

# THESE

Préparée dans le cadre d'une cotutelle de thèse Tlemcen-Poitiers  
Pour l'obtention du Grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE  
TLEMCCEN**

Faculté des Sciences

et

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)

(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École Doctorale : Sciences pour l'Environnement Gay Lussac

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

**Driss LAHCENE**

\*\*\*\*\*

**Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type  $M_xO_y-TiO_2$  (M =  
V, Zr et Si) par voie Sol-Gel. Application à l'époxydation du  
cyclohexène.**

\*\*\*\*\*

Directeurs de Thèse :

**Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM (Tlemcen)**

**Laurence PIRAULT-ROY (Poitiers)**

\*\*\*\*\*

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

\*\*\*\*\*

## JURY

<b>Rapporteurs</b>	<b>Dr Abdelkader BENGUEDDACH</b>	Professeur, Université d'Oran
	<b>Dr Pascal GRANGER</b>	Professeur, Université de Lille
<b>Examineurs</b>	<b>Dr Redouane BACHIR</b>	Professeur, Université de Tlemcen
	<b>Dr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM</b>	Professeur, Université de Tlemcen
	<b>Dr Charles KAPPENSTEIN</b>	Professeur, Université de Poitiers
	<b>Dr Laurence PIRAULT-ROY</b>	Professeur, Université de Poitiers

**Je dédie ce travail à :**

- ✓ La mémoire de mon père
  
- ✓ Ma mère, une femme exceptionnelle qui, par son amour,  
son dévouement et son soutien inconditionnel m'a  
permis d'arriver là où je suis.
  
- ✓ Ma femme pour sa patience et son amour
  
- ✓ Mes frères et mes sœurs.
  
- ✓ Toute ma famille et tous mes amis(es).
  
- ✓ Tous ceux que me sont chers.

## **Remerciements**

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université Abou bek̄r Belk̄aid de Tlemcen, sous la direction de Monsieur **Abderrahim Chouk̄chou-Braham**, Professeur à l'université de Tlemcen et au sein L'institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (IC2MP) au l'université de Poitiers. Je remercie sincèrement ses directeurs successifs Madame Professeur **Laurence Pirault-Roy** et Monsieur le Professeur **Charles Kappenstein**, m'avoir accueilli dans cet institut.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Abderrahim Chouk̄chou-Braham**, pour m'avoir suivi le long de ma carrière (de 2002 à ce jour). Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir encadré et guidé, pour son aide technique, scientifique et morale, pour ses encouragements et surtout pour sa disponibilité dont il a fait preuve à mon égard. Ses qualités humaines et scientifiques m'ont été d'une aide précieuse.*

*Tout d'abord, J'adresse mes très sincères remerciements à Madame **Laurence Pirault-Roy**, qui a dirigé cette thèse avec rigueur et compétence, pour ses précieux conseils, son aide, sa patience et la sympathie qu'elle a démontrée pendant mon séjour à Poitiers.*

*J'exprime toute ma gratitude à l'égard Monsieur **Charles Kappenstein** de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Son soutien et sa confiance durant les dix huit mois ont permis la réalisation de ce travail.*

*Je remercie également tous les membres du Jury, Monsieur **Pascal Granger** Professeur à l'université des Sciences et Technologies de Lille et Monsieur **Abdelkader Bengueddach**, Professeur à l'université d'Oran, d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **Redouane BACHIR**, Professeur à l'université de Tlemcen et directeur du laboratoire LCSCO pour l'honneur qu'il m'a fait pour présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie le **Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique** ainsi que **l'université de Bechar** pour le financement qui m'a été accordé lors de mon séjour de dix-huit mois à Poitiers.*

*Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe de catalyse par les métaux (IC2MP); techniciens, permanents et en particulier les ingénieurs du service commun, qui m'ont*

*témoigné sympathie et gentillesse, qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance et de mon amitié.*

*Je tiens à remercier de manière très spéciale tous les membres du laboratoire de Catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO); techniciens et permanents, qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance et de mon amitié de plus d'une décennie.*

# *Sommaire*



<i>Introduction générale</i> .....	<b>1</b>
Références bibliographiques .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>I. Étude bibliographique</b> .....	<b>4</b>
<b>I.1. Oxydes mixtes :</b> .....	<b>5</b>
I.1.1. Oxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	5
I.1.1.1. Anatase .....	5
I.1.1.2. Rutile : .....	6
I.1.2. Oxyde mixte V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	7
I.1.3. Oxyde mixte ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	8
I.1.4. Oxyde mixte SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	9
<b>I.2. Voie sol-gel</b> .....	<b>10</b>
I.2.1. Introduction.....	10
I.2.2. Définition.....	10
I.2.3. Principes physico-chimiques .....	11
I.2.4. Précurseurs.....	11
I.2.5. Mécanismes réactionnels .....	12
I.2.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	13
I.2.7. Influence du séchage.....	13
I.2.8. Applications du procédé sol-gel en catalyse .....	13
I.2.9. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel .....	14
<b>I.3. Epoxydation des oléfines</b> .....	<b>14</b>
I.3.1. Introduction.....	14
I.3.2. Voie d'époxydation.....	15
I.3.2.1. Epoxydation non catalytique .....	15
I.3.3. Epoxydation en catalyse homogène .....	16
I.3.4. Epoxydation en catalyse hétérogène .....	18
I.3.5. Epoxydation du cyclohexène .....	20
I.3.6. Effet de l'oxydant .....	21
I.3.6.1. Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	21
I.3.6.2. Tert-butyl hydroperoxyde (TBHP).....	23
I.3.7. Effet du solvant.....	25
<b>I.4. Conclusions et objectifs</b> .....	<b>27</b>
Références bibliographiques .....	29
<b>II. Synthèse et Techniques de caractérisation</b> .....	<b>33</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>33</b>
<b>II.2. Préparation des oxydes mixtes</b> .....	<b>33</b>
II.2.1. Préparation de l'oxyde simple TiO <sub>2</sub> .....	34
II.2.2. Préparation des oxydes mixtes X % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %).....	34
II.2.3. Préparation des oxydes mixtes X % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %).....	34
II.2.4. Préparation des oxydes mixtes X % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %).....	35
<b>II.3. Séchage et calcination</b> .....	<b>35</b>
<b>II.4. Techniques de caractérisation</b> .....	<b>36</b>
II.4.1. Analyse élémentaire.....	36
II.4.1.1. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) .....	36
II.4.1.2. Absorption atomique de flamme (AAF).....	37
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	39
II.4.2.1. Principe .....	39
II.4.2.2. Manipulation et mesures .....	40
II.4.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD-ATG) .....	41
II.4.3.1. Manipulation et mesures .....	42
II.4.4. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET) .....	42
II.4.4.1. Principe .....	42
II.4.4.2. Manipulation et mesures .....	43
II.4.4.3. Calcul de la taille des pores (Méthode de Gurvitsch).....	44

II.4.5.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	45
II.4.5.1.	Critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides .....	46
II.4.5.2.	La pyridine .....	46
II.4.5.3.	Aspect quantitatif .....	47
II.4.5.4.	Manipulation et mesures .....	48
<b>II.5.</b>	<b>Réactivité catalytique : époxydation du cyclohexène.....</b>	<b>49</b>
<b>II.6.</b>	<b>Condition opératoire.....</b>	<b>49</b>
II.6.1.	Titration iodométrique.....	49
II.6.1.1.	Principe .....	50
II.6.1.2.	Mode opératoire .....	50
II.6.2.	Analyse des produits par chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	50
II.6.2.1.	Chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....	50
II.6.2.2.	Étalonnage de la CPG.....	51
II.6.2.3.	Calcul des conversions, sélectivités et rendements. ....	56
II.6.2.4.	Préparation de la solution à injecter .....	57
<b>II.7.</b>	<b>Époxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et X%M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>57</b>
II.7.1.	Dosage iodométrique et analyse de CPG .....	57
II.7.1.1.	Mode opératoire .....	57
	Références bibliographiques .....	59
<b>III.</b>	<b>Caractérisation des catalyseurs de type X wt. % M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>60</b>
<b>III.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>61</b>
<b>III.2.</b>	<b>Caractérisation de TiO<sub>2</sub> et du système Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5 ; 10 ; 15 et 20 %).....</b>	<b>61</b>
III.2.1.	Caractérisation structurale des xérogels de TiO <sub>2</sub> et Xwt.%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	61
III.2.1.1.	Absorption atomique à flamme (AAF).....	61
III.2.1.2.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	61
i)	Estimation des tailles moyennes des cristallites (d) .....	63
III.2.1.3.	Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATG-ATD).....	63
III.2.2.	Caractérisation texturale des xérogels de TiO <sub>2</sub> et Xwt.%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	66
III.2.2.1.	Mesure de la surface spécifique et du volume poreux .....	66
III.2.2.2.	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées .....	68
III.2.2.3.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	68
<b>III.3.</b>	<b>Caractérisation du système Xwt.%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5 ; 10 ; 15 et 20 %).....</b>	<b>71</b>
III.3.1.	Caractérisation structurale des xérogels Xwt.%ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	71
III.3.1.1.	Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) .....	71
III.3.1.2.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	71
i)	Estimation des tailles moyennes des cristallites (d) .....	72
III.3.1.3.	Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATG-ATD).....	73
III.3.2.	Caractérisation texturale des xérogels Xwt.%ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	74
III.3.2.1.	Surface spécifique et volume poreux (BET) .....	74
III.3.2.2.	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées .....	76
III.3.2.3.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	76
<b>III.4.</b>	<b>Caractérisation du système Xwt.%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5 ; 10 ; 15 et 20 %).....</b>	<b>79</b>
III.4.1.	Caractérisation structurale des xérogels Xwt.%SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	79
III.4.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX) .....	79
i)	Calcul des tailles moyennes des cristallites (d) .....	80
III.4.1.2.	Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATG-ATD).....	80
III.4.2.	Caractérisation texturale des xérogels Xwt.%SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> .....	81
III.4.2.1.	Mesure la surface spécifique et volume poreux (BET) .....	81
III.4.2.2.	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées .....	83
III.4.3.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	83
<b>III.5.</b>	<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>85</b>
<b>III.6.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>86</b>
	Références bibliographiques .....	87
<b>IV.</b>	<b>Réactivité catalytique : époxydation du cyclohexène.....</b>	<b>88</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>89</b>

<b>IV.2. Epoxydation du cyclohexène .....</b>	<b>89</b>
<b>IV.3. Aanalyse des produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène .....</b>	<b>89</b>
IV.3.1.1. En présence de Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	89
IV.3.1.2. En présence le triphénylphosphine (TPP) .....	90
<b>IV.4. Époxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en présence l'alcool et l'heptane..</b>	<b>90</b>
IV.4.1. Résultats d'analyse de CPG .....	90
<b>IV.5. Époxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et le système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.6. Époxydation du cyclohexène par le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>91</b>
<b>IV.7. Epoxydation du cyclohexène par le système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>92</b>
<b>IV.8. Influence de certains paramètres sur la réaction d'époxydation.....</b>	<b>93</b>
IV.8.1. Effet de la température .....	93
IV.8.2. Effet du solvant .....	94
IV.8.3. Discussion sur l'effet du solvant .....	97
IV.8.3.1. Heptane comme solvant .....	98
IV.8.3.2. Acétonitrile comme solvant.....	98
<b>IV.9. Etude de la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>99</b>
IV.9.1. Effet de la masse de catalyseur .....	99
IV.9.2. Cinétique de la réaction.....	102
IV.9.3. Effet de vieillissement.....	102
<b>IV.10. Conclusion .....</b>	<b>103</b>
Références bibliographiques .....	105
<b><i>Discussion &amp; conclusion générale.....</i></b>	<b><i>106</i></b>





# *Introduction générale*



Les oxydes métalliques suscitent depuis longtemps, un intérêt technologique et industriel justifié par leurs propriétés diverses (optiques, électriques et magnétiques), associées à leurs caractéristiques générales telles la dureté mécanique et la stabilité thermique. Le grand rapport surface/volume rend leur utilisation intéressante en catalyse [1].

Les oxydes mixtes ont été largement utilisés en catalyse parce que les propriétés des différents oxydes simples peuvent être modifiées par la présence des phases voisines. L'étude bibliographique montre que  $\text{TiO}_2$  est modifié avec d'autres oxydes comme  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  afin de changer ses propriétés structurales ou sa surface et aussi afin d'améliorer son activité [2-5].

De nombreuses voies de synthèse existent pour la préparation des oxydes mixtes et parmi ces méthodes, citons la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (coprécipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale. Le procédé sol-gel est la méthode la plus utilisée à cause de la bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des produits obtenus. Le choix de la méthode de préparation des oxydes mixtes dépend de leur utilisation car elle affecte directement la morphologie du solide et donc ses propriétés intrinsèques. En effet, dans le cas d'une utilisation en catalyse hétérogène, les propriétés catalytiques intrinsèques du catalyseur dépendent de sa morphologie et donc de son mode de synthèse [6].

Il y a eu récemment un intérêt croissant dans le développement de catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation des oléfines en phase liquide par l'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène ou les peroxydes organiques. Les réactifs ont montré une bonne efficacité comme oxydants écologiques qui après décomposition donnent des sous-produits tel que l'eau ou les alcools. L'oxydation des oléfines en catalyse hétérogène trouve à l'échelle industrielle des applications chimiques et biologiques. Les produits de l'oxydation sont des matières premières qui servent comme réactifs en chimie fine et macromoléculaire [7].

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante utilisée pour produire l'oxyde du cyclohexène, qui est un intermédiaire essentiel dans le domaine de la chimie fine. La production d'époxydes ouvre une voie de développement des procédés chimiques doux et verts, pour la synthèse de l'acide adipique matière première utilisée dans la production du nylon 6,6 [8]. L'utilisation des catalyseurs solides sur la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence TBHP comme oxydant a mis en évidence la formation

de 2-cyclohexène-1-one, le 2-cyclohexène-1-ol, et trans-cyclohexane-1,2-diol en plus de l'oxyde de cyclohexène [9, 10].

La probématique de notre travail est la réactivité catalytique de l'époxydation du cyclohexène. Cette réaction est catalysée par différents matériaux catalytiques. Dans notre cas nous avons choisi les oxydes mixtes à base de  $\text{TiO}_2$  comme matériau catalytique. Les trois oxydes  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  choisis sont largement utilisés dans la catalyse notamment dans la réaction d'oxydation des alcanes et des alcènes et en photocatalyse. Parmi leurs propriétés physiques : leurs points de fusion élevés et leurs haute résistances à la corrosion par des acides. Ils présentent des propriétés chimiques intéressantes, telles que les propriétés acido-basiques et leur caractéristique structurale. Nous avons choisi :

- $\text{V}_2\text{O}_5$  : pour son pouvoir oxydant.
- $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  pour leur caractère acide qu'ils peuvent avoir.

L'objectif de ce travail est l'optimisation, d'une part, des conditions de préparation des catalyseurs  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Si}$  et  $\text{Zr}$ ) par la voie sol-gel et la caractérisation de ces catalyseurs par plusieurs méthodes physico-chimiques (DRX, ATG-ATD, BET, FT-IR, AAF et ICP), et d'autre part, des conditions de la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio-butyl (TBHP). Nous avons examiné aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux (solvant, température de réaction, masse du catalyseur) sur le rendement en époxyde.

Notre travail est divisé en quatre chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique englobant d'une part les connaissances relatives aux oxydes mixtes  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Si}$  et  $\text{Zr}$ ), et d'autre part la méthode de préparation notamment la méthode sol-gel et la réaction d'époxydation du cyclohexène avec quelques paramètres liés aux conditions réactionnelles.

Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales à savoir la méthode de préparation de nos matériaux et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (DRX, ATG-ATD, BET, FT-IR, AAF et ICP).

Le troisième chapitre est réservé aux résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés  $\text{X}\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Si}$  et  $\text{Zr}$ ), ( $\text{X} = 5 ; 10 ; 15$  et  $20 \%$ ).

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux. La réaction choisie est l'époxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux notamment l'effet du solvant, l'effet de la masse du catalyseur, l'effet de vieillissement et l'étude cinétique pour améliorer la conversion et la sélectivité en époxyde.

En fin, dans la dernière partie du travail, nous présentons une discussion et conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

**Références bibliographiques**

- [1] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*. ed. ; Inter Edition/CNRS : **1994**.
- [2] K. Alexopoulos, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, *Journal of Catalysis*, **2012**, 295, 195-206.
- [3] Y. Zhang, Y. Wu, M. Chen, L. Wu, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**, 353 (2-3), 216-225.
- [4] V. Choque, P. R. de la Piscina, D. Molyneux, N. Homs, *Catalysis Today; Catalysis of the XXI Century: Towards a Sustainable Chemistry - XXI Ibero-American Symposium of Catalysis, Málaga-Benalmádena, Spain, 2008*, **2010**, 149 (3-4), 248-253.
- [5] Y. Zhai, W. Qiu, H. He, *Gongye Cuihua*, **2009**, 17 (2), 60-64.
- [6] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*. ed.; Marcel Dekker: **1993**.
- [7] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Academic Press, New York*, **1981**, 271.
- [8] J. M. Thomas, R. Raja, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 551-560.
- [9] L. M. González, A. L. Villa de P., C. Montes de C., A. Sorokin, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47 (36), 6465-6468.
- [10] M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies, W. Grünert, *Journal of Catalysis*, **2010**, 269 (2), 367-375.

# *I. Étude bibliographique*



## **I.1. Oxydes mixtes :**

Les oxydes métalliques suscitent depuis longtemps, un intérêt technologique et industriel justifié par leurs propriétés diverses (optique, électrique et magnétique...), associées à leurs caractéristiques générales telles que la dureté mécanique, la stabilité thermique et l'inertie chimique. Le grand rapport surface/volume rend leur utilisation intéressante en catalyse [1].

L'utilisation des oxydes mixtes comme catalyseurs a connu un développement conséquent ces dernières années. L'étude bibliographique montre que  $\text{TiO}_2$  est modifié par d'autres oxydes tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MoO}_3$  afin de changer ses propriétés structurales ou sa surface et aussi afin d'améliorer son activité [2].

Les raisons majeures du développement lent de la science des catalyseurs à base d'oxydes mixtes peuvent se résumer en : (i) les catalyseurs de type oxydes métalliques mixtes sont beaucoup plus complexes que les catalyseurs à base de métaux (par exemple, possibilité de la présence d'états d'oxydation multiples) ; (ii) la coordination locale et les phases de surface sont variables ; (iii) il en est de même des différentes fonctions de surface telles que M-OH (hydroxo), M=O (oxo), ou M-O-M (pont oxo) ; et (iv) la nécessité de développer de nouvelles méthodes spectroscopiques qui permettent de déterminer les structures électroniques et moléculaires fondamentales [3]. Ces dernières présentent des propriétés différentes des oxydes simples correspondants. Parmi les propriétés des oxydes mixtes, la surface spécifique est généralement supérieure à celle des oxydes simples [4]. D'autre part, les oxydes mixtes présentent une acidité de Brønsted plus forte que celle des oxydes simples, par exemple l'acidité de l'oxyde mixte silice-alumine est plus forte que celle de l'alumine ou de la silice seule [5].

### ***I.1.1. Oxyde de titane $\text{TiO}_2$***

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) suscite un vif intérêt industriel de par sa stabilité chimique, son faible coût et de nombreux autres aspects présentés dans ce qui suit. Ces différentes propriétés font de ce composé l'un des matériaux les plus courants dans la vie de tous les jours [6]. Parmi les onze variétés du  $\text{TiO}_2$ , le rutile et l'anatase sont les deux phases cristallines les plus répandues et sont utilisées pour les applications catalytiques.

#### **I.1.1.1. Anatase**

La structure de l'anatase résulte d'un arrangement tridimensionnel d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  reliés entre eux par les arêtes pour former une chaîne en zig-zag (Figure I-1 a). L'association des chaînes par mise en commun des sommets constitue des feuillets dans le plan (001) (Figure I-1b). Les couches

s'associent entre elles par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (Figure I-1c).

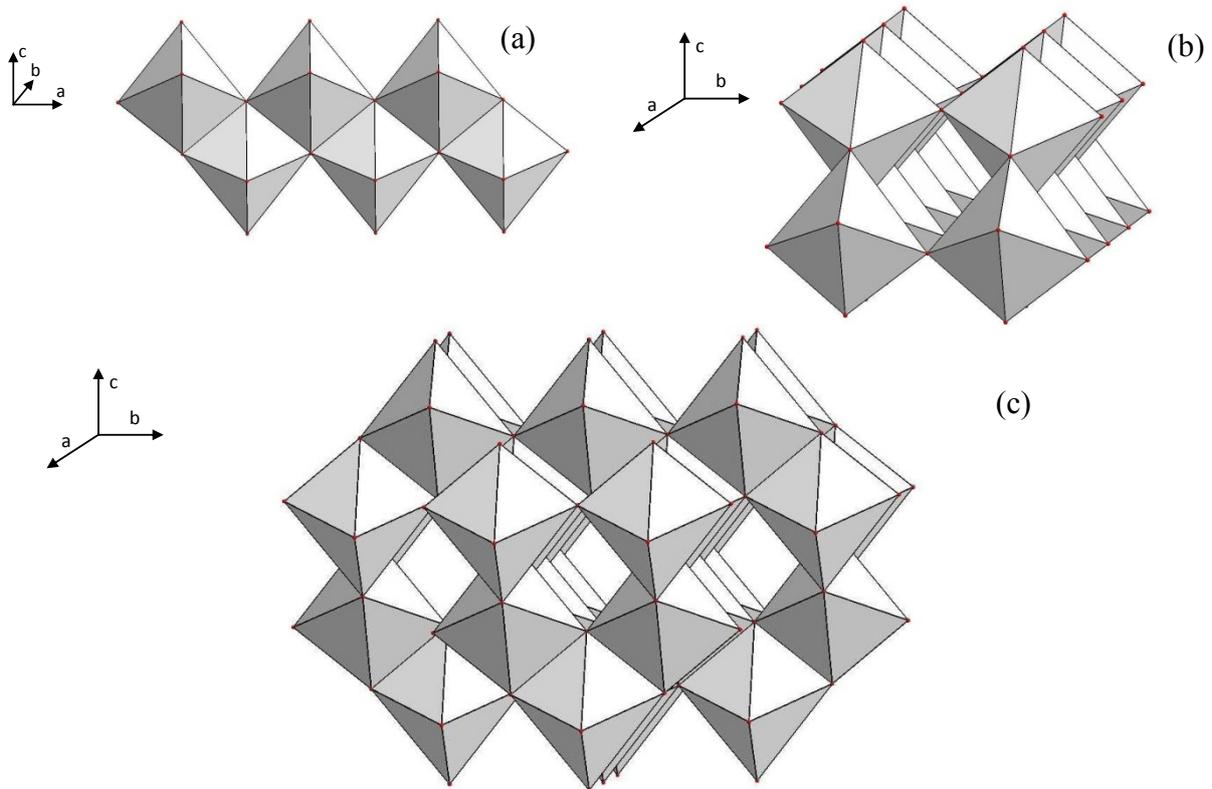


Figure I-1: Représentation de la structure cristalline de l'anatase : (a) chaîne d'octaèdres  $TiO_6$  en zigzag selon l'axe  $c$  ; (b) association suivant l'axe  $b$  de deux chaînes en zigzag ; (c) développement d'un réseau 3D d'octaèdres  $TiO_6$

### I.1.1.2. Rutile :

La structure du rutile consiste en l'empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène où le titane occupe la moitié des sites octaédriques. Chaque octaèdre  $TiO_6$  partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes infinies selon l'axe  $c$  (Figure I-2a). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun des sommets faisant apparaître des tunnels à section carrée (Figure I-1b)[7].

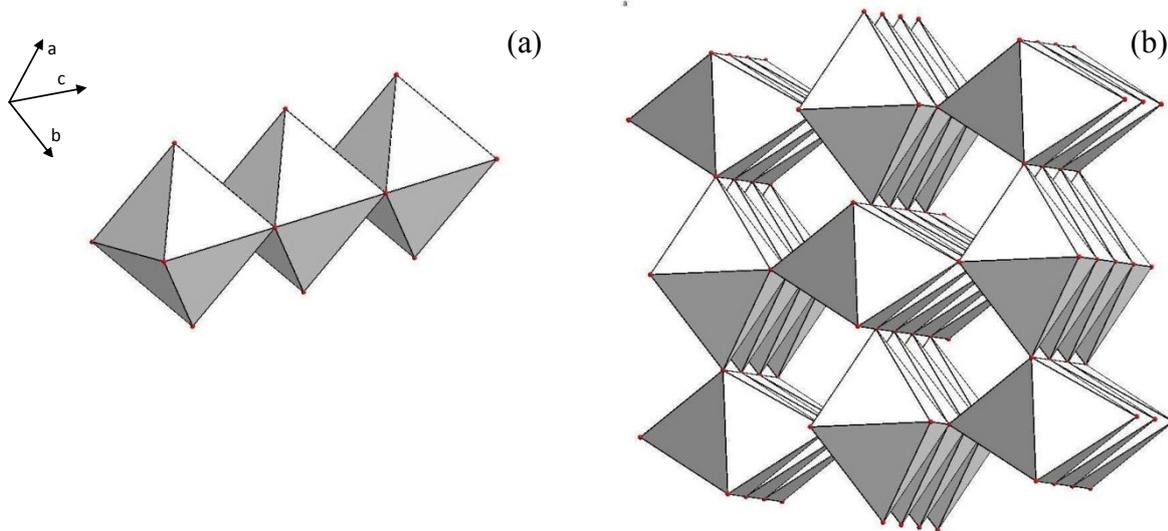


Figure I-2 : Représentation de la structure cristalline du rutile : (a) chaîne d'octaèdres  $TiO_6$  selon l'axe  $c$  ; (b) développement d'un réseau 3D d'octaèdres  $TiO_6$ .

L'activité photocatalytique de  $TiO_2$  est un processus bien connu et employé, le plus souvent, pour dégrader ou transformer chimiquement des composés organiques (voire inorganiques) en substances moins nocives pour l'environnement ou pour la santé. Parmi les nombreuses familles de substances dégradables photocatalytiquement, on peut citer par exemple des composés aromatiques (benzène, toluène...), des composés halogénés (bromoforme, trichloroéthane...), hydroxylés (méthanol, propanol...), soufrés, azotés, des éthers, des acides (acide benzoïque, formique...), des pesticides.... Pour obtenir une liste plus détaillée, on pourra se référer à [6]. Il a été observé que le taux de dégradation est sensiblement le même pour une très grande part des molécules photocatalytiquement dégradables. Cette absence de sélectivité est plutôt un avantage car elle permet une très forte dégradation de tous les polluants quel que soit leur degré de toxicité.

M. Kang a utilisé l'oxyde simple  $TiO_2$  dans la destruction de 1,1-diméthyl-4,4-bipyridium dichlorure (Paraquat). Dans cette étude, l'oxyde était préparé selon la méthode sol-gel ou la méthode hydrothermale. Les résultats ont montré que le matériau préparé par la méthode hydrothermale présente une conversion plus importante que dans le cas de  $TiO_2$  préparé par voie sol-gel [8].

### 1.1.2. Oxyde mixte $V_2O_5-TiO_2$

K. Mori et al. [9] ont travaillé sur les oxydes à base de vanadium et de titane ( $V_2O_5$  et  $V_2O_5-TiO_2$ ), pour la réaction d'oxydation du butane. Ils ont montré que la vitesse de réaction pour différentes concentrations d'oxygène, est proportionnelle à la quantité des espèces oxo de l'ion  $V^{5+}$  du catalyseur, indiquant que ces groupes  $V=O$  de surface présentent l'oxygène actif pour la réaction. L'activité spécifique des groupes oxo de surface pour  $V_2O_5-TiO_2$  (anatase et rutile) est plus faible

que celle de l'oxyde simple  $V_2O_5$  non supporté, indiquant l'effet de retardement du support sur l'activité. Ces résultats sont en contradiction avec l'effet promoteur connu de  $TiO_2$ , utilisé comme support.

L'oxyde mixte  $V_2O_5-TiO_2$  a été utilisé dans la réaction déshydrogénation oxydante du propane en propène. Les résultats de cette étude, montrent que l'activité catalytique dépend de la température de calcination du catalyseur. Ce matériau préparé à basse température ( $< 550$  °C) et présentant la phase anatase, révèle une activité catalytique acceptable ; par contre, dès que la phase rutil apparaît, l'activité diminue [10].

A. Bellifa et al. [11] ont préparé l'échantillon 20 wt.-%  $V_2O_5-TiO_2$  par voie sol gel et calciné à 300 °C sous atmosphère d'oxygène pendant 6 h. Les analyses DRX et BET ont montré que les phases anatase et rutil de  $TiO_2$  sont bien cristallisées et présentent une faible surface spécifique de l'ordre de  $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Cet oxyde a été testé en réaction d'oxydation du cyclohexane ; cette réaction est influencée par le solvant et l'initiateur utilisés. L'acide acétique a donné la meilleure activité catalytique par rapport aux autres solvants.

Une méthode intéressante pour le revêtement de mousses céramiques avec le catalyseur  $V_2O_5-TiO_2$  a été développée. L'étude des paramètres de la suspension a permis d'obtenir une bonne dispersion des particules dans l'eau pour les différents teneurs en  $V_2O_5$ , capables de former des couches d'enduction catalytiques par revêtement. La température de la transformation anatase-rutil de ces catalyseurs, qui constitue une limite supérieure pour la calcination ou la température d'utilisation, dépend fortement de la présence et de la concentration de  $V_2O_5$ . La température maximale est d'environ 600 °C. La formation d'un eutectique fondant à 631 °C contrôle la transformation de la croissance des cristallites et la migration du film liquide. L'anatase est transformée en une solution solide rutil- $V_2O_5$  par ce mécanisme [12].

### ***1.1.3. Oxyde mixte $ZrO_2-TiO_2$***

L'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium ont fait l'objet d'une étude approfondie en tant que catalyseur ou support de catalyseur pour la catalyse hétérogène [13]. Par exemple, l'oxyde de titane est un catalyseur bien connu pour les réactions de photocatalyse [14]. Récemment, l'oxyde mixte  $TiO_2-ZrO_2$  a fait l'objet de beaucoup de travaux du fait de sa surface spécifique importante et de ses propriétés acido-basiques [15]. Fu et al. [16] et Yu et al. [17] ont montré que l'oxyde mixte  $TiO_2-ZrO_2$  présente une plus grande activité photocatalytique que  $TiO_2$ .

M. Andrianainarivelo et al. [18] ont travaillé sur l'oxyde mixte  $ZrO_2-TiO_2$  préparé par le procédé sol-gel. Cette étude, basée sur la préparation et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon, montre la formation d'un gel homogène de Ti et Zr. L'oxyde  $ZrTiO_4$  cristallise à 700 °C. Pour tous

ces oxydes obtenus à partir de différents précurseurs, les surfaces spécifiques ne sont pas très élevées.

K. Y. Jung et al. [4] ont préparé des oxydes mixtes  $ZrO_2-TiO_2$  et  $SiO_2-TiO_2$  par voie sol gel. Dans leur étude, ils ont suivi la décomposition photocatalytique du trichloroéthylène en fonction de la teneur en silicium et en zirconium. Les résultats ont montré que l'activité en décomposition présente une corrélation linéaire avec la taille des cristallites de la phase anatase.

Hernández-Alonso et al.[19] ont préparé un film mince nanocristallin  $ZrO_2-TiO_2$  par la méthode sol-gel. L'incorporation de Zr conduit à une augmentation notable de la surface spécifique de  $TiO_2$ , et le zirconium contribue également à stabiliser la phase anatase. L'hydrolyse des deux alkoxydes, Zr et Ti, permet d'obtenir une solution solide  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  qui contient des nanoparticules de la phase anatase.

Sham et al. [20] ont synthétisé l'oxyde  $Zr_5Ti_7O_{24}$  avec différents rapports Zr/Ti. Les différents oxydes préparés ont été caractérisés par DRX in situ et ATG-ATD ; la cristallisation de  $Zr_5Ti_7O_{24}$  dépend du rapport  $ZrO_2/TiO_2$  : à 662 °C pour 22 %  $ZrO_2-TiO_2$ , à 700 °C pour 39 % et à 690 °C pour 60 %.

#### ***1.1.4. Oxyde mixte $SiO_2-TiO_2$***

Les chercheurs de la compagnie Enichem ont développé la silicalite au titane (TS-1) en 1983. Ce catalyseur possède des qualités remarquables pour l'oxydation sélective des composés organiques en présence de peroxyde d'hydrogène aqueux pour des températures inférieures à 60 °C. Les exemples incluent l'oxydation des alcanes [21], des molécules aromatiques [22], des amines [23] et l'époxydation des alcènes [24, 25]

C. H. Kwon et al. [26] ont étudié la réaction de décomposition photocatalytique du bleu de méthylène en utilisant les oxydes mixtes  $SiO_2-TiO_2$ . La structure cristalline de  $TiO_2$  a été identifiée dans l'oxyde mixte comme étant une phase anatase avec des tailles de cristallites entre 5 et 8 nm. Ces matériaux ont été préparés par voie sol-gel. La décomposition du bleu méthylène est favorisée pour un rapport molaire Ti/Si > 1.

H. Nur [27] a préparé ces catalyseurs par imprégnation de tetra-isopropoxide de titane (TIPT) sur la silice commerciale, suivi d'une calcination à 500 °C. La spectroscopie UV-visible montre une bande à 260-360 nm, qui correspond au titane octaédrique. Ces données prouvent l'existence de titane polymérique fonction de la teneur en titane. La caractérisation FT-IR montre un pic à 960  $cm^{-1}$  ce qui correspond à la présence des liaisons Ti-O-Si. Le pourcentage atomique de 5,7 % de  $TiO_2$  a donné la meilleure sélectivité en époxydation du cyclooctène à 71 % avec une conversion de 31 %.

## **I.2. Voie sol-gel**

### ***I.2.1. Introduction***

La chimie des solutions offre des possibilités considérables pour la réalisation des combinaisons variées permettant la synthèse des solides de structures, de compositions et de morphologies très différentes. C'est aussi une chimie « douce », effectuée le plus souvent à température ambiante ou vers 200 à 300 °C dans les conditions hydrothermales usuelles, qui permettent d'obtenir des phases métastables. Les conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, très purs et homogènes. Le contrôle de la texture du solide (porosité, surface spécifique) lors de la synthèse douce est beaucoup plus facile que pour la synthèse classique du solide réalisée à haute température [1].

Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes forme (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [28], l'électronique [29] et la catalyse [30].

### ***I.2.2. Définition***

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de synthèse de céramiques dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol ou un gel [31].

*Un sol* : représente une dispersion stable de particules au sein d'un liquide. Le terme « colloïdal » indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. De ce point de vue, les sols se situent entre les solutions et les suspensions.

*Un gel* : est un réseau solide tridimensionnel stable développé à travers un milieu liquide. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera polymérique (Figure I-3).

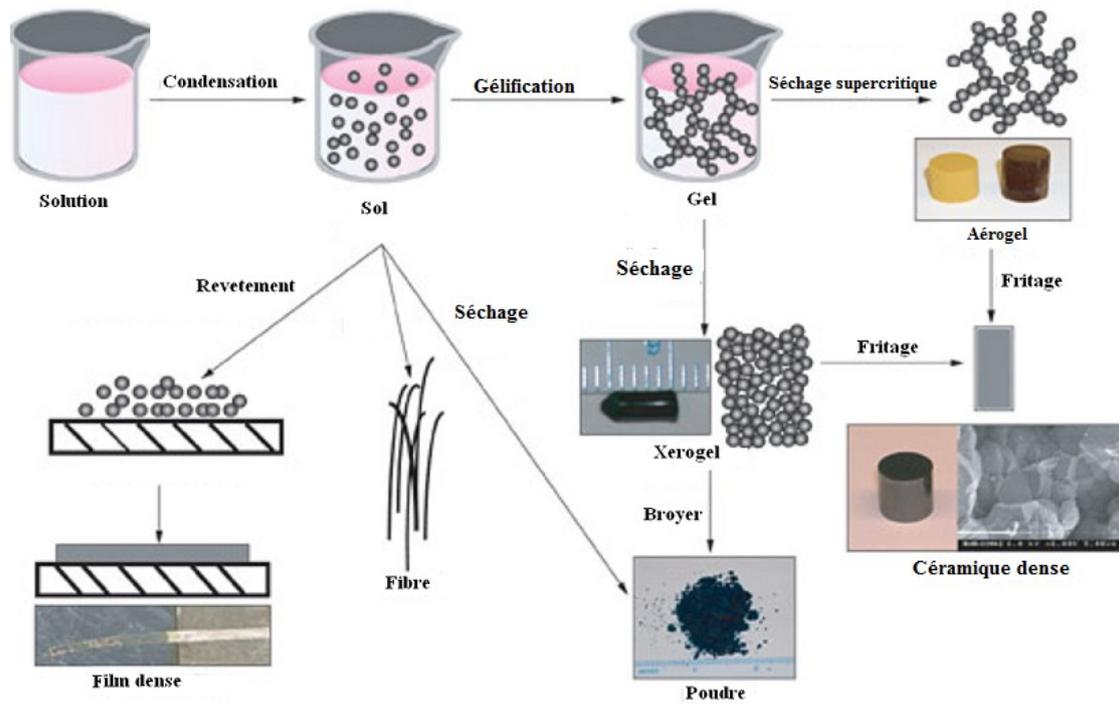


Figure I-3 : Schéma général du procédé sol-gel

### 1.2.3. Principes physico-chimiques

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principes physico-chimiques intervenant dans l'obtention d'un sol ou d'un gel. La solution de départ est constituée en général par :

- un ou plusieurs précurseur(s),
- un solvant (en général un alcool),
- éventuellement un catalyseur (acide, basique, ou des ions fluor),
- de l'eau.

La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales. Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte le coût du produit réalisé. A cela s'ajoute d'autres éléments dans la formulation tels que des surfactants ioniques ou non-ioniques, des agents à greffer ou à encapsuler (médicament, pigments, arômes), des complexants (acide acétique ou acide citrique) qui permettent au formulateur de moduler les vitesses de gélification [12].

### 1.2.4. Précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale  $M(OR)_n$  où M désigne un métal de valence n et R un groupe alkyl de type  $(-C_nH_{2n+1})$ . Ils doivent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une

grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [32].

### ***1.2.5. Mécanismes réactionnels***

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Les réactions de condensation, d'hydrolyse et de complexation des atomes en solution aqueuse et organique sont les phénomènes impliqués dans la formation du solide par voie sol-gel [1, 33].

