

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

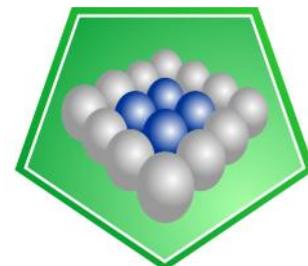
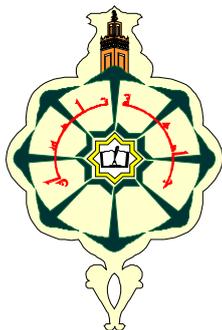
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

THÈSE

Pour l'obtention le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{me} HAMZA REGUIG Sanaa épouse EL KORSO

*Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium :
VO₂-M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du
cyclohexène*

Soutenue le / / 2013, devant le Jury composé de :

Président	Mr Redouane BACHIR	Professeur à U. Tlemcen
Encadreur	Mr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	Professeur à U. Tlemcen
Examineurs	Mr Khaldoun BACHARI	Directeur de Recherche, CRAPC
	Mr Abdelkader BENGUEDDACH	Professeur à U. Oran
	Mme Leïla CHERIF	Professeure à U. Tlemcen
	Mr Frédéric THIBAUT-STRAZYK	Directeur de Recherche, ENSICAEN

Dédicaces

Je dédie cette thèse à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutiens inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

À mon mari et mes chers enfants Abdellah, Chaimaa et Yacine pour leur amour, leur compréhension et leur patience surtout lors de mon absence durant mes départs en stage à trois reprises.

À mes chers neveux Malek, Kadj Ahmed, Féma, Hanâa Ghizlane, Wassim, Selma, Abdou.....

À mes frères et sœurs.

À ma belle famille.

Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein de Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Redouane BACHIR**.*

*Cette thèse a été dirigée par **Monsieur Abderrahim Choukhou-Braham**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je le remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.*

*J'adresse mes sincères remerciements à notre Directeur de Laboratoire **Monsieur Redouane BACHIR**, Professeur à l'Université de Tlemcen, non seulement d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse, mais surtout pour ses conseils toujours précieux et ses encouragements tout au long de ma formation au Laboratoire. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide et pour avoir toujours veillé au bon fonctionnement des bâtis et du parc d'analyse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Khaldoun BACHARI**, Directeur de Recherches au CRAPC, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Abdelkader BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université d'Oran pour sa participation à mon jury de thèse et surtout pour sa générosité, sa main toujours tendue et toute l'aide qu'il accorde aux membres de notre Laboratoire.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Madame Leïla CHERIF**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait pour juger cette thèse et participer au jury ainsi que pour ces précieux conseils et ses encouragements.*

*Aussi, je suis très honorée par la présence de **Monsieur Frédéric THIBAUT-STARZYK**, Directeur de Recherche à ENSICAEN, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de siéger dans ce jury et pour m'avoir ouvert les portes de son Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie à Caen, France. Je lui suis très reconnaissante pour sa disponibilité et son aide précieuse. Je tiens, par la même occasion, à remercier vivement Madame Valérie RUAUX, ingénieur d'études, pour toute sa disponibilité, son aide, ses conseils, son amitié, sa sympathie, sa générosité et pour tout ce qu'elle a fait pour moi tout au long de mon séjour à Caen. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur Mohamed EL ROZ pour son aide et sa disponibilité. Un grand merci à Marlène, Hussein, Hassane, Farah, Hanna, Louwanda, Yoann, Nathalie, Hervé, Jacques, Olivier ainsi que tous les membres du Laboratoire pour leur gentillesse, leur aide et leur amitié.*

*Durant ma thèse, j'ai effectué deux stages au Laboratoire de Catalyse et Chimie Organique LACCO actuellement Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux IC2M, Université de Poitiers, France. Je remercie **Monsieur Charles KAPPENSTEIN**, Professeur Emérite, pour m'avoir accueillie dans son équipe, facilité l'accès aux techniques de caractérisation, ainsi que pour son aide dans l'interprétation des résultats. Merci également à **Madame Laurence PIRAULT-ROY**, Professeur pour sa disponibilité.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes très chers amis **Sumeya BEDRANE**, **Ilhem REKKAB-HAMMOUMERAOU**, **Mohammed BENABDALLAH** pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.*

Je n'oublierai pas mes chers amis du laboratoire LCSCO, Hajer, Ilyes, Nawel, Souhila, Nouri, Abdelkader, Amina B, Wassila, Amina, Ahmed, Téma, Ghania et Fatéma pour leurs encouragements et leur amitié.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I : Bibliographie	
1. Introduction	5
2. Epoxydation des oléfines	5
2. 1. Introduction	5
2. 2. Epoxydation en catalyse homogène	6
2. 3. Epoxydation en catalyse hétérogène	10
a. Les oxydes supportés	12
b. Les oxydes mixtes	15
3. Vanadium	18
3. 1. Introduction	18
3. 2. Structure moléculaire des oxydes de vanadium	19
a. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide	19
b. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide	19
3. 3. Utilisation catalytique	21
3. 4. Préparation des oxydes mixtes et supportés	22
a. Préparation des oxydes mixtes	23
b. Préparation des oxydes supportés	25
3. 5. Calcination	27
3. 6. Réduction	27
3. 7. Les espèces catalytiques actives en oxygène	28
a. Rôle de la liaison terminale V=O	29
b. Rôle de la liaison terminale V–O–V	29
c. Rôle de la liaison terminale V–O–support	29
3. 8. Acidité de surface des espèces de vanadium	29
4. Conclusion et Objectif	30
5. Références	31

Chapitre II : Partie Expérimentale

1.	Introduction	37
2.	Préparation par voie sol-gel	38
2. 1.	Synthèse des oxydes simples	38
2. 2.	Synthèse des oxydes mixtes	38
a.	Préparation de 5%VO ₂ -SiO ₂ et 5%VO ₂ -TiO ₂	38
b.	Préparation de 5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	40
3.	Préparation par imprégnation	41
3. 1.	Les supports	41
3. 2.	Les oxydes supportés	41
4.	Techniques de caractérisation	43
4. 1.	Analyse chimique	43
4. 2.	Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)	47
a.	Principe	47
b.	Conditions d'analyse	49
4. 3.	Diffractions des rayons X	50
a.	Principe	50
b.	Conditions de mesure	51
4. 4.	Analyse thermique (ATG-ATD)	51
a.	Principe	51
b.	Conditions de mesure	52
4. 5.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB	52
a.	Principe	52
b.	Les électrons secondaires	53
c.	Les électrons rétrodiffusés	53
d.	Les Rayons X (ou photons X)	54
e.	Condition d'analyse	54
4. 6.	Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	54

a. Principe	54
b. Appareillage	56
c. Conditions de mesure	56
4. 7. Spectroscopie IR en réflexion diffuse (IRTF)	57
a. Principe	57
b. Conditions de mesure	57
4. 8. Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier	57
a. Principe	57
b. Aspect quantitatif	58
c. Protocole	59
5. Evaluation des performances catalytiques en epoxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertio-butyle	60
6. References	66

