ 86 % de cyclohexène-1-ol sont formés. B. G. Rao et al. [14] ont démontré dans leurs travaux que la cérine  $\text{CeO}_2$  favorise le chemin allylique et oriente la sélectivité vers le cyclohexène-1-ol. Selon la littérature, l'oxydation du cyclohexène suit deux chemins distincts : Le premier chemin une époxydation en présence des catalyseurs possédant un pouvoir redox élevé qui donne l'époxyde du cyclohexane et le diol. Le deuxième chemin est une oxydation allylique en présence des catalyseurs à pouvoir acide élevé qui donne le cyclohexénol, la cyclohexénone, le cyclohexanone et la cyclohexanol [15]. Un schéma réactionnel a déjà été proposé par El Korso et al. [16].



**Schéma 1** : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des oxydes à base de vanadium [16].

D'autre part, la surface spécifique BET élevée du catalyseur 5%CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (Tableau 1) a joué un rôle crucial dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, car un catalyseur ayant une grande surface peut fournir un plus grand nombre de sites de surface actifs qui va favoriser l'oxydation des molécules de cyclohexène, entraînant une conversion élevée du cyclohexène (40 %) . un résultat identique est obtenu par B. G. Rao et al. [14]

Nous avons également fait une étude cinétique qui a donné des résultats erronés à cause de la durée du stockage des prélèvements.

### Références

- [1] K.S. Sing, Pure and applied chemistry, 57 (1985) 603-619.
- [2] A.A. Ismail, H. Bouzid, Journal of colloid and interface science, 404 (2013) 127-134.
- [3] W. Xu, Y. Yu, C. Zhang, H. He, Catalysis Communications, 9 (2008) 1453-1457.
- [4] H. Abdullah, M.R. Khan, M. Pudukudy, Z. Yaakob, N.A. Ismail, Journal of Rare Earths, 33 (2015) 1155-1161.
- [5] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, Kasetsart J.(Nat. Sci.), 42 (2008) 357-361.
- [6] L. Feng, H. Wang, X. Han, Materials Research Innovations, 19 (2015) S8-111-S118-113.
- [7] N. Sutradhar, A. Sinhamahapatra, S. Pahari, M. Jayachandran, B. Subramanian, H.C. Bajaj, A.B. Panda, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 7628-7637.
- [8] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen., (2015).
- [9] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Advances, 5 (2015) 29167-29178.
- [10] S. Ouidri, H. Khalaf, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 207 (2009) 268-273.
- [11] C. Maciel, Fuel, 97 (2012) 245-252.
- [12] R. Deus, M. Cilense, C. Foschini, M. Ramirez, E. Longo, A. Simões, Journal of Alloys and Compounds, 550 (2013) 245-251.
- [13] S. Ghosh, S.S. Acharyya, S. Adak, L.S. Konathala, T. Sasaki, R. Bal, Green Chemistry, 16 (2014) 2826-2834.
- [14] B.G. Rao, P. Sudarsanam, P. Nallappareddy, M.Y. Reddy, T.V. Rao, B.M. Reddy, Research on Chemical Intermediates, 44 (2018) 6151-6168.
- [15] 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.
- [16] S. Hamza Reguig-El Korso, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2013).

## Conclusion générale

---

Ce présent travail a consisté à la synthèse de la cérine  $\text{CeO}_2$  supporté sur le dioxyde de titane avec différentes teneurs en cérine par la méthode d'imprégnation. De plus, en présence de l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant, nous avons expérimenté ces matériaux dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. La caractérisation des différents matériaux à savoir le 1% , 2%, 3% et 5%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  a été réalisée par plusieurs techniques telle que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X(DRX) , mesure des surfaces spécifiques (BET), analyse thermogravimétrique ainsi que la microscopie électronique couplé à l'EDX.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des matériaux préparés a révélé des bandes caractéristiques de OH ainsi que des bandes Ti-OH.

Il en ressort des résultats de l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  que les échantillons présentent des isothermes de Type IV avec une boucle d'hystérésis H4. Nous notons aussi une augmentation de la surface spécifique avec la teneur en cérine.

D'autre part la diffraction des rayons X a permis d'identifier les pics de diffraction de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase et celle de la cérine.

L'analyse thermogravimétrique des deux échantillons séchés 1%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  et 5%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  ont montré des pics exothermiques et des pertes de masses dues à l'évaporation de l'eau adsorbée et à la dehydroxylation de la surface.

La microscopie électronique à balayage nous a permis de calculer la dimension des cristallites des matériaux préparés et d'estimer par EDX la teneur réelle de cérine déposée.

La réactivité des matériaux préparés a été effectuée pour la réaction d'oxydation du cyclohexène avec le TBHP en présence de l'heptane comme solvant à la température de reflux de 70 °C. D'après les résultats, nous avons remarqué que la conversion en cyclohexène augmente avec la teneur en cérine où le matériau 5%  $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$  a présenté les meilleures performances catalytiques.