La méthode sol-gel utilisant les alkoxydes métalliques peut être décrite en terme de deux types de réaction :

#### ***a. Hydrolyse***

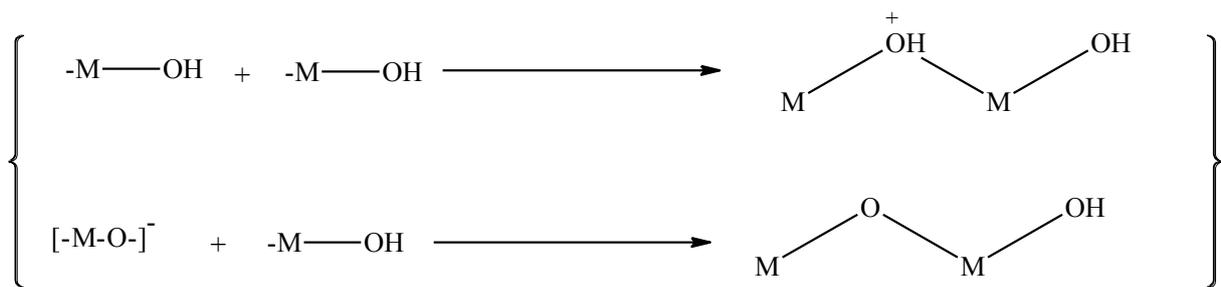
Pour que les alkoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR est la première étape du processus réactionnel. Celle-ci est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH :



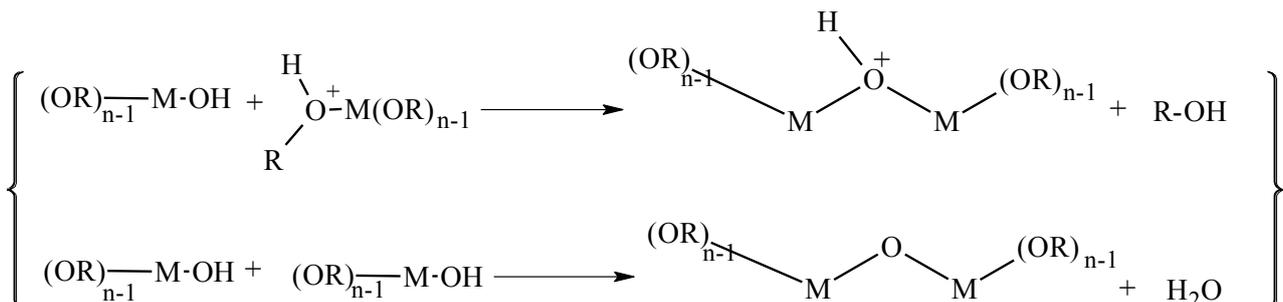
#### ***b. Condensation***

Dés qu'une espèce hydroxylée apparaît en solution, la condensation peut intervenir entraînant la formation des ponts hydroxo ou oxo entre les cations.

Cas général :



Cas en présence des alkoxydes :



### ***1.2.6. Paramètres influençant la cinétique des réactions***

Dans le cas des précurseurs alkoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions et par conséquent, elle détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes : dépôt, séchage, recuit. Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, sont responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau; elles imposent les caractéristiques du gel obtenu. Les vitesses de réaction, et par la suite, la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration. Les paramètres influençant la cinétique des réactions sont : la température, le choix de l'alkoxyde et sa concentration, le solvant et le pH du sol [34].

### ***1.2.7. Influence du séchage***

Il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, monolithe, couches minces, extrudés ou poudres. Le volume de la phase solide étant très faible, si sa structure ne se modifie pas de manière significative pendant l'étape de séchage, nous pouvons espérer obtenir un solide avec une porosité importante qui correspondra à l'espace précédemment occupé par le liquide. On obtient deux types de gels : les xerogels et les aérogels [33].

Après élimination du liquide des pores, un autre traitement thermique est nécessaire pour convertir un xerogel ou un aérogel actif. Souvent, la calcination est faite en présence d'un gaz réactif (par exemple l'oxygène, ou l'hydrogène) ou d'un gaz inerte comme l'azote, afin d'éliminer tous les produits organiques résiduels.

### ***1.2.8. Applications du procédé sol-gel en catalyse***

Les propriétés texturales des matériaux préparés par voie sol-gel trouvent une grande application en catalyse. Nous présentons les différentes réactions qui ont été réalisées en présence des catalyseurs préparés dans le Tableau I-1Ci-dessous :

**Tableau I-1 : Différents domaines d'application des catalyseurs préparés par voie sol - gel.**

<i>Réaction</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Référence</i>
Nitroxydation des alcènes	PbO-ZrO <sub>2</sub> , PbO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[35]
Production d'hydrogène	Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[36]
Réduction sélective de NO par NH <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - TiO <sub>2</sub>	[37]
Epoxydation des alcènes	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	[38]
Oxydation du cyclohexane	CrO <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	[39]
Déshydrogénation oxydative du n-butane	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	[30, 40]

### ***1.2.9. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel***

Ce procédé présente plusieurs avantages, citons par exemple [34]:

- la préparation des matériaux à basse température ;
- le contrôle facile de la cinétique des processus, donc de la structure et de la composition ;
- la haute pureté ;
- l'homogénéité des produits finaux car les réactifs sont mélangés au niveau moléculaire ;
- la fabrication des matériaux sous différentes formes physiques ;
- la possibilité de préparer des phases métastables.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont :

- le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes ;
- le temps important du procédé ;
- la manipulation et traitement des solvants organiques.

## **1.3. Epoxydation des oléfines**

### ***1.3.1. Introduction***

L'époxydation des oléfines est une réaction importante en synthèse organique. Les époxydes sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des diverses substances organiques importantes. Nous prenons comme exemple l'oxyde d'éthylène (Figure I-4). En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduire ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces produits sont utilisés aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, parfumerie, plastique et industrie pharmaceutique [41]. L'époxydation des oléfines avec l'eau oxygénée exige généralement un catalyseur. L'oxyde de cyclohexène, un des produits de la réaction, est un composé organique important et un intermédiaire utilisé dans la production de produits pharmaceutiques, d'agents phytosanitaires, de pesticides et de stabilisants pour les hydrocarbures chlorés [42].

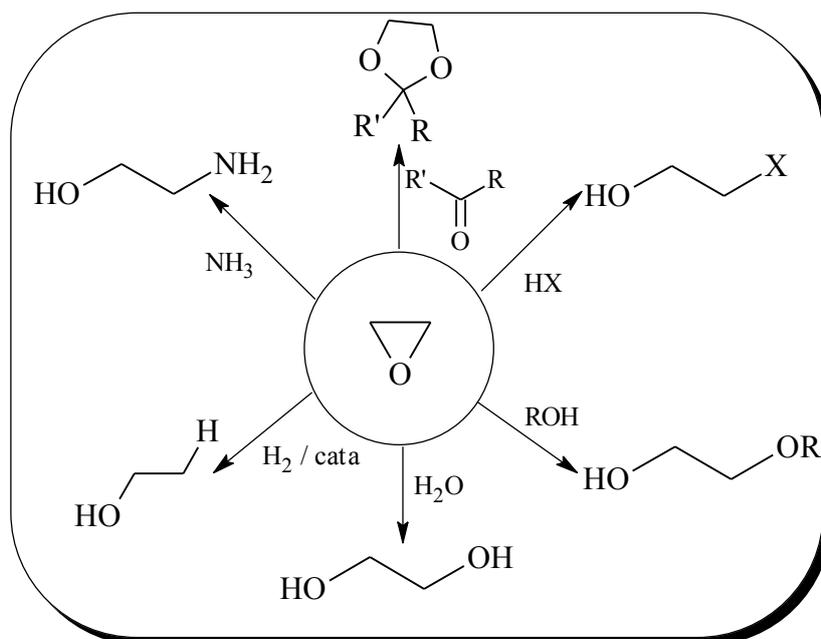


Figure I-4 : Divers produits obtenus par ouverture d'époxyde.

### I.3.2. Voie d'époxydation

Les époxydes sont produits par addition d'un atome d'oxygène sur les oléfines. Les approches utilisées pour synthétiser ces composés peuvent être classées de différentes façons. Ici, nous avons choisi de les répertorier en fonction de la nature de la réaction. Celle-ci peut être non catalytique, comme elle peut être catalysée de façon homogène ou hétérogène.

#### I.3.2.1. Epoxydation non catalytique

##### a. Epoxydation par les peracides

Les peracides, en particulier l'acide peracétique, le MCPBA (acide *m*-chloro perbenzoïque), l'acide trifluoroperacétique ( $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ ) et le MMPP (monoperoxyphthalate de magnésium hexahydraté) font partie des réactifs les plus couramment utilisés pour l'époxydation des alcènes en chimie fine sans catalyseur. Le premier réactif peut être produit in situ à partir de l'acide carboxylique et de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluée. Dans tous les cas, le mécanisme de la réaction fait intervenir une attaque électrophile d'un des atomes d'oxygène sur la double liaison de l'oléfine Figure I-5 [43].

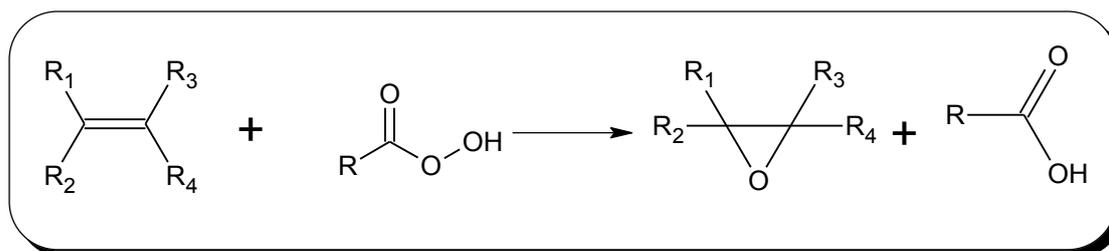


Figure I-5 : Epoxydation par les peracides

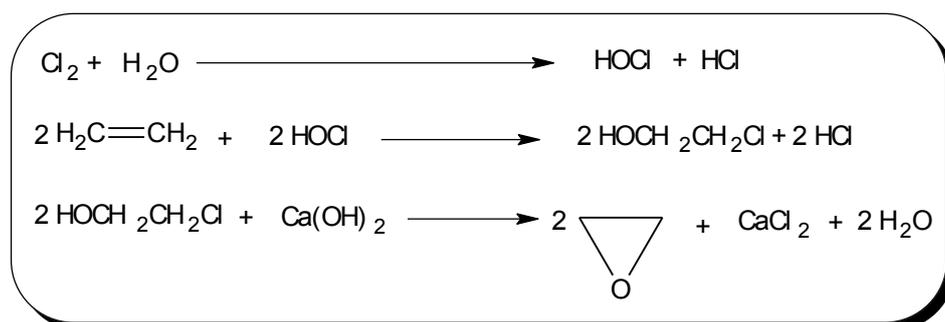
La vitesse de la réaction est peu sensible à l'encombrement stérique du substrat, mais dépend principalement de la densité électronique de la double liaison, ce qui est étroitement lié au caractère électrophile de l'atome d'oxygène transféré. La réactivité des alcènes augmente selon :



La présence de substituants électro-attracteurs au niveau des groupements alkyle, ou aryle du peracide favorise la réaction, ce qui explique le choix de réactifs tel que MCPBA. Notons toutefois que l'utilisation de peracides en grandes quantités peut poser des problèmes technologiques, et qu'elle n'est pas exempte de dangers. D'autres alternatives mettant en jeu les peroxydes ont été proposées [44].

### ***b. Epoxydation par la chlorhydrine***

Ce procédé en deux étapes permet d'effectuer l'époxydation des alcènes légers ; il est encore mis en œuvre pour le propylène, mais ne l'est plus pour l'éthylène. La chlorhydrine d'éthylène n'était pas isolée, et était transformée en oxyde d'éthylène par le chauffage avec une solution aqueuse basique Figure I-6.



**Figure I-6 : Epoxydation par les chlorhydrines.**

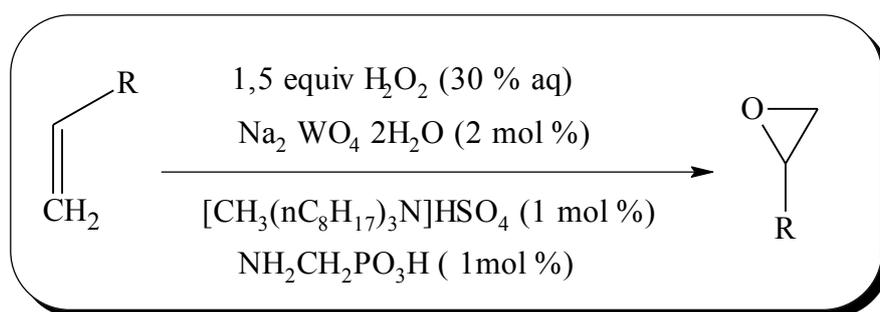
La sélectivité en oxyde d'éthylène est de 80 % par rapport à l'éthylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), ce qui est satisfaisant. Mais le chlore est entièrement perdu. Pour 100 kg d'oxyde d'éthylène il se forme 10 à 15 kg de 1,2-dichloroéthane, 7 à 9 kg de 2,2' dichlorodiéthylether et 300 à 350 kg de CaCl<sub>2</sub> [45].

### ***1.3.3. Epoxydation en catalyse homogène***

La formation des époxydes par oxydation des alcènes catalysée par les métaux de transition représente la voie la plus importante de production de ces composés [46]. Le premier exemple de cette réaction a été élaboré en 1936 par Milas et al. [47-49]. Certains oxydes métalliques peuvent se dissoudre avec l'eau oxygénée en solution homogène, et catalysent des réactions d'époxydation sélectives [50]. Suite à ces travaux, différents acétylacétonates métalliques ont été testés pour la réaction d'époxydation de plusieurs oléfines [51]. Des catalyseurs à base de chrome, de vanadium et de molybdène se sont avérés très réactifs et sélectifs pour cette réaction [52]. Parallèlement aux

développements des hydroperoxydes d'alkyle, l'époxydation des oléfines par l'hydroperoxyde de tertio-butyle connu sous le nom de TBHP en présence des catalyseurs a été étudiée méticuleusement à partir des années 50. Ces recherches ont abouti à un procédé industriel en catalyse homogène pour l'époxydation du propène, en présence d'un catalyseur soluble à base de molybdène (naphténate de molybdène). Ce procédé est connu sous le nom d'OXIRAN [53].

Sato et al. [54] ont établi des conditions efficaces pour l'époxydation sélective de différentes oléfines terminales catalysées par un sel de tungstène ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) (Figure I-7) avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans le toluène comme un solvant, les résultats de l'époxydation sont donnés dans le Tableau I-2:



**Figure I-7 : Epoxydation de Sato et al.**

**Tableau I-2 : Résultats de l'époxydation des oléfines par  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .**

<i>Alcène</i>	<i>Temps (h)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Rdt (époxyde) (%)</i>
<i>1-octène</i>	2	89	86
<i>1-décène</i>	2	94	93
<i>allyl octyl éther</i>	2	81	64
<i>styrène</i>	3	70	2

Une autre voie importante d'époxydation en catalyse homogène est décrite par Kamata et al. [55]. Ces derniers ont utilisé  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Bu}_4\text{N}]_4$  comme catalyseur de différentes oléfines par  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Figure I-8).

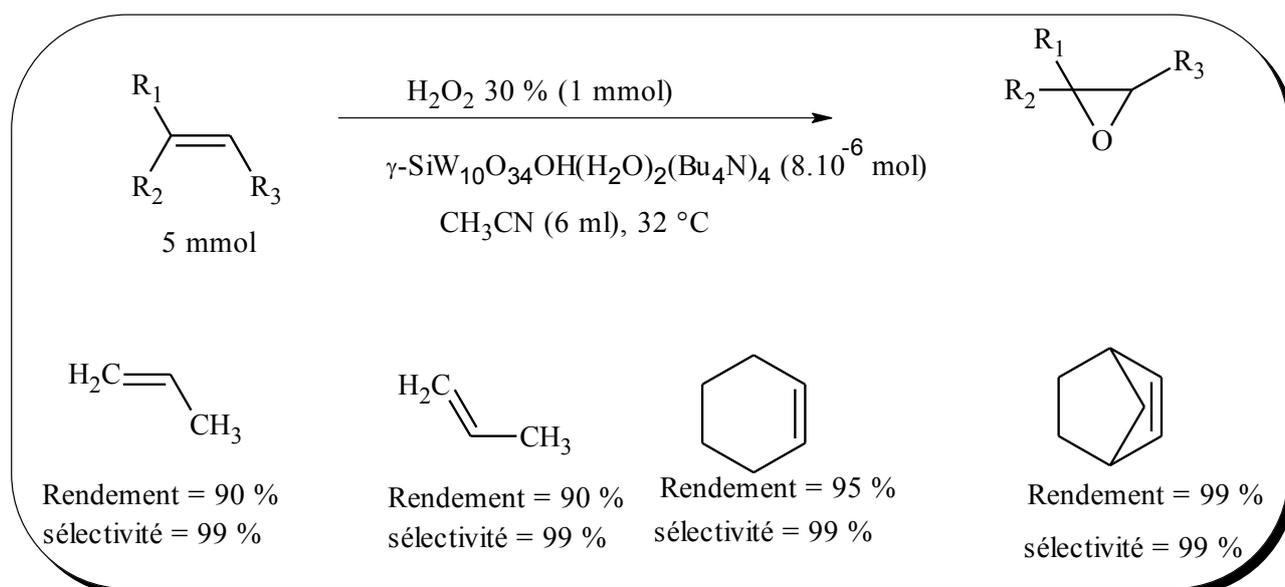


Figure I-8 : Epoxydation de différents alcènes catalysée par  $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Bu}_4\text{N})_4$ .

Nam et al. [56] ont été les premiers à présenter l'oxydation efficace et sélective du cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par un complexe macrocyclique de fer (II),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Cyclam})](\text{OTf})_2$ . En effet ce catalyseur permet d'oxyder le cyclohexène par  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ajouté sur 1 min) avec un taux de conversion de l'époxyde de 40 % et un rapport époxyde/(alcool +cétone) de 40/1.

#### 1.3.4. Epoxydation en catalyse hétérogène

La découverte du procédé Lefort en 1931 est liée à la mise au point de catalyseurs solides à base d'argent supporté sur alumine pour la production d'oxyde d'éthylène, ce qui représente 15 millions de tonnes par an. La réaction est effectuée en phase gazeuse avec le dioxygène (Figure I-9) [57].

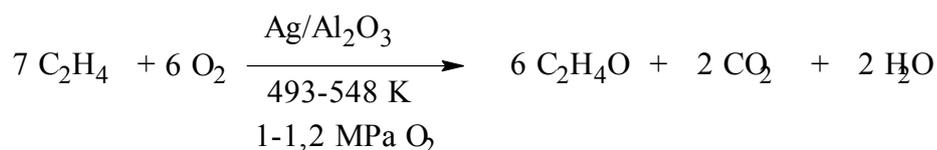


Figure I-9 : Réaction d'époxydation d'éthylène par le procédé de Lefort.

Ce procédé fonctionne avec une conversion entre 7 et 15 %, et génère de l'eau et du dioxyde de carbone comme produits secondaires, ce qui diminue la sélectivité du procédé. En raison de ces inconvénients, les chercheurs ont essayé de développer une nouvelle famille de catalyseurs solides, et en 1971 les chercheurs de Shell ont pu synthétiser des silicates au titane par imprégnation de  $\text{TiCl}_4$  sur  $\text{SiO}_2$ . Ces catalyseurs se sont révélés aussi actifs dans l'époxydation de propylène [58]. Le titanosilicalite (TS-1) a été synthétisé par Taramasso et al. en 1983 [59]. TS-1 a bénéficié comme catalyseur d'un intérêt considérable au cours des vingt dernières années, en raison de ses propriétés

catalytiques pour les réactions d'oxydation sélective en présence de peroxyde d'hydrogène comme oxydant, telles que l'époxydation des alcènes [60].

Une autre famille de catalyseurs à base d'oxydes mixtes de silicates de titane préparés par voie sol-gel a été décrite dans un article très détaillé [61]. Ces travaux ont ouvert la voie aux nombreuses recherches sur l'époxydation de différentes oléfines par des catalyseurs solides. Ainsi, les catalyseurs contenant Ti et Si se sont avérés être les catalyseurs les plus actifs pour les réactions d'époxydation en catalyse hétérogène [62]. Un résumé des différents catalyseurs utilisés pour la réaction d'époxydation des oléfines est présenté par Marco Dusi et al [63] (Tableau I-3):

**Tableau I-3: Epoxydation des oléfines par différents catalyseurs solides.**

<i>Catalyseur</i>	<i>Exemple</i>
<b>Oxydes supportés</b>	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Oxydes mixtes</b>	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>
<b>Tamis moléculaires substitués</b>	TS-1, TS-2, VS-1, CrS-2
<b>Métaux échangés sur les zéolithes</b>	Na Y dopé par le Mo
<b>Complexes encapsulés</b>	Mo et V dans la zéolithe NaY

Ce tableau illustre bien que les catalyseurs sont très utilisés à base de titanosilicate sur cette réaction. Il faut noter également que certains complexes à base de molybdène et de vanadium ont montré une activité en époxydation.

Une partie de ces recherches a été effectuée sur l'époxydation des oléfines en présence des oxydes mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [64], Ti-SBA-15 [65], oxovanadium (IV) en fonction de la coordination des polymères [66], Ti-zéolithes [67]. Dans le cas de l'époxydation d'alcènes linéaires, ramifiés et cycliques, la réactivité dépend de la molécule à époxyder. Pour les alcènes linéaires, elle décroît comme suit [68] :

butène-1 (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) > pentène-1 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) > hexène-1 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) > octène-1 (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>) >>> cyclohexène (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)

La réactivité de l'hexène est deux fois plus élevée que celle du cyclohexène qui doit avoir une difficulté à diffuser dans les pores de TS-1. La présence de groupes fonctionnels sur la double liaison semble gêner l'oxydation de cette dernière :

octène-1 > chlorure d'allyle > alcool-I allylique > cyclohexène (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)

L'arrangement spatial des molécules influence aussi leur réactivité :

cis-butène-2 > butène-1 > iso-butène > pentène-1 > trans-butène-2

Les stéréo-isomères cis réagissent plus rapidement que les isomères trans, probablement parce que moins de contraintes géométriques interviennent lorsqu'ils sont époxydés. La réactivité croît lorsque nous augmentons la densité électronique de la double liaison :

cis-butène-2 > butène-1

Et les alcènes ramifiés réagissent plus lentement que les alcènes linéaires :

Trans-butène-2 ( $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ ) > 2-méthylbutène -1 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ) > 3-méthylbutène-1  $\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)H-CH=CH}_2$ .

Ajoutons, que quelques travaux traitent l'oxydation des composés allyles [69, 70] (chlorure d'allyle) et l'époxydation d'éthénylbenzène (styrène) en 2-phénylacétaldéhyde et en 2-phényl-2-méthoxyéthanol en présence de méthyle-éthyle-cétone utilisé comme solvant et TS-1 comme catalyseur.

Les gels mixtes  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  sont actifs pour oxyder de grosses molécules d'alcènes organiques (limonènes, norbonène, cyclohexène, cyclododécène et hexène) avec des peroxydes organiques [71]. La conversion des alcènes en époxydes est élevée (plus de 90 %) et la sélectivité des peroxydes l'est aussi, celle du cumène hydroperoxyde est supérieure à 79 %. L' $\alpha$ -isophorone est aussi oxydée avec du *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) sur ce catalyseur amorphe [72, 73]. Cette réaction est toutefois très lente, 40 à 60 fois plus lente que l'oxydation de l'hexène.

### ***1.3.5. Epoxydation du cyclohexène***

Beaucoup d'efforts ont été fournis pour le développement de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs en époxydation du cyclohexène. Cette réaction donne lieu à de grandes quantités de sous-produits résultants de réactions secondaires, comme l'oxydation en position allylique, l'ouverture du cycle des époxydes par l'hydrolyse ou solvolysé, le réarrangement de l'époxyde, voire la rupture totale des liaisons C=C. L'époxydation du cyclohexène est aussi l'un des cas les plus difficiles par suite de l'oxydation allylique et de l'ouverture de l'époxyde [42].

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante pour produire l'oxyde de cyclohexène, composé intermédiaire en chimie fine. La production d'époxydes ouvre la voie au développement de procédés chimiques doux et verts pour la synthèse de l'acide adipique, matière première utilisée dans la production de nylon 6,6 [74].

La réaction d'époxydation est inhibée en présence d'eau, et cette inhibition est accélérée par des solvants apolaires [75]. La solution de TBHP anhydre dans le benzène étant très stable au stockage, elle a été utilisée comme oxydant ; la consommation de TBHP est déterminée par un titrage iodométrique [76].

Pour Schmidt et al. [67], la sélectivité en oxyde de cyclohexène est 90 % en présence de méthanol comme solvant, de peroxyde d'hydrogène et de Ti-zéolithe comme catalyseur.

### I.3.6. Effet de l'oxydant

#### I.3.6.1. Peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La production d'époxyde à partir de l'époxydation des oléfines en présence de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est une voie de synthèse idéale car H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est facile à manipuler, peu coûteux, et possède une haute teneur en oxygène actif. Les matériaux mésoporeux silicatés Ti-MMM-2 et Ce-SBA-15 ont été utilisés en époxydation du cyclohexène pour produire l'acide adipique en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sans solvant [77]. Lorsque l'agent d'époxydation est l'eau oxygénée, les catalyseurs actifs doivent comporter des sites Ti isolés [63, 78], car TiO<sub>2</sub> décompose l'eau oxygénée.

Kochkar et al. [79] et Klein et al. [80] ont synthétisé des oxydes mixtes par voie sol-gel à différentes teneurs en titane, puis les ont testés dans l'époxydation de cyclohexène en présence H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et TBHP comme des oxydants afin d'estimer l'effet de l'hydrophobicité de ces matériaux. Cette propriété est mesurée par l'adsorption de l'eau et de l'hexane. Les résultats de l'époxydation ont montré que la conversion diminue en présence d'eau avec les catalyseurs hydrophiles. Ceci est expliqué par la rétention des molécules d'eau (hydrophile) sur la surface du catalyseur provoquant le blocage des sites acides du titane, ce qui engendre des limitations par diffusion externe.

La silicalite au titane est caractérisée, comme catalyseur pour l'époxydation des oléfines, par sa haute sélectivité, stéréospécificité (conservation de la configuration *cis* ou *trans* des produits par rapport aux réactifs) et son comportement électrophile. La silicalite au titane est un catalyseur efficace pour l'époxydation des alcènes non ramifiés sous des conditions de fonctionnement modérées. La réaction d'époxydation des n-oléfines de C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>, effectuée entre -5 et 50°C, avec une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène dans du méthanol est rapide et sélective [68].

Les complexes métalliques contenant W, Mo, V, Mn, Re, Ti, Zr,... sont actuellement utilisés comme catalyseurs homogènes actifs, car ces éléments sont capables de générer des intermédiaires peroxy-métal qui facilitent le transfert d'oxygène à l'alcène [81].

En réalisant la réaction dans l'acétone à 0 °C et en additionnant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution diluée au pousse-seringue, le système [Mn(Me<sub>3</sub>TACN)]/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyse l'époxydation du cyclohexène avec un rendement et une sélectivité de 89 %. La réactivité peut être encore accrue si la réaction a lieu en milieu tamponné à 4 °C [82]. Par exemple, le système Mn<sup>2+</sup>(0,1 %)/oxalate/Me<sub>3</sub>TACN catalyse l'époxydation de l'hexène avec un rendement supérieur à 95 %. Brinksma et al. [83] ont également utilisé l'acétone comme solvant pour l'époxydation d'alcènes catalysée par [Mn<sub>2</sub>O(TPTN)(OAc)<sub>2</sub>] et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Après 4 h de réaction à 0 °C, le cyclohexène est époxydé avec un rendement de 87 %. Ces deux systèmes semblent encore plus performants que celui décrit récemment par De Vos et al. [84].

Le catalyseur Ti-zéolithe-beta suscite aussi une activité notable pour oxyder les alcènes, mais la sélectivité pour les époxydes est très faible; moins de 10 %. TS-1 est très sélectif pour les époxydes tandis que Ti-zéolithe-beta l'est peu. Ce sont les atomes d'aluminium de Ti-zéolithe-beta qui, en créant des sites acides, favorisent l'ouverture de l'époxyde [85, 86]

De nombreuses tentatives ont été faites pour rendre les catalyseurs plus efficaces, et pour améliorer leurs performances, en donnant un caractère hydrophobe à la surface du catalyseur [80, 87], ou plus récemment, en additionnant des sels d'ammonium [88].

L'addition lente de l'oxydant  $H_2O_2$  au cours de la réaction, a amélioré la conversion, mais, aussi, la sélectivité en produits d'époxydation. Le mécanisme d'époxydation directe a un effet positif sur la stabilité du catalyseur (Figure I-10). Les catalyseurs titanosilicatés sont efficaces pour l'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène dilué dans des conditions douces [42].

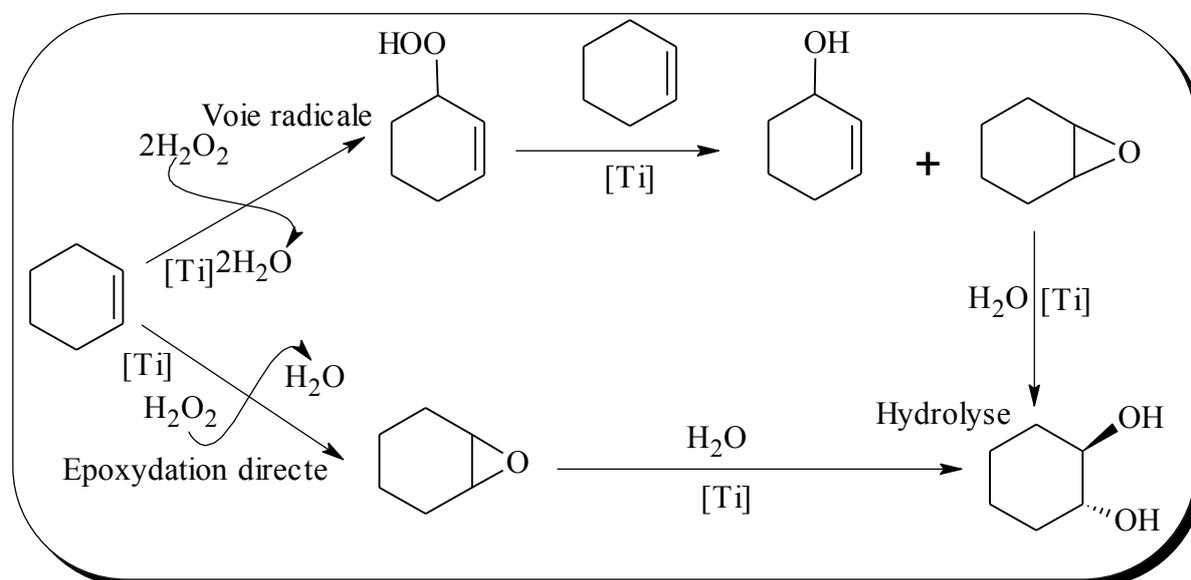


Figure I-10 : Voies de réaction d'époxydation du cyclohexène avec le peroxyde d'hydrogène dilué comme oxydant.

Récemment, Mandelli et al. [89] ont observé une bonne activité et une bonne sélectivité pour l'alumine dans l'époxydation du limonène, du cyclohexène et du 1-octène par  $H_2O_2$  anhydre (60 %  $H_2O_2$  dans EtOAc). Cependant, ils observent aussi la désactivation du catalyseur due à l'accumulation d'eau dans la réaction; après 5 h de réaction, le catalyseur se désactive. Nous résumons les différents catalyseurs solides utilisés pour la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de  $H_2O_2$  comme oxydant dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant.

Catalyseurs	Conversion %	Sélectivité %				Epoxy/diol	Réf
		Epox	Diol	Enol	Chhp		
SiO <sub>2</sub> -Ti (O- <sup>i</sup> Pr)	-	31,4	28,4	36,0	9,6	53/47	[42]
SiO <sub>2</sub> -Ti (O- <sup>i</sup> Pr)	-	21,8	29,3	7,8	9,2	43/57	[42]
5% Fe/CeO <sub>2</sub>	99	98	-	-	-	-	[90]
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	43,4	18,3	71,1	2,4	6,2	20/80	[91]
Cu-8-hydroxyquinoline	37	-	91	9	-	-	[92]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	41	25	14	1	-	64/36	[93]

Epox : Epoxyde de cyclohexane ; Diol : cyclohexanediol ; Enol : cyclohexenole ; Chhp : cyclohexenyl hydroperoxyde

### I.3.6.2. Tert-butyl hydroperoxyde (TBHP)

L'hydroperoxyde de tertiobutyl (TBHP) est l'une des meilleures sources d'atomes d'oxygène pour une variété de réactions d'oxydation, en préservant la sélectivité et la sécurité [94]. Le TBHP est largement utilisé dans l'industrie des époxydes, il contient en masse 70 % de TBHP et 30 % H<sub>2</sub>O. L'époxydation du cyclohexène est inhibée par l'eau [75], par conséquent, le TBHP anhydre est meilleur que la solution aqueuse. Avec les hydroperoxydes organiques, les catalyseurs hydrophobes permettent d'obtenir une meilleure sélectivité en époxyde, même en présence d'eau [95].

L'époxydation du cyclohexène en présence α-TiMAs a été étudiée sous air ainsi que sous azote. Le cyclohexène s'oxyde en époxyde, cyclohexénol (alcool) et cyclohexénone (cétone). La sélectivité en époxyde est plus importante sous azote que sous air. Des observations similaires sont rapportées pour la réaction d'époxydation avec le catalyseur CrO<sub>3</sub> [96].

Khare et al. [97] ont préparé six catalyseurs α-TiMAs [M = Cu (II), Co (II), Mn (II), Fe (III), Cr (III) et Ru (III)] et les ont séparément testés dans des conditions expérimentales semblables à l'époxydation du cyclohexène. Dans leur étude, ils ont constaté que les six catalyseurs α-TiMAs sont actifs avec TBHP anhydre comme oxydant (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Epoxydation du cyclohexène catalysé par le système α-TiMAs/ TBHP anhydre.

Catalyseurs	Conversion du cyclohexène (%)	Sélectivité (%)		
		époxy	énol	énone
α-TiCuAs	4,36	62,11	34,56	3,33
α-TiCoAs	5,17	63,02	34,98	3,00
α-TiMnAs	18,65	86,09	12,71	1,20
α-TiFeAs	11,90	78,24	19,95	1,81
α-TiCrAs	10,11	79,47	18,80	1,73
α-TiRuAs	18,41	89,89	8,99	1,12

Epox : Epoxyde du cyclohexène ; Enol : cyclohexénole ; Enone : cyclohexénone

Vrubel et al. [98] ont inséré des complexes du molybdène (VI) dans des matrices de silice et ont examiné leurs performances. La réaction d'oxydation a aussi été réalisée avec le complexe peroxy

[MoO(O<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>], et produit des dérivés allyliques similaires avec formation d'un complexe intermédiaires Mo-TBHP. Le catalyseur a été préparé à partir de molybdate de sodium et la réaction d'époxydation conduit à un rendement de 91 % de l'époxyde de cyclohexène.

L'oxydation du cyclohexène avec TBHP en présence du NaY donne un mélange d'époxyde, de peroxyde, de cétone et d'éther. De plus, l'incorporation de certains métaux de transition à l'intérieur de la zéolithe change la distribution des produits. En présence de Mn-NaY, l'éther a été sélectivement formé par oxydation du site allylique [99].

Figueras et al. [95] ont étudié les effets de l'addition d'eau au milieu réactionnel sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP, catalysée par une série d'oxydes mixtes TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> préparés par voie sol-gel. Les rendements finaux en époxyde dépendent du rapport H<sub>2</sub>O/TBHP. Ils signalent deux points importants :

- en absence d'eau, le rendement est meilleur sur les solides hydrophobes
- en présence d'eau, ni l'époxyde, ni le peroxyde sont hydrolysés

Mendez et al. [100] ont étudié les propriétés catalytiques de la silice supportée sur oxyde de titane, oxyde de vanadium et oxyde de niobium. Ils ont testé ces catalyseurs en époxydation de cyclohexène et 1-hexène en utilisant TBHP. Les résultats sont regroupés dans le Tableau I-6.

**Tableau I-6 : Résultats des tests catalytiques avec différents catalyseurs.**

Catalyseurs (% de métal)	Réactifs	TOF (h <sup>-1</sup> )	Sélectivité %			Conversion %
			epox	enol	enon	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1-hexene	-	-	-	-	-
<b>SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (0,55)</b>	1-hexene	54	100	-	-	77,8
	cyclohexène	51,5	100	-	-	68,4
<b>SiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,61)</b>	1-hexene	198	76,5	10,2	2	89,8
	cyclohexène	146	-	38,5	61,5	53,4
<b>SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,92)</b>	1-hexene	58	-	51,4	-	27,8
	cyclohexène	44,4	-	51,4	49,6	13,5

*Epox* : époxyde du cyclohexène ; *Enol* : cyclohexénole ; *Enone* : cyclohexénon ;  
*Conditions de réaction*: 100 mg catalyseurs, 2 ml réactifs, 1 ml TBHP, 80°C, 6 h;

Chiker et al. [65] ont étudié l'époxydation sélective du cyclohexène, du styrène, du limonène, de l' $\alpha$ -pinène avec Ti-SBA15 comme catalyseur et l'acétonitrile comme solvant. La conversion du cyclohexène est de l'ordre de 71 % avec 100 % de sélectivité.

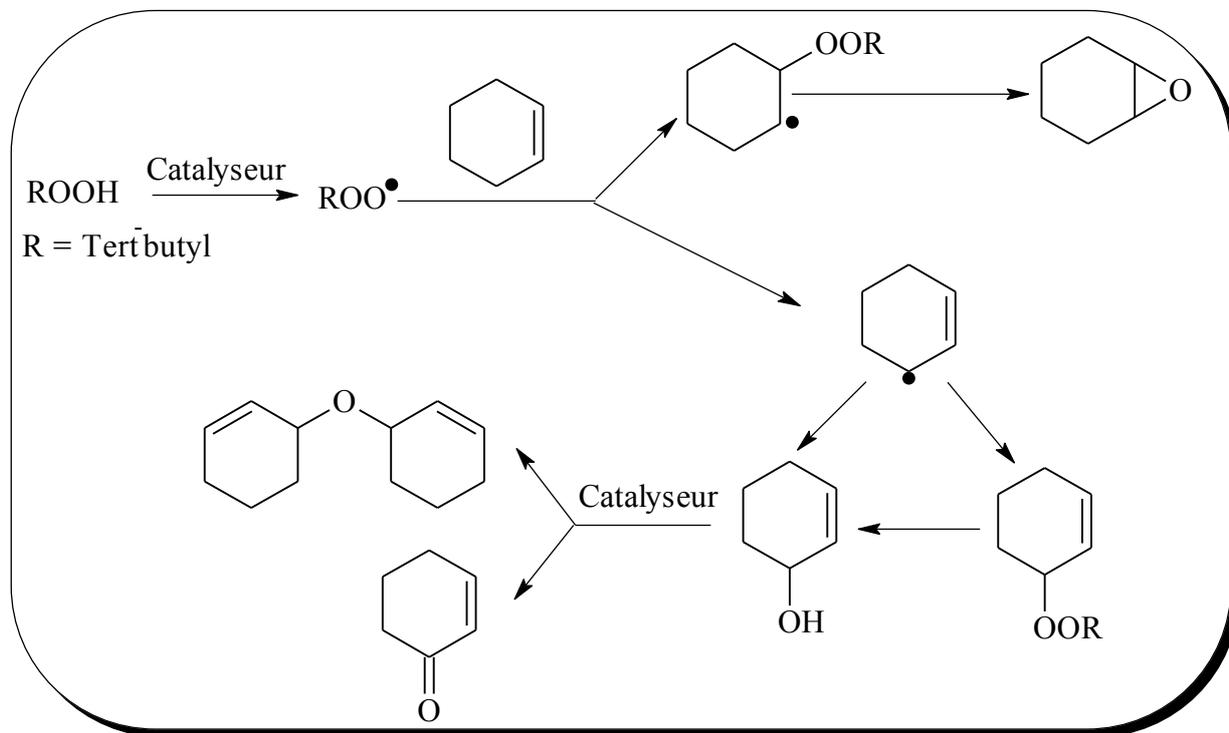


Figure I-11 : Voies de réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant.

Dans le Tableau I-7, nous résumons les différents catalyseurs solides utilisés pour la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence du TBHP comme oxydant.