Chapitre III : Caractérisations des Oxydes Binaires Préparés par Sol-Gel

1. Introduction	67
2. Caractérisation des oxydes binaires 5%VO ₂ -M _x O _y (M = Si, Al, Ti)	68
2.1 Analyse chimique	68
2.2 Analyse Texturale	68
2.3 Analyse Structurale	70
a. Diffraction des Rayons X (DRX)	70
b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	72
c. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATG-ATD)	73
2.4 Caractérisation spectroscopique	77
a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	77
b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	79
c. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF	82
3. Effet du traitement thermique de 5%VO ₂ -SiO ₂ et 5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	85
3.1 Analyse Texturale	85
3.2 Analyse Structurale	85

a.	Diffraction des Rayons X (DRX)	85
b.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	87
3.3	Caractérisation spectroscopique	88
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	88
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	89
4.	Effet du degré d'oxydation ($V_2O_5-SiO_2$ vs. VO_2-SiO_2)	90
4.1	Analyse Texturale	90
4.2	Analyse Structurale	91
a.	Diffraction des Rayons X (DRX)	91
4.3	Caractérisation spectroscopique	91
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	91
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	93
c.	Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF	95
5.	Effet de la teneur de V dans VO_2-SiO_2 (5, 10, 15 et 20 %)	96
5.1	Analyse chimique	96
5.2	Analyse Texturale	96
5.3	Analyse Structurale	97
5.4	Caractérisation spectroscopique	97
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	97
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	100
c.	Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF	101
6.	Conclusion	103
7.	Références	105

Chapitre IV : Caractérisations des Oxydes Supportés Préparés par Imprégnation

1.	Introduction	109
2.	Caractérisation des oxydes supportés VO_x/CeO_2	109
2. 1.	5% V_2O_5/CeO_2 , 5% VO_2/CeO_2 et 5% VO_2/CeO_2 (800 °C)	109
2. 1. 1.	Analyse chimique	109

2. 1. 2.	Analyse Texturale	110
2. 1. 3.	Analyse Structurale	110
a.	Diffraction des Rayons X (DRX)	112
b.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	112
c.	Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATG-ATD)	113
2. 1. 4.	Caractérisation Spectroscopique	113
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	113
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	115
c.	Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF	117
2. 2.	Effet de la teneur de V dans VO ₂ /CeO ₂ (5, 10, 15 et 20 %)	117
2. 2. 1.	Analyse Texturale	117
2. 2. 2.	Analyse Structural	118
a.	Diffraction des Rayons X (DRX)	118
2. 2. 3.	Caractérisation spectroscopique	119
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	119
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	120
3.	Caractérisation des oxydes supportés 5%VO ₂ /ZrO ₂ et 5%VO ₂ /ZrO ₂ (800 °C)	122
3. 1.	Analyse chimique	122
3. 2.	Analyse Texturale	122
3. 3.	Analyse Structural	123
a.	Diffraction des Rayons X (DRX)	123
b.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	123
c.	Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATG-ATD)	124
3. 4.	Caractérisation spectroscopique	125
a.	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)	125
b.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>)	126
c.	Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF	128
4.	Conclusion	129
5.	Références	131

Chapitre V : Evaluation des Performances des Catalyseurs

1.	Introduction	133
2.	Etudes préliminaires	136
a.	Effet de masse	137
b.	Effet du rapport molaire cyclohexène/TBHP	139
3.	Effet de la nature du support	143
a.	catalyseur préparé par voie sol-gel	143
b.	catalyseurs préparés par imprégnation	145
4.	Effet du traitement thermique	147
5.	Effet du degré d'oxydation	149
6.	Effet de la teneur en vanadium	150
7.	Mécanisme	153
8.	Lixiviation et stabilité	155
9.	Conclusion	156
10.	Références	158
	Discussions et Conclusion	161

Introduction générale

Pour chaque progrès, il y a un prix à payer, et pour les progrès de la civilisation c'est essentiellement la pollution de l'environnement. Au fur et à mesure que la pollution de l'environnement étend ses tentacules, les scientifiques du monde entier sont à la recherche de moyens pour que la pollution environnementale puisse être éliminée ou du moins atténuée ^[1].

Il existe deux grandes approches pour résoudre les problèmes environnementaux ; (i) soit la réduction à la source (RAS), dans laquelle la production de polluants dans les processus eux-mêmes sera arrêtée/réduite grâce aux changements de processus à grande échelle, y compris la substitution des matières premières, le remplacement des catalyseurs, l'emploi de solutions aqueuses au lieu des solvants organiques, (ii) soit le traitement en bout de chaîne (EOP) dans lequel les polluants émanant de l'industrie seront (autant que possible) convertis en produits inoffensifs avant leur rejet dans l'environnement ^[1].

De cette réflexion est née la notion de chimie verte. Aussi appelée chimie renouvelable, c'est une philosophie de la recherche chimique et du génie chimique qui encourage la conception des produits et des processus chimiques qui diminuent l'utilisation et la production de substances dangereuses.

La synthèse verte de l'acide adipique est souhaitable pour de nombreuses raisons. Comme précurseur pour la fabrication du nylon 6,6 et les plastiques polyurethane, l'acide adipique est un intermédiaire de grande importance pour l'industrie. Il est habituellement préparé en industrie à partir du cyclohexanol et cyclohexanone en utilisant l'acide nitrique, ce qui conduit à la formation du N₂O, hautement nocif pour l'environnement ^[2]. Le cyclohexène plus facile à oxyder que le cyclohexane, peut constituer un point de départ vers l'acide adipique via l'époxyde ^[3], comme le montre le schéma 1 ^[4].