### Résumé

Notre travail a été mené dans le laboratoire LCSCO de Tlemcen pour la préparation des catalyseurs d'oxydes mixtes X% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> avec différentes teneurs en cérine à savoir 1 %, 2 %, 3 % et 5 %. Cette préparation se fait par la méthode d'imprégnation. Les divers catalyseurs élaborés sont caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Une évaluation des performances catalytiques des matériaux préparés est réalisée en réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide en présence de l'hydroperoxyde de tertio-butyle comme oxydant.

Des pics de diffraction de TiO<sub>2</sub> de structure anatase et celles de la cérine sont identifiées par DRX. L'analyse IR a permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des groupes hydroxyles OH ainsi que des bandes Ti-OH. L'analyse texturale montre une augmentation de la surface spécifique avec la teneur en cérine ce qui est confirmé par la MEB par la distribution des particules qui devient de plus en plus homogène avec l'augmentation de la teneur en cérine. L'analyse thermogravimétrique ATG a révélé deux pertes de masse due à l'évaporation de l'eau adsorbée et à la déshydroxylation sur la surface. Le test catalytique a montré que l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> accroît l'activité catalytique des catalyseurs et oriente la réaction essentiellement vers la formation des produits d'oxydation allylique. En comparant l'activité catalytique des catalyseurs pour les différentes teneurs en cérine, la meilleure conversion (40%) et la meilleure sélectivité en cyclohexène-1-ol (86 %) respectivement sont obtenues par le 5% CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> en présence du TBHP.

**Mots clés :** Dioxyde de titane, Cérine, Oxydation du cyclohexène, Hydroperoxyde de tertio-butyle.

### Abstract

Our work was carried out in the LCSCO laboratory of Tlemcen for the preparation of mixed oxides catalysts X% CeO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> with different loading in ceria ie 1%, 2%, 3% and 5%. This preparation is done by the impregnation method. The various catalysts developed are characterized by several physicochemical techniques. An evaluation of the catalytic performances of the materials prepared is carried out in the oxidation reaction of cyclohexene in the liquid phase in the presence of tert-butyl hydroperoxide as oxidant.

TiO<sub>2</sub> peaks of anatase structure and that of ceria are identified by XRD. The IR analysis made it possible to highlight the characteristic bands of OH hydroxyl groups as well as Ti-OH bands. The textural analysis shows an increase in the specific surface area with the cerium content which is confirmed by the SEM by the particle distribution which becomes more and more homogeneous with the increase of the cerine content. Thermogravimetric analysis TGA revealed two mass losses due to evaporation of adsorbed water and dehydroxylation on the surface. The catalytic performance showed that the CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> mixed oxide increases the catalytic activity of the catalysts and directs the reaction essentially towards the formation of the allylic oxidation products. Comparing the catalytic activity of the catalysts for the different cerine contents, the best conversion (40%) and the best cyclohexene-1-ol selectivity (86%) respectively are obtained with 5% CeO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> in the presence of TBHP as oxidant.

**Key words:** Titanium dioxide, Ceria, Cyclohexene oxidation, Tert-butyl hydroperoxide

### ملخص

تم تنفيذ عملنا في مخبر LCSCO بتلمسان لتحضير محفزات الأكسيدات المختلطة X% CeO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> بمحتويات مختلفة وهي 1% و 2% و 3% و 5%. تم هذا التحضير بطريقة التحميل. قد اجري تشخيص انواع المحفزات المستخدمة بالعديد من التقنيات الفيزيائية الكيميائية. تم إجراء تقييم فعالية المحفزات المحضرة في التفاعل اكسدة سيكلوهيكسين في الطور السائل بوجود هيدرو بيروكسيد ثلاثي البوتيل كمؤكسد.

يتم تحديد وجود anatase TiO<sub>2</sub> و ceria بواسطة XRD. بين تحليل الأشعة تحت الحمراء IR على الروابط المميزة لمجموعات OH الهيدروكسيل وكذلك روابط Ti-OH. يظهر التحليل التكويني زيادة في مساحة السطح المحددة مع ارتفاع محتوى سيريا CeO<sub>2</sub> وهو ما يؤكد SEM من خلال توزيع الجزيئات الذي يصبح أكثر تجانساً مع زيادة محتوى السيريوم. كشف التحليل ATG اثنين من خسائر الكتلة بسبب تبخر الماء كثف وإزالة الهيدروكسيل على السطح. أظهر الاختبار التحفيزي أن أكسيد مختلط CeO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub> ينمي النشاط التحفيزي ويوجه التفاعل بشكل خاص نحو تكوين منتجات الأكسدة الأليليك. بمقارنة النشاط التحفيزي لمختلف المحفزات المحضرة بمحتويات سيرين المختلفة ، نتج ان أفضل تحويل (40%) وأميز انتقائية لـ cyclohexene-1-ol (86%) على التوالي حصل من طرف 5% CeO<sub>2</sub> /TiO<sub>2</sub> بوجود TBHP .

الكلمات مفتاحية : ديبوكسيد تيتان, سرين تفاعل, سيكلوهيكسين بيروكسيد ثلاثي البوتيل.