Tableau I-7 : Epoxydation du cyclohexène en présence de TBHP comme oxydant

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)				Réf
		epoxy	Chhp	enol	enone	
<i>FePcS-SiO<sub>2</sub></i>	-	1	-	6	38	[101]
<i>Cu- 8-hydroxyquinolne</i>	76	5	-	21	74	[92]
<i>A-TiMnAs</i>	18,65	86,09	-	12,71	1,20	[97]
<i>NaY</i>	27,7	10,09	8,81	-	29,0	[99]
<i>Cr-NaY</i>	36,36	12,66	7,03	-	44,95	[99]
<i>Mo-Cr-<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	-	20.5	41.9	22.9	14.7	[102]

Epoxy : Epoxyde de cyclohexane ; Chhp : cyclohexenyl hydroperoxyde ; Enol : cyclohexenole ; Enone : cyclohexenon

### 1.3.7. Effet du solvant

Le choix du solvant est une étape importante pour les réactions en chimie organique [103]. Afin d'identifier d'autres solvants appropriés, il est utile d'avoir un système de classification de manière à ce que les solvants possédant des propriétés similaires puissent être facilement identifiés [104]. Tous les solvants doivent avoir des propriétés qui répondent aux trois groupes de spécifications

désirées: environnement, sécurité et santé [105]. La fonction principale du solvant dans les étapes de réaction est la solubilisation des réactifs et des produits. Toutefois, la sélectivité, et la conversion des réactions de synthèse peuvent être significativement affectée par la présence du solvant. Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés catalytiques des matériaux de type hydrotalcite dans l'époxydation du cyclohexène, une sélection de composés présentant des propriétés différentes a été réalisée [106] :

- solvants polaires protiques : méthanol, éthanol, isopropanol, 1,2 propanediol et eau.
- solvants polaires aprotiques : N, N-diméthylformamide, acétonitrile et benzonitrile
- solvants aprotiques apolaires: n-hexane, éther diisopropylique et acétate d'éthyle.

Il a été constaté que dans les solvants présentant des fonctions nitrile ou amide, l'époxydation du cyclohexène est possible. Les résultats catalytiques obtenus montrent que la conversion du cyclohexène est plus élevée pour les nitriles que pour les amides, en particulier avec la benzonitrile. Ces études ont révélé que le méthanol est le solvant le plus approprié pour l'époxydation du cyclohexène. Cependant, puisque le méthanol est un composé toxique, son remplacement est recommandé. Les solutions binaires éthanol/eau sont des alternatives intéressantes comme solvants, en raison du possible ajustement des propriétés physiques et physico-chimiques en fonction de la composition du solvant. Le solvant éthanol/eau de composition molaire de 40/60 donne le meilleur résultat lors de l'époxydation du cyclohexène, semblable à celui obtenu avec l'éthanol seul.

González et al. [101] ont étudié l'effet du solvant en réaction d'époxydation du cyclohexène en présence FePcS-SiO<sub>2</sub> avec TBHP comme oxydant (Tableau I-8)

**Tableau I-8 : Rendement des produits de l'époxydation du cyclohexène avec TBHP en présence de FePcS-SiO<sub>2</sub> avec différents solvants.**

<i>Solvants</i>	<i>Rdt<sup>a</sup> (%)</i>		
	Epoxy	Enol	Enone
<i>CH<sub>3</sub>CN</i>	1	4	30
<i>Toluène</i>	4	5	14
<i>Ethyl acetate</i>	1	3	18
<i>THF</i>	2	11	2
<i>Acétone</i>	1	4	22

*Epoxy* : époxyde du cyclohexène ; *Enol* : cyclohexénole ; *Enone* : cyclohexénon  
a :Rendement (%) = nombre de mole de produit/nombre de mole initiale du cyclohexène

Oki et al [91] ont étudié l'effet de solvant de la réaction d'époxydation du cyclohexène catalysée par un pourcentage molaire de 14,24 % TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> calciné à 600 °C. Ils ont effectué la réaction en présence de trois solvants de différentes natures : méthyléthyle cétone (polaire et aprotique), propanol (polaire et protique) et acétonitrile (polaire et aprotique). La conversion est plus importante dans les solvants protiques que dans les solvants aprotiques. Ceci est dû probablement à la nature hydrophobe du catalyseur où la rétention des solvants aprotiques est importante [107].

Cependant la sélectivité en époxyde est élevée avec l'acétonitrile, ce qui peut être expliqué par la diminution de l'acidité des catalyseurs due à la coordination de l'acétonitrile sur le titane [91].

Q.-H. Xia et al [107] ont synthétisé Na-Ti $\beta$  zéolithe et ont examiné son activité en époxydation des oléfines cycliques en phase liquide avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La conversion du cyclohexène est plus faible environ 6,2 %. Le MeCN donne une amélioration sur la sélectivité de l'époxyde jusqu'à 59 % environ 49 fois autant que celle MeOH.

W. Fan et al [108] ont étudié l'influence de solvants protique/aprotique et de la polarité sur la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence Ti-Beta (Si/Ti = 30 %) comme catalyseur et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant (Tableau I-9).

**Tableau I-9 : Influence des solvants protique/aprotique et de leur polarité en en présence Ti-Beta (Si/Ti = 30 %), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'époxydation du cyclohexène.**

<i>Solvant</i>	<i>Constante diélectrique</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>TON</i>	<i>Sélectivité (%)</i>			
				époxy	diol	Ether	Autre
<i>MeCN</i>	37,5	17,7	66,5	80	18,8	-	1,2
<i>MeCOMe</i>	20,7	7,1	26,7	12,3	78,1	-	9,6
<i>MeCOEt</i>	18,5	11,6	43,6	3,8	94,3	-	1,9
<i>MeOH</i>	32,7	40,4	151,9	0,6	16,1	82,3	1
<i>EtOH</i>	24,5	13	48,9	4,3	43,2	52,6	0
<i>t-BuOH</i>	10,9	4,8	18	12,7	81,5	5	0,8

*Epoxy* : Epoxyde du cyclohexène ; *Diol* : cyclohexanediol ; *Ether* : dicyclohexyl ether

#### **I.4. Conclusions et objectifs**

Le procédé sol-gel conduit à l'élaboration à basse température de solides amorphes ou cristallins dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites. Ce procédé permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques et permet aussi l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques (catalyse, optique, électronique et biomatériaux...). En effet, suivant la nature des alkoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice sol-gel et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau. Un autre avantage de la méthode sol-gel est la possibilité d'introduire au cours de la synthèse un ou plusieurs éléments dopants ou encore le précurseur de la phase active.

D'après l'étude bibliographique, les catalyseurs à base de l'oxyde titane sont les plus actifs en oxydation de la majorité des molécules organiques (alcanes, aromatiques, oximes et alcènes). En particulier, la réaction d'époxydation des oléfines présente des progrès remarquables et les silicates

au titane sont très actifs. L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante pour produire l'oxyde de cyclohexène, intermédiaire pour la synthèse de l'acide adipique, matière première utilisée dans la production du nylon 6,6.

Les trois oxydes  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$  et  $SiO_2$  choisis sont largement utilisés dans la catalyse notamment dans la réaction d'oxydation des alcanes et des alcènes et en photocatalyse.

Parmi les propriétés physiques : leurs points de fusion élevés et leurs haute résistances à la corrosion par des acides. Ils présentent des propriétés chimiques intéressantes, telles que les propriétés acido-basiques et leur caractéristique structurale. Nous avons choisi :

$V_2O_5$  : pour son pouvoir oxydant.

$ZrO_2$  et  $SiO_2$  pour leur caractère acide qu'ils peuvent avoir.

L'objectif de ce travail est l'optimisation, d'une part, des conditions de préparation des catalyseurs  $M_xO_y-TiO_2$  ( $M = V, Si$  et  $Zr$ ) par la voie sol-gel et la caractérisation de ces catalyseurs par plusieurs méthodes physico-chimiques (DRX, ATG-ATD, BET, FT-IR, ICP et adsorption atomique), et d'autre part des conditions de la réaction d'époxydation du cyclohexène par le tertiobutyl hydroperoxyde (TBHP,  $(CH_3)_3COOH$ ) ainsi que l'influence de divers paramètres expérimentaux sur le rendement en époxyde lors de réaction d'époxydation du cyclohexène.

## Références bibliographiques

- [1] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse, Chimie de surface des oxydes*. Inter Edition / CNRS ed.; **1994**; 'Vol.' p.
- [2] D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, P. Pichat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2004**, 162 (2-3), 423-430.
- [3] I. E. Wachs, *Catalysis Today 100th Anniversary Issue*, **2005**, 100 (1-2), 79-94.
- [4] K. Y. Jung, S. B. Park, *Materials Letters*, **2004**, 58 (22-23), 2897-2900.
- [5] C. Lahousse. Thesis, Université de Caen, Caen, France, **1994**.
- [6] D. Riassetto. Thesis, Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, **2009**.
- [7] T. K. LE. Thesis, UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR, **2012**.
- [8] M. Kang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2002**, 37 (3), 187-196.
- [9] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami, *Journal of Physical Chemistry*, **1985**, 89 (20), 4265-9.
- [10] D. Habel, J. B. Stelzer, E. Feike, C. Schroeder, A. Hoesch, C. Hess, A. Knop-Gericke, J. Caro, H. Schubert, *Journal of the European Ceramic Society*, **2006**, 26 (15), 3287-3294.
- [11] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Applied Catalysis, A: General*, **2006**, 305 (1), 1-6.
- [12] E. C. Bucharsky, G. Schell, R. Oberacker, M. J. Hoffmann, *Journal of the European Ceramic Society*, **2009**, 29 (10), 1955-1961.
- [13] Y. Yue, X. Zhao, W. Hua, Z. Gao, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 46 (3), 561-572.
- [14] C. Wei, W. Y. Lin, Z. Zainal, N. E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith, K. Rajeshwar, *Environmental Science & Technology*, **1994**, 28 (5), 934-938.
- [15] J. Miciukiewicz, T. Mang, H. Knözinger, *Applied Catalysis A: General*, **1995**, 122 (2), 151-159.
- [16] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson, *Environmental Science & Technology*, **1996**, 30 (2), 647-653.
- [17] J. C. Yu, J. Lin, R. W. M. Kwok, *The Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, 102 (26), 5094-5098.
- [18] M. Andrianainarivelo, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem*, **1997**, 7, 279 - 284.
- [19] M. D. Hernández-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J. M. Coronado, J. Soria, M. A. Anderson, *Thin Solid Films Selected Papers from the 5th International Conference on Coatings on Glass (ICCG5)- Advanced Coatings on Glass and Plastics for Large-Area or High-Volume Products - ICCG-5*, **2006**, 502 (1-2), 125-131.
- [20] E. L. Sham, M. A. G. Aranda, E. M. Farfan-Torres, J. C. Gottifredi, M. Martínez-Lara, S. Bruque, *Journal of Solid State Chemistry*, **1998**, 139 (2), 225-232.
- [21] J. Wang, H. Zhao, X. Zhang, R. Liu, Y. Hu, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2008**, 16 (3), 373-375.
- [22] L. V. Pirutko, A. K. Uriarte, V. S. Chernyavsky, A. S. Kharitonov, G. I. Panov, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 48 (1-3), 345-353.
- [23] S. Gontier, A. Tuel, *Applied Catalysis A: General*, **1994**, 118 (2), 173-186.
- [24] M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies, W. Grünert, *Journal of Catalysis*, **2010**, 269 (2), 367-375.
- [25] C. E. Ramachandran, Q. Zhao, A. Zikanova, M. Kocirik, L. J. Broadbelt, R. Q. Snurr, *Catalysis Communications*, **2006**, 7 (12), 936-940.

- [26] C. H. Kwon, J. H. Kim, I. S. Jung, H. Shin, K. H. Yoon, *Ceramics International*, **2003**, 29 (8), 851-856.
- [27] H. Nur, *Materials Science and Engineering: B*, **2006**, 133 (1-3), 49-54.
- [28] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials Materials, Physics and Devices For Molecular Electronics and Photonics*, **1998**, 9 (1-4), 265-270.
- [29] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabynec, G. M. Whitesides, *Applied Physics Letters*, **2002**, 80 (12), 2222-2224.
- [30] X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Z. Zhang, *Catalysis Letters*, **2009**, 130 (1-2), 235-238.
- [31] A. C. Pierre, *Introduction au Procédés Sol-Gel*. Septima Paris ed.; **1992**; 'Vol.' p 199.
- [32] J. Livage, *Catalysis Today*, **1998**, 41 (1-3), 3-19.
- [33] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-gel the Physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic press, INC ed.; **1990**; 'Vol.' p 881.
- [34] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *HandBook of Heterogeneous Catalysis: Second, completely Revised and Enlarged Edition*. WILEY-VCH ed.; **2008**; 'Vol.' 1, p 3867.
- [35] R. Tleimat-Manzalji, T. Manzalji, G. M. Pajonk, *Journal of Non-Crystalline Solids. Advanced Materials from Gels, Proceedings of the Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, **1992**, 147-148, 744-747.
- [36] Y. Bang, J. G. Seo, M. H. Youn, I. K. Song, *International Journal of Hydrogen Energy (10th International Conference on Clean Energy 2010)*, **2012**, 37 (2), 1436-1443.
- [37] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, G. Loiacono, A. Donato, M. G. Musolino, R. Pietropaolo, E. Rombi, *Applied Catalysis, A: General*, **2004**, 274 (1-2), 243-251.
- [38] S. Lu, H. Zhang, C. Zhao, X. Wang, *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, 101 (2), 1075-1081.
- [39] R. S. da Cruz, J. M. de Souza e Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 171 (1-2), 251-257.
- [40] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi, E. L. Sham, *Applied Catalysis, A: General*, **2006**, 312, 134-143.
- [41] K. M. Parida, S. Mallick, *Catalysis Communications*, **2009**, 11 (1), 51-57.
- [42] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 245 (2), 363-376.
- [43] A. J. Jensen, K. Luthman, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39 (20), 3213-3214.
- [44] B. Plesnicar, *Oxidation in Organic Chemistry*. Academic press ed.; New York, **1978**; 'Vol.' p 211.
- [45] K. Weissmehl, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH ed.; VCH Publishers, Inc, New York, NY (USA): **1997**; 'Vol.' p 144.
- [46] R. A. Sheldon, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. Wiley-VCH Weinheim ed.; **2002**; 'Vol.' p 412-427.
- [47] N. A. Milas, S. Sussman, *Journal of the American Chemical Society*, **1936**, 58 (7), 1302-1304.
- [48] N. A. Milas, *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59 (11), 2342-2344.
- [49] N. A. Milas, S. Sussman, *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59 (11), 2345-2347.
- [50] K. A. Joergensen, *Chemical Reviews*, **1989**, 89 (3), 431-458.
- [51] N. Indictor, *The Journal of Organic Chemistry*, **1965**, 30 (6), 2074-2075.
- [52] A. Gisler. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich (E.T.H.), **2003**.
- [53] N. M. Sheng, J. G. Zajacek, Patent N°: **1968**.

- [54] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science*, **1998**, 281 (5383), 1646-1647.
- [55] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science*, **2003**, 300 (5621), 964-966.
- [56] W. Nam, R. Ho, J. S. Valentine, *Journal of the American Chemical Society*, **1991**, 113 (18), 7052-7054.
- [57] S. Rebsdat, D. Mayer, *Wiley-VCH Weinheim*, **2003**, 30, 609.
- [58] R. A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis*, **1980**, 7 (1), 107-126.
- [59] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, *US Patent*, **1983**, 4, 410-501.
- [60] T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H.-o. Tominaga, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1990**, 6, 476-477.
- [61] D. C. M. Dutoit, U. Göbel, M. Schneider, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **1996**, 164 (2), 433-439.
- [62] X. Gao, I. E. Wachs, *Catalysis Today*, **1999**, 51 (2), 233-254.
- [63] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **2000**, 42 (1), 213 - 278.
- [64] S. K. Samantaray, K. Parida, *Catalysis Communications*, **2005**, 6 (9), 578-581.
- [65] F. Chiker, J. P. Nogier, F. Launay, J. L. Bonardet, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 243 (2), 309-321.
- [66] M. R. Maurya, A. Kumar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 250 (1-2), 190-198.
- [67] V. Schmidt, A. Krogh, K. Wienberg, A. Carlsson, M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, *Chem. Commun.*, **2000**, 2157 - 2158.
- [68] M. G. Clerici, P. Ingallina, *Journal of Catalysis*, **1993**, 140 (1), 71-83.
- [69] H. Gao, G. Lu, J. Suo, S. Li, *Applied Catalysis A: General*, **1996**, 138 (1), 27-38.
- [70] C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *Journal of Catalysis*, **1994**, 149 (1), 195-205.
- [71] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **1995**, 153 (1), 177-189.
- [72] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2487 - 2488.
- [73] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **1995**, 157 (2), 665-675.
- [74] J. M. Thomas, R. Raja, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 551-560.
- [75] H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108 (13), 3711-3718.
- [76] J. M. Kokosa, R. A. Szafasz, E. Tagupa, *The Journal of Organic Chemistry*, **1983**, 48 (20), 3605-3607.
- [77] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jung, J.-S. Chang, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 345 (2), 195-200.
- [78] R. A. Sheldon, J. Dakka, *Catalysis Today*, **1994**, 19 (2), 215-245.
- [79] H. Kochkar, F. Figueras, *Journal of Catalysis*, **1997**, 171 (2), 420-430.
- [80] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *Journal of Catalysis*, **1996**, 163 (2), 476-488.
- [81] A. Crosman, G. Gelbard, G. Poncelet, V. I. Parvulescu, *Applied Catalysis, A: General*, **2004**, 264 (1), 23-32.
- [82] A. Berkessel, C. A. Sklorz, *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40 (45), 7965-7968.
- [83] J. Brinksma, R. Hage, J. Kerschner, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **2000**, (7), 537-538.
- [84] D. E. De Vos, B. F. Sels, M. Reynaers, Y. V. Subba Rao, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39 (20), 3221-3224.

- [85] T. Sato, J. Dakka, R. A. Sheldon, *Ti substituted zeolite beta(Ti-[beta]) catalyzed selective epoxidation of 1-octene with hydrogen peroxide Studies in Surface Science and Catalysis*. Volume 84 ed.; Elsevier: **1994**; 'Vol.' p 1853-1860.
- [86] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, S. Valencia, *Journal of Catalysis*, **1995**, 152 (1), 18-24.
- [87] L. Y. Chen, G.K.Chuah, S. Jaenicke, *Catalysis Letters*, **1998**, 50, 107-114.
- [88] M. Ogura, S.-i. Nakata, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Journal of Catalysis*, **2001**, 199 (1), 41-47.
- [89] D. Mandelli, M. C. A. van Vliet, R. A. Sheldon, U. Schuchardt, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 219 (1-2), 209-213.
- [90] 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*, **2010**, 318, 60-67.
- [91] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki, S. Tichy, *Catalysis Communications*, **2007**, 8 (6), 950-956.
- [92] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik, B. C. Ray, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, 68 (1-2), 12-20.
- [93] O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, M. N. Timofeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. A. Rogov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 232 (1-2), 173-178.
- [94] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta*, **1979**, 12, 63.
- [95] F. Figueras, H. Kochkar, *Catalysis Letters*, **1999**, 59 (1), 79-81.
- [96] D. D. Agarwal, S. Srivastava, P. Chadha, *Polyhedron*, **1990**, 9 (4), 487-489.
- [97] S. Khare, S. Shrivastava, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 217 (1-2), 51-58.
- [98] H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 368 (1-2), 139-145.
- [99] F. Farzaneh, S. Sadeghi, L. Turkian, M. Ghandi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, 132 (2-3), 255-261.
- [100] S. Martínez-Méndez, Y. Henríquez, O. Domínguez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, 252 (1-2), 226-234.
- [101] L. M. González, A. L. Villa de P., C. Montes de C., A. Sorokin, *Tetrahedron Letters*, **2006**, 47 (36), 6465-6468.
- [102] K. Takehira, T. Hayakawa, T. Ishikawa, *Journal of Catalysis*, **1980**, 66 (2), 267-280.
- [103] M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocaña, J. M. Gómez, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 111 (1-3), 243-253.
- [104] V. J. Barwick, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **1997**, 16 (6), 293-309.
- [105] E. N. Pistikopoulos, S. K. Stefanis, *Computers & Chemical Engineering Design of chemical compounds*, **1998**, 22 (6), 717-733.
- [106] Petr Kola, J.-W. Shen, A. Tsuboi, T. Ishikawa, *Fluid Phase Equilib*, **2002**, 194-197, 771-782.
- [107] Q.-H. Xia, X. Chen, T. Tatsumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 176 (1-2), 179-193.
- [108] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *Journal of Catalysis*, **2008**, 256 (1), 62-73.

## *II. Synthèse et Techniques de caractérisation*



## II.1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les préparations d'oxydes mixtes  $X \% M_xO_y-TiO_2$  ( $M = V, Si$  et  $Zr$ ) avec différents pourcentage massique ( $X= 5, 10, 15$  et  $20 \%$ ) par voie sol-gel. Les différentes techniques de caractérisation physico-chimique sont utilisées, telles que la diffraction par rayons X sur poudres (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse thermique (ATG-ATD), l'analyse élémentaire par deux méthodes ; la spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) et l'absorption atomique (AA) et la détermination de la porosité, la surface spécifique  $S_{BET}$ , le volume poreux, la dimension des pores par la méthode BET.

## II.2. Préparation des oxydes mixtes

Nous avons préparé des oxydes mixtes, type  $M_xO_y-TiO_2$  suivant la méthode sol-gel. Nous nous sommes basés sur le protocole de [1] pour la préparation des oxydes mixtes, en modifiant quelques conditions, notamment l'étape de vieillissement. Dans les Tableau II-1, Tableau II-2 et Tableau II-3, nous avons regroupé les quantités des réactifs, le rapport atomique et le pourcentage massique pour chaque système. Le protocole expérimental sol-gel qui résume le mode opératoire de ces matériaux (oxydes mixtes) est donné dans la Figure II-1.

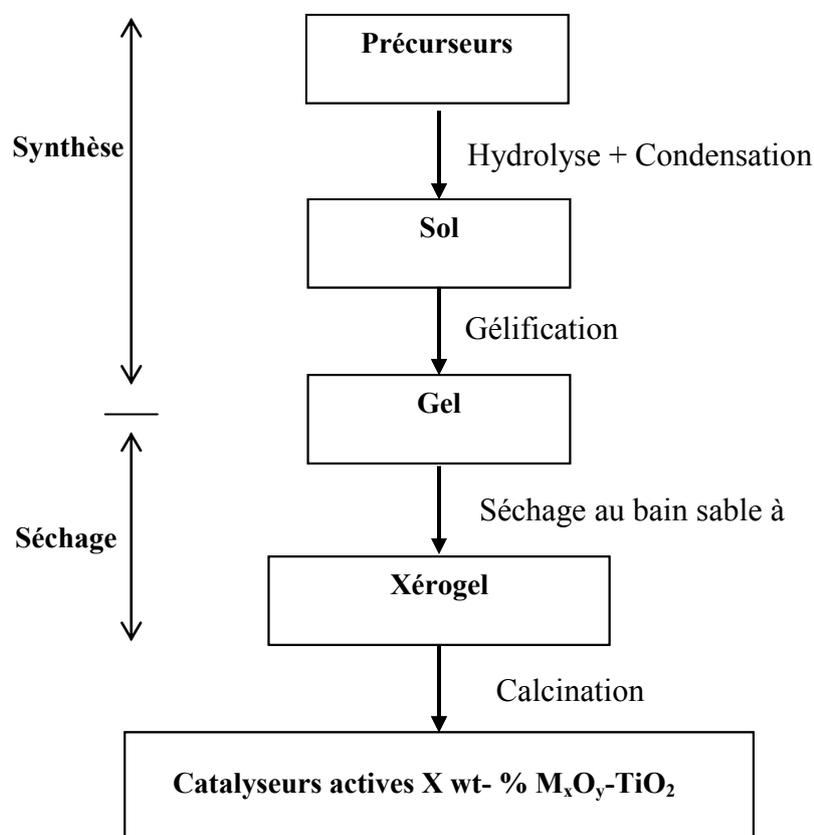


Figure II-1: Schéma général de la préparation des oxydes mixtes par voie sol del.

### **II.2.1. Préparation de l'oxyde simple $TiO_2$**

Dans un bécher, 24,2871 g (0,0714 mol) de butoxyde de titane ( $Ti(OC_4H_9)_4$ , 97 %, Aldrich) et 0,5 ml d'acide acétique ( $CH_3COOH$ , 99 % Alfa Aesar) sont dissous dans 50 ml de propanol-2 ( $CH_3-CHOH-CH_3$ ), 99,5 % (Merck). Le mélange est agité pendant 10 min. Un gel blanc se forme après un ajout de 50 ml de  $H_2O$ . Le gel est laissé 24 h dans un bécher.

### **II.2.2. Préparation des oxydes mixtes $X \% V_2O_5-TiO_2$ ( $X = 5, 10, 15$ et $20 \%$ )**

Nous mélangeons une masse  $m_1$  (g) de butoxyde de titane ( $Ti(OC_4H_9)_4$ , 97 % (Aldrich) avec 50 ml de propanol-2, ( $CH_3-CHOH-CH_3$ ), 99,5 % (Merck). Entre temps, nous dissolvons une masse  $m_2$  (g), de vanadyl acétyacetonate ( $VO(acac)_2$ , Merck) dans l'eau et 0,5 ml d'acide acétique ( $CH_3COOH$ , 99 %, Alfa Aesar). Nous mélangeons les deux précurseurs. Nous obtenons un gel et nous laissons le gel au repos durant 24 h. Dans le Tableau II-1, nous indiquons les quantités des réactifs, le rapport atomique de V/Ti et le pourcentage massique de V pour le système  $X \% V_2O_5-TiO_2$ .

**Tableau II-1 : quantités des réactifs, rapport atomique V/Ti et pourcentage massique de V pour les systèmes  $X \% V_2O_5-TiO_2$**

<i>catalyseurs</i>	<i>Masse de buto-Ti (g)</i>	<i>Nbr de mole buto-Ti (mol)</i>	<i>Masse de <math>VO(acac)_2</math> (g)</i>	<i>Nbr de mole <math>VO(acac)_2</math> (mol)</i>	<i>Rapport atomique V / Ti</i>	<i>pourcentage massique de V %</i>	<i>pourcentage massique de <math>V_2O_5</math> %</i>
<b>5 % <math>V_2O_5-TiO_2</math></b>	23,0056	0,0676	0,8750	0,00330	0,04882	2,95	5,26
<b>10 % <math>V_2O_5-TiO_2</math></b>	20,4192	0,0600	1,7500	0,00664	0,1107	6,27	11,19
<b>15 % <math>V_2O_5-TiO_2</math></b>	21,7280	0,06384	2,6242	0,009896	0,1550	8,40	15
<b>20 % <math>V_2O_5-TiO_2</math></b>	20,4498	0,0601	3,4989	0,01319	0,2196	11,20	20

### **II.2.3. Préparation des oxydes mixtes $X \% ZrO_2-TiO_2$ ( $X = 5, 10, 15$ et $20 \%$ )**

Nous introduisons une masse  $m_1$  (g) de butoxyde de titane ( $Ti(OC_4H_9)_4$ , 97 %, Aldrich) avec 50 ml de propanol-2, ( $CH_3-CHOH-CH_3$ , 99,5 %, Merck). Entre temps, nous dissolvons une masse  $m_2$  (g), de chlorure zirconyle octahydraté, ( $ZrOCl_2.8H_2O$ , Merck) dans l'eau et 0,5 ml acide acétique ( $CH_3COOH$ , 99 %, Alfa Aesar). Nous mélangeons les deux précurseurs. Nous obtenons un gel et nous laissons le gel au repos durant 24 h. Nous présentons les quantités des réactifs, le rapport atomique Zr/Ti et le pourcentage massique de Zr (Tableau II-2).

**Tableau II-2 : quantités des réactifs, rapport atomique Zr/Ti et pourcentage massique de Zr pour les systèmes  $X \% ZrO_2-TiO_2$**

<i>catalyseurs</i>	<i>Masse de buto-Ti (g)</i>	<i>Nbr de mole buto-Ti (mol)</i>	<i>Masse de <math>ZrOCl_2.8H_2O</math> (g)</i>	<i>Nbr de mole <math>ZrOCl_2.8H_2O</math> (mol)</i>	<i>Rapport atomique Zr / Ti</i>	<i>pourcentage massique de Zr %</i>	<i>pourcentage massique de <math>ZrO_2</math> %</i>
<b>5 % <math>ZrO_2-TiO_2</math></b>	24,2871	0,0714	0,7845	0,002423	0,0336	3,7	5
<b>10 % <math>ZrO_2-TiO_2</math></b>	23,0056	0,0676	1,5691	0,0049	0,0725	7,4	10
<b>15 % <math>ZrO_2-TiO_2</math></b>	21,7334	0,0639	2,3524	0,00730	0,1142	11,1	15
<b>20 % <math>ZrO_2-TiO_2</math></b>	20,4192	0,0600	3,1258	0,00970	0,1617	14,7	20

### **II.2.4. Préparation des oxydes mixtes X % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %)**

Nous mélangeons une masse m<sub>1</sub> (g) de butoxyde de titane (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, 97 %, Aldrich) avec 50 ml de propanol-2 (CH<sub>3</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>, 99,5 %, Merck). Entre temps, nous dissolvons une masse m<sub>2</sub> (g) de tétraéthoxysilane (TEOS, 99 %, Aldrich) dans l'éthanol et 0,5 ml d'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH, 99 %, Alfa Aesar). Nous mélangeons les deux précurseurs. Nous obtenons un gel nous laissons le gel au repos durant 24 h.

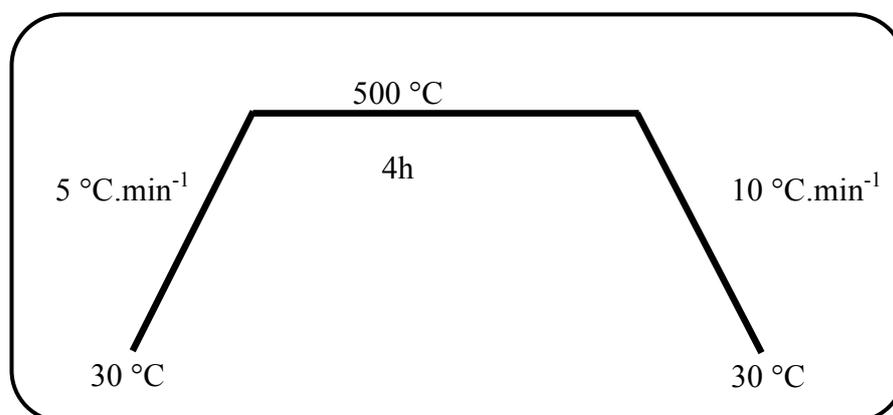
Dans le Tableau II-3, nous présentons les quantités des réactifs, le rapport atomique Si/Ti et le pourcentage massique de Si.

**Tableau II-3 : quantités des réactifs, rapport atomique Si/Ti et pourcentage massique de Si pour les systèmes X % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

<i>Catalyseurs</i>	<i>Masse de buto-Ti (g)</i>	<i>Nbr de mole buto-Ti (mol)</i>	<i>Masse de TEOS (g)</i>	<i>Nbr de mole TEOS (mol)</i>	<i>Rapport atomique Si / Ti</i>	<i>pourcentage massique de Si %</i>	<i>pourcentage massique de SiO<sub>2</sub> %</i>
<b>5 % SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub></b>	24,2871	0,0714	1,04	0,005992	0,063	2,33	5
<b>10 % SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub></b>	23,0056	0,0676	2,0791	0,009980	0,0148	4,67	10
<b>15 % SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub></b>	21,7334	0,0639	3,1249	0,0150	0,2347	7,00	15
<b>20 % SiO<sub>2</sub> -TiO<sub>2</sub></b>	20,4192	0,0600	4,160	0,0199	0,3317	9,35	20

### **II.3. Séchage et calcination**

Les oxydes sont séchés au bain de sable à 70 °C pendant une nuit, puis à l'étuve pendant une deuxième nuit à 120 °C. Les matériaux solides résultants sont broyés et tamisés. Pour que l'oxyde mixte soit considéré comme un catalyseur, il doit subir divers traitements d'activation afin d'ajuster ces propriétés physiques et chimiques. Ces traitements sont généralement thermiques sous flux de gaz. Nous avons utilisé un four à moufle sous air (air statique). Les catalyseurs sont calcinés à 500 °C avec une vitesse de 5 °C/min pendant 4 h (Figure II-2).



**Figure II-2 : Schéma général de la calcination des échantillons.**

## **II.4. Techniques de caractérisation**

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Détermination du pourcentage métallique par ICP-OES ou absorption atomique de flamme (AAF).
- Estimation de la cristallinité et de la taille des cristallites par diffraction des rayons X (DRX).
- Détermination de la porosité par la méthode BET (surface spécifique  $S_{BET}$ , volume poreux, dimension des pores).
- Détermination des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).
- Détermination de l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors de l'analyse thermique.

### ***II.4.1. Analyse élémentaire***

#### **II.4.1.1. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)**

Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique. Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond. Les limites de détection réelles de travail dépendent du type d'instrumentation, du dispositif de détection et du système d'introduction des échantillons utilisés, ainsi que de la matrice de l'échantillon. Par conséquent, les limites de détection peuvent varier entre différents instruments. Pour préparer les échantillons, la mise en solution des échantillons est effectuée dans un four à rayons micro-ondes.

##### ***a. Manipulation et mesure***

Dans un flacon de 50 mL, nous avons introduit 24,00 mg du catalyseur 15 %  $ZrO_2-TiO_2$ . Pour acidifier ce catalyseur, nous avons versé 3 mL d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) 65 %, 3 mL d'acide chlorhydrique (HCl) 37 % et 2 mL d'acide fluorhydrique (HF) 70 %. La minéralisation s'effectue

pendant 1 h à une puissance 1000 W du four micro-onde. Nous rajoutons 12 ml d'acide borique ( $H_3BO_3$ ) (40 g/l) pour complexer l'excès d'acide fluorhydrique. La complexation s'effectue pendant 30 min à 1000 W.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Optima 2000 DV (Figure II-3) selon le mode opératoire suivant :

- Avant de commencer l'analyse, laissé l'appareil atteindre une certaine stabilité thermique;
- Lancer la configuration de fonctionnement appropriée de l'ordinateur;
- Régler et étalonner l'instrument à l'aide des solutions d'étalonnages. Rincer le système avec la solution de blanc réactif entre chaque étalon;
- Avant d'analyser les échantillons, analyser la solution de contrôle comme s'il s'agissait d'un échantillon. La valeur doit se situer dans les limites de contrôle établies pour 2 écarts-types de valeur moyenne. Si ce n'est pas le cas, répéter l'analyse 2 fois et calculer la moyenne des 3 résultats. Si la moyenne n'est pas correcte, terminer l'analyse, remédier au problème et étalonner à nouveau l'instrument;
- Commencer l'analyse de l'échantillon en rinçant le système avec la solution de blanc réactif, puis entre chaque échantillon. Analyser la solution contrôle tous les 10 échantillons ;
- Essai à blanc : Procéder à l'analyse de l'essai à blanc obtenu en remplaçant l'échantillon par de l'eau ultrapure.



**Figure II-3 : Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)**

#### **II.4.1.2. Absorption atomique de flamme (AAF).**

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solution. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale

normale, la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation.

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique de l'élément à analyser. La cathode de la lampe est composée uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz de remplissage contenu dans la lampe. Le gaz ionisé fournit l'énergie nécessaire à la vaporisation d'atome de métal. Ces ions vont ensuite entrer en collision avec les atomes métalliques. Ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur, puis dans la flamme. Au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N<sub>2</sub>O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et sont moins atomisés par la flamme air/acétylène.

#### ***a. Manipulation et mesure***

Les éléments contenus dans les échantillons sont dosés à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer AAnalyst 200 (Figure II-4). Afin de pouvoir réaliser le dosage, il est nécessaire de procéder à la minéralisation de l'échantillon.

L'échantillon 15 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> est pesé puis solubilisé dans 5 ml d'acide chlorhydrique, 3 ml d'acide nitrique et 1 ml d'acide fluorhydrique. La minéralisation s'effectue pendant 1 h à 1000 W. Nous rajoutons 6 ml d'acide borique pour complexer l'excès d'acide fluorhydrique. La complexation s'effectue pendant 30 min à 1000 W.



Figure II-4 : spectrométrie d'absorption atomique

Pour déterminer la concentration de Vanadium (V), nous avons utilisé la longueur d'onde 318,40 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 0 à 200 mg L<sup>-1</sup>. Nous avons préparé cinq solutions étalons : 50, 100, 120, 150 et 200 mg L<sup>-1</sup>. La Figure II-5, présente l'étalonnage du vanadium.

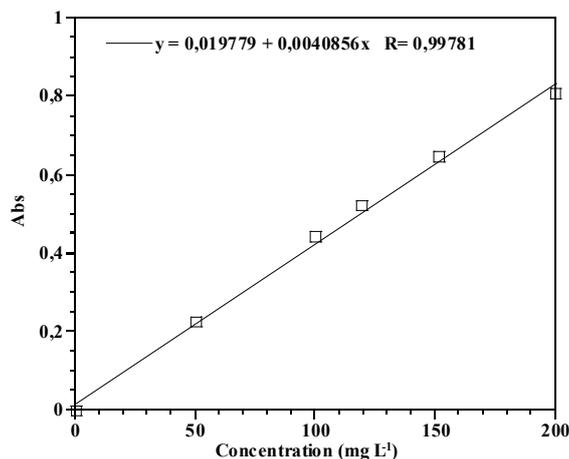


Figure II-5 : Etalonnage du vanadium par absorption atomique

## II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations préférentielle. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou «diffusion de Rayleigh».

### II.4.2.1. Principe

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être

constructrices dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), et sont destructrices dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction

Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle  $d$  la distance entre ces plans «distance interréticulaire», alors les interférences sont constructrices si

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

où  $\theta$  est la moitié de la déviation,  $n$  est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique). C'est la loi de Bragg (Figure II-6)

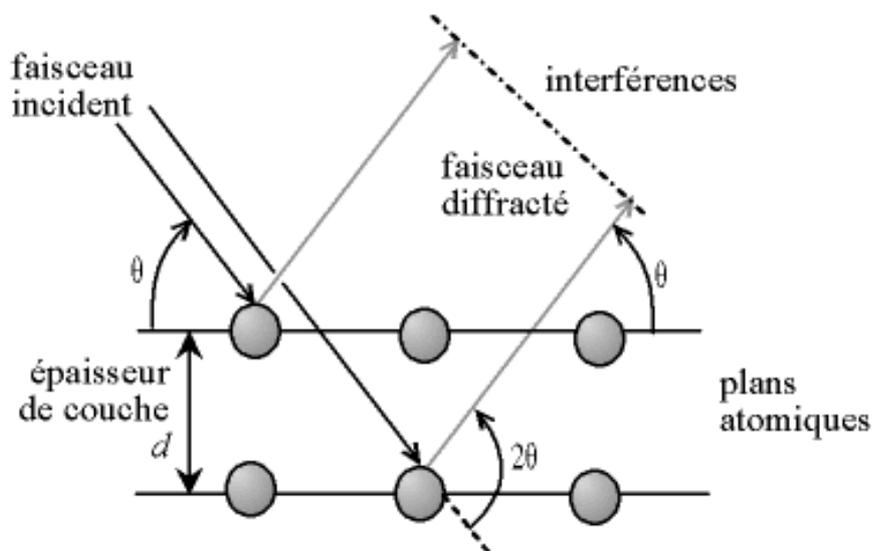


Figure II-6 : Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire  $d$

#### II.4.2.2. Manipulation et mesures

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie  $\theta$ - $\theta$  équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement  $K\beta$  et de la fluorescence éventuelle (Figure II-7). La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est déposée sur un porte-échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées

(domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

L'analyse est effectuée dans le domaine angulaire de 10 à 80 °, avec un pas angulaire de 0,04 ° et un temps d'acquisition de 2 s. Les diffractogrammes sont exploités avec le logiciel EVA et l'identification des phases cristallisées est obtenue par comparaison avec des références répertoriées dans la base ICDD, qui permettent de mettre en évidence les phases cristallines présentes dans un matériau.