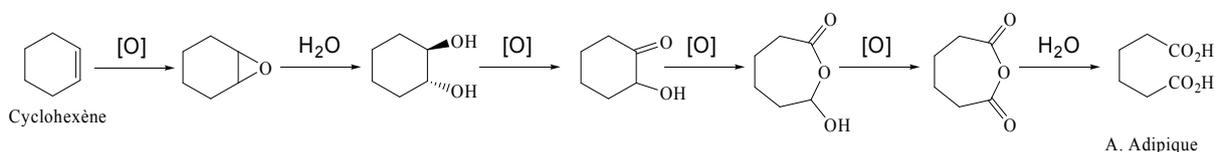


Schéma 1 : Procédé d'obtention de l'acide adipique

Les réactions d'époxydation sont indispensables pour l'industrie chimique en raison de la facilité avec laquelle elles peuvent être utilisées pour convertir les oléfines en composés oxygénés, dits époxydes, par transfert d'oxygène. Les époxydes sont des intermédiaires

essentiels utilisés comme matière première clé pour une grande variété de produits en raison du grand nombre de réactions qu'ils peuvent subir ^[5].

L'oxydation du cyclohexène conduit, parallèlement à la formation de l'époxyde, aux composés issus de l'oxydation allylique. Les recherches s'orientent surtout vers l'obtention de l'époxyde, composé très demandé par l'industrie chimique ^[5]. Afin de rendre le processus d'époxydation plus propre, plus sûr et plus efficace, l'utilisation des catalyseurs est indispensable ^[6]. Pour cela, beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs pour la réaction d'époxydation du cyclohexène qui contournent les réactions secondaires et la formation des sous produits en grande quantité ^[7].

Différents métaux de transition peuvent servir de catalyseurs dans les réactions d'oxydation organique. Les catalyseurs à base des métaux de transition de la première période sont d'une grande utilité dans ce domaine à cause de leur grande réactivité ^[1]. Parmi ces métaux, le vanadium est un métal qui est largement utilisé dans la catalyse tant qu'oxyde métallique ^[8]. Les états d'oxydation des atomes de vanadium varient entre deux et cinq. Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO . Ils sont utilisés comme catalyseurs à cause de leur pouvoir de conversion facile entre les oxydes de stœchiométries différentes. A cause de la restriction de la stabilité thermique, de la résistance mécanique et de surface des oxydes de vanadium, ces derniers ne sont généralement pas utilisés directement comme catalyseurs dans l'industrie ^[9]. Il a été montré que l'oxyde de vanadium incorporé avec d'autres oxydes de métaux tels que Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ... est très efficace dans les réactions d'oxydation ^[10].

La réaction d'époxydation des oléfines ne peut être effectuée qu'en présence d'oxydant comme l'oxygène moléculaire, l'hydropéroxyde de tertiobutyle ou le peroxyde d'hydrogène. L'hydropéroxyde de tertiobutyle (TBHP) est l'une des sources d'oxygène préférée industriellement pour les réactions d'époxydation et présente certains avantages par rapport au peroxyde d'hydrogène. C'est un oxydant doux, sélectif, peu corrosif et il est converti en tertio-butanol après oxydation des oléfines. Ce dernier peut être séparé et recyclé pour l'utilisation dans d'autres procédés industriels, tels que la déshydratation en isobutène ^[11]. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant est restreinte dans la réaction d'époxydation en raison de la co-production de l'eau. La plupart des catalyseurs à base de métaux de transition est très sensible à l'eau qui entraîne une lixiviation des sites actifs métalliques ^[12].

Ce travail se situe dans ce contexte et a pour but dans un premier temps, de préparer et de caractériser de nombreux catalyseurs de type 5%VO₂-TiO₂, 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃, 5%VO₂-CeO₂ et 5%VO₂-ZrO₂. Dans un deuxième temps, d'étudier l'activité de ces catalyseurs en époxydation du cyclohexène en présence de l'hydroperoxyde de tertio-butyle comme oxydant.

La réaction d'oxydation du cyclohexène passe par un mécanisme acido-basique ou par un mécanisme oxydo-réducteur. Si le choix des oxydes de vanadium répond à ce deuxième critère, nous avons choisis différents supports pour pouvoir vérifier le premier critère à savoir l'acido-basicité de notre système. Le choix de la méthode de préparation rentre dans ce même critère.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à une étude bibliographique concernant les différentes réactions d'époxydation en présence de différents catalyseurs. Nous représenterons par la suite un rappel sur les caractéristiques du vanadium.

Le deuxième chapitre contiendra quatre volets: le premier volet portera sur la préparation des oxydes simples et mixtes par voie sol-gel. Le deuxième volet traitera de la préparation des oxydes supportés par imprégnation. Le troisième volet décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et enfin le dernier volet concernera la réaction du test catalytique. Les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique seront détaillées dans ce volet.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les résultats des caractérisations des matériaux préparés par voie sol-gel, puis dans le quatrième chapitre celles des matériaux préparés par imprégnation.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant l'hydroperoxyde de *tertio*-butyle comme oxydant.

Enfin, nous présenterons une discussion et une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Références

- [1] S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Appl. Catal. B: Env* **2006**, *68*, 12-20.
- [2] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang and X. Wang, *Catal. Today* **2011**, *175*, 619-624.
- [3] M. Dusi, T. Mallat and A. Baiker, *Catal. Rev* **2000**, *42*, 213-278.
- [4] R. Raja, S.-O. Lee, M. Sanchez-Sanchez, G. Sankar, K. D. M. Harris, B. F. G. Johnson and J. M. Thomas, *Top. Catal* **2002**, *20*, 85-88.
- [5] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *241*, 23-32.
- [6] T. Luts, R. Frank, W. Suprun, S. Fritzsche, E. Hey-Hawkins and H. Papp, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, *273*, 250-258.
- [7] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *248*, 226-232.
- [8] a) G. Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp, (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **1997**; b) J. Hagen, *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim **1999**.
- [9] B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25-46.
- [10] B. I. Whitting and J. R. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **1993**, *97*, 1032.
- [11] a) H. Kanai, Y. Ikeda and S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *247*, 185-191; b) E. Mikolajska, V. Calvino-Casilda and M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen* **2012**, *421-422*, 164-171.
- [12] D. P. Das and K. M. Parida, *Catal. Lett* **2009**, *128*, 111-118.



Etude bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie concerne les différents travaux effectués dans le domaine de l'époxydation des oléfines.
- La deuxième partie développe les différentes caractéristiques des oxydes de vanadium dans les oxydes mixtes ou supportés sur d'autres oxydes métalliques.

2. Epoxydation des oléfines

2.1. 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 (Schéma I.1). En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduisent ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, parfumerie, plastique, agents phytosanitaires et dans l'industrie pharmaceutique ^[1].