Le calcul des tailles moyennes des cristallites, est effectué en utilisant la relation de Scherrer :

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta}$$

d = taille moyenne des cristallites (Å)

$\lambda$  = longueur d'onde du rayonnement de cuivre (= 1,5406 Å)

k = constante de Scherrer (= 0,94)

$\theta$  = angle de Bragg (en degré)

$\beta$  = largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (en radian)

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{app}}^2}$$

La valeur  $\beta_{\text{app}}$  est obtenue après une analyse dans les mêmes conditions d'une poudre étalon de LaB<sub>6</sub>, la ; la largeur intégrale est le rapport de la surface sur la hauteur du pic de diffraction.



Figure II-7 : diffractomètre D5005 (Bruker)

### ***II.4.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD-ATG)***

Grâce à cette analyse on peut déterminer l'évolution thermique d'un composé ainsi que les différentes transformations liées aux phénomènes chimiques qui ont lieu lors de l'analyse thermique.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), donne la variation de la masse en fonction du temps et de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887, à la suite des travaux de

H. Le Chatelier, consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique de nos échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage

#### **II.4.3.1. Manipulation et mesures**

Les échantillons préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/ATD) à l'aide d'un appareil de type SDT Q600 instrument (Figure II-8). L'échantillon, de masse 20 à 30 mg environ, est introduit dans un creuset en platine, lequel est supporté par le fléau d'une balance situé dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 5 °C/min dans l'intervalle de 25 à 1200 °C.



**Figure II-8 : Appareil d'analyse thermique SDT Q600.**

#### **II.4.4. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET)**

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi aire massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produit pharmaceutique, charbon actifs. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de la réaction varie avec l'état de division des matériaux.

##### **II.4.4.1. Principe**

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer la surface totale de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'air massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température.

Il permet :

- La mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- La détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (force des Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser ; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soient la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET), plus connus généralement sous les initiales BET, et datant de 1938.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide.

L'équation donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de volume de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche est :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

$V_a$  = Volume de molécules adsorbées à la pression  $P$ .

$P_s$  = Pression saturante du gaz à température d'adsorption.

$V_m$  = Quantité adsorbée correspondant à la formation de la monocouche

#### **II.4.4.2. Manipulation et mesures**

La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs préparés ont été déterminés à partir d'isothermes de physisorption de diazote à la température d'ébullition de l'adsorbable à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar 3000 (Figure II-9). La surface spécifique des échantillons a été déterminée par la méthode de BET. Cette méthode, repose sur l'adsorption physique de couches multiples des molécules de diazote à 77 K (température d'ébullition de l'azote liquide) sur la surface de l'échantillon. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. A l'aide de l'isotherme d'adsorption, la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche peut être

déterminée. Ensuite, connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \times N_a \times s}{V_M \times m}$$

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

$V_m$  = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche ( $\text{m}^3$ )

$N_a$  = nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ )

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

$V_M$  = volume molaire de l'azote ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ )

m = masse de l'échantillon (g)

Pour effectuer la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 5 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température ambiante.

La méthode BET permet alors de déterminer le volume de gaz adsorbé sur la monocouche, puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord les pores le plus petits, puis dans les pores plus grands. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption et de désorption.

#### II.4.4.3. Calcul de la taille des pores (Méthode de Gurvitsch)

Si la porosité est due à des mésopores cylindriques, l'expression mathématique reliant le diamètre moyen D (nm) des pores au volume et à la surface des pores est la suivante :

$$D = \frac{4 \cdot V}{S} \cdot 10^3$$

Avec

V = volume mésoporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )

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

Avec une approche similaire, si la porosité est engendrée par un agrégat de sphères, l'expression mathématique suivante nous renseignera sur le diamètre moyen des sphères  $D$  ( $\mu\text{m}$ ) :

$$D = 6/S\rho$$

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

$\rho$  = masse volumique du matériau ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

Il faut garder à l'esprit que les résultats donnés par ce type de méthode sous-entendent que les particules ou les pores sont uniformes. Dans le cas contraire il s'agira d'une évaluation moyenne.



**Figure II-9 : Photo de l'appareil Micromeritics Tristar 3000**

#### ***II.4.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)***

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée en catalyse pour estimer la nature de catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires réactionnels. La caractérisation des bandes de vibration Métal-Oxygène ou Métal-Oxygène-Métal.

Nous avons utilisé le spectromètre à transformée de Fourier THERMO NICOLET série NEXUS (Figure II-12). Ces deux appareils permettent de caractériser des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques (pyridine, ammoniac, quinoléines et lutidine) et des sites métalliques par adsorption de monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone.

Les propriétés superficielles d'un catalyseur, lorsqu'elles sont dues à l'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de  $4000$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , peuvent être étudiées directement. C'est le cas, par exemple, des groupements hydroxyles. Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde, c'est-à-dire d'une molécule, susceptible de s'adsorber sur ces sites et présentant des vibrations dont les changements de fréquences seront reliés à la nature des sites. Cette méthode indirecte permet de caractériser l'acidité

de Lewis d'un support, les propriétés des particules métalliques supportées. L'adsorption de molécules sondes, suivie par IR est un excellent outil de caractérisation de l'acidité et de la basicité des solides. Dans notre travail nous avons travaillé avec le dioxyde de carbone et la pyridine comme molécules sondes pour caractériser nos échantillons

#### II.4.5.1. Critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides

La plupart des supports utilisés en catalyse hétérogène possèdent dans la région  $3600-3800\text{ cm}^{-1}$ , une ou plusieurs bandes dues à des groupements OH (groupes acides de Bronsted). L'adsorption de molécules sondes qui se comportent vis-à-vis de la surface comme des acides ou des bases permet de caractériser respectivement la basicité et l'acidité des oxydes étudiés. Les critères de choix d'une molécule sonde pour la caractérisation des sites acides en IR sont :

Force basique adéquate : interaction optimum entre la sonde et les sites acides.

Taille adaptée : accessibilité aux sites acides des différents systèmes poreux.

Réponse spectrale adaptée, sensibilité : intensité importante, position des bandes d'interaction.

Stabilité thermique : pas d'hydrolyse ou d'oxydation sur le support.

#### II.4.5.2. La pyridine

La pyridine est une molécule basique ( $pK_a = 5,2$ ) qui s'adsorbe fortement. Grâce à cette molécule on peut quantifier à la fois les sites de Brønsted et de Lewis. Par contre elle présente une faible sensibilité à la force des sites ce qui présente un inconvénient. La pyridine forme avec les molécules acceptuses d'électrons des complexes par liaison de coordination qui conduit à la formation de la pyridine coordonnée (Figure II-10), et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium (Figure II-11). Elle peut aussi former des espèces liées par liaison pontale, hydrogène en général, réversiblement adsorbées à température ambiante.

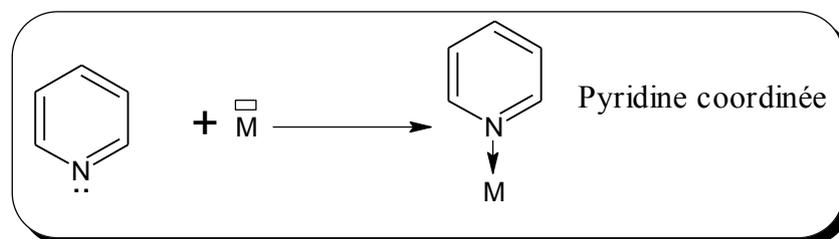


Figure II-10 : Schéma de formation de pyridine coordonnée

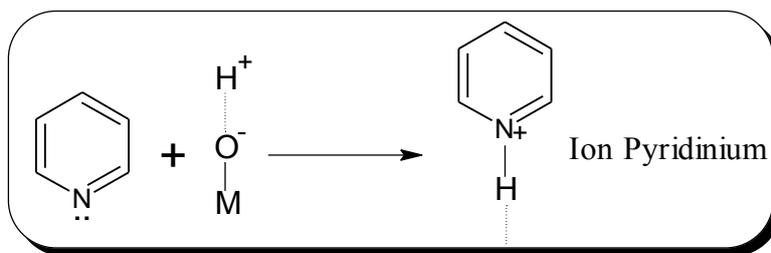


Figure II-11 : Schéma de formation de l'ion pyridinium :

Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Fréquences d'adsorption pour les différentes formes de complexation de la Pyridine

Espèces détectées	Nombre d'onde du pic d'adsorption
Ion pyridinium (sites acides de Bronsted)	1540 cm <sup>-1</sup>
Pyridine coordinée (sites acides de Lewis)	1450 cm <sup>-1</sup> (l'intensité varie avec le nombre de sites) 1620 cm <sup>-1</sup> (le nombre d'onde augmente avec la force d'acidité)

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Bronsted), des espèces coordinées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis, tandis que l'intensité de la vibration à 1450 cm<sup>-1</sup> donne une approche sur le nombre de ces sites.

### II.4.5.3. Aspect quantitatif

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ( $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ ), on peut calculer ou mesurer l'intensité de l'absorbance intégrée et donc on peut calculer le nombre des sites acides à l'aide de l'équation :

$$A = \frac{\epsilon \times n}{S}$$

$\epsilon$  : coefficient d'extinction (cm.μmol<sup>-1</sup>)

$n$  : quantité de pyridine adsorbée (μmol)

$S$  : surface de la pastille (cm<sup>2</sup>)

$A$  : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm<sup>-1</sup>)

En utilisant des valeurs de  $\epsilon$  obtenus au laboratoire ou disponible dans la littérature, on peut suivre l'évolution de surface  $A$  d'une bande en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc on peut calculer la quantité de pyridine adsorbé à la surface[2].

#### **II.4.5.4. Manipulation et mesures**

Une masse (10 mg) de l'échantillon est transformée sous forme d'une pastille très fine. La pastille est transférée avec précaution dans le support d'une cellule. L'échantillon sous forme de pastille est ensuite dégazé sous air à 400 °C pendant une nuit. Ensuite le système est mis sous vide ( $<10^{-6}$  mbar). Après ce traitement la cellule est approchée du spectromètre pour analyse. On injecte plusieurs doses de pyridine jusqu'à saturation de l'échantillon.



**Figure II-12 : photo de spectromètre Thermo Nicolet série NEXUS et 5700.**

## II.5. Réactivité catalytique : époxydation du cyclohexène

La réaction d'époxydation du cyclohexène se fait par action d'un oxydant (l'oxygène  $O_2$ , l'hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP ou l'eau oxygénée  $H_2O_2$ ) sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Le but de cette réaction est de synthétiser l'époxyde de cyclohexène comme un produit majoritaire avec l'utilisation du hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) comme oxydant. Le montage utilisé pour cette réaction est présenté dans la Figure II-13.

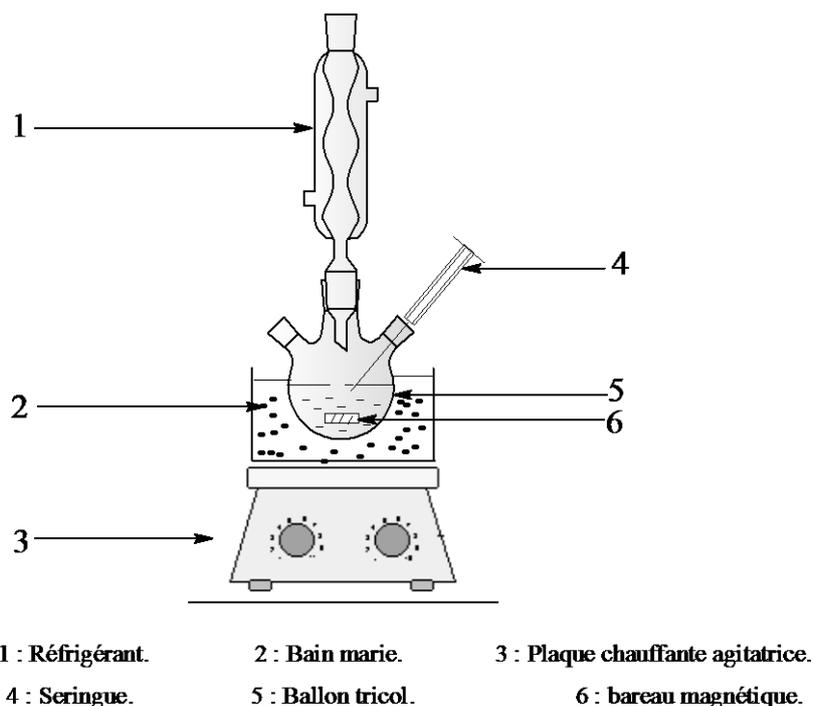


Figure II-13 : Schéma du montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide.

## II.6. Condition opératoire

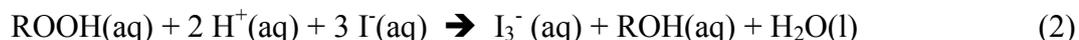
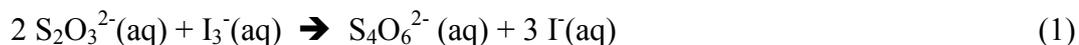
Dans cette partie, nous allons faire un dosage iodométriques. Ce dosage nous permet de déterminer la quantité d'oxydant (TBHP) ainsi que sa concentration dans la phase organique. Nous allons aussi analyser les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène par la chromatographie en phase gaz (CPG). Le TBHP est un oxydant fort, il peut détruire la colonne chromatographique. Pour cela nous avons utilisé la triphénylphosphine ( $(C_6H_5)_3P$ , TPP) et le thiosulfate de sodium ( $Na_2SO_3$ ) pour décomposer le TBHP totalement.

### II.6.1. Titrage iodométrique

Dans le cas de l'hydroperoxyde de tertiobutyle, nous avons utilisé le TBHP/Décane  $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Le TBHP est titré par la méthode iodométrique [3], pour connaître la quantité ou le pourcentage de TBHP. Nous avons testé tous les oxydes mixtes déjà préparés et caractérisés pour la réaction d'époxydation de cyclohexène.

### II.6.1.1. Principe

La méthode iodométrique du titrage volumétrique est basée sur des réactions d'oxydo-réduction, liées à la réduction des ions  $I_3^-$  (tri-iodure) en ion iodure  $I^-$



Il faut un excès de  $I^-$  et de  $H^+$  ; prendre  $n(I^-)/n(ROOH) > 4$  et  $n(H^+)/n(ROOH) > 10$

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions  $I^-$  en tri-iodure  $I_3^-$  en milieu acide (Eq2) et ensuite titrer les ions triiodure avec les ions thiosulfate (Eq1).

### II.6.1.2. Mode opératoire

Dans un erlenmeyer, introduire 1,00 mL de solution de TBHP en phase organique, additionner 1 g d'iodure de potassium KI ( $6,0 \cdot 10^{-3}$  mol, Prolabo) préalablement dissous dans 10 mL d'eau, verser 0,5 mL d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  ;  $18,01 \text{ mol L}^{-1}$  ; 96 % ; Prolabo) dans 10 mL d'eau. La solution devient jaunâtre par formation des ions  $I_3^-$ . Nous avons optimisé ce temps d'agitation. Nous avons laissé le mélange sous agitation pendant 30, 60 et 90 min à  $40^\circ C$ , titré le mélange avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$ , (Prolabo, solution à  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ ). Nous avons obtenu les résultats dans le Tableau II-5.

**Tableau II-5 : Résultats du dosage iodométrique de TBHP/Décane  $5,5 \text{ mol L}^{-1}$  à différents temps**

Nombre d'essai	Le temps (min)	La masse de 10 mL en g	$V_{Na_2S_2O_3}$ (mL)	Concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Volume moyen (mL)	Concentration moyenne ( $\text{mol L}^{-1}$ )
1	30	10,1595	10,40	5,20	<b>10,53</b>	<b>5,266</b>
2		10,1560	10,60	5,30		
3		10,1650	10,60	5,30		
1	60	10,1782	10,70	5,35	<b>10,76</b>	<b>5,383</b>
2		10,1709	10,80	5,40		
3		10,1692	10,80	5,40		
1	90	10,1634	10,60	5,30	<b>10,70</b>	<b>5,35</b>
2		10,1595	10,70	5,35		
3		10,1730	10,80	5,40		

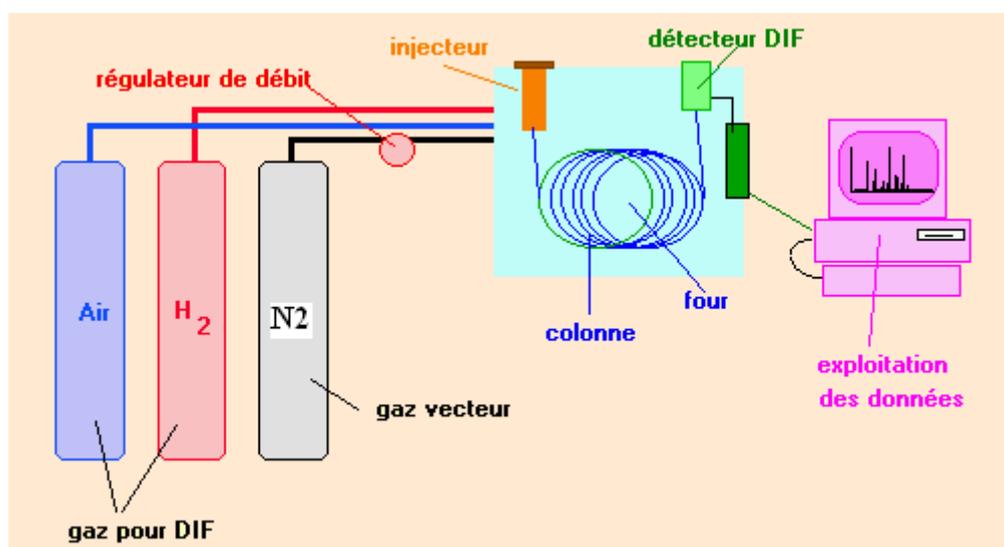
Nous avons conclu que le meilleur temps d'agitation est 60 min. Ce temps donne une concentration de  $5,38 \text{ mol L}^{-1}$ . La concentration indiquée sur le flacon de TBHP/Décane est de  $5,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

## II.6.2. Analyse des produits par chromatographie en phase gaz (CPG)

### II.6.2.1. Chromatographie en phase gaz (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et

quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilés sans être décomposés. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**



**Figure II-14 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme**

L'appareil utilisé est un chromatographe Varian GC-450 et équipé de deux détecteurs, le premier à ionisation de flamme (*FID*) et le second à conductibilité thermique (*TCD*) et est piloté par le logiciel Galaxie. Les conditions d'analyses en utilisant Varian GC-450 sont répertoriées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

**Tableau II-6 : Condition d'analyse en 450-GC (Varian)**

Température de l'injecteur	250 °C
Colonne	CP-WAX 52 CB (25 m x 0,32 mm x 1,2 µm)
Température de la colonne	80 °C (6 min) et 20 °C/min jusqu'à 220 °C (7 min).
gaz	N <sub>2</sub> = 28 mL/min, H <sub>2</sub> = 30 mL/min, Air = 300 mL/min
Température de détecteur (FID)	300 °C
Split ratio et la quantité injectée	50 % ; 0,5 µL

### II.6.2.2. Etalonnage de la CPG

Des mélanges de compositions différentes et connues des produits dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas, il s'agit d'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, de tertiobutanol et de butanol-2 comme étalon interne.

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

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

$C_X$  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.

$\lambda_X/\lambda_{et}$  : le rapport des coefficients de réponse pour chaque substance X.

**i) Temps des rétentions pour chaque espèce**

Nous présentons pour chaque espèce les temps de rétention (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) ainsi que les chromatogrammes correspondants (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

**Tableau II-7 : Temps de rétention pour chaque espèce intervenant dans la réaction d'époxydation de cyclohexène.**

<i>Les produits</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>
Heptane	1,44
Cyclohexène	1,8
Tertiobutanol	2,06
Ethanol	2,36
Décane	2,90
1,2-époxy cyclohexane	6,65
Cyclohexanone	8,83
Cyclohexanol	9,86
2-cyclohexène-1-one	10,41
2-cyclohexène-1-ol	10,48
cis-1,2-cyclohexanediol	13,73
trans-1,2-cyclohexanediol	14,02

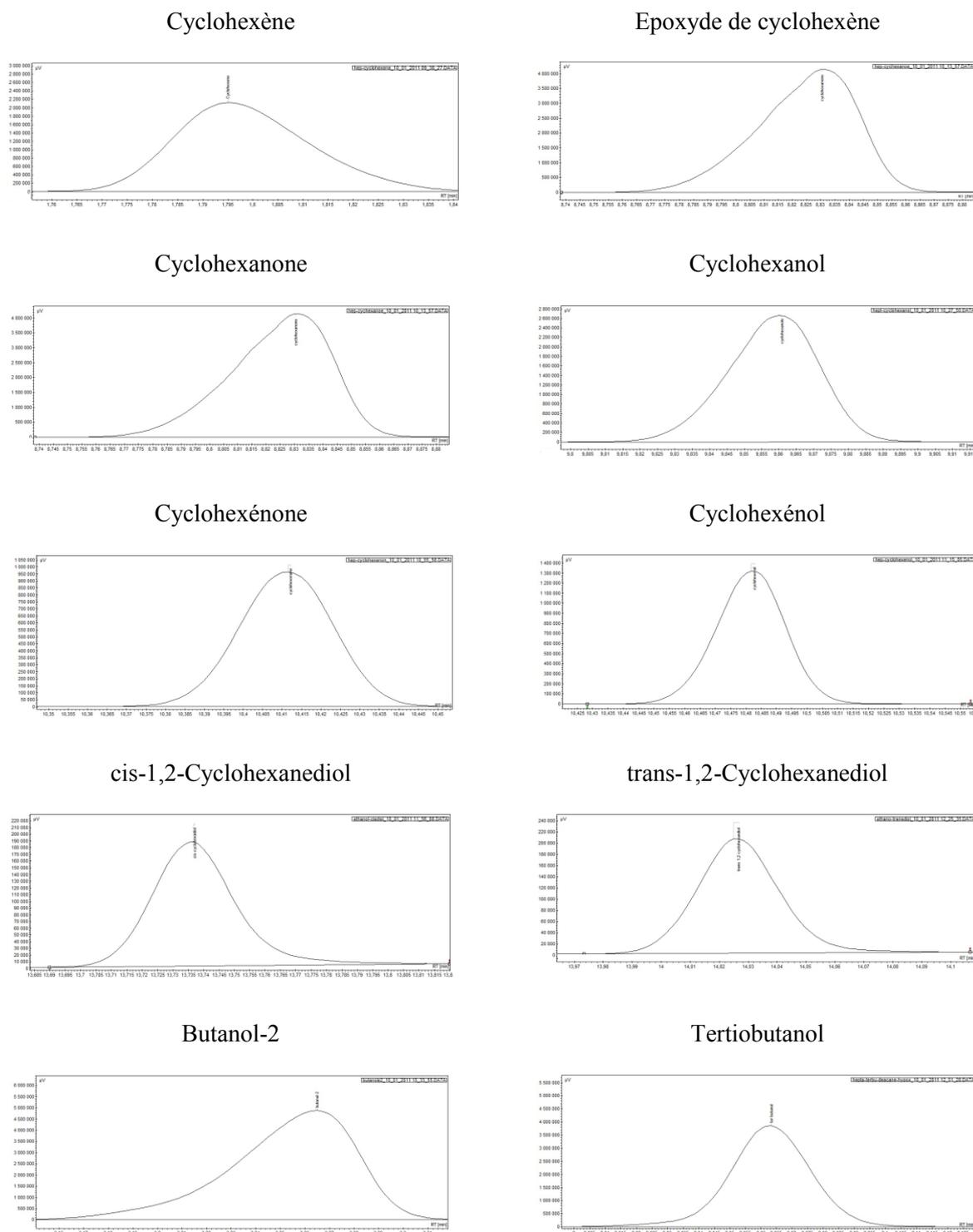


Figure II-15 : Temps des rétentions pour chaque espèce dans la réaction d'époxydation du cyclohexène

ii) *Etalonnage interne*

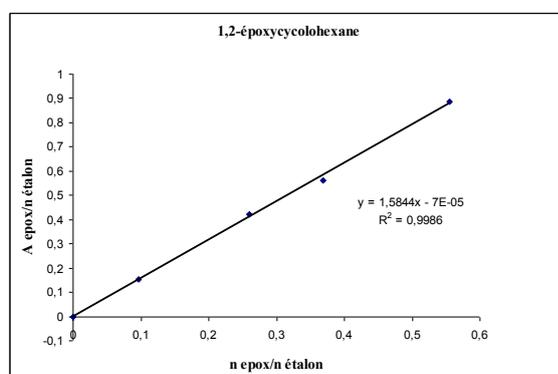
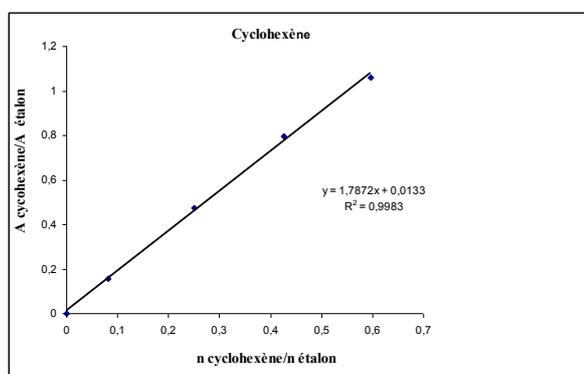
Nous avons dû de classer du produit a analysé à l'état pur pour pouvoir déterminer son coefficient de réponse  $k_C$ . Pour cela nous avons préparé une gamme de solutions étalons (4 solutions) que l'on

injecte tour à tour. Si la gamme des concentrations a été bien choisie, on obtient une droite d'étalonnage passant par l'origine. Si ce n'est pas le cas on modifie la gamme des concentrations utilisée pour se placer au cœur de la zone de réponse linéaire du détecteur. On peut alors par régression linéaire déterminer l'équation de la droite d'étalonnage  $A = a C + b$ .

Si les conditions chromatographiques ont été bien choisies, on obtient bien une droite passant par l'origine :  $b = 0$  et  $k_C = a$

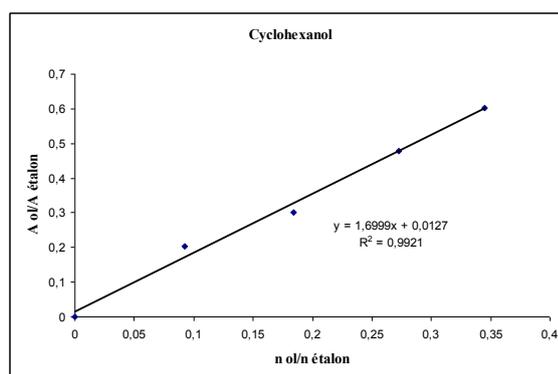
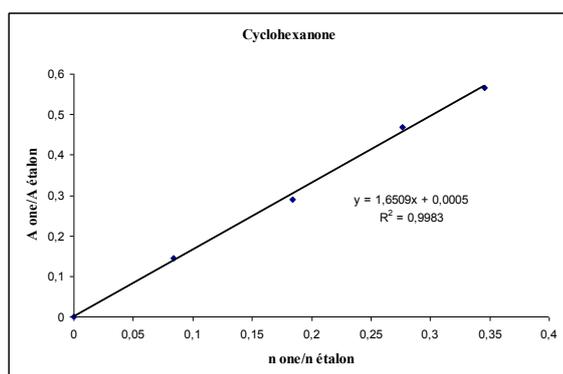
Il peut arriver que les pics ne soient pas parfaitement résolus et que la droite d'étalonnage ne passe pas parfaitement par l'origine. On pourra alors déterminer le terme  $b$  et en tenir compte par la suite.

Il peut arriver aussi que par erreur un des points ne soit pas aligné, on pourra éventuellement supprimer ce point et ne pas en tenir compte. Nous avons regroupé les résultats de l'étalon interne dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**



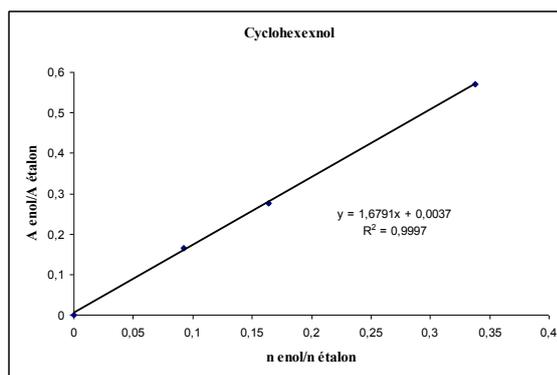
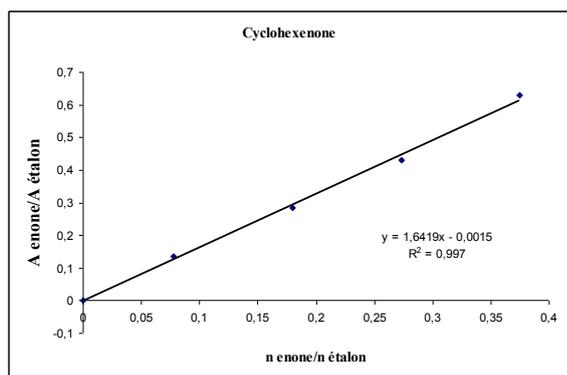
R <sup>2</sup>	0,99774	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	0,01325	0,01484	
Pente (a)	1,78721	0,04256	

R <sup>2</sup>	0,99814	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	-7,00E-05	0,01103	
Pente (a)	1,5844	0,0342	



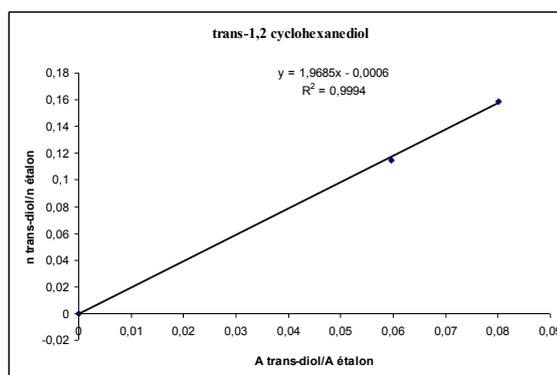
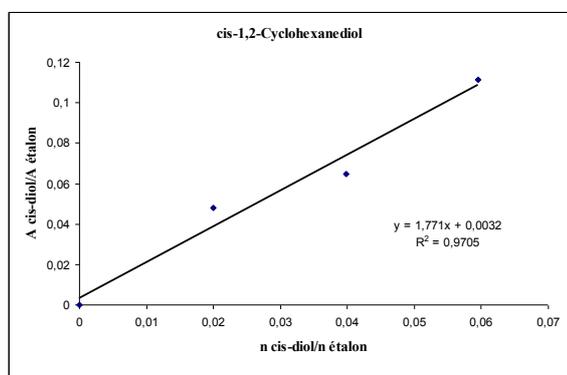
R <sup>2</sup>	0,99777	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	5,47E-04	0,00848	
Pente (a)	1,65094	0,03901	

R <sup>2</sup>	0,98942	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	0,01275	0,01904	
Pente (a)	1,69994	0,08777	



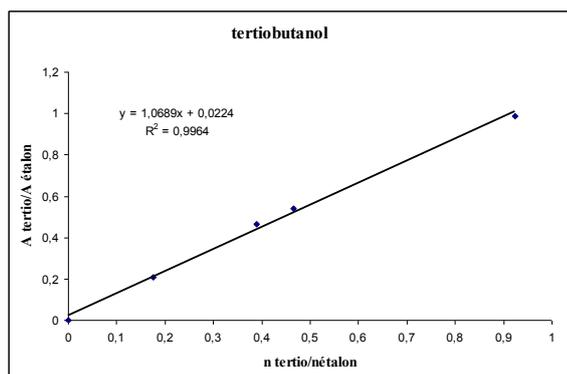
R <sup>2</sup>	0,99603	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	-0,00147		0,01165
Pente (a)	1,6419		0,05178

R <sup>2</sup>	0,9995	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	0,00367		0,00421
Pente (a)	1,6791		0,02175



R <sup>2</sup>	0,95579	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	0,0032		0,00811
Pente (a)	1,77104		0,21824

R <sup>2</sup>	0,9988	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	-5,6007E-4		0,00275
Pente (a)	1,96851		0,04761



R <sup>2</sup>	0,9964	Valeur	Erreur standard
Interception (b)	0,0224		0,01851
Pente (a)	1,0689		0,03701

Figure II-16 : Résultats de l'étalon interne pour déterminer le coefficient de réponse K<sub>c</sub> pour chaque produit

### II.6.2.3. Calcul des conversions, sélectivités et rendements.

A partir de ces données, une analyse qualitative des chromatogrammes obtenus permet d'identifier les produits formés et de suivre leur évolution au cours de la réaction.

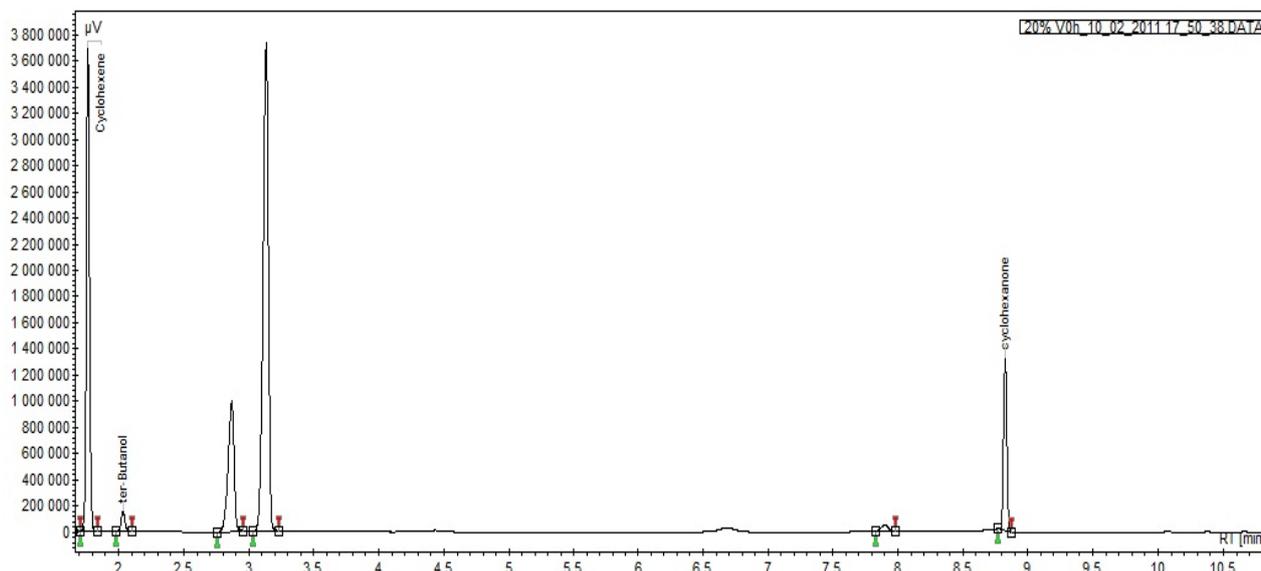


Figure II-17 : Exemple de chromatogramme obtenu

L'aire de chaque pic peut également permettre une analyse quantitative grâce à l'aire de pics de référence. Ainsi, l'activité (conversion du cyclohexène), la sélectivité et le rendement des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées comme suite :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{N_{(C_6H_{10})_0} - N_{(C_6H_{10})_t}}{N_{(C_6H_{10})_0}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{N_i(t)}{\sum N_i(t)} \times 100$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{N_i(t)}{N_{(C_6H_{10})_0}} \times 100$$

où

$N_{(C_6H_{10})_0}$  est la quantité initiale de cyclohexène injectée,

$N_{(C_6H_{10})_t}$  est la quantité de cyclohexène au temps  $t$  (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),

$N_i$  est la quantité de l'espèce  $i$  au temps  $t$ .

## II.6.2.4. Préparation de la solution à injecter

### i) En présence de $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Pour avoir une décomposition totale du TBHP par le  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , nous mélangeons 5 mL du mélange réactionnel et 10 mL d'une solution aqueuse saturée de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Il faut laisser le mélange sous agitation environ 1 h pour que la réaction soit terminée. Le mélange est décanté et lavé deux fois par une solution saturée de NaCl [4]. Nous prélevons, par la suite, 0,2 mL de la phase organique à laquelle on ajoute 1 mL d'heptane ; la solution ainsi obtenue est analysée par CPG.

### ii) En présence le triphénylphosphine (TPP)

Le TBHP est un oxydant fort, il peut détruire la colonne chromatographique. Pour décomposer le TBHP totalement, nous avons utilisé la triphénylphosphine ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , TPP) afin de le transformer en alcool [5]. La solution TPP est préparée en dissolvant 0,1 g de TPP dans 1,00 mL d'heptane. Au cours de la réaction et après chaque prélèvement de 0,2 mL du mélange réactionnel on y ajoute la solution de TPP initialement préparée. Nous signalons que nous avons un excès de TPP par rapport au TBHP. Il faut laisser le mélange sous agitation environ 30 min pour que la réaction entre la TPP et le TBHP soit terminée, c'est à dire que le TBHP soit réduit en ter-Butanol (ter-BuOH) (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Pour la suite de nos travaux nous utilisons cette dernière démarche.

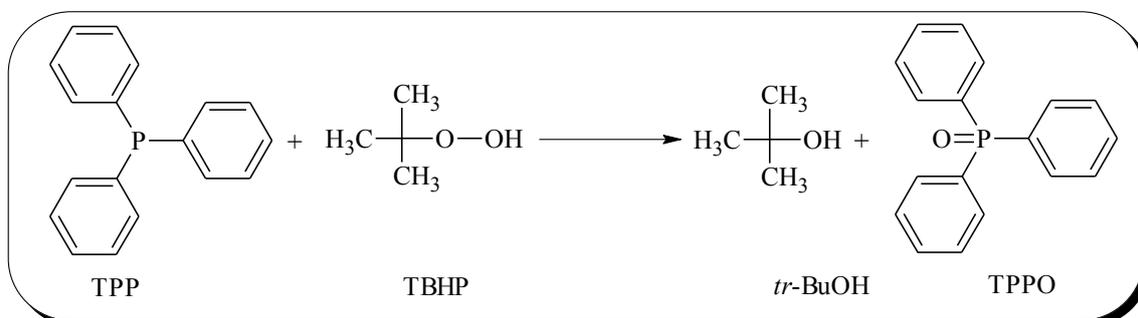


Figure II-18 : Formation de tertibutanol à partir de TBHP en présence du TPP.

## II.7. Époxydation du cyclohexène par $\text{TiO}_2$ et $\text{X}\%\text{M}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$

### II.7.1. Dosage iodométrique et analyse de CPG

#### II.7.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, nous introduisons le mélange de 5,00 mL (4,1213 g, 0,02713 mol) de TBHP/Décane 5,5 M (Sigma Aldrich,  $M = 90,12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 0,83 \text{ g cm}^3$ ), 25 mL (17,5126 g ; 0,1746 mol) de solvant organique heptane  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  (Fluka,  $M = 100,24 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 0,684 \text{ g cm}^3$ ) et 3 mL (2,4030 g ; 0,02904 mol) de cyclohexène (Sigma Aldrich,  $M = 82,49 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho = 0,811 \text{ g cm}^3$ ) et 7 mL (5,6248 g ; 0,075888 mol) de butanol-2 comme étalon interne. Nous ajoutons

0,100 g de catalyseur dans le cas d'une réaction catalysée par le système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Nous obtenons un mélange de rapport molaire [TBHP]/[cyclohexène] = 0,9341, qui est maintenu sous agitation de 460 tr min<sup>-1</sup> à 70 °C ou 80 °C. Chaque heure nous dosons le TBHP par la méthode iodométrique et nous analysons notre mélange réactionnel par CPG.

**Références bibliographiques**

- [1] S. Klein, S. Thorimbert, W. F. Maier, *Journal of Catalysis*, **1996**, 163 (2), 476-488.
- [2] D. Cornet, *Technique d'ingénieur*, **1998**, 10.
- [3] D. M. W. Douglas A. Skoog, F. James Holler, *Chimie analytique*. De Boeck ed.; **1997**; 'Vol.' p 870.
- [4] G. Lewandowski, E. Milchert, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2001**, 40 (11), 2402-2408.
- [5] G. B. Shul'pin, H. Stoeckli-Evans, D. Mandelli, Y. N. Kozlov, A. T. Vallina, C. B. Voitiski, R. S. Jimenez, W. A. Carvalho, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 219 (2), 255-264.

*III. Caractérisation des  
catalyseurs de type X  
wt. %  $M_xO_y$ - $TiO_2$*

### III.1. Introduction

Les catalyseurs TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> feront l'objet de différentes caractérisations physico-chimiques. La méthode de préparation décrite dans le chapitre précédent est capable de produire des matériaux homogène et pur pour tous les oxydes mixtes. Nous allons essayer de discuter et d'exploiter les résultats des différentes techniques d'analyse des nos oxydes mixtes en fonction de la teneur de deuxième oxyde par rapport TiO<sub>2</sub>. Ces techniques de caractérisation nous ont permis d'avoir une meilleur connaissance de la structure et la texture des nos catalyseurs.

### III.2. Caractérisation de TiO<sub>2</sub> et du système Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5 ; 10 ; 15 et 20 %)

Dans ce système nous présentons les résultats obtenus par les différentes analyses. Ces oxydes mixtes sont caractérisés par AAF, DRX, BET, ATG-ATD et FT-IR.

#### III.2.1. Caractérisation structurale des xérogels de TiO<sub>2</sub> et Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>

##### III.2.1.1. Absorption atomique à flamme (AAF)

Dans le système de Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous avons analysé par absorption atomique deux échantillons de 5 et 15 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dans le Tableau III-1, nous présentons les résultats de l'analyse. Ces résultats sont similaires avec les calculs théoriques, ce qui démontre du bon mode de préparation.

Tableau III-1 : Pourcentages massiques théoriques et expérimentaux du vanadium

Catalyseurs	% massique de V calculé	% massique de V par AA	% massique de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	2,949	2,84	5,06
15 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	8,402	8,24	14,71

##### III.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III-1 représente le diffractogramme de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> et la Figure III-2 représente les diffractogrammes du système Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %) calcinés sous air à 500 °C. L'analyse DRX des oxydes mixtes Xwt.%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> montre la présence de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> (fiche PDF 021-1272) pour les quatre composés, alors que la phase shcherbinaite de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (fiche PDF 041-1426) est présente seulement pour X = 15 et 20 %.

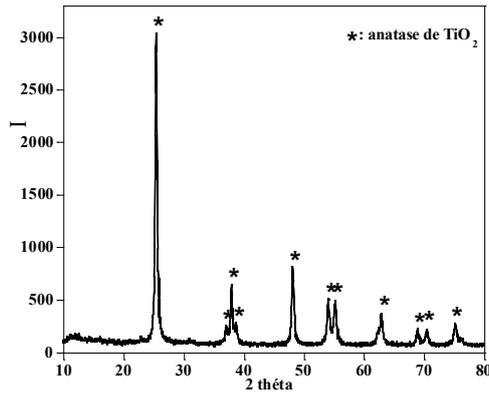


Figure III-1 : Diffractogramme de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air ; (\* : anatase, ICDD n° 21-1272).

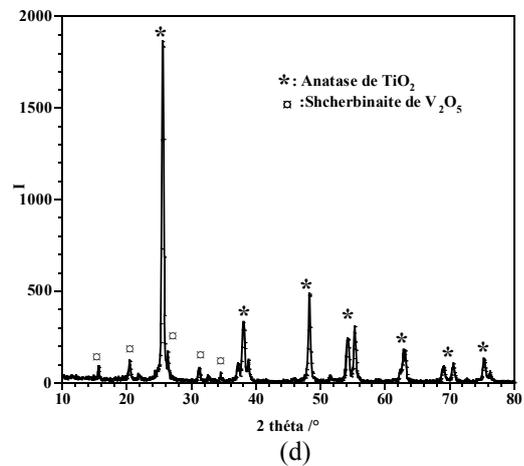
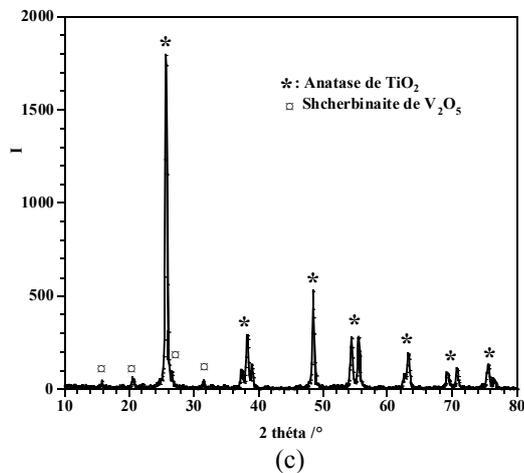
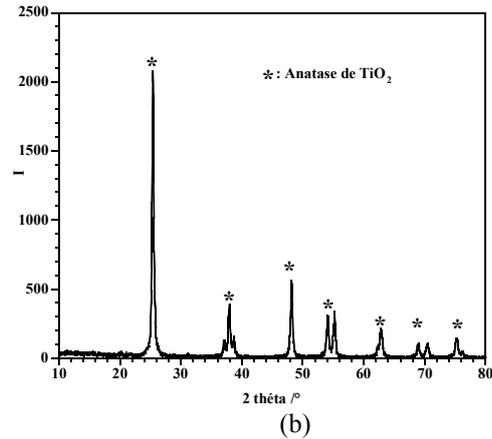
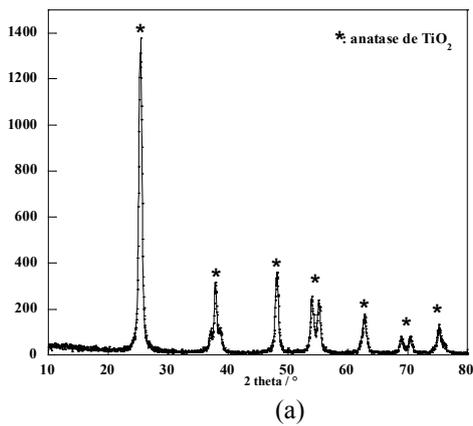
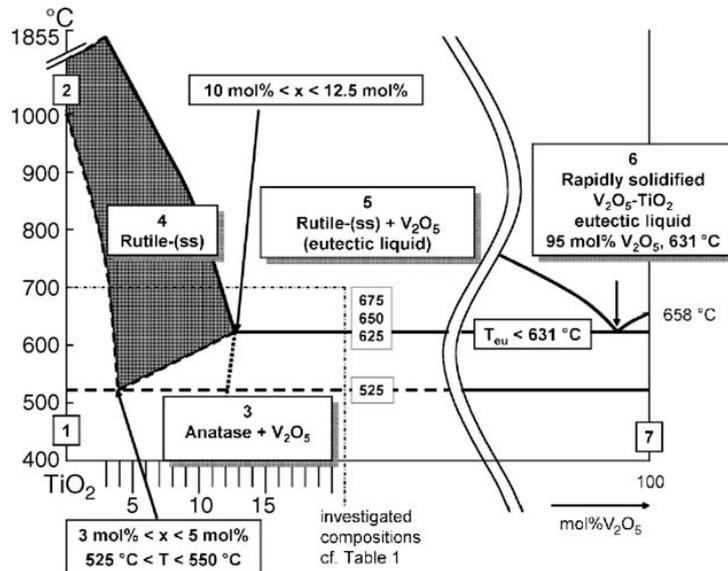


Figure III-2 : Diffractogrammes des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (d) calciné à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air.

Ces résultats confirment ceux de D. Habel et *al.* [1] qui ont étudié le développement des phases  $\text{TiO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  à différentes températures de calcination. Ils présentent un diagramme de phases de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Figure III-3).


 Figure III-3 : Diagramme de phase de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  par D. Habel [1].

### i) Estimation des tailles moyennes des cristallites (d)

A partir des données de l'analyse DRX, nous avons estimé les tailles moyennes (d) des cristallites en utilisant l'équation de Scherrer, et les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

 Tableau III-2 : Caractéristique cristallines de  $X \% \text{ V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air.

	Fiche PDF	Tailles moyennes des cristallites d (nm)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	24
<b>5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	17
<b>10 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	26
<b>15 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	26
	Shcherbinaite V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (041-1426)	33
<b>20 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	27
	Shcherbinaite V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (041-1426)	30

Les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites d'anatase est d'ordre de 17-27 nm après calcination à  $500^\circ\text{C}$ . Nous constatons que cette taille est constante entre le 10 % et 20 % en  $\text{V}_2\text{O}_5$ . La phase Shcherbinaite  $\text{V}_2\text{O}_5$  présente une taille de même ordre (33 et 30 nm).

#### III.2.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATG-ATD)

Les résultats de l'analyse thermique de  $\text{TiO}_2$  et  $X\% \text{ V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  séchés sont représentés respectivement sur la Figure III-4 et la Figure III-5.

Sur la figure III-5,  $\text{TiO}_2$  séché présente trois pics. Le premier pic est endothermique et caractérise l'évaporation de l'eau et des composés organiques, le deuxième pic est exothermique, à  $338^\circ\text{C}$ , correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase cristallisée. Le troisième pic est exothermique à  $900^\circ\text{C}$  n'est pas accompagné d'une perte de masse. Il correspond

à la transformation de la phase anatase en rutile.  $\text{TiO}_2$  séché présente une perte totale de masse de 12 %. Lorsque  $\text{TiO}_2$  est calciné à 700 °C, la phase anatase se transforme partiellement en rutile, alors qu'à 1000 °C, elle est totalement transformée en rutile [2].

Sur la figure III-6-a, nous remarquons les mêmes pics que pour  $\text{TiO}_2$ , mais nous avons trouvé un autre pic endothermique, entre 850-950 °C avec une perte de masse très faible.

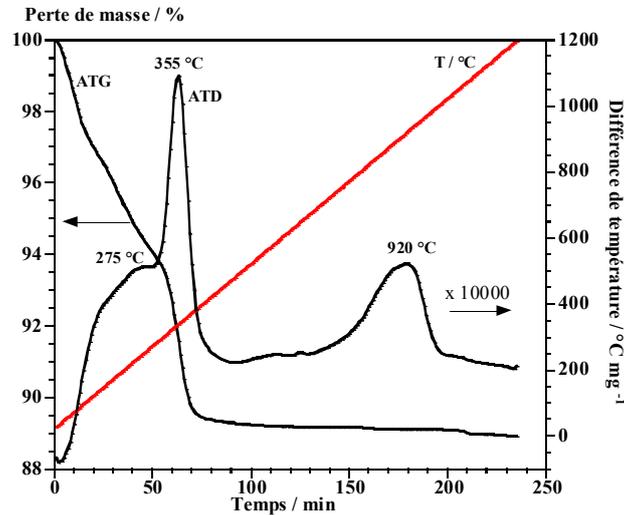


Figure III-4: Analyse ATG-ATD de  $\text{TiO}_2$  séché (sous flux d'air).

Dans la figure III-5-b, nous remarquons les mêmes pics apparaissant dans le cas de  $\text{TiO}_2$ . Un pic endothermique supplémentaire se révèle entre 850 et 950 °C avec une perte de masse correspondant à la formation d'une solution solide avec réduction de V(V) en V(IV) pour s'insérer dans le réseau de  $\text{TiO}_2$ . Le pic exothermique à 900 °C correspondant à la formation totale du rutile.

Dans la figure III-5-c, nous observons les mêmes pics que pour  $\text{TiO}_2$  mais nous remarquons un pic exothermique vers 440 °C correspondant à la formation de la phase anatase. Un pic endothermique à 660 °C correspondant à la formation d'une solution solide. Le dernier pic exothermique à 900 °C correspondant à la formation totale du rutile.

Dans la figure III-5-d, nous observons les mêmes pics que pour 15 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (figure III-5-c). Nous avons regroupé dans le Tableau III-3 le pourcentage de perte de masse pour chaque échantillon.

Tableau III-3 : Pourcentage de perte de masse pour le système  $X\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

Catalyseurs	Pertes de masse (%)
$\text{TiO}_2$	11
5 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	13
10% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	22
15 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	21
20 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	18

Nous constatons que l'ajout de X % de  $\text{V}_2\text{O}_5$  influence la perte de masse de l'échantillon. En effet, la perte de masse augmente jusqu'à 22 %. Entre 5 et 10 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Oliveri et al. [3] ont conclu que le

pentaoxyde de vanadium a une forte influence sur la transition de la phase anatase à la phase rutile. L'oxyde de vanadium a aussi un rôle favorisant la diminution de la surface des particules d'anatase. La formation d'une solution solide de structure rutile a été prouvée dans le domaine de température 525-550 °C pour les compositions de 3 % mol  $< \text{V}_2\text{O}_5 < 5$  % mol dans des conditions oxydantes. Les teneurs de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont comprises entre 10 et 12,5 % mol à 675 °C pour former la phase rutile en solutions solides. Pour des concentrations très élevées  $\text{V}_2\text{O}_5$  (95 % mol) une réaction eutectique est mise en évidence à 631 °C [1].

Pour 15 et 20 % de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , la perte de masse diminue, c'est-à-dire la matrice de  $\text{TiO}_2$  est saturée, ce résultat est confirmé par DRX. En plus, la phase  $\text{V}_2\text{O}_5$  apparaît pour les deux pourcentages [4].

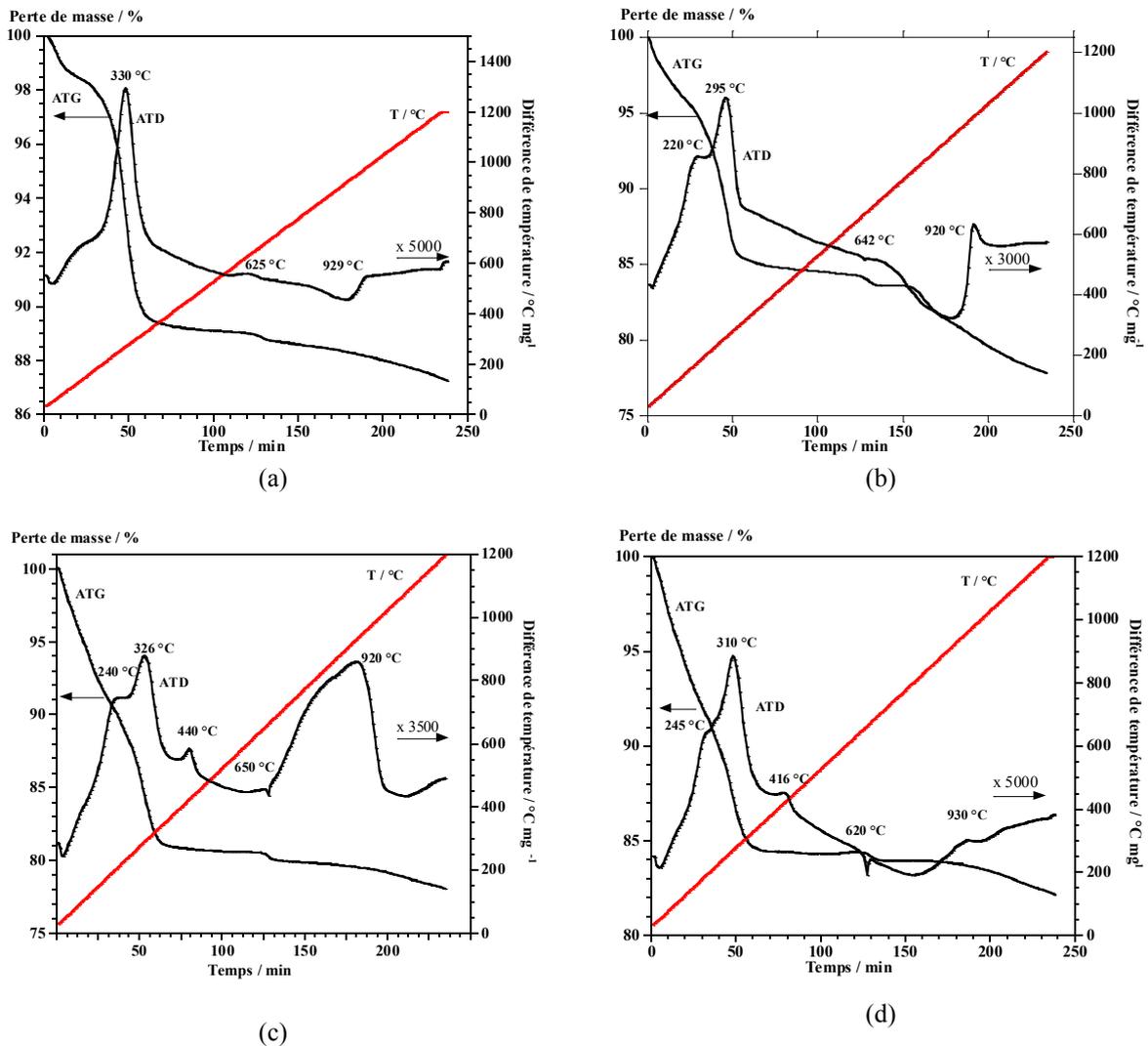


Figure III-5 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (d) séchés (sous flux d'air)

### III.2.2. Caractérisation texturale des xérogels de $\text{TiO}_2$ et $X \text{ wt. } \% \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$

#### III.2.2.1. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  des échantillons  $X\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  calcinés sous air à  $500^\circ\text{C}$  sont représentées sur la Figure III-6 et Figure III-7.

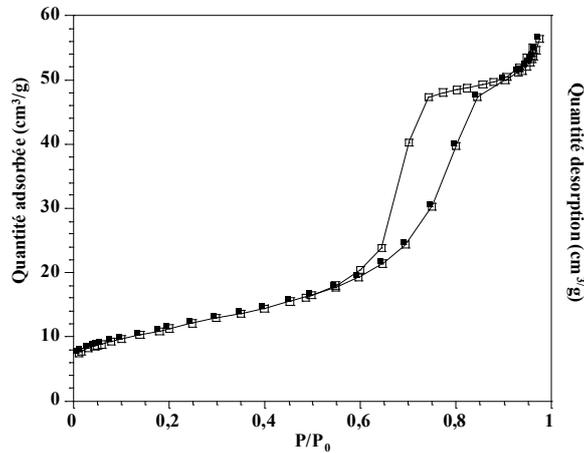


Figure III-6 : Isotherme d'adsorption de  $\text{N}_2$  de  $\text{TiO}_2$  calciné à  $500^\circ\text{C}$  sous air.

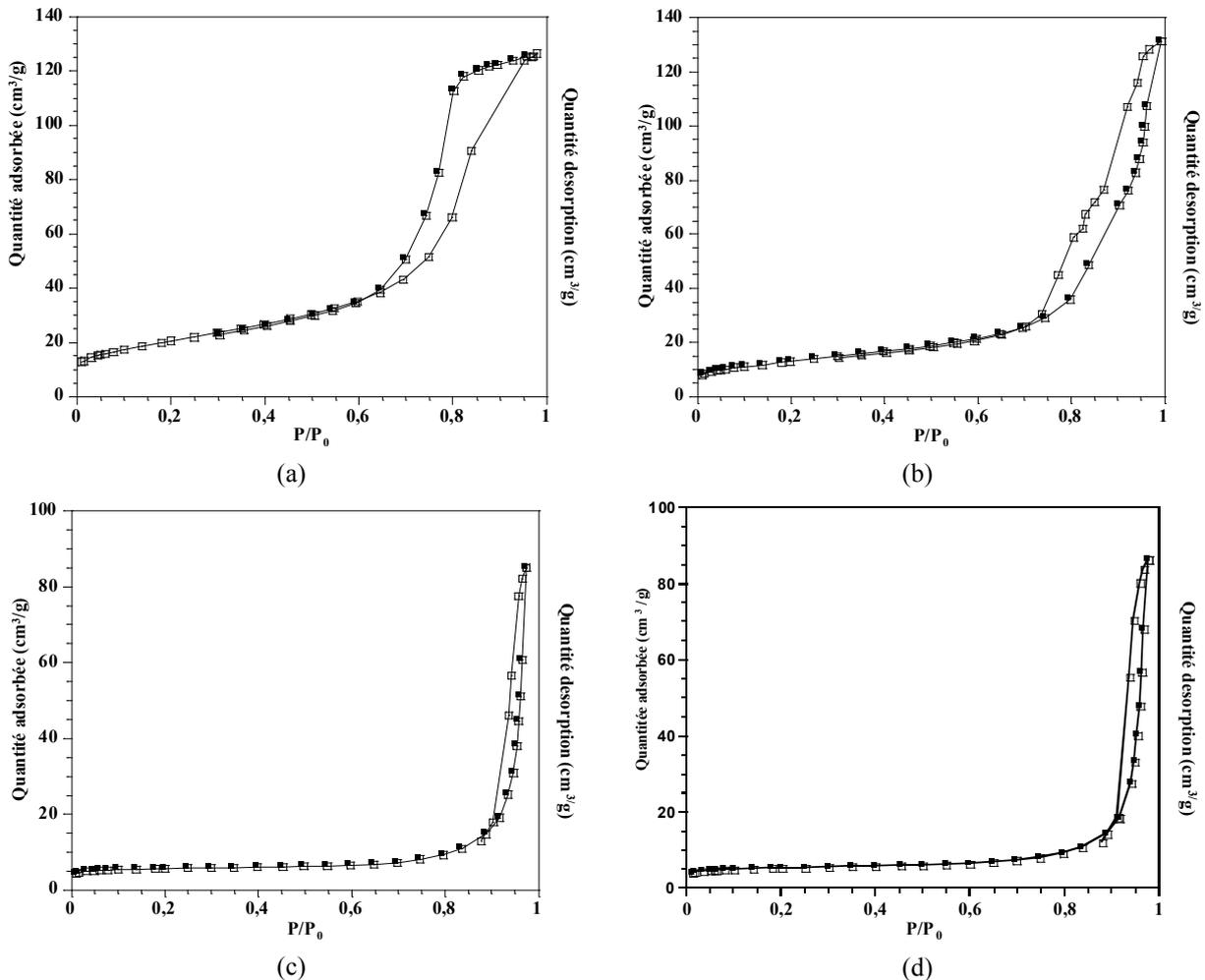


Figure III-7 : Isothermes d'adsorption de  $\text{N}_2$  des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  (d) calcinés à  $500^\circ\text{C}$  sous air.

Les trois courbes de  $\text{TiO}_2$ , 5 et 10 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  montrent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis H2. Cette boucle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication. Pour les deux pourcentages de 15 et 20 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ , nous observons des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis H3. Cette boucle est observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats ; elle peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide ; elle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité bien définie.

La surface spécifique pour ce système (Tableau III.5.) est faible par rapport à la littérature. Florentino et *al.* [5] ont préparé les catalyseurs  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  par voie sol-gel avec différents pourcentages de vanadium (3 %, 6 % et 9 %) et les surfaces spécifiques mesurées sont respectivement de 45, 70 et 87  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . A. Bellifa et *al.* [6] ont préparé le catalyseur 20wt.% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  par voie sol-gel. La surface spécifique mesurée a été trouvée de 27  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

Dans la Figure III-8, nous remarquons que la distribution des tailles des pores est presque identique avec une grande taille des pores pour les deux oxydes 15 et 20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ . La taille des pores de ce système se situe dans l'intervalle 9-30 nm.

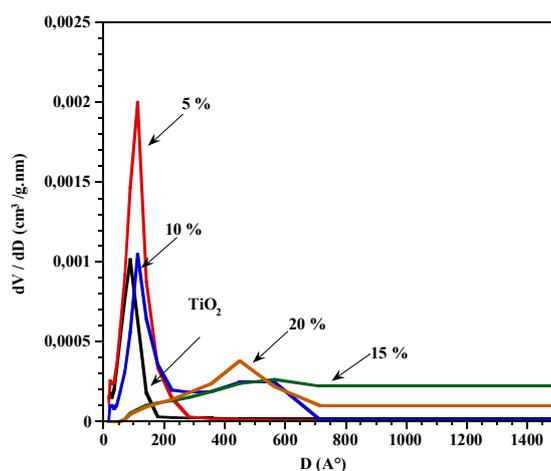


Figure III-8 : Distribution BJH de tailles des pores pour  $X\%V_2O_5\text{-TiO}_2$

Dans le Tableau III-4, nous présentons les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores avec le modèle des pores cylindriques par la méthode de Gurvitsch de ces matériaux.

Tableau III-4 : Pores cylindriques, surface spécifique, volume poreux et taille de pores

	Pores cylindriques <sup>a</sup>	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume poreux $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Taille des pores (nm)		
				BET	$BJH_A$	$BJH_D$
$\text{TiO}_2$	3867	40	0,09	9	8	7
5 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	3906	73	0,20	11	10	9
10 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	4071	46	0,20	18	15	14
15 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	4000	20	0,13	26	28	26
20 % $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	4071	19	0,14	30	30	25

a)  $S_{BET} \times \text{taille} / \text{volume}$  (valeur calculée avec les unités utilisées : 4000)

### III.2.2.2. Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées

Nous avons calculé la surface spécifique  $S_{\text{DRX}}$  à partir de la taille moyenne et d'un modèle de cubes avec six faces libres. Les valeurs de la surface spécifique expérimentale  $S_{\text{BET}}$  ainsi que de la surface calculée  $S_{\text{DRX}}$  sont présentées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Comparaison des surfaces spécifiques du système  $X\%V_2O_5\text{-TiO}_2$  déterminées par adsorption de  $N_2$  à 77 K ( $S_{\text{BET}}$ ) et calculées à partir des résultats DRX ( $S_{\text{DRX}}$ ).

Catalyseurs	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{DRX}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{DRX}}/S_{\text{BET}}$
$\text{TiO}_2$	40	65	1,62
5% $V_2O_5\text{-TiO}_2$	73	91	1,25
11% $V_2O_5\text{-TiO}_2$	46	59	1,28
15% $V_2O_5\text{-TiO}_2$	20	59	2,95
20% $V_2O_5\text{-TiO}_2$	19	57	3

Nous pouvons constater que le vanadium est bien dispersé dans la phase de  $\text{TiO}_2$ . L'équipe de Raddy a étudié l'effet de la présence d'oxyde de vanadium et du traitement thermique sur la transformation des phases de  $\text{TiO}_2$ . L'analyse DRX pour les catalyseurs 2-12 %  $V_2O_5/\text{TiO}_2$  calcinés à 700 °C, ne présentent aucune phase cristalline  $V_2O_5$  [2]. La calcination sous air favorise la formation de l'anatase tandis que la calcination sous oxygène ( $O_2$ ) favorise la formation des deux phases anatase et rutile. Bellifa et *al.* [6] ont calciné 20% $V_2O_5\text{-TiO}_2$  sous oxygène à 300 °C et analysé par DRX. Ils ont trouvé les deux phases de  $\text{TiO}_2$ .

### III.2.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Nous avons analysé par FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule de sonde, uniquement pour deux échantillons (5 et 15 % en  $V_2O_5$ ). Ces oxydes ont été évacués à différentes températures et après soustraction du spectre à blanc sont regroupés sur Figure III-9 et Figure III-10.

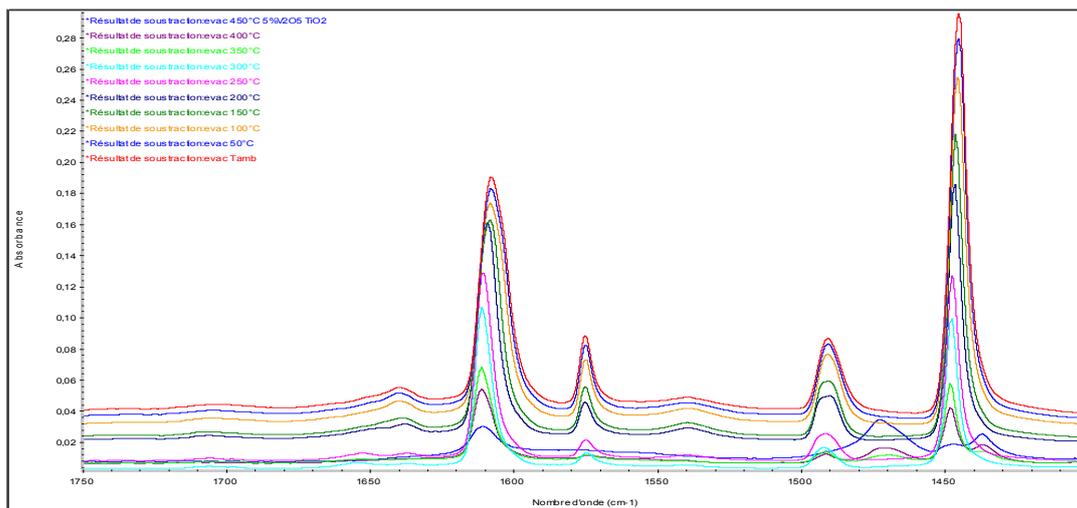


Figure III-9 : Spectre FT-IR in situ de l'adsorption de la pyridine pour 5%  $V_2O_5\text{-TiO}_2$  à différentes températures.

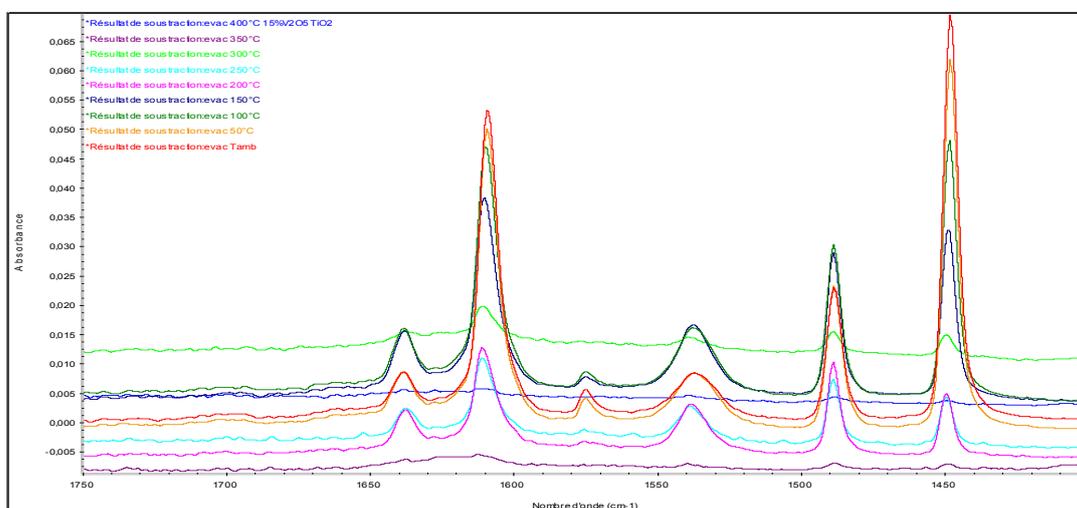


Figure III-10 : Spectre FT-IR in situ de l'adsorption de la pyridine pour 15%  $V_2O_5\text{-TiO}_2$  à différentes températures

Nous avons constaté que les deux catalyseurs présentent des sites acides de Lewis. Cette acidité est importante pour  $TiO_2$  et 5%  $V_2O_5\text{-TiO}_2$  ; par contre l'échantillon 15%  $V_2O_5\text{-TiO}_2$  montre une faible acidité. Nous remarquons que ce dernier échantillon présente aussi des sites acides de Brönsted.  $V_2O_5$  pur présente une faible acidité de Brönsted et de Lewis. Signalons que  $TiO_2$  présente une forte acidité de Lewis selon les intensités relatives des bandes autour de  $1448 \text{ cm}^{-1}$  [7] (Figure III-11).

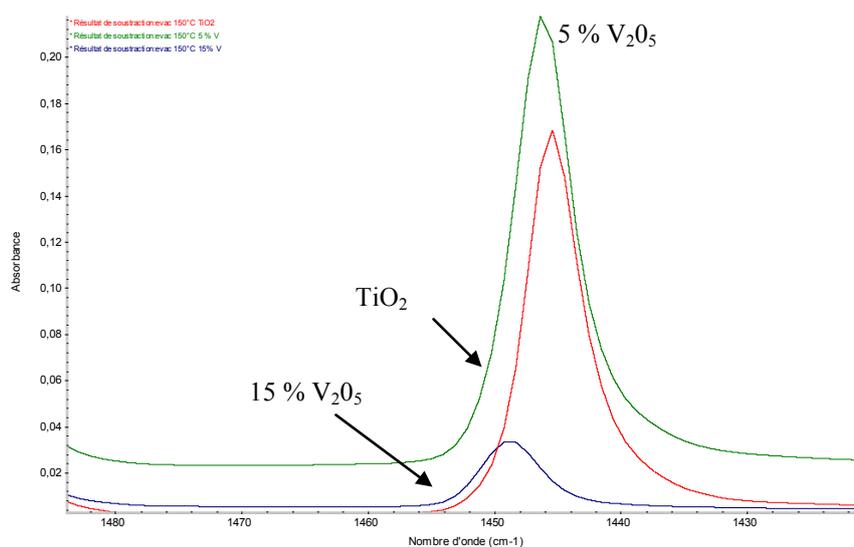


Figure III-11 : Spectre FT-IR in situ de l'adsorption de la pyridine pour  $\text{TiO}_2$ , 5 % et 15 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  à 150 °C

La chimisorption de la pyridine suivie par spectroscopie FTIR est utile pour évaluer la présence et la nature des sites acides de surface sur des catalyseurs. Le Tableau III-6 présente les valeurs de la quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  et  $\mu\text{mol m}^{-2}$  sur  $\text{TiO}_2$ , 5% et 15 %  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  après désorption à 423 K. Nous observons que le nombre de l'acidité de Lewis de 5%  $\text{V}_2\text{O}_5$  diminue par rapport l'oxyde de titane. Ces deux catalyseurs présentent uniquement des sites acides de Lewis. Nous avons observé aussi que 15 % de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  présente les deux sites acide de surface de Lewis (L) et de Brønsted (B) et ont la même valeur de  $1,55 \mu\text{mol m}^{-2}$ . Nous constatons que l'acidité de Lewis diminue avec la teneur en vanadium [8]. L'acidité totale reste constante. Si nous ramenons la quantité des sites acide à la surface de BET, nous avons une densité des sites acide de l'ordre de  $3 \mu\text{mol m}^{-2}$  quelque soit le pourcentage de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Tableau III-6 : Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Brønsted (B) et densité des sites acide; évacuation à 150 °C.

catalyseurs	Qte L / $\mu\text{mol.g}^{-1}$	Qte B / $\mu\text{mol.g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Densité des Sites Acide		
				Lewis / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Brønsted / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Total / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$\text{TiO}_2$	169	0	40	4,23	0	4,23
5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	217	0	73	2,97	0	2,97
15% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$	31	31	20	1,55	1,55	3,10

### III.3. Caractérisation du système $X \text{ wt. } \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$ ( $X = 5 ; 10 ; 15$ et $20 \%$ )

Dans ce système nous allons essayer de discuter et d'exploiter les résultats des différentes analyses des oxydes mixtes  $X \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5, 10, 15, 20$ ). Ces oxydes mixtes sont caractérisés par ICP-OES, DRX, BET, ATG-ATD et FT-IR.

#### III.3.1. Caractérisation structurale des xérogels $X \text{ wt. } \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$

##### III.3.1.1. Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Dans le système de  $X \% \text{ ZrO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ , nous analysons par la spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) deux échantillons les 5 et 15 % en  $\text{ZrO}_2$ . Pour déterminer le pourcentage massique de Zirconium (Zr). Nous avons regroupé les résultats dans le Tableau III-7. Ces résultats sont similaires à ceux calculés, ce qui démontre du bon mode opératoire suivi.

Tableau III-7 : Pourcentage massique de zirconium calculé et par ICP-OES

Catalyseurs	% massique de Zr calculé	% massique de Zr par ICP- OES	% massique de $\text{ZrO}_2$
5 % $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	3,69	3,63	4,92
15% $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	11,09	10,37	14,03

##### III.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III-12 regroupe les différents diffractogrammes des oxydes mixtes  $X \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5, 10, 15$  et  $20 \%$ ) calcinés sous air à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'analyse DRX montre que l'apparition de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  (fiche PDF 021-1272) pour les différents pourcentages et la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  dans le cas de 5%  $\text{ZrO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  existe sous forme de microcristaux de la phase anatase dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  [9]. Il a été rapporté que l'oxyde  $\text{ZrO}_2$  peut empêcher la transformation de la phase anatase à la phase rutile, il peut aussi inhiber la formation de cristaux [10]. Neppolian et *al.* [11] ont préparé une série de  $X \text{ wt. } \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5 - 50 \%$ ) par voie sol-gel. Ces oxydes ont été calcinés sous air pendant 3 h à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'analyse DRX montre qu'aucune phase de  $\text{ZrO}_2$  n'a été détectée alors que la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  est bien présente. Le composé 10 % mol  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  a été préparé par voie sol-gel et calciné à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h et puis à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 5 h. Le résultat obtenu par DRX ne présente que la seule phase anatase de  $\text{TiO}_2$  [12].