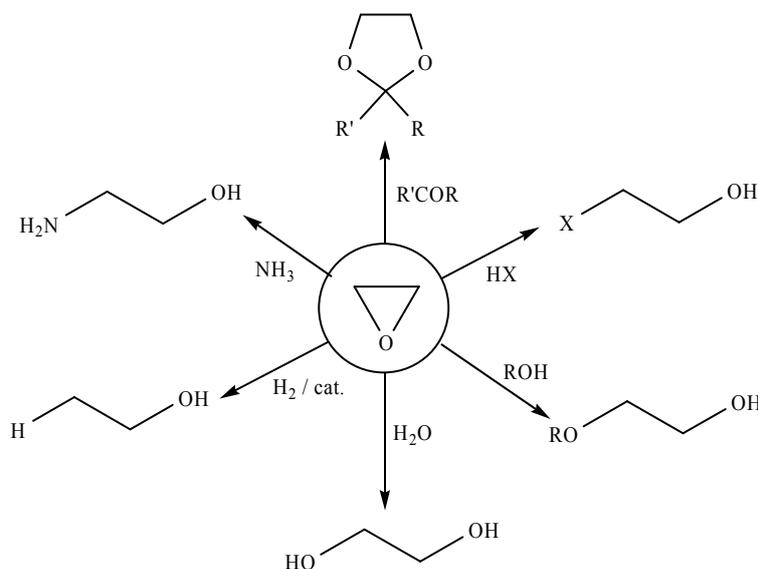


Schéma I. 1 : Divers produits obtenus par ouverture de l'époxyde.

Les oxydants les plus utilisés en synthèse organique sont les peracides ^[2], en particulier le mCPBA (acide *m*-chloro perbenzoïque) qui sont largement utilisés pour les réactions d'époxydation des alcènes en chimie fine sans catalyseur ^[3]. Le premier réactif peut être produit in situ à partir de l'acide carboxylique et de H₂O₂ 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 (schéma I.2) ^[4].

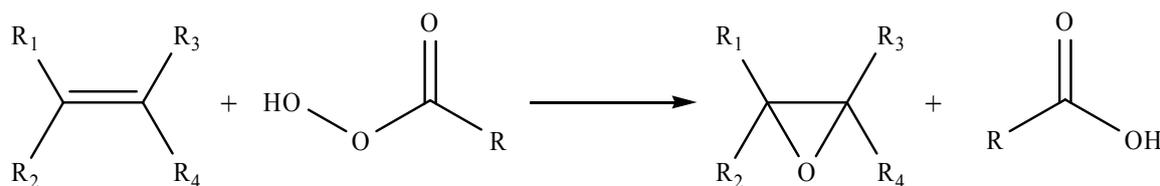


Schéma I. 2 : Époxydation par les peracides.

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 lié au caractère électrophile de l'atome d'oxygène transféré. La réactivité des alcènes augmente selon l'ordre suivant:



La présence des substituants électro-attracteurs au niveau des groupements alkyle ou aryle du peroxyde favorise la réaction, ce qui explique le choix de réactifs tels que mCPBA. Il est à noter, que l'utilisation des peroxydes en grandes quantités peut poser des problèmes technologiques et elle n'est pas «une méthode propre» à cause de la production des déchets acides ^[5].

Des raisons environnementales et économiques exigent des processus d'oxydation et de substitutions moins polluants en remplaçant les oxydants dangereux et souvent coûteux par des composés peroxydes ^[6]. Le peroxyde d'hydrogène et alkyl-hydroperoxyde sont deux types d'oxydants qui peuvent époxyder les composés oléfiniques en présence des catalyseurs à base de divers métaux de transition tel que Ti, V, Cr et d'autres ^[7]. L'eau et l'alcool correspondant sont les seuls sous produits. Ces réactions vont être répertoriées en fonction de leurs natures.

2. 2. Epoxydation en catalyse homogène

Le premier exemple de cette réaction catalysée par les métaux a été élaboré en 1936 par Milas ^[8], et qui a été continué par Payne et al ^[9]. Ces derniers ont montré que l'utilisation de H₂O₂ en présence de métaux de transition telle que W, V, Mo conduit à l'époxydation sélective des oléfines.

La réactivité des différents acétylacétonate métalliques a été testée dans la réaction d'époxydation des alcènes. Les catalyseurs à base de Cr, de V et de Mo ont été trouvés très actifs et conduisent à des sélectivités élevées ^[10].

Le développement des hydro peroxydes a été appliqué dans l'époxydation des oléfines en présence des complexes à base de molybdène comme catalyseurs ^[11]. Yamazaki et al. ^[7b]

ont utilisé ces complexes dans la réaction d'époxydation du cyclohexène, ils ont trouvé une sélectivité en époxyde de 99 % avec une conversion de 86 % du cyclohexène.

Le groupe Mizuno.^[12] a signalé des voies efficaces pour l'époxydation des oléfines et des alcools allyliques avec H₂O₂ catalysée par un silicotungstate [nBu₄N]₄ [γ-SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂] et une peroxotungstate [W(O)(O₂)₂(H₂O)]₂(μ-O)₂^[13]. Ce procédé est valable pour diverses oléfines, y compris les grands cycles tels que le cyclooctène, ces oléfines ont été époxydés en présence de H₂O₂ à 30 % et avec des rendements compris entre 84 et 99 % et une sélectivité supérieure à 99 %^[12], comme indiqué dans la Schéma I.3.

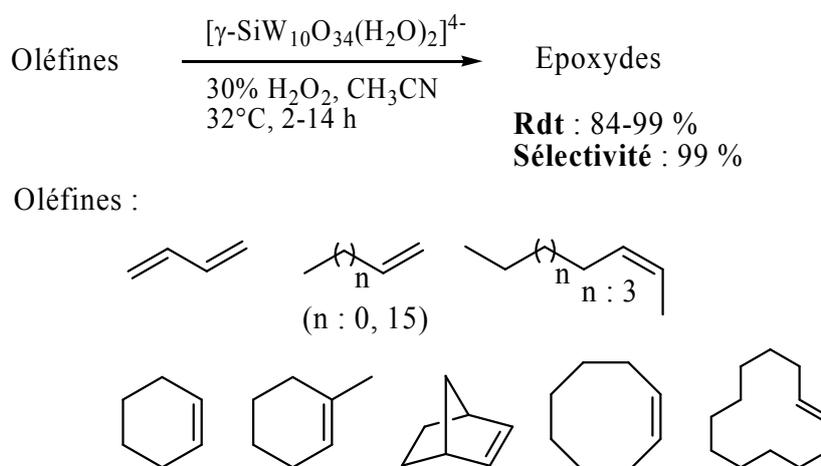
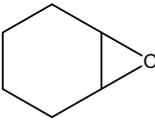
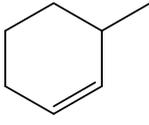
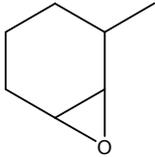
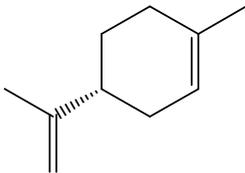
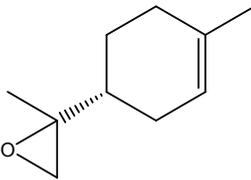


Schéma I. 3 : Epoxydation des oléfines par un complexe à base de tungstène.