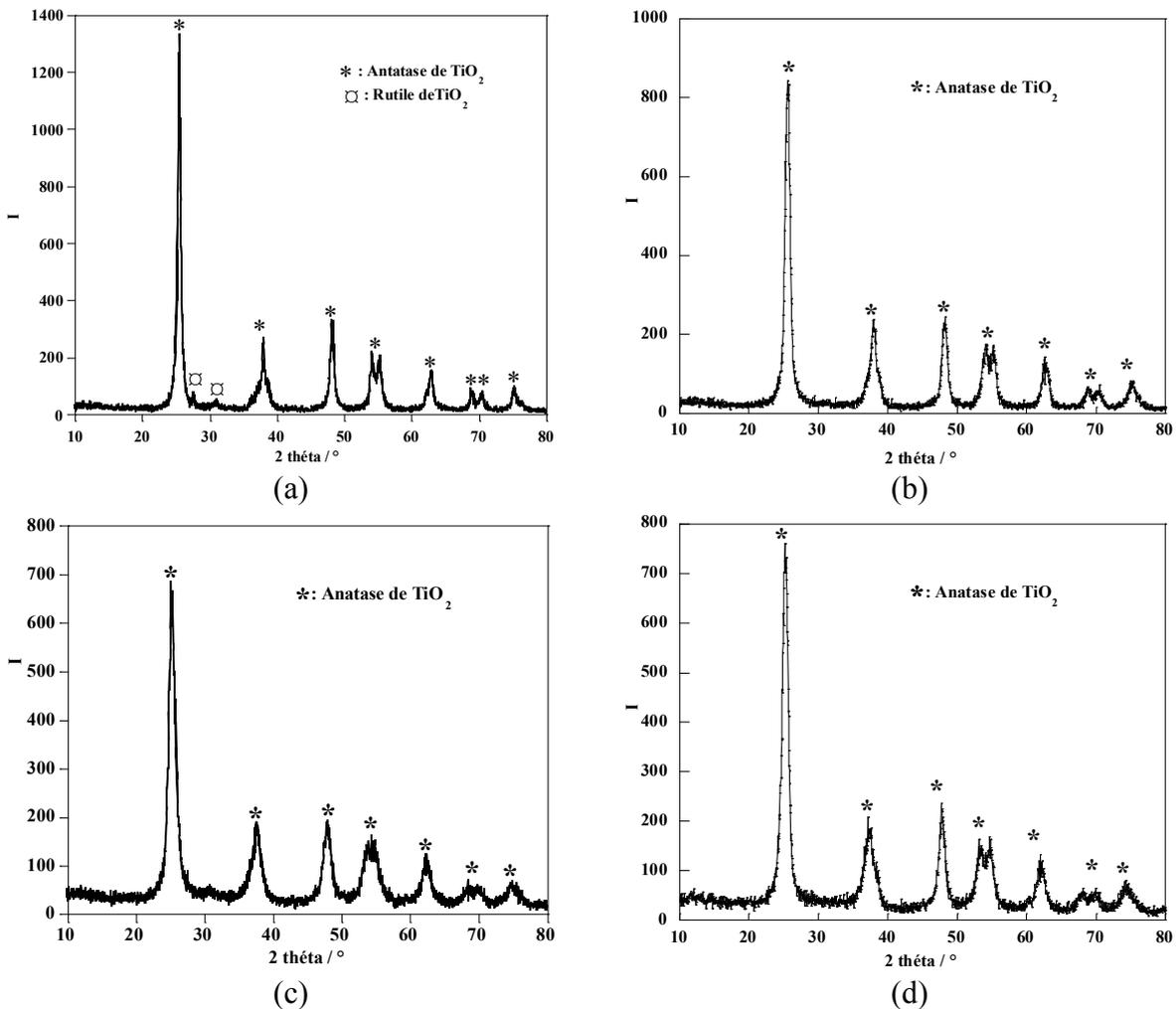


Figure III-12 : Diffractogrammes des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (d) calcinés à 500 °C sous air

*i) Estimation les tailles moyennes des cristallites (d)*

A partir des données de l'analyse DRX, nous avons estimé les tailles moyennes (d) des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8: Tailles moyennes des cristallites de  $X \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$  calcinés sous air à 500 °C

	Fiche PDF	Tailles moyennes des cristallites d (nm)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	24
<b>5 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	19
	Rutile TiO <sub>2</sub> (021-1276)	-
<b>10 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	10
<b>15 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	8
<b>20 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	8

Les résultats montrent que la taille moyenne des cristallites d'anatase est comprise entre 8 et 24 nm après calcination à 500 °C. Nous constatons que cette taille diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en oxyde ZrO<sub>2</sub>.

### III.3.1.3. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATG-ATD)

Les résultats d'analyse thermique de X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %) séchés sont représentés dans la Figure III-13. Nous constatons que les pertes de masse sont observées dans les deux gammes de température. La première perte entre 50 et 200 °C, et concerne les composés comme l'eau, l'alcool et les résidus de matières organiques. La deuxième perte présente entre 323 et 673°C est attribuée à la transformation de la phase amorphe en phase anatase de TiO<sub>2</sub> [13]. Nous signalons que la cristallisation de la zirconite tétragonale se fait à environ 427 °C [14]. Suivant les résultats obtenus par DRX, aucune phase de ZrO<sub>2</sub> n'a été détectée. Pour avoir la phase de ZrO<sub>2</sub>, il faut que le % en ZrO<sub>2</sub> dépasse les 50 % [11]. La cristallisation de ZrTiO<sub>4</sub>, quant à elle, a été signalée autour de 700 °C [15].

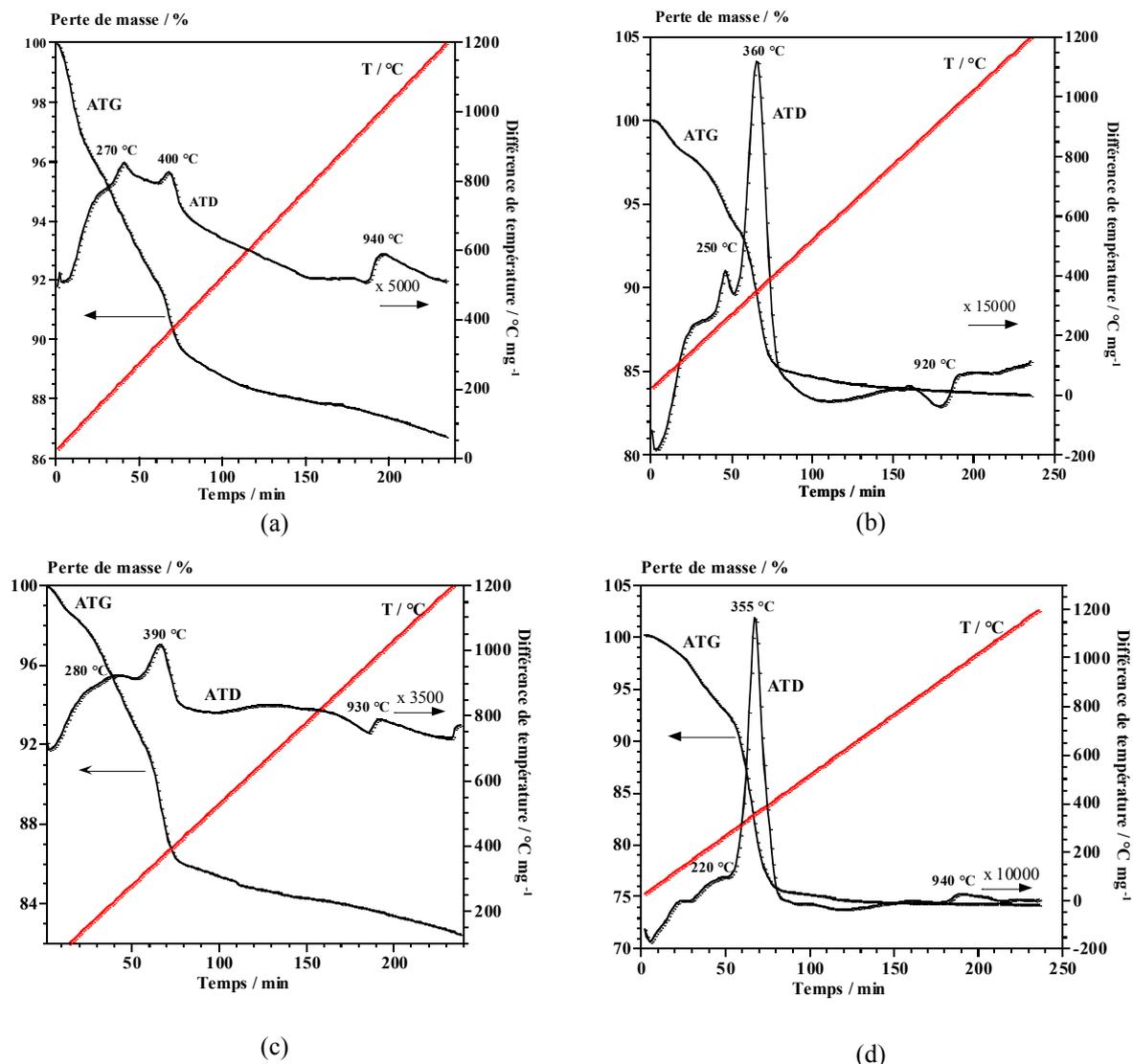


Figure III-13 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (d) séchés (sous flux d'air)

### **III.3.2. Caractérisation texturale des xérogels Xwt. % $ZrO_2-TiO_2$**

#### **III.3.2.1. Surface spécifique et volume poreux (BET)**

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs de type X %  $ZrO_2-TiO_2$  calcinés sous air à 500 °C sont représentées dans la Figure III-14. Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec hystérésis H2. Ces résultats montrent l'existence des mésopores au sein des matériaux [11].

Le système X% $ZrO_2-TiO_2$  étudié présente des surfaces spécifiques différentes. Les pourcentages 20, 15 et 10 % en  $ZrO_2$  ont des aires spécifiques proches ( $96-104 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) avec des tailles moyennes de pores entre 8 et 6 nm. Le catalyseur 5 %  $ZrO_2-TiO_2$  possède une taille de pore de 9 nm et donc son aire spécifique est la plus faible du système X% $ZrO_2-TiO_2$ . Ce système présente des pores cylindriques (Tableau III-9). Nous avons aussi calculé les tailles des pores par distribution BJH. Nous avons trouvé la taille des cristallites de ce système entre 4 et 9 nm (Figure III-15).

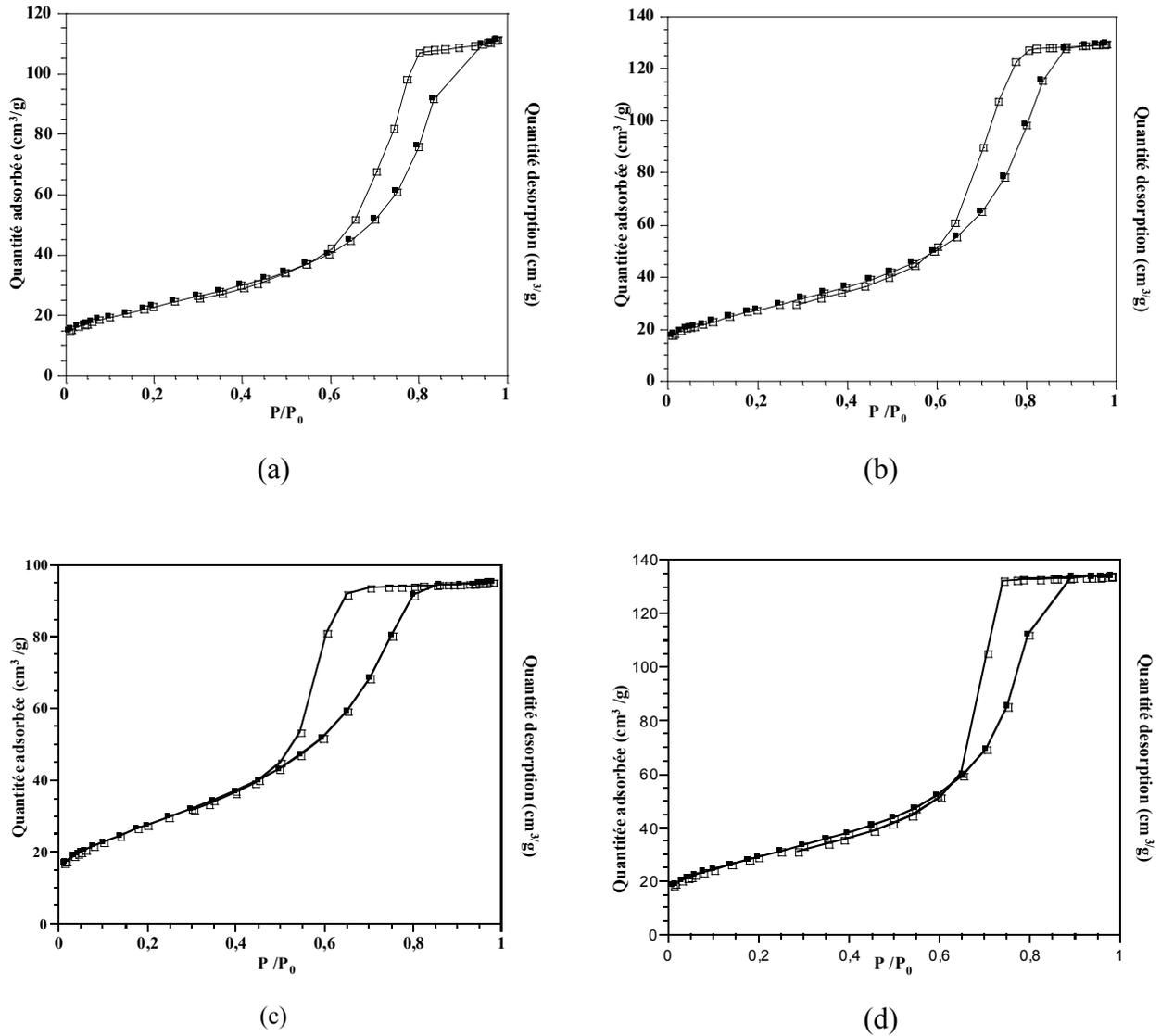
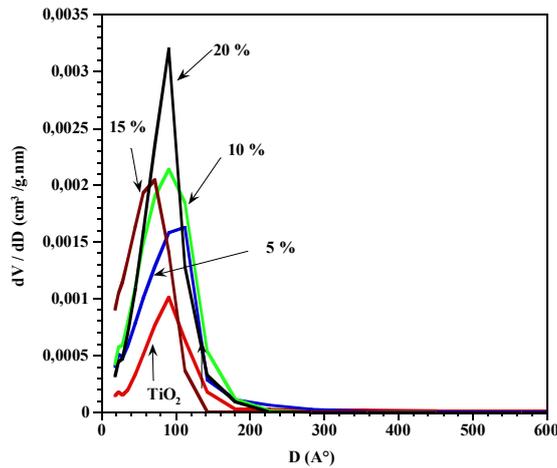


Figure III-14 : Isothermes d'adsorption de  $N_2$  pour les différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $ZrO_2\text{-TiO}_2$  (d) calcinés à 500 °C sous air.

Tableau III-9 : Pores cylindriques, surface spécifique volume poreux et taille de pores.

	Pores cylindriques <sup>a</sup>	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	Volume poreux ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Taille des pores (nm)		
				BET	$BJH_A$	$BJH_D$
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3867	40	0,09	9	8	7
<b>5 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	4050	81	0,17	9	8	7
<b>10 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	3936	96	0,2	8	7	6
<b>15 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	3960	99	0,15	6	5	4
<b>20 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	3962	104	0,21	8	7	6

a)  $S_{BET} \times \text{taille} / \text{volume}$  (valeur calculée avec les unités utilisées : 4000)


 Figure III-15 : Distribution BJH des tailles des pores pour  $X\%ZrO_2\text{-TiO}_2$ 

### III.3.2.2. Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées

Nous supposons pour le système  $X\%ZrO_2\text{-TiO}_2$  que les cristallites sont sous forme cubique avec six faces libres. Nous avons calculé les surfaces  $S_{DRX}$  pour la phase anatase qui est la seule phase présente à 500 °C. Les valeurs de la surface spécifique  $S_{BET}$  ainsi que de la surface  $S_{DRX}$  sont présentées dans le Tableau III-10.

**Tableau III-10: Comparaison des surfaces spécifiques du système  $X \% ZrO_2\text{-TiO}_2$  mesurées par adsorption de  $N_2$  à 77 K ( $S_{BET}$ ) et calculées à partir des résultats DRX ( $S_{DRX}$ ).**

	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{DRX}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$S_{DRX}/S_{BET}$	Réf
<b>TiO<sub>2</sub></b>	40	65	1,62	
<b>5 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	81	81	1,00	
5 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<b>51</b>	-	-	[16]
<b>10 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	96	154	1,60	
10 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	<b>80</b>	-	-	[12]
<b>15 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	99	193	1,95	
<b>20 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	104	193	1,85	
20 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	<b>70</b>	-	-	[16]

a : méthode imprégnation ; b : méthode sol-gel

### III.3.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'adsorption de la pyridine sur 5 et 15%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (Figure III-16, Figure III-17) permet donc de bien différencier les sites de Brønsted (formation de l'ion pyridinium conduisant à deux bandes d'adsorption à 1545  $cm^{-1}$  et 1637  $cm^{-1}$ ), et les sites de Lewis (espèces coordonnées renseignant sur la force de l'acidité de Lewis ; l'intensité de la vibration à 1450  $cm^{-1}$  donne aussi une information sur le nombre de ces sites). La nature des sites acides (Brønsted et Lewis), est une propriété très importante pour les applications catalytiques de ces matériaux. Par exemple, l'acidité de Brønsted

est nécessaire pour l'isomérisation de la double liaison du 1-butène en cis/trans-butène-2 à température inférieure à 150 °C pendant que l'activité pour d'hydrolyse du chlorure de méthylène est rapportée avec l'acidité de Lewis. Le nombre, la force et la nature de la surface de sites acides de catalyseurs sont fonction de la structure du catalyseur qui dépend de la température de calcination [17].

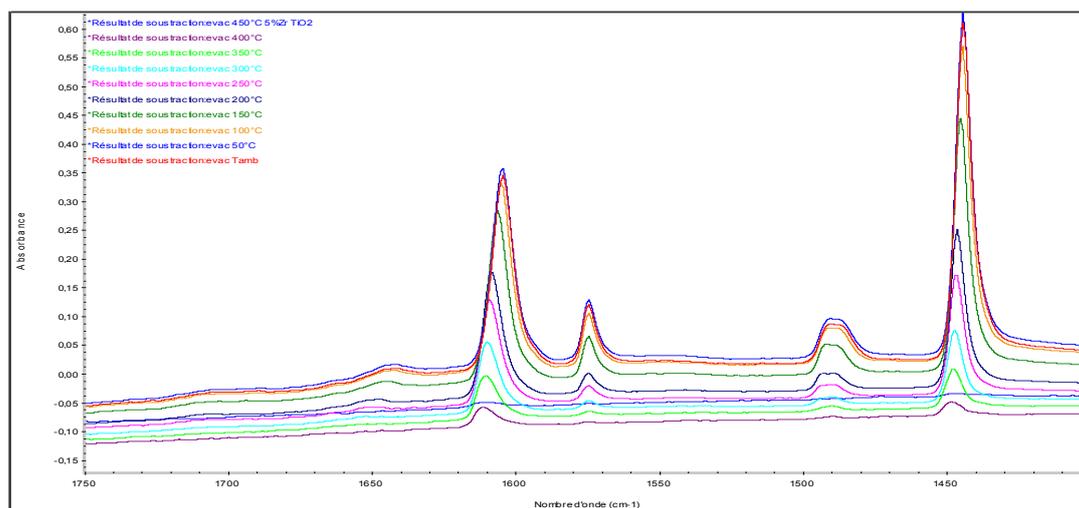


Figure III-16 : Spectre FT-IR in situ de l'adsorption de la pyridine pour 5 %  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  différentes températures.

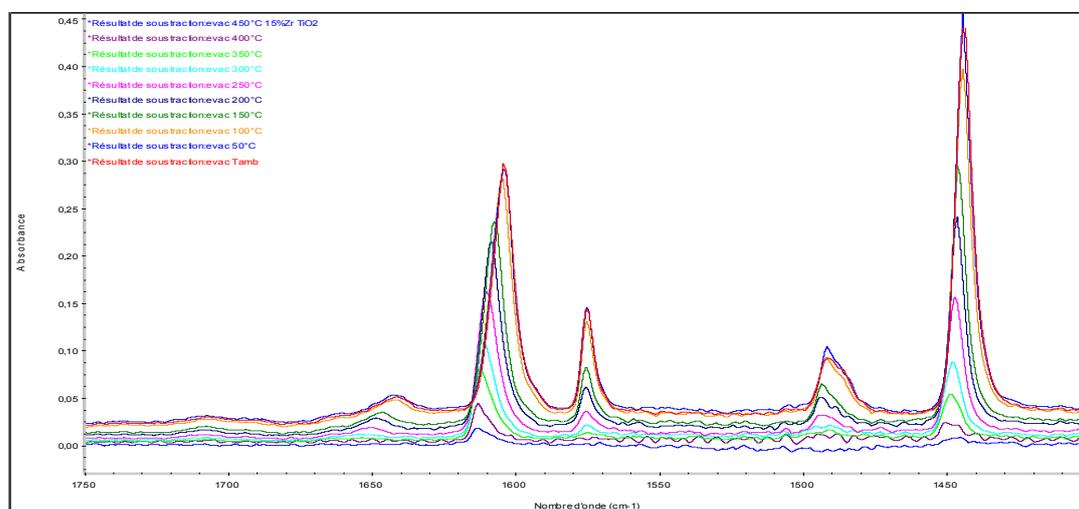


Figure III-17 : Spectre FT-IR in situ de l'adsorption de la pyridine pour 15 %  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  à différentes températures.

Le classement de ces xérogels par leurs forces d'acidité de Lewis est comme suit :

$$5 \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2 > 15 \% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2 > \text{TiO}_2$$

Le système  $X\% \text{ ZrO}_2\text{-TiO}_2$  ne présente pas d'acidité de Brönsted [18], par contre une meilleure acidité de Lewis a été observée pour 5 % en  $\text{ZrO}_2$  ( $539 \mu\text{mol g}^{-1}$ ,  $6,65 \mu\text{mol m}^{-2}$  à 150 °C) (Tableau III-11 et Figure III-18).

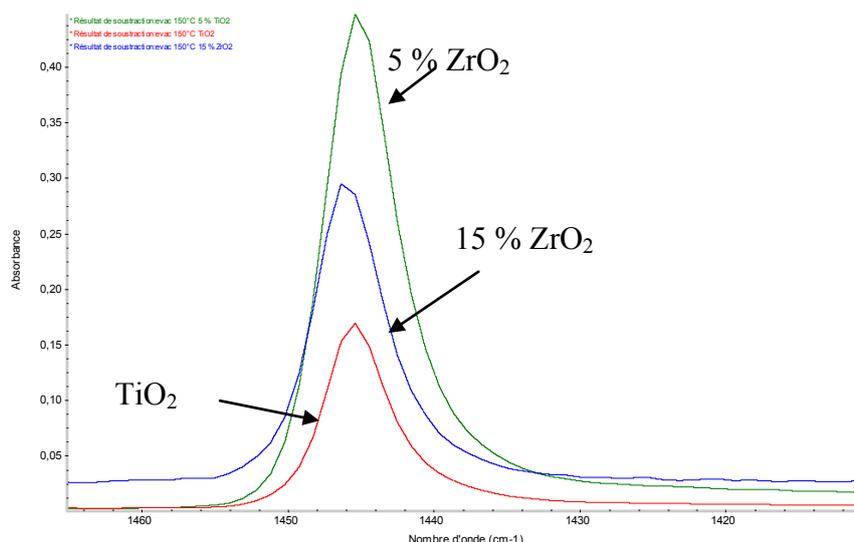


Figure III-18 : Spectre FT-IR *in situ* de l'adsorption de la pyridine pour  $\text{TiO}_2$ , 5 % et 15 %  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  à 150 °C.

Le nombre de sites acides était calculé à partir des courbes de thermodésorption de la pyridine les valeurs sont rapportées dans le Tableau III-11. Une augmentation notable le nombre de sites acides par rapport la surface peut être observée dans l'oxyde mixte comparativement à l'oxyde de titane. Les valeurs de 6,65 et 2,97  $\mu\text{mol m}^{-2}$ , correspondant, respectivement, au 5% et 15%  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  sont signalés. Pour l'oxyde de titane le nombre des sites acides par rapport la surface était 4,23  $\mu\text{mol m}^{-2}$ . Les résultats indiquent clairement que pour les oxydes mixtes ont un grand nombre de sites acides ont été élaborés. La formation d'un grand nombre de sites d'acides est du probablement à la substitution d'une partie du titane par des atomes de zirconium, ou par l'effet d'une grande dispersion de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$  sur la surface du mélange [18].

Tableau III-11 : Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Bronsted (B) ; évacuation à 150 °C.

catalyseurs	Qte L / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Qte B / $\mu\text{mol g}^{-1}$	$S_{\text{BET}} /$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Densité de Sites Acide		
				Lewis / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Brönsted / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Total / $\mu\text{mol m}^{-2}$
$\text{TiO}_2$	169	0	40	4,23	0	4,23
5% $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	539	0	81	6,65	0	6,65
15% $\text{ZrO}_5\text{-TiO}_2$	294	0	99	2,97	0	2,97

### III.4. Caractérisation du système $X \text{ wt. \% } \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ( $X = 5 ; 10 ; 15$ et $20 \%$ )

#### III.4.1. Caractérisation structurale des xérogels $X \text{ wt. \% } \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$

Dans ce système nous allons essayer de discuter et d'exploiter les résultats des différentes analyses des oxydes mixtes  $X\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5, 10, 15, 20$ ). Ces oxydes mixtes sont caractérisés par DRX, adsorption d'azote, ATG-ATD et FT-IR.

##### III.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III-19 regroupe l'analyse DRX des oxydes mixtes  $X \% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5, 10, 15$  et  $20 \%$ ) calcinés à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons observé l'apparition de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  (fiche PDF 021-1272). Par contre, la phase rutile de  $\text{TiO}_2$  est absente. Nous avons remarqué que l'oxyde  $\text{SiO}_2$  amorphe présente un large pic  $2\theta = 15\text{-}30^\circ$  [19]. Il a été montré que le gel de silice inhibe la transformation de la phase de  $\text{TiO}_2$  anatase en rutile [20, 21].

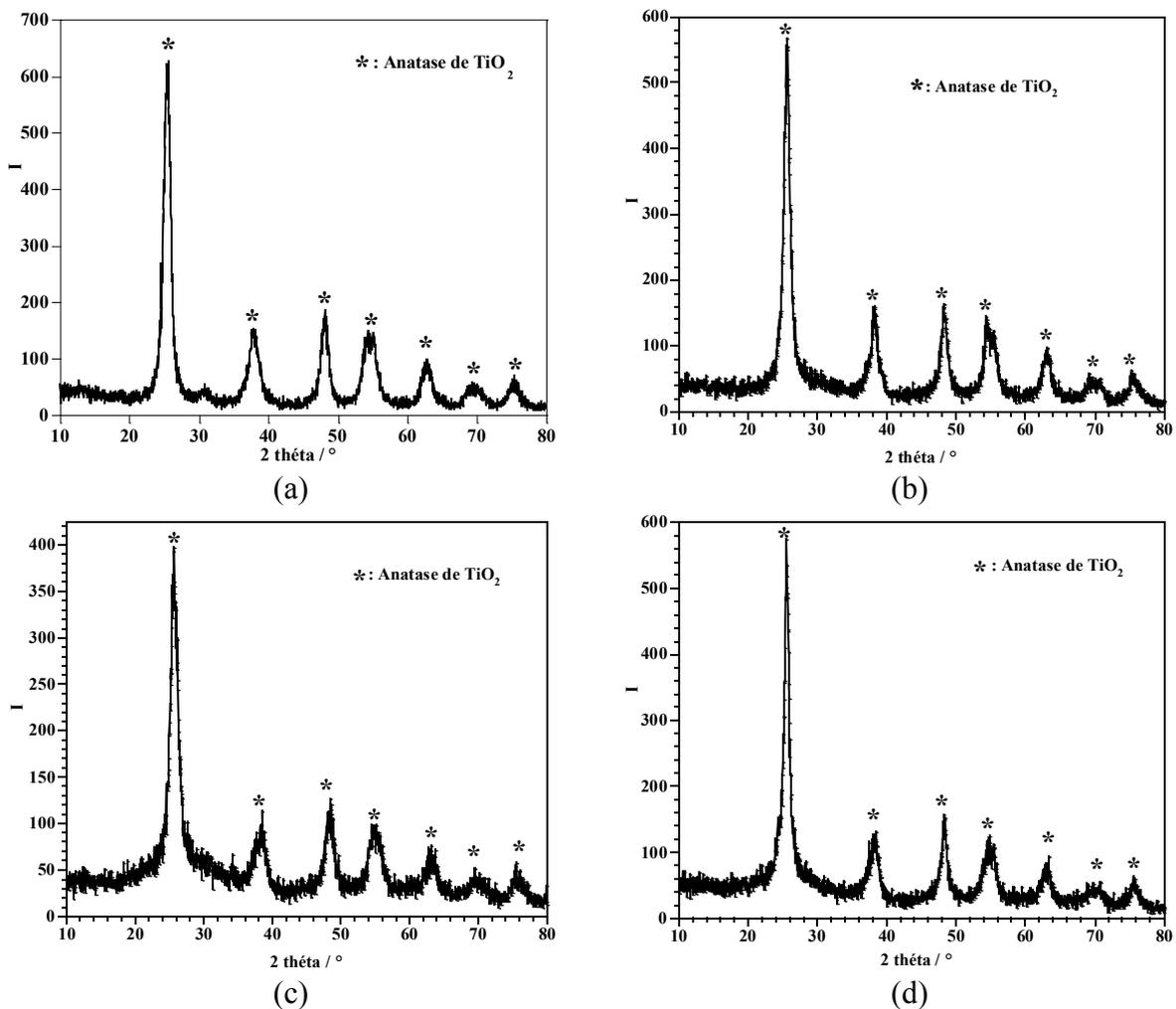


Figure III-19 : Diffractogrammes des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  (d) calcinés à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sous air

**i) Calcul des tailles moyennes des cristallites (d)**

A partir des données de l'analyse de DRX, nous avons calculé les tailles moyennes (d) des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Dans le Tableau III-12, nous avons présenté les tailles des cristallites de système X % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

**Tableau III-12: Tailles moyennes des cristallites de X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> calcinés sous air à 500 °C**

	Fiche PDF	Tailles moyennes des cristallites d (nm)
TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	24
5 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	8
10 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	9
15 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	9
20 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Anatase TiO <sub>2</sub> (021-1272)	13

**III.4.1.2. Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATG-ATD)**

Les résultats de l'analyse thermique des échantillons du système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> séchés sont présentés Figure III-20. Les courbes montrent un pic endothermique qui correspond à la perte de plusieurs composés, tels que l'eau, l'alcool et les matières organiques résiduelles. La perte de masse pour ce système varie entre 15-20 %. Le deuxième pic exothermique correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase cristallisée. Le troisième pic exothermique, 900 °C n'est pas accompagné d'une perte de masse, il correspond à la transformation de la phase anatase en rutile.

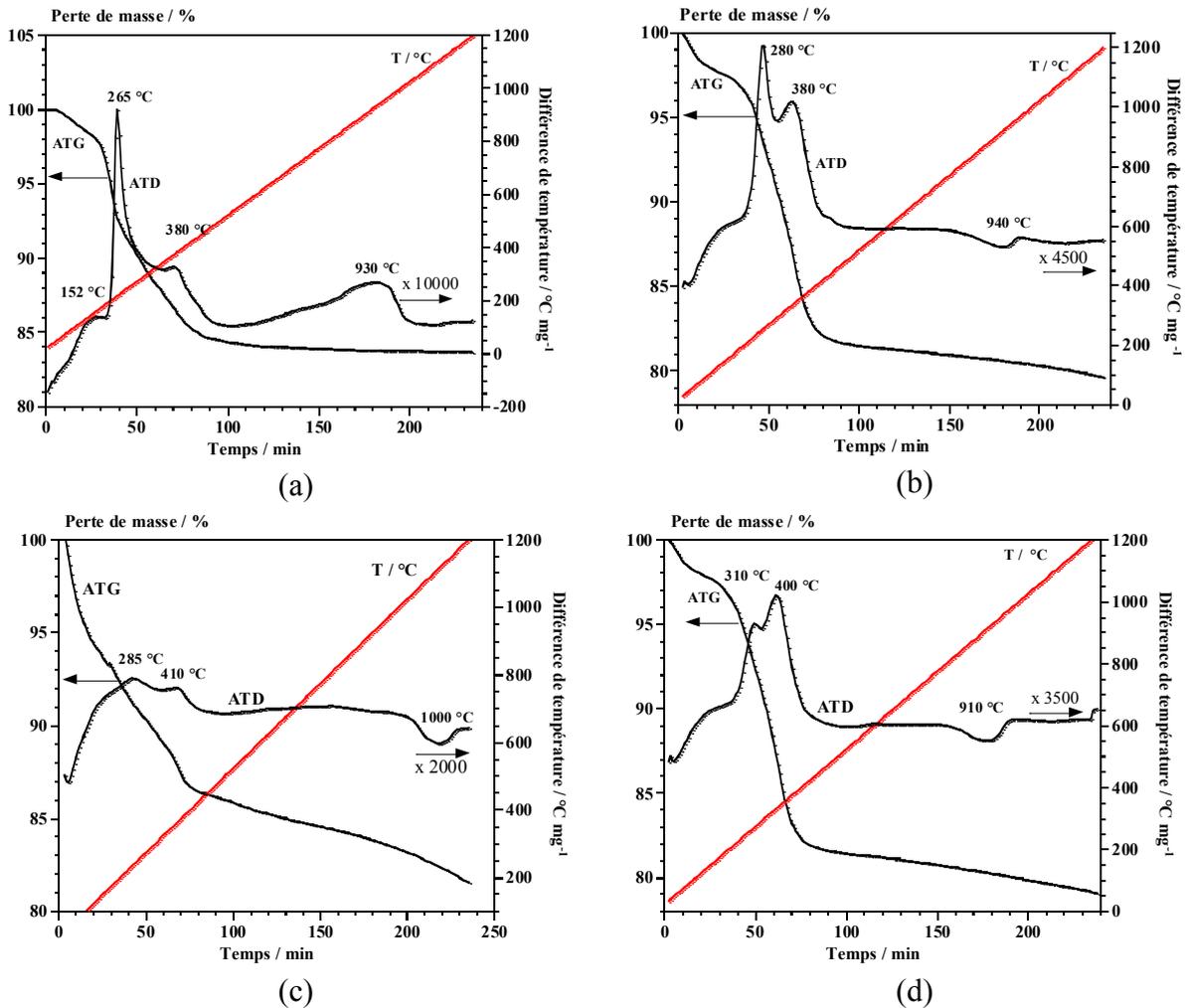


Figure III-20 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 %  $SiO_2-TiO_2$  (d) séchés (sous flux d'air)

### III.4.2. Caractérisation texturale des xérogels Xwt. % $SiO_2-TiO_2$

#### III.4.2.1. Mesure la surface spécifique et volume poreux (BET)

Les isothermes d'adsorption et désorption de  $N_2$  pour les catalyseurs de type X%  $SiO_2-TiO_2$  calcinés sous air à 500 °C sont présentées Figure III-21 . Toutes les courbes présentent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis de type H2.

Les échantillons de X%  $SiO_2-TiO_2$  présentent des surfaces spécifiques (152-278  $m^2.g^{-1}$ ) avec des tailles moyennes de pores de entre 7,5-4,6 nm. L'échantillon 20 %  $SiO_2-TiO_2$  possède une taille des pores de 5,2 nm et donc son aire spécifique est élevée dans tout le système. Ce système présente des pores cylindriques (Tableau III-13). Nous avons aussi calculé la taille des pores par distribution BJH. Nous avons trouvé que la taille des pores de ce système varie entre 6-10 nm (Figure III-22).

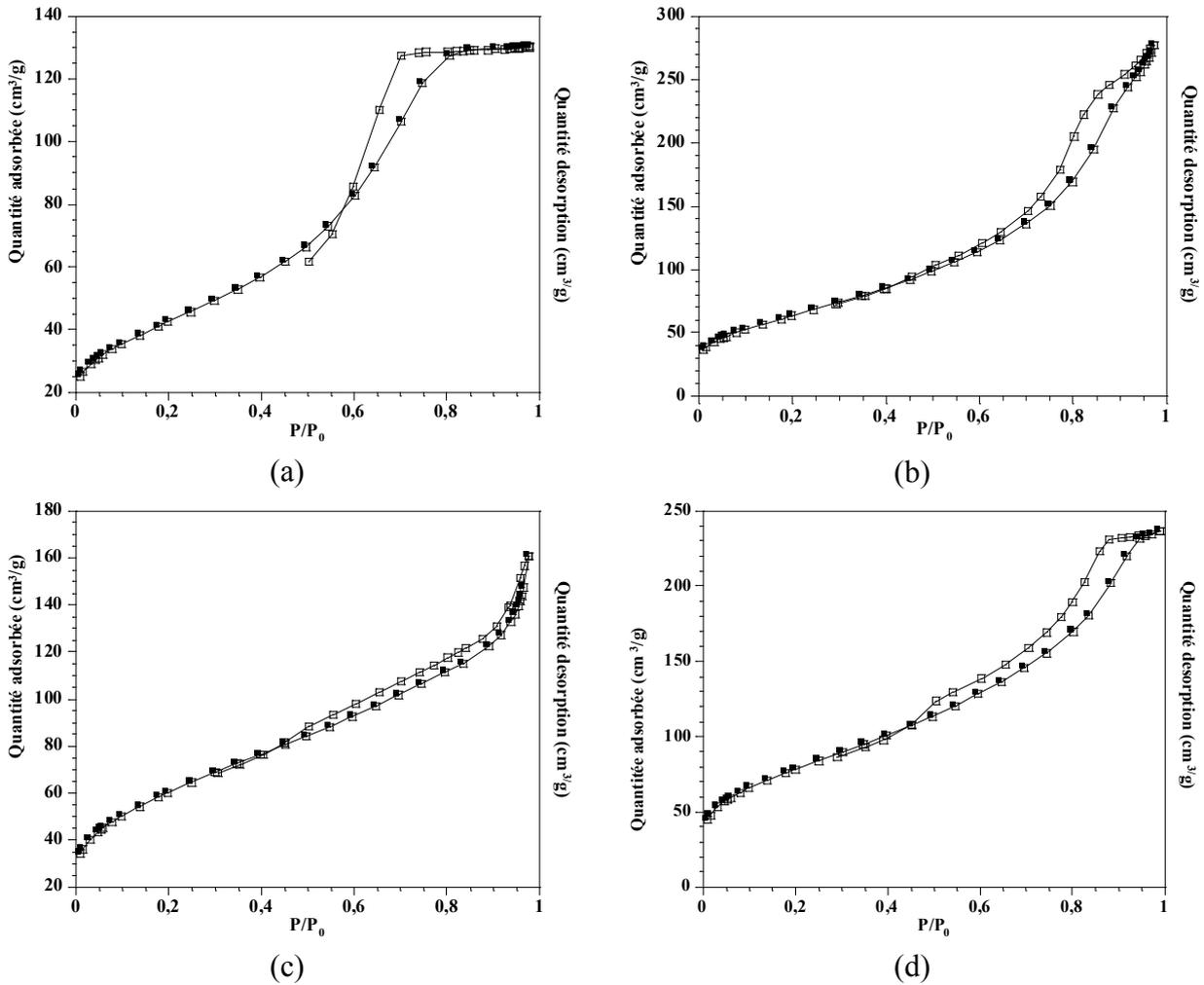
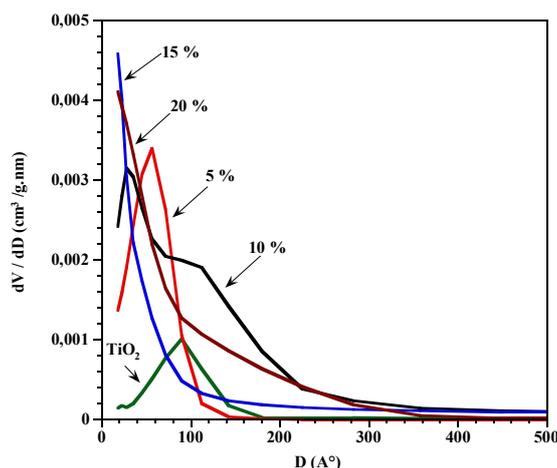


Figure III-21: Isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> pour les différents échantillons 5 % (a), 10 % (b), 15 % (c) et 20 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (d) calcinés sous air à 500 °C.

Tableau III-13: Pores cylindriques, surface spécifique volume poreux et taille de pores.

	Pores cylindriques <sup>a</sup>	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume poreux (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Taille des pores (nm)		
				BET	BJH <sub>A</sub>	BJH <sub>D</sub>
TiO <sub>2</sub>	3867	40	0,09	9	8	7
5 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	4028	152	0,2	5	5	5
10 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	3959	227	0,43	8	7	7
15 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	3956	215	0,25	5	5	6
20 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	4016	278	0,36	5	6	6

a)  $S_{BET} \times \text{taille} / \text{volume}$  (valeur calculée avec les unités utilisées : 4000)


 Figure III-22 : Distribution BJH des tailles des pores pour  $X\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 

### III.4.2.2. Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales et calculées

Nous avons supposé pour le système  $X\% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  que les cristallites possèdent une forme cubique simple. Nous avons calculé les surfaces  $S_{\text{DRX}}$  pour la phase anatase qui est la seule phase présente après calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les valeurs de la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  ainsi que de la surface  $S_{\text{DRX}}$  sont présentées dans le Tableau III-14.

Tableau III-14: Comparaison des surfaces spécifiques de système  $X \% \text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  mesurées par adsorption de  $\text{N}_2$  à  $77 \text{ K}$  ( $S_{\text{BET}}$ ) et calculé à partir des résultats DRX ( $S_{\text{DRX}}$ ).

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{DRX}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{DRX}}/S_{\text{BET}}$	Ref
<b>TiO<sub>2</sub></b>	40	65	1,62	
<b>5 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	152	193	1,27	
<b>10 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	227	171	0,75	
<b>15 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	215	171	0,79	
<b>20 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	278	119	0,43	
<b>40 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub></b>	345	-	-	[20]

### III.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La pyridine permet de bien distinguer entre les espèces protonées (acidité de Brønsted) et les espèces coordonnées (acidité de Lewis). Les Figure III-23 et Figure III-24 présentent les spectres IR de l'adsorption de la pyridine in situ de 5 et 15 %  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  respectivement. Nous remarquons la présence des sites acides de Lewis pour tous les échantillons.

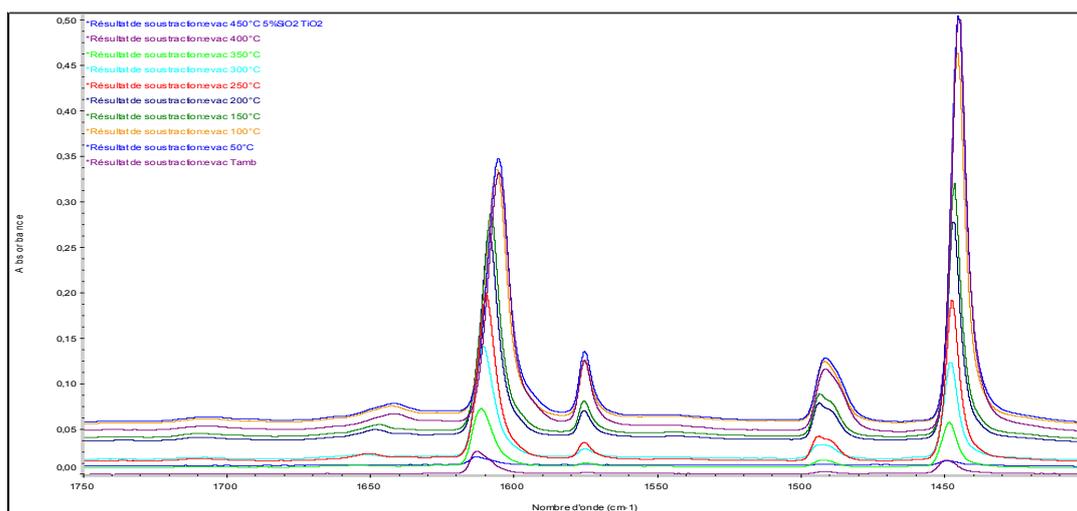


Figure III-23 : Spectre *FT-IR in situ* de l'adsorption de la pyridine pour 5 % $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  à différentes températures

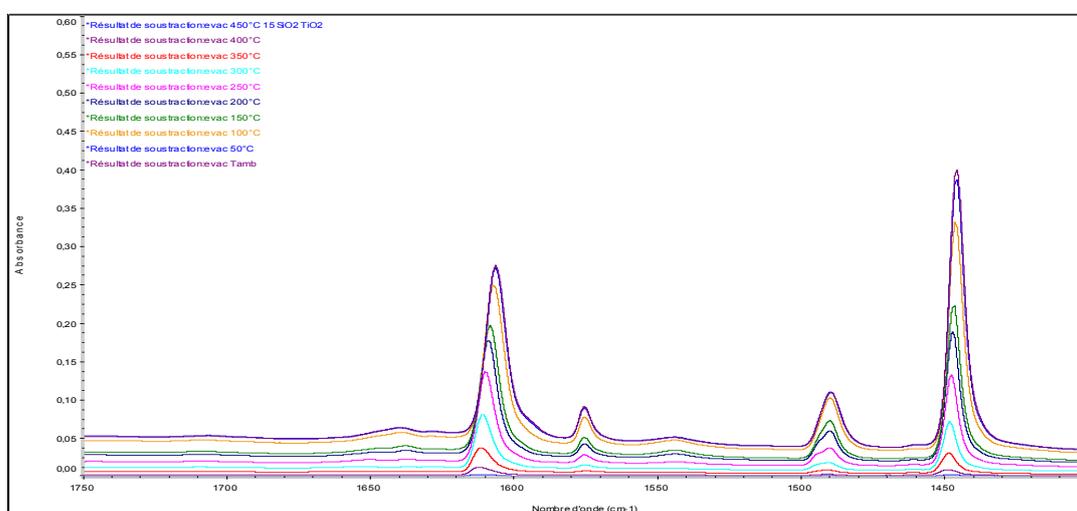


Figure III-24 : Spectres *FT-IR in situ* de l'adsorption de la pyridine pour 15 % $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  à différentes températures

Dans la Figure III-25, Nous remarquons que la quantité des sites de Lewis est plus importante que dans le cas de l'échantillon contenant 5 % en silice. L'échantillon de  $\text{TiO}_2$  possède la plus faible valeur de la quantité de sites acides.

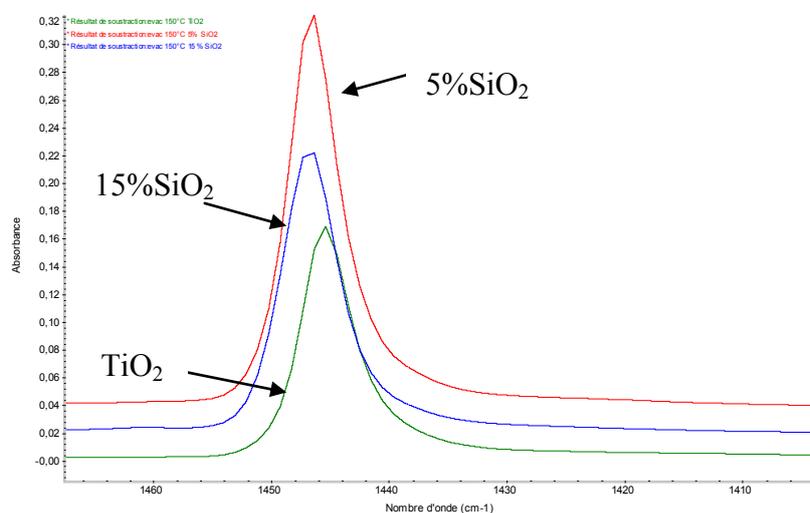


Figure III-25 : Spectres *FT-IR in situ* de l'adsorption de la pyridine pour  $\text{TiO}_2$ , 5 et 15 %  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  à 150 °C.

Dans le Tableau III-15, nous avons regroupé les valeurs de la quantité des sites acides de surface de Lewis en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  et  $\mu\text{mol m}^{-2}$  sur des catalyseurs (TiO<sub>2</sub>, 5% et 15 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>). Après désorption à 423 K aucun des catalyseurs ne présentent acidité de Brönsted. Une diminution notable de nombre de sites acides de la surface peut être observée dans les oxydes mixtes 5 et 15 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> comparativement à l'oxyde de titane. Les valeurs de 1,91 et 1,02  $\mu\text{mol m}^{-2}$ , correspondant, respectivement, au 5% et 15% SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sont signalés.

**Tableau III-15: Quantité des sites acides de Lewis (L) et de Bronsted (B) ; évacuation à 150 °C.**

catalyseurs	$Q_{te} L / \mu\text{mol.g}^{-1}$	$Q_{te} B / \mu\text{mol.g}^{-1}$	$S_{BET} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Densité de Sites Acide		
				Lewis / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Brönsted / $\mu\text{mol m}^{-2}$	Total / $\mu\text{mol m}^{-2}$
TiO <sub>2</sub>	169	0	40	4,23	0	4,23
5% SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	291	0	152	1,91	0	1,91
15% SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	219	0	215	1,02	0	1,02

### III.5. Résultats et discussion

D'après la caractérisation du système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous constatons que l'analyse DRX révèle une structure cristalline avec l'apparition à la fois des pics caractéristiques de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> (fiche PDF 021-1272). Nous remarquons que l'oxyde de titane seul, préparé par voie sol - gel présente aussi la variété cristalline anatase. L'analyse thermique de TiO<sub>2</sub> et X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> présente trois pics. Le premier pic endothermique caractérise l'évaporation de l'eau et des composés organiques, le deuxième pic exothermique, à 338 °C, correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase cristallisée, le troisième pic exothermique, 900 °C n'est pas accompagné d'une perte de masse, il correspond à la transformation de la phase anatase en rutile. L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> montre des isothermes de type IV avec la présence de boucles d'hystérésis dans tout le système avec une surface spécifique entre 19-73 m<sup>2</sup>/g. La taille des pores de ce système se situe dans l'intervalle 9-30 nm. L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, uniquement pour deux échantillons (5 et 15 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), montre la présence des sites acides de Lewis. Cette acidité est importante pour TiO<sub>2</sub> et 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> ; par contre l'échantillon 15%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> donne une faible acidité.

Pour les échantillons X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, l'analyse DRX montre une structure cristalline avec l'apparition de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> pour les différents pourcentages et la phase rutile de TiO<sub>2</sub> dans le cas de 5 % en ZrO<sub>2</sub>. L'absence de la phase ZrO<sub>2</sub> a été observée dans ce système. Nous avons observé que l'analyse thermique de ce système est la même que le système de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. L'analyse BET de ce système présente des isothermes de type IV avec une surface spécifique qui varie entre 96 et 104 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nous avons aussi calculé la taille des pores par distribution BJH, elle varie entre 6 et 11 nm. L'adsorption de la pyridine sur 5 % et 15%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> donne des sites acides

de Lewis. La meilleure quantité d'adsorption a été observée pour 5 % en ZrO<sub>2</sub> (539  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  à 150 °C).

Le dernier système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, L'analyse de DRX donne une seule phase l'anatase de TiO<sub>2</sub> et la phase amorphe de SiO<sub>2</sub> présente un pic entre 15 et 30 °. L'analyse thermique donne les mêmes pics que le système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. La surface spécifique de ce système varie entre 152 et 278  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , alors que la taille des pores varie entre 6 et 10 nm. Les spectres IR de l'adsorption de la pyridine in situ pour 5 % et 15%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> montre la présence des sites acide de Lewis seulement.

### III.6. Conclusion

La DRX montre pour les trois systèmes l'apparition de la phase anatase de TiO<sub>2</sub>. La meilleure cristallinité a été observée pour le système en présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous avons trouvé la phase rutile de TiO<sub>2</sub> dans le cas de 5%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. La phase de SiO<sub>2</sub> est amorphe alors que la phase de ZrO<sub>2</sub> n'a pas été pas détectée.

L'analyse BET montre que les trois systèmes présentent des isothermes de type IV avec présence de boucles d'hystérésis. Le classement de ces systèmes par leurs surfaces spécifiques est comme suit :

$$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$$

L'analyse IR de l'adsorption de la pyridine in situ montre que les trois systèmes (5 et 15%) présentent des sites acides de Lewis. Le catalyseur 15%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> présente les deux sites acide (Lewis et Brönsted).

Les catalyseurs  $M_xO_y$ -TiO<sub>2</sub> (M = V, Si et Zr) préparés par voie sol-gel et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (DRX, ATG-ATD, BET, FT-IR et ICP) font l'objet, dans le chapitre IV, de tests catalytiques pour la réaction d'époxydation du cyclohexène.

### Références bibliographiques

- [1] D. Habel, J. B. Stelzer, E. Feike, C. Schroeder, A. Hoesch, C. Hess, A. Knop-Gericke, J. Caro, H. Schubert, *Journal of the European Ceramic Society*, **2006**, 26 (15), 3287-3294.
- [2] B. M. Reddy, E. P. Reddy, S. Mehdi, *Materials Chemistry and Physics*, **1994**, 36 (3-4), 276-281.
- [3] G. Oliveri, G. Ramis, G. Busca, V. S. Escribano, *Journal of Materials Chemistry*, **1993**, 3 (12), 1239-1249.
- [4] D. Habel, O. Goerke, M. Tovar, E. Kondratenko, H. Schubert, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **2008**, 29 (6), 482-487.
- [5] C. R. Rodella, L. A. O. Nunes, S. P. M. Saeki, P. M. Pailha, A. O. Florentino, *Quim. Nova*, **2002**, 2, 25.
- [6] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Applied Catalysis, A: General*, **2006**, 305 (1), 1-6.
- [7] Q. Sun, Y. Fu, J. Liu, A. Auroux, J. Shen, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 334 (1-2), 26-34.
- [8] A. Akbas, H. Mitzel, D. Hoenice, *Turkish Journal of Chemistry*, **1996**, 20 (1), 38-42.
- [9] L. Liang, Y. Sheng, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Thin Solid Films*, **2007**, 515 (20-21), 7765-7771.
- [10] X. Wang, J. C. Yu, Y. Chen, L. Wu, X. Fu, *Environmental Science & Technology*, **2006**, 40 (7), 2369-2374.
- [11] B. Neppolian, Q. Wang, H. Yamashita, H. Choi, *Applied Catalysis, A: General*, **2007**, 333 (2), 264-271.
- [12] R. Pérez-Hernández, D. Mendoza-Anaya, M. E. Fernández, A. Gómez-Cortés, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical "Selected Papers from the Proceedings of the 4th San Luis Pan-American Conference on the Study of Surfaces, Interfaces and Catalysis"*, **2008**, 281 (1-2), 200-206.
- [13] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang, Y. Liu, *Thermochimica Acta*, **2002**, 381 (1), 45-48.
- [14] A. Knell, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun, *Journal of Catalysis*, **1992**, 137 (2), 306-321.
- [15] Q. Xu, A. M. A., *Journal of the American Ceramic Society*, **1993**, 76 (8), 2093-2097.
- [16] B. Szczeplaniak, J. Goralski, J. Grams, W. Maniukiewicz, T. Paryjczak, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2007**, 81 (12), 1992-1996.
- [17] H. Zou, J. Y. Shen, *Thermochim Acta*, **2000**, 351, 165.
- [18] M. E. Manríquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 220, 229-237.
- [19] S. Vives, C. Meunier, *Surface and Coatings Technology*, **2008**, 202 (11), 2374-2378.
- [20] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, A. Nounah, A. Ihlal, Y. Ait-Ichou, *Materials Science and Engineering: C*, **2009**, 29 (5), 1616-1620.
- [21] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **2004**, 163, 281.

*IV. Réactivité catalytique :  
époxydation du cyclohexène*

## IV.1. Introduction

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés en époxydation du cyclohexène, nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires. Un certain nombre de paramètres doivent être optimisés avant de pouvoir réellement entamer l'étude de l'époxydation du cyclohexène.

Nous avons ainsi testé la réaction sans catalyseurs (test à blanc), le  $\text{TiO}_2$  et les trois systèmes en présence de TBHP comme oxydant. Nous nous sommes aussi intéressés à l'influence de différents paramètres opératoires tels que la teneur de deuxième oxyde (5-20%), l'effet du solvant (heptane, acétonitrile, acide acétique et propanol-2), la masse du catalyseur, la température, l'étude cinétique et l'effet de vieillissement pour améliorer la conversion et la sélectivité en époxyde.

## IV.2. Epoxydation du cyclohexène

La réaction d'époxydation du cyclohexène en présence TBHP comme oxydant et catalysé par nos matériaux donne ces différents produits (Figure IV-1).

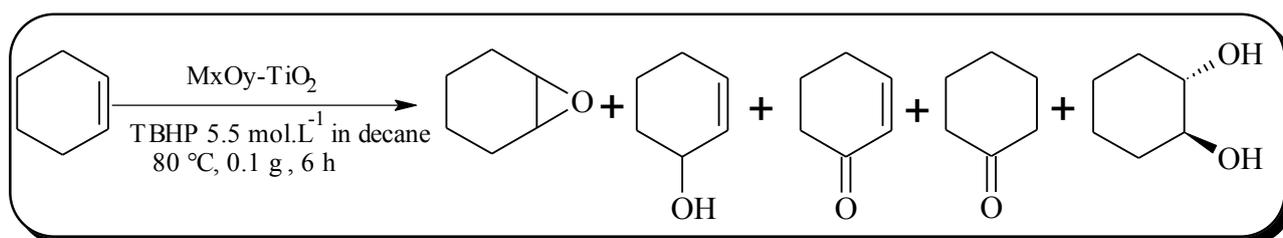


Figure IV-1 : La réaction d'époxydation du cyclohexène

## IV.3. Analyse des produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène

Dans cette partie, nous allons analyser les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène par la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le TBHP est un oxydant fort, il peut détruire la colonne chromatographique. Pour cela nous avons utilisé la triphénylphosphine ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ , TPP) et le thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) pour décomposer le TBHP totalement.

### IV.3.1.1. En présence de $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Nous présentons les résultats d'époxydation du cyclohexène catalysée par le système  $\text{X}\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ . Les résultats présentés dans le Tableau IV-1 montrent que ces derniers ne nous permettent pas d'établir un bilan de matière complet.

**Tableau IV-1 : Résultats des tests catalytiques en présence du système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>**

	Conversion (%)	Décomposition du TBHP (%)	sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> énol	C <sub>6</sub> énone	C <sub>6</sub> one	trans-C <sub>6</sub> diol
test à blanc	-	10	0	100	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	-	16	0	91	0	9	0
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	14	0	100	0	0	0
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	27	0	43	0	57	0
15%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	22	0	70	0	30	0
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	23	0	82	0	18	0

\* Epoxyde: époxyde de cyclohexène; C<sub>6</sub>énol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>énone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur 70 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

### IV.3.1.2. En présence le triphénylphosphine (TPP)

Le TBHP est un oxydant fort, il peut détruire la colonne chromatographique. Pour décomposer le TBHP totalement, nous avons utilisé la triphénylphosphine ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P, TPP) afin de le transformer en alcool [1]. Pour la suite de nos travaux nous utilisons cette dernière démarche.

## IV.4. Époxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en présence l'alcool et l'heptane

### IV.4.1. Résultats d'analyse de CPG

La réaction d'époxydation a été réalisée en absence de catalyseur, test à blanc, et en présence du catalyseur pendant 6 h. Nous avons dosé le TBHP et analysé le mélange réactionnel par CPG. Les résultats du dosage et de l'analyse CPG sont regroupés dans le Tableau IV-2. Le dosage montre que la décomposition de TBHP a augmentée avec la teneur de vanadium et l'analyse CPG montre aussi que la conversion de cyclohexène a augmenté avec le pourcentage de vanadium. La réaction d'époxydation est sélective vers le cyclohexénol.

**Tableau IV-2 : Epoxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> traitée par une solution de TPP dans l'heptane**

Catalyseur	Conversion (%)	Décomposition du TBHP (%)	sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> énol	C <sub>6</sub> énone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
test à blanc	5	8	0	100	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	6	9	0	100	0	0	0
5 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	13	6	0	100	0	0	0
10 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	15	15	0	100	0	0	0
15 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	14	19	0	100	0	0	0
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	25	30	0	100	0	0	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>énol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>énone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans décane , 25 mL du solvant heptane, 7 mL butanol-2, 100 mg de catalyseur 70 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

D'après les résultats que nous avons trouvés pour le système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en présence du butanol-2, nous remarquons que pour tous les catalyseurs, il y a formation du cyclohexénol avec

une meilleure conversion, de l'ordre de 25 %, pour 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Dans la littérature, la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de solvants comme le méthanol, l'éthanol et le tertibutanol donnent une faible conversion et une faible sélectivité en époxyde [2, 3].

#### **IV.5. Époxydation du cyclohexène par TiO<sub>2</sub> et le système X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

La réaction d'époxydation du cyclohexène a été réalisée en absence l'alcool. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV-3.

**Tableau IV-3 : Epoxydation du cyclohexène en présence du X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Test à blanc	<b>10</b>	0	0	100	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	<b>13</b>	10	6	88	4	2	0
5%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>33</b>	30	50	40	5	4	1
10%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>35</b>	32	68	6	12	10	4
15%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>46</b>	33	75	6	10	6	3
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>38</b>	35	74	6	11	7	2

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur 70 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Le test à blanc (sans catalyseur) donne une conversion de l'ordre de 10 % avec une sélectivité de 100 % en cyclohexénol. Nous avons testé aussi TiO<sub>2</sub> comme catalyseur, nous obtenons une conversion de 13 % et une sélectivité de 88 % en cyclohexénol. Les résultats obtenus en utilisant X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> montrent que la conversion croit avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Nous observons aussi que ce système est sélectif en époxyde.

Selon les résultats du Tableau IV-3, nous constatons que la teneur en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a un effet sur la conversion du cyclohexène. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 15 et 20 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous rappelons que l'analyse par DRX a montré que ces deux catalyseurs présentent deux phases, anatase (TiO<sub>2</sub>) et shcherbinaite (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Pour 5 et 10 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nous avons la présence d'anatase seulement (TiO<sub>2</sub>). Nous rappelons la présence des sites acide de Lewis (1,55 μmol m<sup>-2</sup>) et de Brönsted (1,55 μmol m<sup>-2</sup>) pour 15 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, alors que pour 5 %, nous avons seulement des sites de Lewis (2,97 μmol m<sup>-2</sup>). Cette remarque suggère fortement que la conversion et la sélectivité sont améliorées par la présence de sites de Brönsted. Il est à noter que la décomposition du TBHP est légèrement inférieure à la conversion du cyclohexène, ce qui peut être expliqué par la présence de l'oxygène de l'air. Tous les tests catalytiques ont été effectués dans un système ouvert.

#### **IV.6. Époxydation du cyclohexène par le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

Le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (X = 5, 10, 15 et 20 %) est testé pour la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence du TBHP. Dans le Tableau IV-4 nous constatons que notre système

présente des faibles conversions en cyclohexène et qu'il est plutôt sélectif en cyclohexénol. Notons que la meilleure conversion (33 %) a été obtenue avec 15 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Pour les trois pourcentages, nous avons obtenu à peu près la même conversion de l'ordre de 17 %. La meilleure sélectivité vers l'époxyde a été remarquée pour 5 et 10% ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, elle est de l'ordre de 8 %. Nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en ZrO<sub>2</sub> n'influe pas sur l'activité catalytique. D'après les résultats de DRX qui montre une structure cristalline avec l'apparition de la seule phase anatase de TiO<sub>2</sub> dans tout le système, nous constatons que la phase anatase donne des faibles conversions ne dépassant pas les 33 %. L'analyse IR montre la présence d'une quantité considérable des sites acides de Lewis (6,65-2,97 μmol m<sup>-2</sup>) qui semblent influencer négativement sur la conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde.

**Tableau IV-4 : Epoxydation du cyclohexène en présence du X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> énol	C <sub>6</sub> énone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Test à blanc	<b>10</b>	0	0	100	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	<b>13</b>	10	6	88	4	2	0
5 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>17</b>	12	9	85	4	2	0
10 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>16</b>	12	9	83	5	3	0
15 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>33</b>	25	4	87	6	3	0
20 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	<b>17</b>	13	6	82	6	6	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>énol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>énone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur 70 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

#### **IV.7. Epoxydation du cyclohexène par le système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

La réaction d'époxydation du cyclohexène a été réalisée en absence de catalyseur (test à blanc), TiO<sub>2</sub> et avec différents pourcentage en SiO<sub>2</sub> (5, 10, 15, 20 %). Les résultats obtenus sont résumés dans le

Tableau IV-5. Nous observons que l'activité catalytique de ces matériaux est très faible sauf dans le cas de 20 % où nous avons obtenu la meilleure conversion du cyclohexène (23 %) par rapport aux autres échantillons (5, 10 et 15 %). Nous pouvons aussi expliquer cette variation de conversion par la faible quantité de silice présente. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'époxydation du cyclohexène sur les titanosilicates avec un teneur de silice dépassant les 80 %. Ce système donne de meilleures conversions et sélectivités en époxyde [4-6]. La réaction d'époxydation du cyclohexène par X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> est sélective en cyclohexénol. Nous observons que la meilleure sélectivité en époxyde (32 %) a été obtenue dans le cas du catalyseur 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

**Tableau IV-5 : Epoxydation du cyclohexène en présence du X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

	Conversion (%)	TBHP %	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Test a blanc	<b>10</b>	0	0	100	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	<b>13</b>	10	6	88	4	2	0
5 % SiO <sub>2</sub>	<b>07</b>	4	17	77	4	2	0
10 % SiO <sub>2</sub>	<b>17</b>	13	31	63	4	2	0
15 % SiO <sub>2</sub>	<b>12</b>	10	28	65	4	3	0
20 % SiO <sub>2</sub>	<b>23</b>	18	32	61	3	2	2

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur 70 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

## IV.8. Influence de certains paramètres sur la réaction d'époxydation

D'après les premiers résultats des tests catalytiques des trois systèmes, nous avons choisi l'échantillon contenant 20 % de chaque système pour étudier quelques paramètres liés aux conditions réactionnelles:

- la température (réaction effectuée en phase liquide) ;
- le solvant ;
- le vieillissement de catalyseur ;
- la cinétique de la réaction avec différentes masses des catalyseurs.

### IV.8.1. Effet de la température

Les catalyseurs 20 % en masse de chaque système ont été testés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène à 70 °C et 80°C. Les résultats reportés dans le Tableau IV-6 indiquent que la conversion augmente avec la température de la réaction sauf 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> pour lequel la conversion et la sélectivité diminue. Par ailleurs, la sélectivité pour la formation de l'époxyde dépend aussi de la température de la réaction.

**Tableau IV-6 : Résultats du test catalytique sur l'effet de la température.**

	T (°C)	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
				époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
test à blanc	70 °C	<b>10</b>	0	<b>0</b>	100	0	0	0
	80 °C	<b>13</b>	10	<b>6</b>	88	4	2	0
TiO <sub>2</sub>	70 °C	<b>10</b>	10	<b>0</b>	100	0	0	0
	80 °C	<b>14</b>	12	<b>12</b>	78	6	5	0
20 % V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	70 °C	<b>38</b>	35	<b>74</b>	6	11	7	2
	80 °C	<b>46</b>	41	<b>79</b>	2	9	8	2
20 % ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	70 °C	<b>17</b>	13	<b>6</b>	82	6	6	0
	80 °C	<b>31</b>	28	<b>20</b>	67	9	4	0
20 % SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	70 °C	<b>23</b>	18	<b>32</b>	61	3	2	2

80 °C      9      8      10      78      9      3      0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur , 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

À la température de 70 °C, la conversion est de 10 % et la sélectivité en cyclohexénol est 100 %, en l'absence (test à blanc) ou en présence de TiO<sub>2</sub>. Les oxydes mixtes conduisent à une augmentation importante de la conversion du cyclohexène et de la sélectivité en époxyde. L'échantillon 20 %V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> donne la meilleure conversion (38 %) et la meilleure sélectivité (74 %) en époxyde. Nous remarquons aussi que l'activité catalytique du matériau de 20 %ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> est faible. Ce matériau est sélectif en cyclohexénol à cette température. À la température de 80 °C, la conversion du cyclohexène augmente légèrement pour le test à blanc et pour le TiO<sub>2</sub> (13 et 14%) et la sélectivité en cyclohexénol reste élevée. Le catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> montre une augmentation de la conversion et de la sélectivité en époxyde à 46 % et 79 % respectivement. Nous remarquons à cette température que la conversion est faible dans le cas de 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> avec une meilleure sélectivité en cyclohexénol.

#### ***IV.8.2. Effet du solvant***

Nous avons voulu voir l'effet de solvant sur la conversion et sur la sélectivité dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. L'étude du solvant sur notre réaction a été le sujet de plusieurs travaux [7-10]. Nous avons commencé par faire des tests à blanc (sans catalyseur). Nous avons choisi quatre solvants (heptane, acétonitrile, acide acétique et propanol-2).

Le Tableau IV-7 classe les différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire [11].

**Tableau IV-7 : Propriétés des solvants**

Désignation solvant	Solvant	T <sup>a</sup> <sub>ébu</sub>	μ <sup>b</sup> (debye)	ε <sub>r</sub> <sup>c</sup>	Constante de polarité
Protique	Propanol-2	82	5,3	19,92	203,15
	Acide acétique	118	1,68	6,15	214,02
Aprotiques polaires	Acétonitrile	82	3,45	37,5	192,28
Aprotiques apolaires	n-Heptane	98	0	1,92	-

<sup>a</sup> Température d'ébullition ; <sup>b</sup> Moment dipolaire (1 debye = 3,336 10<sup>-30</sup> C m) ; <sup>c</sup> constante diélectrique à 20 °C

Dans le test sur l'époxydation du cyclohexène sans catalyseurs (test à blanc) avec différents solvants (Tableau IV-8), nous constatons que la meilleure conversion a été trouvée dans le cas de l'acide acétique (37 %). La consommation du TBHP est double par rapport à la conversion. Cette consommation confirme l'ouverture de l'époxyde pour former le *trans-1,2-cyclohexanediol* avec une sélectivité de 45 %. Nous remarquons aussi que seul l'heptane donne pas une sélectivité non nulle en époxyde.

Tableau IV-8 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène sans catalyseurs.

solvant	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Heptane	<b>13</b>	10	<b>6</b>	88	4	2	0
Acétonitrile	<b>22</b>	16	<b>0</b>	22	8	70	0
Acide acétique	<b>37</b>	55	<b>0</b>	55	0	0	45
Propanole-2	<b>21</b>	16	<b>0</b>	24	15	29	32

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant, 100 mg de catalyseur 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

L'époxydation du cyclohexène avec l'oxyde simple TiO<sub>2</sub> est effectuée en présence de quatre solvants avec le TBHP comme oxydant. Nous avons constaté que l'activité catalytique de notre catalyseur est faible dans le cas de TiO<sub>2</sub> par rapport au test à blanc. Cette différence d'activité catalytique est probablement due au fait que le TBHP avec TiO<sub>2</sub> inhibe la réaction d'époxydation. Nous signalons aussi que la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence TiO<sub>2</sub> avec différents solvants est sélective en cyclohexénol. Les résultats obtenus sont représentés sur le Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène en présence TiO<sub>2</sub>.

solvant	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Heptane	<b>14</b>	12	<b>12</b>	78	6	5	0
Acétonitrile	<b>5</b>	0	<b>0</b>	100	0	0	0
Acide acétique	<b>10</b>	18	<b>0</b>	52	7	0	41
Propanol-2	<b>9</b>	8	<b>10</b>	83	7	0	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant, 100 mg de catalyseur 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Nous avons étudié l'effet du solvant sur l'échantillon 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en utilisant le TBHP comme oxydant pour la réaction d'époxydation du cyclohexène. Nous avons remarqué que la meilleure conversion a été obtenue dans le cas de l'acide acétique (52 %). Ce solvant est sélectif en *trans*-1,2-cyclohexadiol. Les valeurs de la conversion sont élevées, en présence de l'acide acétique et de l'espèce de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), qui sont dues peut être à la formation des peracides (peroxyacétique) stables qui favorisent la réaction d'oxydation de l'hydrocarbure [12]. Nous avons remarqué aussi que les trois solvants notamment l'heptane, l'acétonitrile et le propanol-2 sont sélectifs en l'époxyde. Nous avons regroupé les résultats de l'effet du solvant sur notre réaction en présence de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> dans le Tableau IV-10.

**Tableau IV-10 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène en présence de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>**

solvant	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Heptane	<b>46</b>	41	<b>79</b>	2	9	8	2
Acétonitrile	<b>37</b>	30	<b>52</b>	9	10	29	0
Acide acétique	<b>52</b>	95	<b>0</b>	46	6	9	39
Propanol-2	<b>14</b>	10	<b>51</b>	28	14	7	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant, 100 mg de catalyseur 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Pour l'oxyde mixte 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous avons étudié la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant différents solvants. Nous remarquons que la meilleure conversion a été trouvée dans le cas de l'heptane (31 %). L'acétonitrile est sélectif en époxyde avec une conversion de 19 %. L'heptane et le propanol-2 sont sélectifs en cyclohexénol avec une conversion de 31 et 9 % respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau IV-11.

**Tableau IV-11 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène en présence de 20 % ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

solvant	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			époxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Heptane	<b>31</b>	28	<b>19,7</b>	66,7	9,2	4,4	0,6
Acétonitrile	<b>19</b>	16	<b>62</b>	8	17	9	4
Acide acétique	<b>27</b>	40	<b>0</b>	60	0	0	40
Propanol-2	<b>9</b>	8	<b>0</b>	100	0	0	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol.L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant, 100 mg de catalyseur 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Nous avons étudié l'effet du solvant en présence de l'oxyde mixte 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> avec le TBHP comme oxydant sur notre réaction. Nous remarquons que la meilleure conversion a été signalée dans le cas de l'acétonitrile (21 %) avec une bonne sélectivité en époxyde (41 %). L'heptane et le propanol-2 sont sélectifs en cyclohexénol avec une conversion de 9 et 10 % respectivement. Les résultats obtenus sont présentés sur le Tableau IV-12.

**Tableau IV-12 : Effet du solvant sur l'époxydation du cyclohexène en présence de 20 % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>**

solvant	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			epoxyde	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
Heptane	<b>9</b>	8	<b>10</b>	78	9	3	0
Acetontrile	<b>21</b>	15	<b>41</b>	18	22	16	3
Acide acétique	<b>18</b>	31	<b>0</b>	45	0	0	55
Propanol-2	<b>10</b>	10	<b>7</b>	77	7	9	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C6énol: 2-cyclohexénol ; C6énone : 2-cyclohexénone ; C6one : cyclohexanone; trans-C6diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant, 100 mg de catalyseur 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

### ***IV.8.3. Discussion sur l'effet du solvant***

Nous avons choisi les quatre solvants en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques et de sa toxicité. Nous signalons une variation considérable de la conversion en fonction des oxydes mixtes (V, Zr, et Si) en présence les quatre solvants utilisés. D'après les résultats trouvés, nous remarquons que la conversion ne varie pas de la même manière. Dans le cas de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous remarquons que ce catalyseur donne des meilleures conversions par rapport aux deux oxydes mixtes. Nous pouvons expliquer cette conversion par la diminution de la quantité de sites acides de Lewis en fonction de l'augmentation de la teneur en vanadium. D'autre part, nous rappelons que l'analyse par DRX a montré que ce catalyseur présente deux phases, anatase (TiO<sub>2</sub>) et shcherbinaite (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Par ailleurs, nous avons remarqué que l'activité catalytique en présence de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> varie selon le milieu réactionnel ; en effet la conversion varie dans l'ordre suivant :

acide acétique > heptane > acétonitrile > propanol-2.

Pour 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous remarquons que la conversion est la moitié de celle trouvée pour le 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. La réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de ce catalyseur est sélective en cyclohexénol sauf dans le cas de l'acétonitrile. Les résultats obtenus montrent que la variation de la conversion en utilisant différents solvants, suit l'ordre suivant :

heptane > acide acétique > acétonitrile > propanol-2.

Enfin, pour 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous remarquons que la conversion est la même que pour 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. La sélectivité en présence de ce matériau dépend de la nature du solvant. L'activité catalytique présente l'ordre suivant :

Acétonitrile > acide acétique > propanol-2 > heptane.

Nous remarquons que la variation de la conversion et la sélectivité sont plus actives en présence de solvants moins polaires. La polarité des quatre solvants correspond à l'ordre suivant :

propanol-2 > acide acétique > acétonitrile > heptane.

L'acide acétique donne de meilleures conversions, il augmente aussi la sélectivité en trans-1,2 cyclohexanediol et ne présente aucune sélectivité en époxyde de cyclohexène. Ce résultat peut être expliqué par une forte interaction entre l'acide acétique et le TBHP qui conduit à la formation des peracides (peroxyacétique) stables qui favorisent la réaction d'oxydation. La sélectivité en trans-1,2 cyclohexanediol s'explique par l'hydrolysé de l'époxyde en présence d'un excès d'acide acétique [13].

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que les meilleurs solvants sont l'heptane et l'acétonitrile qui donnent une bonne activité catalytique et de meilleures sélectivités.

---

### IV.8.3.1. Heptane comme solvant

L'activité des catalyseurs dans cette réaction est influencée par le choix du solvant. Parmi ces solvants nous avons choisi l'heptane (Figure IV-2). La présence d'un solvant apolaire rend le catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> plus actif. Cette activité peut être expliquée par la présence d'un solvant apolaire et de l'oxyde V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui rendent possible une forte interaction pour désorber les produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur. Nous avons observé que la meilleure activité catalytique (conversion et sélectivité) a été trouvée dans le cas de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. D'après ces résultats, nous avons choisi l'heptane comme solvant pour étudier l'effet de la masse et l'effet du vieillissement.

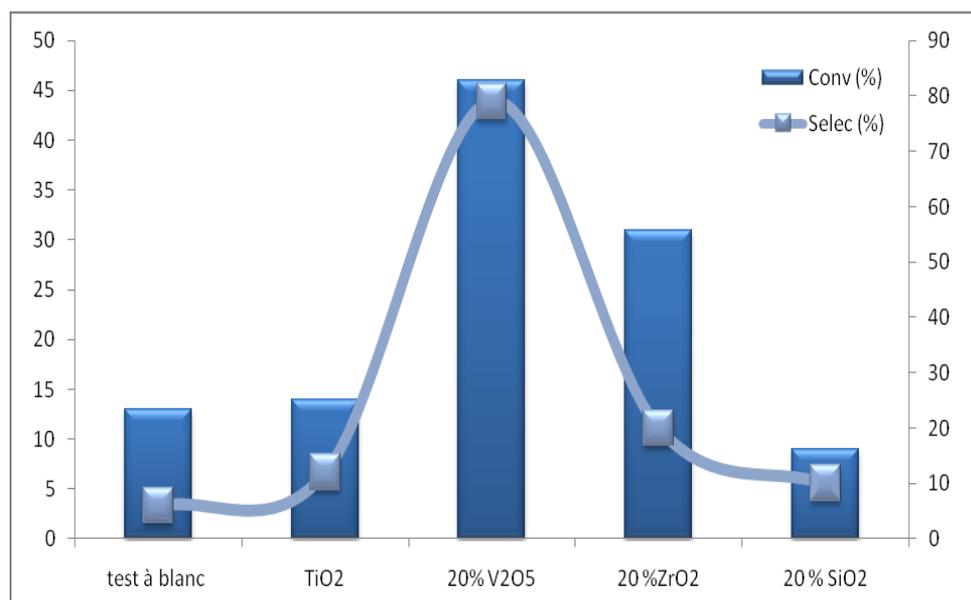


Figure IV-2 : Effet du solvant heptane sur l'activité et la sélectivité de l'époxydation du cyclohexène

### IV.8.3.2. Acétonitrile comme solvant

La variation de la conversion et de la sélectivité en époxyde de cyclohexane en présence d'acétonitrile est représentée dans la Figure IV-3. Actuellement de nombreux travaux de recherche étudient la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence d'acétonitrile comme solvant [7, 14, 15]. Le solvant aprotique polaire acétonitrile favorise la conversion du cyclohexène et conduit à la formation de l'époxyde. Nous avons remarqué que les trois catalyseurs à base vanadium, zirconium et silicium sont sélectifs en époxyde avec un taux respectif de 52, 62 et 41 %. Par ailleurs, le test à blanc et TiO<sub>2</sub> n'ont pas été sélectifs en époxyde.