Récemment, ce groupe a développé ces complexes, en utilisant le divanadium substitué phosphotungstate TBA4 [γ-PW₁₀O₃₈V₂(μ-OH)(μ-O)](TBA= tetra- butylamonium) dans la réaction d'époxydation de divers alcènes en présence de H₂O₂^[14]. Les résultats sont résumés dans le tableau I.1.

Les résultats montrent que l'époxyde a été obtenu avec de bons rendements après seulement 10 minutes de la réaction en utilisant 1'équivalent de H₂O₂.

Tableau I. 1 : Epoxydation de quelques oléfines.

Entrée	Alcènes	Epoxydes	Temps (min)	Rdt (%)
1			10	88
2			10	87
3			10	81

Conditions: HClO_4 (5 μmol), substrat (0.3 mmol), 30% aq. H_2O_2 (0.3 mmol), $\text{CH}_3\text{CN}/t\text{-BuOH}$ (1.5/1.5 mL), 60 °C.

Garcia et al. ^[15] ont élaboré une stratégie verte qui a été explorée pour l'époxydation d'oléfine qui combine les solvants régénérables (dérivés du glycérol), du peroxyde d'hydrogène aqueux, et de la réutilisation du catalyseur (un dérivé d'acide séléninique) selon le mécanisme suivant (Schéma I.4):

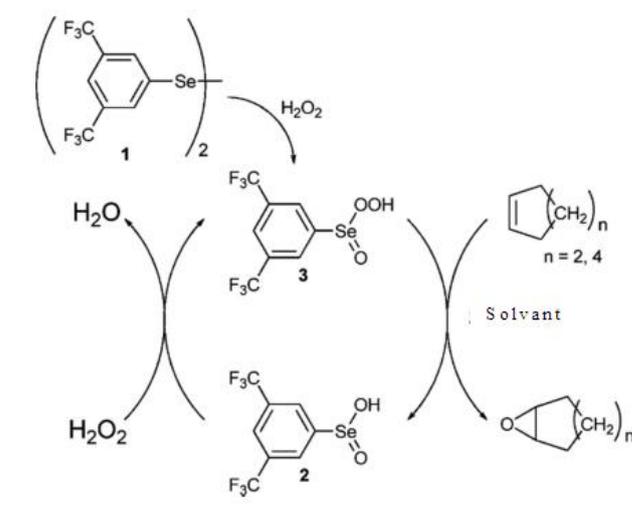


Schéma I. 4 : Mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'acide séléninique.

L'utilisation du glycérol fluoré et ses dérivés permet une bonne activité catalytique dans l'époxydation du cyclohexène avec le peroxyde d'hydrogène aqueux. En outre, la réutilisation catalytique de la phase active est possible par la distillation de l'oxyde de cyclohexène du mélange de la réaction, qui peut être plus tard rechargé avec l'oxydant et le substrat frais (Schéma I.5).

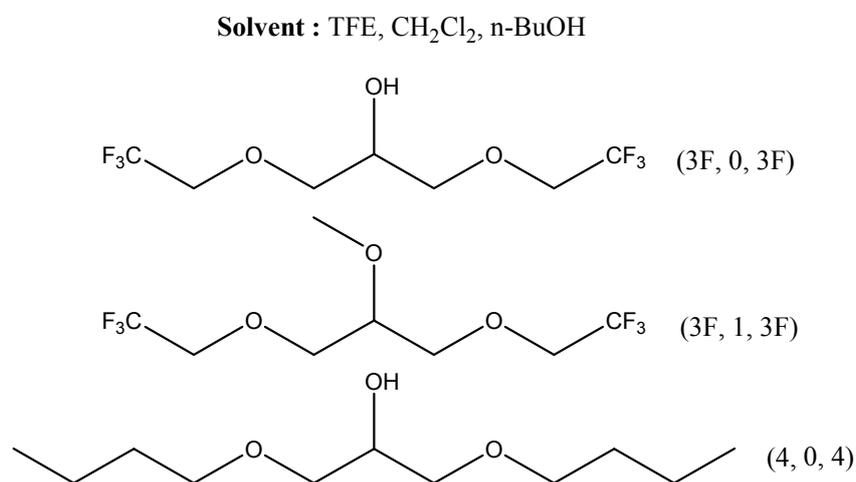


Schéma I. 5 : Structure des solvants régénérables.

Les résultats de l'activité et de sélectivité dans différents solvants sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau I. 2 : Activité et sélectivité du catalyseur en fonction des différents solvants régénérables pour l'oxydation du cyclohexène.

Solvant	TOF ₀ (h ⁻¹) ^a	Conversion	Selectivité	Conversion	Selectivité
		(%) ^b (20 min)	(%) ^{c,d} (20 min)	(%) ^b (120 min)	(%) ^{c,d} (120 min)
TFE	398	100	89	100	16
DCM	133	39	88	80	75
n-BuoH	44	11	95	59	35
3F,O,3F	183	46	86	96	73
3F,1,3F	98	22	70	66	8
404	10	11	69	38	70
TFE	240	/	/	100	98

Conditions : 0,5% mol bis[3,5-bis(trifluoro-méthyl)diphényl]] diséléniure, 2 mmol de cyclohexène, 4 mmol (50%) H₂O₂, 2 mL Solvant, 25°C,

(a) : TOF₀ (h⁻¹)

(b) : GC-Conversion de l'oléfine (mmol)

(c) : Sélectivité en époxyde (mmol)

(d) : sélectivité en cyclohexen-1,2-diol (mmol)

Les catalyseurs homogènes ne supportent pas les conditions sévères des réactions, aussi leur séparation du milieu réactionnel est difficile. Il est cependant plus souhaitable d'utiliser des catalyseurs hétérogènes en raison de leur séparation aisée des produits par filtration et la possibilité de les recycler ou de faire fonctionner le réacteur en continu.

2.3. Epoxydation en catalyse hétérogène

Les développements des catalyseurs véritablement hétérogène, stables et recyclables, qui offrent des taux d'époxydation et des sélectivités comparables à ceux de leurs homologues homogènes sont des exemples très exigeants et qui sont encore assez limités ^[16]. Dans ce contexte, plusieurs études sont consacrées à la préparation des catalyseurs hétérogènes et leur application dans les réaction d'époxydations des oléfines dont quelques études sont citées dans le tableau suivant.