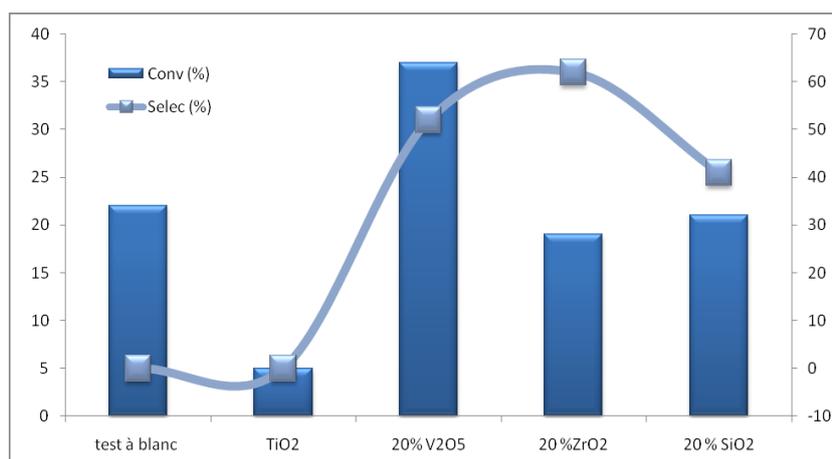


Figure IV-3 : Effet du solvant acétonitrile sur l'activité et la sélectivité de l'époxydation du cyclohexène

## IV.9. Etude de la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de la masse, la cinétique et le nombre de cycles en présence du 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en utilisant le TBHP comme oxydant. D'après l'étude faite sur les trois systèmes avec différents paramètres notamment l'effet du solvant (acétonitrile, heptane, propanol-2 et acide acétique) et l'effet de la température, nous avons ciblé le meilleur catalyseur qui donne une bonne activité catalytique. Pour cela nous avons choisi le catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> en utilisant TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant à la température 80 °C. Ces conditions donnent une conversion de 46 % et une sélectivité en époxyde de 79 %.

### IV.9.1. Effet de la masse de catalyseur

La conversion du cyclohexène et la sélectivité des produits ont été étudiées à 80 °C avec différentes masses de catalyseur (10, 25, 100, 150 et 250 mg). Les résultats sont présentés dans la Figure IV-4. Le pourcentage de conversion augmente en fonction de la masse du catalyseur pour atteindre un maximum pour 150 mg puis diminue par la suite. La sélectivité en époxyde, quant à elle, augmente légèrement de 72 % à 79 % pour des masses de catalyseurs comprises entre 10 et 100 mg puis commence à diminuer par la suite. En parallèle nous notons la formation des produits C<sub>6</sub>one C<sub>6</sub>diol. La conversion la plus élevée du cyclohexène (48 %) et la sélectivité en époxyde (76 %) sont observés pour 150 mg de catalyseur.

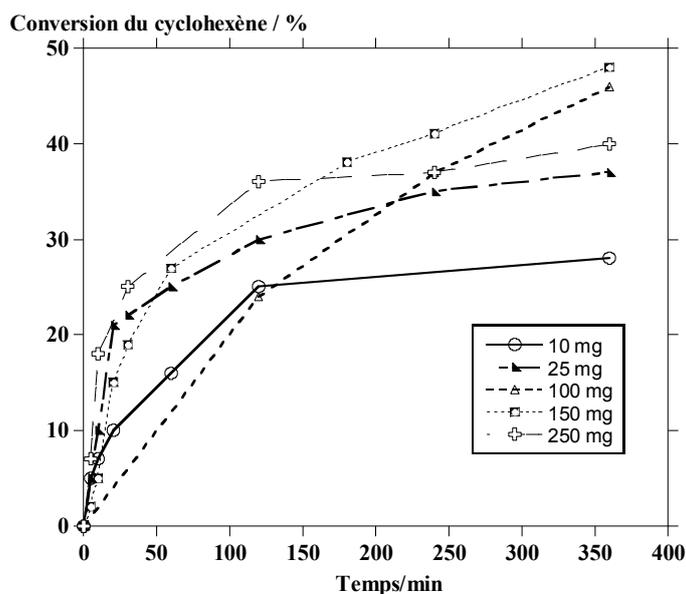


Figure IV-4 : Conversion du cyclohexène en présence de différentes masses du catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> à 6 h

Nous avons présenté dans le Tableau IV-13, la conversion du cyclohexène avec les produits d'époxydation avec différentes masses de 20% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Tableau IV-13 : Conversion et sélectivités pour différentes masses du catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>

Masse de catalyseur (mg)	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
		epoxide	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans- C <sub>6</sub> diol
10	<b>28</b>	72	14	8	6	0
25	<b>37</b>	76	8	9	7	0
100	<b>46</b>	79	2	9	8	2
150	<b>53</b>	71	2	14	11	2
250	<b>41</b>	61	2	16	14	7

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>enol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>enone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Malgré la difficulté à analyser quantitativement le reste de TBHP par titrage par l'iode dans les conditions de réaction, les deux données de conversion sont en bon accord avec la disparition d'une molécule de TBHP par molécule de cyclohexène, comme prévu pour la formation des époxydes. La conversion du cyclohexène et le rendement en produits en fonction du temps en présence de 150 mg de catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> sont présentés sur la Figure IV-7.

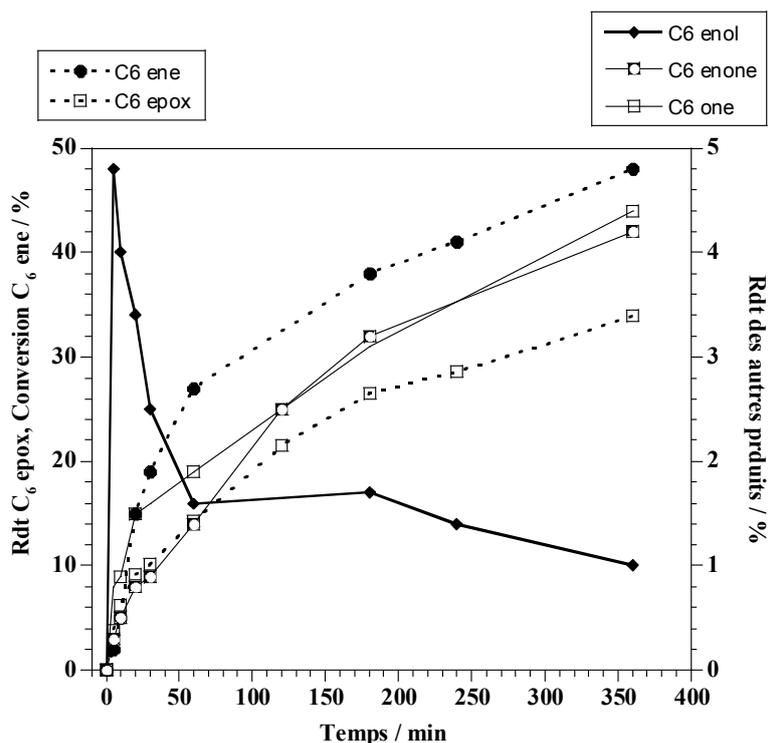


Figure IV-5 : Conversion du cyclohexène et rendement des produits en présence de 150 mg de 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>; température 80 °C et après 6 h de réaction

Ces remarque nous permettre de proposer ces deux chemins de réactivité parallèle pour la formation l'époxyde et le cyclohexénol (Figure IV-6). L'cyclohexénole une fois formé est transformé en cyclohexénone par deuxième oxydation et en cyclohexanone par isomérisation. L'époxyde transforme en diol nous l'avons bien constaté dans le cas de l'acide acétique.

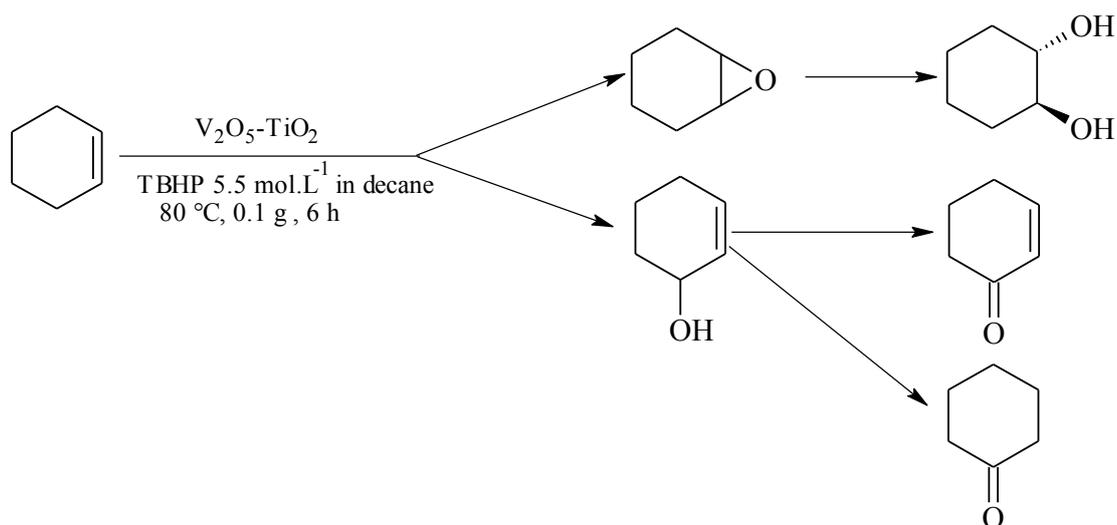


Figure IV-6 : Le schéma proposé d'après l'étude cinétique de nos matériaux.

### IV.9.2. Cinétique de la réaction

Pour déterminer l'ordre cinétique et la constante de vitesse, nous avons choisi les résultats obtenus avec 150 mg du catalyseur et répondant à la conversion la plus élevée, après 10 h (56 %). L'équation cinétique peut être écrite sous la forme [16] :

$$V = k [C6ene]^\alpha [TBHP]^\beta = -d [C6ene]/d(t)$$

où [C6ene] et [TBHP] représentent respectivement les concentrations de cyclohexène et de TBHP,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les ordres partiels de réaction, et  $k$  est la constante de vitesse. Avec l'hypothèse classique  $\alpha = 1$  et  $\beta = 1$ , l'intégration conduit à l'équation suivante:

$$1/[C6ene] = k t + 1/[C6ene]_{t=0}$$

La courbe de  $1/[C6ene]$  par rapport au temps est présentée dans la Figure IV-7 pour un intervalle de temps allant de 20 min à 10 h. La relation observée linéaire est en accord avec une dépendance du second ordre de la réaction d'oxydation. La constante de vitesse  $k$  est égale à  $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . L'analyse des mêmes données pour une cinétique de réaction de premier ordre conduit à un coefficient de corrélation significativement plus faible ( $R = 0,97886$ , figure non représentée).

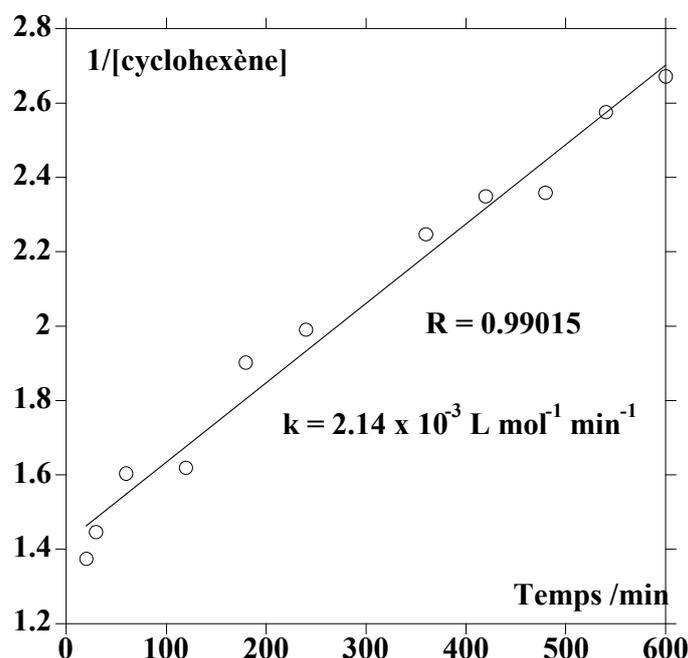


Figure IV-7 : Cinétique de pseudo-second ordre pour l'époxydation du cyclohexène avec 150 mg de 20% de  $V_2O_5$ - $TiO_2$  à 80 °C après 10 h

### IV.9.3. Effet de vieillissement

La réutilisation est l'un des plus grands avantages des catalyseurs hétérogènes qui peuvent également fournir des informations utiles sur la stabilité des cycles catalytiques successifs. L'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence 100 mg de 20%  $V_2O_5$ - $TiO_2$  comme catalyseur a

été étudiée. Le catalyseur solide est récupéré par filtration et séché à l'air libre. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV-14.

**Tableau IV-14 : Présente les résultats de l'effet de vieillissement sur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>.**

Nombre du cycle	Conversion (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)				
			Epoxide	C <sub>6</sub> enol	C <sub>6</sub> enone	C <sub>6</sub> one	trans-C <sub>6</sub> diol
1	46	41	79	2	9	8	2
2	39	35	76	6	8	6	4
3	38	35	74	9	11	6	0

\* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; C<sub>6</sub>énol: 2-cyclohexénol ; C<sub>6</sub>énone : 2-cyclohexénone ; C<sub>6</sub>one : cyclohexanone; trans-C<sub>6</sub>diol : trans-1,2 cyclohexanediol.

\*Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5 mL de TBHP 5,5 mol L<sup>-1</sup> dans le décane, 25 mL du solvant heptane, 100 mg de catalyseur, 80 °C, 460 tr.min<sup>-1</sup>, 6h.

Après le premier cycle, la conversion diminue de 46 à 39 % pour le second cycle, puis reste stable (38% pour le troisième cycle). La sélectivité affiche seulement de légères modifications. Ces résultats suggèrent que le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage.

#### **IV.10. Conclusion**

Nous avons testé l'activité catalytique de nos matériaux en oxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de la teneur en métal pour les trois systèmes sur l'activité et la sélectivité des oxydes mixtes. Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont :

- le test à blanc (sans catalyseur) et l'oxyde simple TiO<sub>2</sub> présentent une activité catalytique faible ;
- la présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en époxyde ;
- l'augmentation de la teneur en vanadium accroît l'activité catalytique des catalyseurs X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 15 et 20 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ;
- le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présente de faibles conversions et une sélectivité vers le cyclohexénol. La meilleure conversion (33 %) a été obtenue avec 15%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> ;
- l'augmentation de la teneur en ZrO<sub>2</sub> n'influe pas sur l'activité catalytique.
- le système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présente une activité catalytique très faible sauf dans le cas de 20 % où nous avons obtenu une conversion du cyclohexène de l'ordre de 23 % avec une sélectivité en époxyde de 32 %)

Les xérogels 20 % de chaque système ont été testés en réaction d'époxydation du cyclohexène à 70 et 80 °C. La conversion augmente avec la température de la réaction sauf pour le cas 20 %SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> où la conversion et la sélectivité diminue. La sélectivité vers la formation de l'époxyde dépend aussi de la température de la réaction.

Par la suite, nous avons étudié l'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité de nos trois systèmes. Nous avons pris les 20% $M_xO_y$ - $TiO_2$  pour les quels les résultats sont :

- l'activité catalytique en présence de l'échantillon 20% $V_2O_5$ - $TiO_2$  varie selon le milieu réactionnel ; en effet la conversion varie dans l'ordre suivant :

acide acétique > heptane > acétonitrile > propanol-2

- pour le catalyseur 20% $ZrO_2$ - $TiO_2$ , nous remarquons que la conversion est de moitié par rapport à celle du catalyseur 20 % en  $V_2O_5$ . Ce catalyseur est sélectif pour la formation du cyclohexénol sauf dans le cas de l'acétonitrile. La variation de la conversion en utilisant différents solvants, suit l'ordre suivant :

heptane > acide acétique > acétonitrile > propanol-2

- pour 20% $SiO_2$ - $TiO_2$ , nous remarquons que la conversion est la même que pour 20% $ZrO_2$ - $TiO_2$ . La sélectivité de cette réaction en présence de ce matériau dépend de la nature du solvant. L'activité catalytique suit l'ordre suivant :

acétonitrile > acide acétique > propanol-2 > heptane

Nous avons étudié l'effet de la masse, la cinétique et le nombre de cycles pour le matériau 20% $V_2O_5$ - $TiO_2$ . La réaction d'époxydation du cyclohexène en présence le 20% $V_2O_5$ - $TiO_2$  a été suivie avec différentes masses de catalyseurs (10, 25, 100, 150 et 250 mg) et le TBHP comme oxydant. Les meilleurs résultats ont été trouvés pour 100 et 150 mg avec une conversion de 46 et 53 % respectivement. La sélectivité en époxyde (79 %) est observée pour 100 mg de catalyseur.

Pour déterminer l'ordre cinétique et la constante de vitesse, nous avons choisi les résultats obtenus avec 150 mg du catalyseur et répondant à la conversion la plus élevée après 10 h (56 %). Nous avons tracé la courbe de  $1/[C6ene]$  en fonction du temps. La relation observée est linéaire est en accord avec une dépendance du second ordre de la réaction d'oxydation du cyclohexène. La constante de vitesse  $k$  est égale à  $2,14 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage.

Suite à cela nous proposons :

- En présence de  $V_2O_5$  la réaction passe par le chemin de l'époxydation avec un mécanisme redox où la conversion augmente avec le teneur en  $V_2O_5$ .
- Par contre en présence de  $ZrO_2$  ou  $SiO_2$  le chemin de réaction est celui de l'oxydation en position allylique que serait favorisée par un catalyseur ayant le caractère acide de Lewis. La conversion étant plus importante pour la zircone car cette dernière possède une densité des sites acides plus élevés que celle de la silice.

### Références bibliographiques

- [1] G. B. Shul'pin, H. Stoeckli-Evans, D. Mandelli, Y. N. Kozlov, A. T. Vallina, C. B. Woitiski, R. S. Jimenez, W. A. Carvalho, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 219 (2), 255-264.
- [2] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *Journal of Catalysis*, **2008**, 256 (1), 62-73.
- [3] Q.-H. Xia, X. Chen, T. Tatsumi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 176 (1-2), 179-193.
- [4] A. Welch, N. R. Shiju, I. D. Watts, G. Sankar, S. Nikitenko, W. Bras, *Catalysis Letters*, **2005**, 105 (3-4), 179-182.
- [5] F. Figueras, H. Kochkar, *Catalysis Letters*, **1999**, 59 (1), 79-81.
- [6] H. Kochkar, F. Figueras, *Journal of Catalysis*, **1997**, 171 (2), 420-430.
- [7] A. Kumar, D. Srinivas, *Catalysis Today*, **2012**, 198 (1), 59-68.
- [8] M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies, W. Grünert, *Journal of Catalysis*, **2010**, 269 (2), 367-375.
- [9] H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General*, **2009**, 368 (1-2), 139-145.
- [10] J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li, J. Ma, *Applied Clay Science*, **2009**, 45 (3), 117-122.
- [11] Y. L. Herrenschildt, G. Jean-Paul, *Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques*, **1988**, base documentaire : TIB337DUO (ref. article : k310).
- [12] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinacé, E. L. Pires, *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 211 (1), 1-17.
- [13] V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, B. Yadollahi, L. Alipanah, *Tetrahedron*, **2003**, 59 (41), 8213-8218.
- [14] C. Anand, P. Srinivasu, G. P. Mane, S. N. Talapaneni, D. S. Dhawale, M. A. Wahab, S. V. Priya, S. Varghese, Y. Sugi, A. Vinu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 160 (0), 159-166.
- [15] 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*, **2010**, 318, 60-67.
- [16] R. Ghosh, Y.-C. Son, V. D. Makwana, S. L. Suib, *Journal of Catalysis*, **2004**, 224 (2), 288-296.

*Discussion & conclusion  
générale*

L'objectif principal de ce travail est de préparer des oxydes mixtes  $X\%M_xO_y\text{-TiO}_2$ , ( $M = \text{V, Zr et Si}$ ), ( $X = 5, 10, 15$  et  $20 \%$ ), de les caractériser et d'étudier leurs réactivités dans l'époxydation du cyclohexène par hydroperoxyde tertio-butyle (TBHP) en phase liquide.

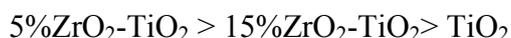
Les catalyseurs  $X\%V_2O_5\text{-TiO}_2$ ,  $X\%ZrO_2\text{-TiO}_2$  et  $X\%SiO_2\text{-TiO}_2$  ( $X = 5, 10, 15$  et  $20 \%$ ), ont été préparés par voie sol-gel. Les catalyseurs des trois systèmes sont calcinés à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  pendant 4 h. Ces oxydes mixtes sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique (AAF, ICP, DRX, BET, ATG-ATD et FT-IR).

La réaction d'époxydation du cyclohexène, utilisant TBHP comme oxydant et catalysée par nos matériaux est une réaction hétérogène. La réaction est suivie par dosage iodométrique en phase aqueuse et par analyse chromatographique en phase gaz de la phase organique pour suivre la formation d'époxyde de cyclohexène, du cyclohexanol, de la cyclohexanone, du cyclohexénol, de la cyclohexénone, du trans-1,2-cyclohexanediol et du cis-1,2-cyclohexanediol. Nous avons étudié aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux notamment comme l'effet du solvant, l'effet de la masse du catalyseur, l'effet de vieillissement et l'étude cinétique pour améliorer la conversion et la sélectivité en époxyde.

Pour le système  $X\%V_2O_5\text{-TiO}_2$ , les résultats d'absorption atomique sont en accord avec les valeurs calculées. L'analyse DRX montre une structure cristalline avec l'apparition à la fois des pics caractéristiques de la phase anatase de  $TiO_2$  pour tous les échantillons. La présence de la phase Shcherbinaite de  $V_2O_5$  est mise en évidence pour les pourcentages  $15 \%$  et  $20 \%$ . La taille moyenne des cristallites d'anatase est de l'ordre de  $17$  à  $27 \text{ nm}$  après calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous constatons que cette taille est constante pour les pourcentages compris entre  $10 \%$  et  $20 \%$  en  $V_2O_5$ . La phase Shcherbinaite de  $V_2O_5$  présente une taille du même ordre de  $30$  à  $33 \text{ nm}$ . Nous remarquons que l'oxyde de titane seul, préparé par voie sol-gel présente aussi la variété cristalline anatase. L'analyse thermique présente trois pics. Le premier pic endothermique caractérise l'évaporation de l'eau et des composés organiques (alcool), le deuxième pic exothermique à  $338 \text{ }^\circ\text{C}$ , correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase cristallisée, le troisième pic exothermique à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  n'est pas accompagné d'une perte de masse, il correspond à la

transformation de la phase anatase en rutile. L'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> pour tout le système présente une surface spécifique comprise entre 19 et 73 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La taille des pores de ce système se situe dans l'intervalle 9-30 nm. L'analyse FT-IR in situ, en utilisant la pyridine comme molécule de sonde, uniquement pour deux échantillons (5 et 15 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) montre la présence des sites acides de Lewis. Cette acidité est importante pour TiO<sub>2</sub> et 5%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>; par contre l'échantillon 15%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> présente une faible acidité.

Pour le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, l'analyse du zirconium par spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) de deux échantillons 5 et 15 % en ZrO<sub>2</sub> montre une similitude avec les valeurs calculées. L'analyse DRX montre une structure cristalline avec l'apparition de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> pour les différents pourcentages et la phase rutile de TiO<sub>2</sub> dans le cas de 5 % en ZrO<sub>2</sub>. L'absence de la phase ZrO<sub>2</sub> a été observée dans ce système. La taille moyenne des cristallites d'anatase est de l'ordre de 8 à 19 nm. Nous constatons que cette taille diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en oxyde ZrO<sub>2</sub>. Ce système présente des surfaces spécifiques qui varient entre 81 et 104 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Les tailles des pores obtenues par la méthode BJH varient entre 6 et 11 nm. L'analyse FT-IR in situ par adsorption de pyridine des échantillons 5 et 15 % en ZrO<sub>2</sub> montre que la meilleure acidité de Lewis a été observée pour 5 % en ZrO<sub>2</sub>; elle est de l'ordre de 539 μmol.g<sup>-1</sup> à 150 °C. Le classement de ces xérogels en fonction de leurs forces d'acidité de Lewis est comme suit :

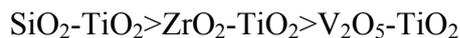


Pour le troisième système SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, l'analyse DRX de système calciné à 500 °C montre l'apparition de la phase anatase et l'absence de la phase rutile de TiO<sub>2</sub> quelle que soit la teneur en silicium. Nous avons remarqué que l'oxyde SiO<sub>2</sub> est amorphe et présente un large pic 2θ vers 15-30 °. La taille moyenne des cristallites d'anatase est l'ordre de 8 à 13 nm. Les échantillons de X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présentent des surfaces spécifiques comprises entre 152 et 278 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> avec des tailles moyennes de pores comprises entre 4,6 et 7,5 nm. Nous avons calculé aussi les tailles des pores par distribution BJH de ce système, les résultats sont compris entre 6 et 10 nm. L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de la pyridine in situ pour 5 et 15%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> montre la présence des sites acides de Lewis pour les deux échantillons. La quantité de sites de Lewis est plus importante dans le cas de l'échantillon comportant 5 % en silice.

Nous avons comparé les trois systèmes et nous constatons que :

- L'analyse DRX montre que pour les trois systèmes nous avons apparition de la phase anatase de TiO<sub>2</sub>. La meilleure cristallinité a été observée pour le système en présence de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La phase rutile de TiO<sub>2</sub> a été mise en évidence pour l'échantillon 5%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, alors que la phase de SiO<sub>2</sub> est amorphe et la phase de ZrO<sub>2</sub> n'a pas été détectée.
- L'analyse par adsorption d'azote, donne le classement de ces systèmes selon leurs surfaces

spécifiques comme suit:



- L'analyse IR-TF de l'adsorption de la pyridine in situ montre que les trois systèmes (5 et 15 %) présentent des sites acides de Lewis, alors que le composé 15%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> présente en plus des sites de Brönsted).

Nous avons testé l'activité catalytique de nos matériaux en oxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de la teneur en métal pour les trois systèmes sur l'activité et la sélectivité des oxydes mixtes. Les résultats ont montré que le test à blanc et l'oxyde simple TiO<sub>2</sub> présentent une activité catalytique faible.

Les résultats ont montré que V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en époxyde. L'augmentation de la teneur en vanadium accroît l'activité catalytique des catalyseurs X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 15 et 20 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nous rappelons que l'analyse par DRX a montré que ces deux catalyseurs présentent deux phases, la phase anatase (TiO<sub>2</sub>) et la phase shcherbinaite (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Nous rappelons aussi la présence des sites acide de Lewis et de Brönsted pour l'échantillon 15 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cette remarque suggère fortement que la conversion et la sélectivité sont améliorées par la présence de sites de Brönsted.

Le système X%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> présente de faibles conversions et une sélectivité meilleure vers le cyclohexénol. Notons que la meilleure conversion (33 %) a été obtenue avec 15%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en ZrO<sub>2</sub> n'influe pas sur l'activité catalytique. L'analyse IR présente une quantité considérable des sites acides de Lewis qui influent négativement sur la conversion du cyclohexène.

Nous observons dans le système X%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> que l'activité catalytique des matériaux est très faible sauf dans le cas de 20 % où nous avons obtenu une meilleure conversion du cyclohexène (23 %) avec une meilleure sélectivité en époxyde (32 %). Nous pouvons aussi expliquer cette variation de la conversion par la faible quantité de silice. La réaction d'époxydation du cyclohexène par X % SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> est sélective aussi en cyclohexénol.

D'après les résultats de l'activité catalytique des trois systèmes pour différents pourcentages, nous avons choisi les catalyseurs de chaque système contenant 20 % d'oxyde. Nous avons étudié l'influence du solvant et de la température sur l'activité et la sélectivité en présence des trois catalyseurs.

Les xérogels 20 % de chaque système ont été testés en réaction d'époxydation du cyclohexène à 70 et 80 °C. La conversion augmente avec la température de la réaction sauf pour le cas 20 %SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> où la conversion et la sélectivité diminue. La sélectivité vers la formation de l'époxyde dépend aussi de la température de la réaction.

Par la suite, nous avons choisi les quatre solvants plus le test à blanc (sans catalyseur) pour étudier l'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité. Nous remarquons que le catalyseur 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> donne de meilleures conversions et meilleures sélectivités par rapport aux deux oxydes mixtes (SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>).

L'activité catalytique en présence de l'échantillon 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> varie selon le milieu réactionnel ; en effet la conversion varie dans l'ordre suivant :

acide acétique > heptane > acétonitrile > propanol-2.

Pour le catalyseur 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous remarquons que la conversion est moitié par rapport à celle du catalyseur 20 % en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ce catalyseur est sélectif pour la formation du cyclohexénol sauf dans le cas de l'acétonitrile. La variation de la conversion en utilisant différents solvants, suit l'ordre suivant : heptane > acide acétique > acétonitrile > propanol-2.

Pour 20%SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, nous remarquons que la conversion est la même que pour 20%ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. La sélectivité de cette réaction en présence de ce matériau dépend de la nature du solvant. L'activité catalytique suit l'ordre suivant : acétonitrile > acide acétique > propanol-2 > heptane.

Nous avons conclu sur les trois catalyseurs que :

- tous les catalyseurs montrent une faible activité en présence de propanol-2 ;
- l'acide acétique donne les meilleures conversions. Il améliore aussi la sélectivité en trans-1,2 cyclohexanediol et diminue la sélectivité en époxyde du cyclohexène.
- les meilleurs solvants sont l'heptane et l'acétonitrile qui donnent une bonne activité catalytique et une bonne sélectivité en époxyde.

Dans la dernière partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de la masse, la cinétique et le nombre de cycles pour le matériau 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. La réaction d'époxydation du cyclohexène en présence le 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> a été suivie avec différentes masses de catalyseurs (10, 25, 100, 150 et 250 mg) et le TBHP comme oxydant. Les meilleurs résultats ont été trouvés pour 100 et 150 mg avec une conversion de 46 et 53 % respectivement. La sélectivité en époxyde (79 %) est observée pour 100 mg de catalyseur.

Pour déterminer l'ordre cinétique et la constante de vitesse, nous avons choisi les résultats obtenus avec 150 mg du catalyseur et répondant à la conversion la plus élevée après 10 h (56 %). Nous avons tracé la courbe de 1/[C<sub>6</sub>ene] en fonction du temps. La relation observée est linéaire est en accord avec une dépendance du second ordre de la réaction d'oxydation du cyclohexène. La constante de vitesse k est égale à 2,14.10<sup>-3</sup> L mol<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>. Nous avons analysé les mêmes données pour une cinétique de réaction d'un premier ordre conduit à un coefficient de corrélation significativement plus faible (R = 0,97886).

La régénération est l'un des plus grands avantages des catalyseurs hétérogènes qui peuvent également fournir des informations utiles sur les processus d'intercalation et la longue stabilité

catalytique des cycles successifs. Le catalyseur solide est récupéré par filtration et séché à l'air libre. Après le premier cycle, la conversion diminue de 46 à 39 % pour le second cycle, puis reste stable (38 %) pour le troisième cycle. La sélectivité affiche seulement de légères modifications. Le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage.

Suite à cela nous proposons :

- En présence de  $V_2O_5$  la réaction passe par le chemin de l'époxydation avec un mécanisme redox où la conversion augmente avec le teneur en  $V_2O_5$ .
- Par contre en présence de  $ZrO_2$  ou  $SiO_2$  le chemin de réaction est celui de l'oxydation en position allylique que serait favorisée par un catalyseur ayant le caractère acide de Lewis. La conversion étant plus importante pour la zircone car cette dernière possède une densité des sites acides plus élevés que celle de la silice.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer des oxydes mixtes  $X\%M_xO_y-TiO_2$ , ( $M = V, Zr$  et  $Si$ ), ( $X = 5, 10, 15$  et  $20\%$ ) où  $X$  représente le pourcentage massique en  $M_xO_y$ , de les caractériser et d'étudier leurs réactivités dans l'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertibutyle (TBHP) en phase liquide. Ces oxydes mixtes ont été préparés par voie sol-gel et calcinés à  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Ces catalyseurs sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (AAF, ICP, DRX, BET, ATG-ATD et FT-IR). D'après les résultats des caractérisations, nous constatons que :

- L'analyse DRX montre que pour les trois systèmes nous avons l'apparition de la phase anatase de  $TiO_2$ . La meilleure cristallinité a été observée pour le système en présence de  $V_2O_5$ . La phase rutile de  $TiO_2$  a été mise en évidence pour l'échantillon  $5\%ZrO_2-TiO_2$ , alors que la phase de  $SiO_2$  est amorphe et la phase de  $ZrO_2$  n'a pas été détectée.
- L'analyse par adsorption d'azote, donne le classement de ces systèmes selon leurs surfaces spécifiques comme suit:  
 $SiO_2-TiO_2 > ZrO_2-TiO_2 > V_2O_5-TiO_2$
- L'analyse IR-TF de l'adsorption de la pyridine in situ montre que les trois systèmes présentent des sites acides de Lewis, alors que le  $15\%V_2O_5-TiO_2$  présente en plus les sites de Brønsted.

Nous avons étudié aussi l'influence de divers paramètres expérimentaux sur la réaction d'époxydation du cyclohexène notamment l'effet du solvant, l'effet de la masse du catalyseur, l'effet de vieillissement et l'étude cinétique pour améliorer la conversion et la sélectivité en époxyde. Les résultats des tests catalytiques montrent que :

- Les meilleurs résultats sont obtenus pour le système  $V_2O_5-TiO_2$ .
- Les meilleurs solvants sont l'heptane et l'acétonitrile qui donnent une bonne activité catalytique et une bonne sélectivité en époxyde.
- Les meilleurs résultats ont été trouvés dans le cas de 100 et 150 mg avec une conversion de 46 et 53 % respectivement. La meilleure sélectivité en époxyde (79 %) est observée pour 100 mg de  $20\% V_2O_5-TiO_2$ .

La réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de 150 mg de  $20\% V_2O_5-TiO_2$  est une réaction du second ordre. Le catalyseur  $20\% V_2O_5-TiO_2$  est stable au cours de la réaction catalytique et approprié pour le recyclage.

**Mots Clés :** Sol-gel, Oxydes mixtes, Epoxydation Cyclohexène, Epoxyde de cyclohexène,  $V_2O_5-TiO_2$ ,  $ZrO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-TiO_2$

## Abstract

The aims of this work is to prepare mixed oxides  $X\%M_xO_y-TiO_2$  ( $M = V, Zr$  and  $Si$ ), ( $X = 5, 10, 15$  and  $20\%$ ), where  $X$  is the mass percentage  $M_xO_y$  of characterize and study their reactivity in the epoxidation of cyclohexene by <sup>tert</sup>-butyl hydroperoxide (TBHP) in liquid phase. These mixed oxides were prepared by the sol-gel method and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . These catalysts are characterized by different methods of physicochemical analysis (AAF, ICP, XRD, BET, TG-DTA and FT-IR).

According to the results of characterizations, we find that:

- The XRD analysis shows that for the three systems we have the appearance of  $TiO_2$  anatase. The best crystallinity was observed for the  $V_2O_5$  system. The  $TiO_2$  rutile phase has been demonstrated for sample  $5\% ZrO_2-TiO_2$ , while the  $SiO_2$  phase is amorphous and  $ZrO_2$  phase was not detected.
- Analysis by nitrogen adsorption, gives the classification of these systems according to their specific surface areas as follows:  $SiO_2-TiO_2 > ZrO_2-TiO_2 > TiO_2-V_2O_5$
- The FTIR analysis of the adsorption of pyridine in situ showed that all three systems have the Lewis acid sites, whereas the  $15\% V_2O_5-TiO_2$  present in addition Bronsted sites.

To understand its behavior, and performance as a solid catalyst for the epoxidation of cyclohexene using TBHP as the oxidizer Furthermore, kinetic, catalyst stability, catalyst mass and solvent effects on the epoxidation reaction have been studied. The results of the catalytic tests show that:

- The best results are obtained  $V_2O_5-TiO_2$  system.
- The best solvents are heptane and acetonitrile to give a good catalytic activity and high selectivity to epoxide.
- The best results have been found in the case of 100 and 150 mg with a conversion of 46 and 53% respectively. The best selectivity to epoxide (79%) was observed for 100 mg of  $20\% V_2O_5-TiO_2$ .

The epoxidation reaction of cyclohexene in the presence of 150 mg of  $20\% V_2O_5-TiO_2$  is a second-order reaction. The catalyst  $20\% V_2O_5-TiO_2$  is stable during the catalytic reaction and suitable for recycling.

**Keywords:** Sol-gel, mixed oxide, Epoxidation of cyclohexene, cyclohexene oxide,  $V_2O_5-TiO_2$ ,  $ZrO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-TiO_2$

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير أكاسيد المختلطة ( $X\%M_xO_y-TiO_2$ , ( $M = V, Zr$  et  $Si$ ), ( $X = 5, 10, 15$  et  $20\%$ ) حيث  $X$  هو نسبة كتلة  $M_xO_y$ . تشخيص ودراسة نشاطها في أكسدة الهكسن الحلقي بوجود (TBHP) في الطور السائل. تم تحضير هذه أكاسيد المختلطة بطريقة sol-gel و حرقتها تحت درجة حرارة 500 و تشخيص هذه المواد بطرق مختلفة من التحليل الفيزيائية و الكيميائية (AAF, ICP, DRX, BET, ATG-ATD et FT-IR) وفقا لنتائج التشخيص نستخلص مايلي:

- التحليل DRX تبين أن الأنظمة الثلاثة لديها طور anatase  $TiO_2$  ولوحظ أفضل التبلور في وجود نظام  $V_2O_5$  وقد وجد طور rutile من  $TiO_2$  عن عينة  $5\%ZrO_2-TiO_2$ , في حين أن طور  $SiO_2$  غير متبلور ولم يتم الكشف طور  $ZrO_2$
- تحليل عن طريق امتزاز النيتروجين BET ويعطي تصنيف هذه النظم حسب المساحة المحددة على النحو التالي:  
 $SiO_2-TiO_2 > ZrO_2-TiO_2 > TiO_2-V_2O_5$

- أظهر تحليل FTIR بامتصاص بيريدين أن جميع الأنظمة الثلاثة لديها مواقع حمض لويس، في حين أن  $15\%V_2O_5-TiO_2$  لديه بالإضافة مواقع برونستيد. درسنا أيضا تأثير عدة عوامل التجريبية على تفاعل أكسدة الهكسن الحلقي بما في ذلك تأثير المذيب، كتلة المحفز، دراسة استقرار المحفز ودراسة الحركية التفاعل لتحسين المرودية و الانتقائية لإيبوكسيد.

- نتائج التفاعل المحفز تظهر أن:  
تم الحصول على أفضل النتائج بوجود النظام  $V_2O_5-TiO_2$
- أفضل المذيبات هي هيبتان والأسيتونتريل لإعطاء فعالية جيدة و انتقائية عالية لإيبوكسيد.
- تم الحصول على أفضل النتائج في حالة 100 و 150 ملغ مع تحويل 46 و 53٪ على التوالي. ولوحظ أن أفضل الانتقائية لإيبوكسيد (79٪) سجلت عند 100 ملغ من  $20\% V_2O_5-TiO_2$ .

رتبة تفاعل أكسدة الهكسن الحلقي في وجود 150 ملغ من  $20\% V_2O_5-TiO_2$  هي رتبة اثنين. المحفز  $20\% V_2O_5-TiO_2$  هو مستقر خلال تفاعل تحفيز ومناسبة لإعادته عدة مرات.

**كلمات المفتاحية:** سول جل، أكاسيد المختلطة، أكسدة الهكسن الحلقي، أكسيد الهكسن الحلقي،  $V_2O_5-TiO_2$ ,  $ZrO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-TiO_2$