Tableau I. 3 : Différents matériaux utilisés en catalyse hétérogène pour la réaction d'époxydation des oléfines.

Matériau	Exemples	Conversion (%)	Sélectivité (%)	Références
Oxydes supportés	ZrO ₂ /SiO ₂	/	40	[17]
	MoO ₃ /Al ₂ O ₃	33	17	
Oxydes mixtes	TiO ₂ -SiO ₂	100	55	[18]
Tamis moléculaires silicatés	TS-1	17 (hexène)	100	[19]
	Ti-Beta	17	80	
	Ti-SBA-15	32	50	
	Ti-MCM-41	58	91	
	V-MCM-41	42	61	
Alumino-Phosphate	VAIPO, CoAIPO	7 (cyclopentène)	100	[20]
Matériaux de type lamellaires	Hydrotalacyte,	35	41	[21]
	Ti supporté sur argile intercalée	4	100	
Divers catalyseurs solides	Zéolithe	65	56	
	Au-Cu/TiO ₂	4	26	
	Au/TiO ₂	58	20	
	Au/ZrO ₂	28	18	

Dans ce qui suit, les études de l'époxydation des oléfines sur les catalyseurs des oxydes supportés et sur les oxydes mixtes vont être développées.

a. Les oxydes supportés

Inventé par Shell en 1970, TiO_2 supporté sur SiO_2 contenant 0,5-5 % de TiO_2 a été le premier véritable catalyseur pour la réaction d'époxydation hétérogène [23]. La quantité de TiO_2 qui peut être incorporée est limitée par le nombre de surfaces libres du groupe silanol dans la silice. Le matériau hydrophilique est actif seulement avec l'hydroperoxyde d'alkyle comme oxydant, et est au moins aussi sélectif que les catalyseurs homogènes à base de molybdène [17a]. Sheldon et al. [24] ont attribué l'activité catalytique aux sites isolés de Ti(VI) sur la surface de silice et à l'acidité de Lewis.

Ensuite, la préparation de ce type de matériaux par traitement de silice avec $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$, TiF_4 ou $((\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2)_4\text{Ti}$ a été décrite [25]. Il a été montré qu'ils sont des catalyseurs actifs dans la réaction d'époxydation des oléfines avec le peroxyde d'hydrogène dilué à 50 °C. La conversion de H_2O_2 est de 20 à 30 %, et la sélectivité en époxyde est de l'ordre de 40-60 %. Dans l'époxydation du cyclooctène, ce catalyseur est très stable. Dans le cas du cyclohexène, la formation du radical cyclohexényle permet le déroulement de la réaction à travers deux mécanismes compétitifs (Schéma I.6), en outre la présence des diols ou d'autre sous produits contribuent à la lixiviation du titane. L'addition lente de l'oxydant et le caractère hydrophilique des catalyseurs améliorent le rendement et la sélectivité des produits d'époxydation selon le mécanisme directe de l'époxydation et l'adition lente de l'oxydant a un effet positif sur la stabilité du catalyseur [26].

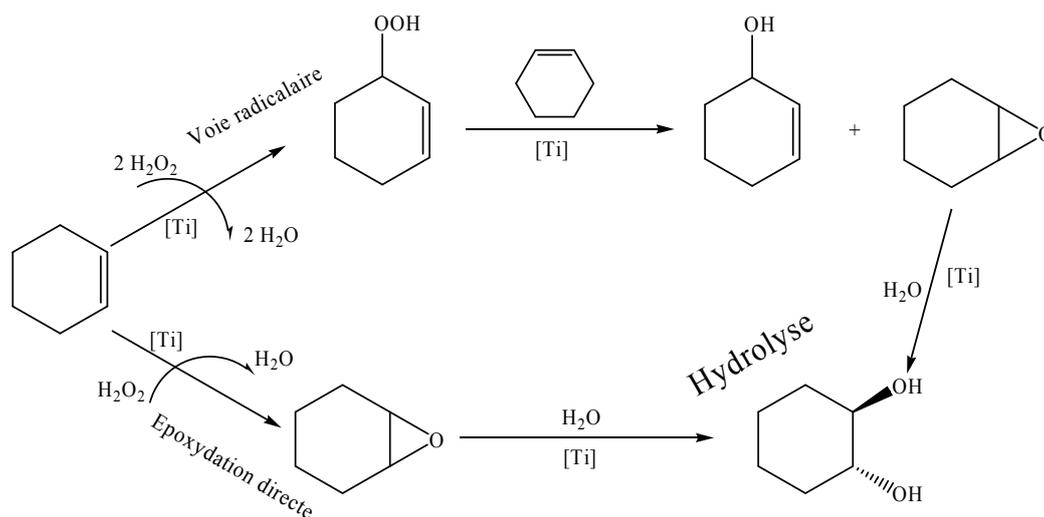


Schéma I. 6 : Mécanisme de la réaction d'époxydation par l'eau oxygénée.

Le molybdène supporté sur l'alumine s'est avéré comme un catalyseur actif et sélectif pour l'époxydation allylique des alcools [27]. Il a été proposé que MoO_3 soit l'espèce active

sous forme d'un oxygène péroxo, tandis que le Molybdène tétraédrique est complètement inactif. Le catalyseur n'est pas stable au cours de la réaction, bien que le Molybdène est connu dans la catalyse homogène de l'époxydation.

Une réaction modèle de l'époxydation du propène a été développée jusqu'à une température de 92 °C, en utilisant Au/TiO₂ préparé par dépôt de précipitation [28] où la sélectivité est élevée. Ce modèle implique la formation d'une espèce propoxy bidentée sur l'oxyde de titane, après l'adsorption du propène. Cette réaction est catalysée par les nano particules d'or présentes sur l'oxyde de titane.

Sreethawong et al. [29] ont testé les nano cristaux mésoporeux de TiO₂ dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le système H₂O₂-tert-butanol à 60 °C. Ils ont trouvé que ce matériau est plus proche au TiO₂ méso poreux commercial (Ishihara ST-01 et Degussa P-25). Par la suite, ils l'ont pris comme support pour préparer des oxydes métalliques supportés par imprégnation à humidité naissante tel que Fe, Co, Ni et Ru avec un pourcentage molaire de 1 % d'oxyde métallique. Le RuO₂/TiO₂ a présenté une meilleure activité catalytique par rapport la réaction d'époxydation du cyclohexène par le système H₂O₂-tert-butanol (80 % de sélectivité en époxyde). Dans ce cas là, les conditions de la réaction ont été optimisées. Un maximum de sélectivité de l'oxyde du cyclohexène est atteint (jusqu'à 80 %), lorsque le rapport du cyclohexène/H₂O₂, la quantité de catalyseur mise dans la réaction et la température de réaction sont respectivement 4, 20 mg et 60 °C [30]. Sur la base des observations expérimentales, le mécanisme représenté dans le schéma I.7 a été proposé pour l'époxydation du cyclohexène sur la surface de TiO₂.

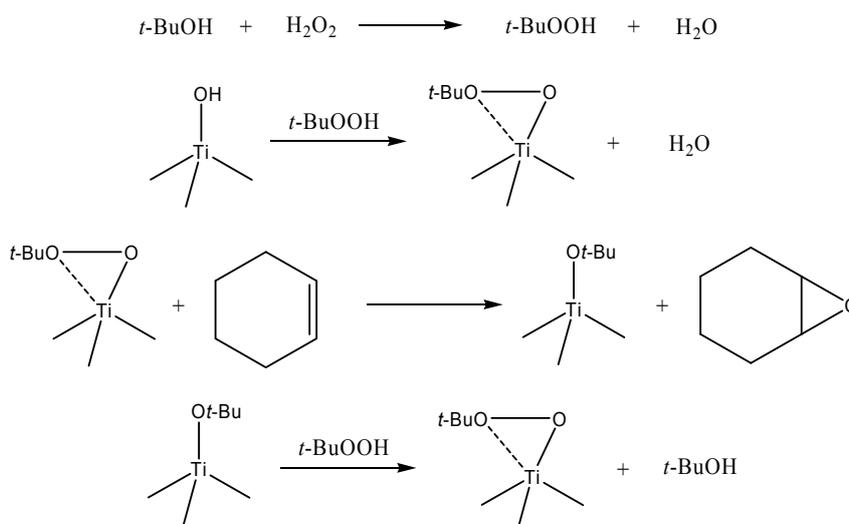


Schéma I. 7 : Mécanisme de la réaction d'époxydation par le système H₂O₂-tert-butanol.

Martinez-Mendez et al. ^[31] 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.4.

Tableau I.4 : Résultats des tests catalytiques avec différents catalyseurs.

Catalyseurs (% de métal)	Réactifs	TOF (h ⁻¹)	Sélectivité (%)			Conversion (%)
			Epoxyde	Enol	Enone	
SiO ₂	1-hexene	-	-	-	-	-
TiO ₂ /SiO ₂ (1,8)	1-hexene	54	100	-	-	77,8
	cyclohexène	51,5	100	-	-	68,4
V ₂ O ₅ /SiO ₂ (0,62)	1-hexene	198	76,5	10,2	2	89,8
	cyclohexène	146	-	38,5	61,5	53,4
Nb ₂ O ₅ /SiO ₂ (0,92)	1-hexene	58	-	51,4	-	27,8
	cyclohexène	44,4	-	51,4	49,6	13,5

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

Choudhary et al. ^[32] ont étudié la réaction d'époxydation du styrène par le *tertio*-butyl d'hydroperoxyde anhydre et aqueux sous reflux en présence des catalyseurs supportés à base de cuivre tel que: CuO/SiO₂, CuO/Al₂O₃, CuO/ Ga₂O₃ et CuO/In₂O₃. Ces catalyseurs ont été préparés par imprégnation du nitrate de cuivre sur différents supports (silice, aluminium obtenue par calcination de la bohémite à 500 °C pendant 2 h, l'oxyde de gallium et l'oxyde d'indium). L'oxyde de styrène, le benzaldéhyde et la benzaldehyde sont les produits essentiels de la réaction. CuO/In₂O₃ a montré une meilleure performance dans la réaction d'époxydation du styrène par le TBHP anhydre en donnant une conversion de 65 % et une sélectivité en époxyde de 74 %. Cependant, CuO/Ga₂O₃ est le meilleur dans le TBHP aqueux en donnant une conversion de 74 % de styrène avec une sélectivité en époxyde de 78 %.

Cozzolino et al. ^[33] ont discuté les résultats de la caractérisation ainsi que les performances catalytique des oxydes de titane supportés sur la silice (TiO₂/SiO₂). Ces échantillons sont préparés par greffage de tétra isopoxyde de titane dissout dans le toluène

sur une surface de silice sous une atmosphère inerte N_2 , suivie d'une hydrolyse et d'une calcination. Cette préparation a donné lieu à de très fortes liaisons Si-O-Ti, qui sont responsables de la grande dispersion de titane. En particulier, à des faibles teneurs de titane, le titane en coordination tétraédrique entraîne un revêtement répandu sur la surface du catalyseur qui atteint une monocouche de 2,2 atomes de titane/nm². Le degré de polymérisation du titane augmente avec l'augmentation de la teneur de TiO_2 qui engendre les sites octaédriques de titanes greffés sur la silice. Les résultats catalytiques obtenus de la réaction d'époxydation du cyclooctène avec l'hydroperoxyde de cumène ont montré que l'activité et la sélectivité peuvent être influencées par la coordination des espèces de titane greffé sur la surface. Ainsi, la dispersion homogène de la surface est très importante pour améliorer l'activité catalytique de ces matériaux. Aussi, la surface spécifique et la densité des groupes hydroxyle de SiO_2 sont essentielles pour l'obtention d'une bonne dispersion du catalyseur et par conséquent une bonne performance catalytique.

Récemment, Reddy et al. [34] ont réalisé la réaction d'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 catalysée par l'oxyde de fer sur l'oxyde de cerine ($X\%Fe/CeO_2$ et $X = 0, 2, 5, 10$ et 20% en mole) préparés par coprecipitation. Ils ont trouvé que l'activité et la sélectivité dépendent fortement de la composition, de l'acidité et de la réductibilité du catalyseur. 99% de conversion de cyclohexène et 98% de sélectivité en époxyde ont été observées en présence du catalyseur $5\%Fe/CeO_2$ à $100\text{ }^\circ\text{C}$.

b. Les oxydes mixtes

Parmi les matériaux de type oxydes mixtes, les titano-silicates sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'époxydation. La synthèse des oxydes mixtes de titano-silicaté amorphe réalisée par voie sol-gel, permet un mélange intime de Ti et de Si à l'échelle atomique [18a, 18d, 35]. L'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes de Ti et de Si, suivie d'une polycondensation sont des étapes clés de cette voie, donnant des matériaux avec une grande surface spécifique. Le séchage de ces gels joue un rôle important [35] entraînant des xerogels microporeux. Le choix approprié des conditions sol-gel peut conduire à une forte proportion des espèces isolés de $Ti(OSiO)_4$, intermédiaires clés de l'activité et la sélectivité des oxydes mixtes titano-silicates [35-36]. Ces matériaux hydrophiliques peuvent être utilisés avec les hydro peroxydes organiques en milieu non aqueux. Des modifications organiques des oxydes mixtes en introduisant des groupements de surface apolaire par des liaisons Si-C [18d, 37], ou hydrophobisation de la matière par triméthylsilylation [18d, 37], peuvent étendre le domaine d'application de H_2O_2 aqueux et améliorer la sélectivité de l'époxydation du cyclohexène.

Dans ce contexte, Kochkar et al. ^[38] ont préparé des oxydes mixtes de titano-silicates par voie sol-gel. La polarité de surface a été modifiée en substituant partiellement le tétraéthylortosilicate (TEOS) par le phényl ou le méthyl triéthyl ortosilicate. Ce type de solide absorbe beaucoup moins d'eau par rapport aux titanosilicates préparés par la voie classique. Ces solides mésoporeux sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP ou H₂O₂ comme oxydant. En présence de TBHP, la sélectivité en époxyde est très élevée et dépasse les 95 % dans l'acétonitrile comme solvant, mais la conversion du cyclohexène diminue lorsque la polarité de surface diminue. L'effet inverse est observé en présence de *ter*-butanol comme solvant. La réaction avec H₂O₂ (30 % dans l'eau) produit à la fois de l'époxyde et le cyclohex-2-en-1-ol par deux voies parallèles. La sélectivité de la voie allylique conduisant le cyclohex-2-en-1-ol est sensible à la nature du solvant et elle est minimisée dans le *ter*-butanol.

Par la suite, Figueras et al. ^[39] ont étudié l'effet d'eau ajoutée au milieu réactionnel de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP en présence des catalyseurs décrits par Kochkar et al. ^[38]. Ils ont trouvé qu'avec les catalyseurs hydrophiles (absence de la substitution partielle), l'addition d'eau diminue légèrement la consommation de TBHP. Celle-ci est due au blocage des sites de titane par l'eau ce qui explique la diminution de la sélectivité en époxyde. En présence des catalyseurs hydrophobes, l'addition d'eau présente un grand avantage du fait que ni l'époxyde ni le peroxyde ne sont hydrolysés.

Lafond et al. ^[40] ont utilisé la voie sol-gel non hydrolytique pour synthétiser l'oxyde mixte SiO₂-TiO₂, ce dernier est testé dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde de cumyl à 65 °C. Ils ont trouvé que le solide préparé est un catalyseur très actif et sélectif pour cette réaction. Ils ont obtenu un rendement d'oxyde supérieur à 90 % après 2 h de réaction. Ils ont vérifié aussi que le catalyseur est véritablement hétérogène.

Samantaray et al. ^[41] ont développé les oxydes mixtes titano-silicates en introduisant le 3-aminopropyltriéthoxy silane et le tétraéthylortho silicate comme précurseurs. Ils ont remarqué que la surface spécifique augmente avec la concentration de l'amine utilisée jusqu'à 40 % en moles et au-delà, elle diminue. La conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde augmentent respectivement de 8 à 46 % et de 50 à 80 % à 100 °C. Ils ont étudié aussi l'effet de la température de calcination du catalyseur sur la réaction. Ils ont trouvé que la conversion augmente de 32 à 46 % quand la température passe de 100 à 450 °C puis diminue à 4 %. De même, la sélectivité en époxyde passe de 55 à 86 %. Ces résultats sont expliqués par l'augmentation de la nature hydrophobe de TiO₂-SiO₂ engendré par la modification avec les amines. Simultanément la sélectivité en cyclohex-2-en-1-ol, en cyclohex-2-en-1-one et en

glycol diminue à cause de la faible acidité des oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ modifiés avec les amines. Ces catalyseurs sont totalement hétérogènes, et peuvent être utilisés au moins cinq fois sans perdre de conversion et de sélectivité

Oki et al.^[42] ont modifié aussi les oxydes mixtes $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, en combinant plusieurs amines tel que: l'hexylamine (HXA), la dodecylamine (DDA) et l'octadecylamine (ODA) avec le tétraéthylortosilicate avec différents rapports molaires. La porosité de ces matériaux dépend de la longueur de la chaîne des alkyl amines. Ces matériaux possèdent une très bonne performance dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 à 70 °C en présence des solvants protique, en donnant majoritairement l'époxyde et cyclohexendiol (87 % d'époxydation directe) ainsi que l'hydroperoxyde de cyclohexényl, cyclohex-2-énol et cyclohex-2-énone suivant le mécanisme décrit dans le schéma I-6.

Hadi Nur.^[43] a préparé des nano particules titano-silicates par la modification de TiO_2 anatase avec l'octadecyltrichlorosilane (OTS) comme précurseur de la silice et il les a testés dans la réaction d'époxydation du 1-octène avec H_2O_2 comme oxydant. Ces catalyseurs présentent une bonne activité catalytique vers la formation de 1,2-epoxyoctane à cause de la présence des sites tétraédriques de titane.

Les oxydes mixtes contenant du zirconium ont été considérés comme des catalyseurs qui sont moins actifs dans les réactions d'oxydation avec H_2O_2 . Ceci est peut être dû à ce que les complexes de zirconium sont beaucoup moins efficaces que ceux de titane dans la réaction d'oxydation des composés organiques avec les hydro peroxydes comme oxydant^[44]. La raison pour laquelle le contrôle des sites isolés a été réalisée par Quignard et al.^[45] par greffage du métal de transition sur la surface de silice en utilisant tetraneopentylzirconium $((\text{CH}_3)_3\text{-C-CH}_2)_4\text{Zr}$ suivie d'une hydrolyse des ligands organiques résiduels, et ils ont obtenu 63 % de sélectivité en époxyde avec 76 % de conversion de H_2O_2 dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. Ceci est dû aux sites isolés du zirconium. D'autre part, les procédés sol-gel ont été employés par Gontier et al.^[46] pour la préparation des oxydes mésoporeux de silice contenant du zirconium. Ces catalyseurs se sont avérés moins efficaces pour la réaction d'époxydation du cyclohexène et ils ont trouvé que la forte acidité de Lewis est la cause de faible sélectivité en époxyde. Palazzi et al.^[47] se sont intéressés à ce type de catalyseurs où ils ont préparé des oxydes mixtes microporeux $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ par voie sol-gel calcinés à 550 et à 850 °C. Ces matériaux sont amorphes et possèdent une grande surface spécifique et une acidité moyenne. Ils ont été testés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 . Il s'est avéré que ces catalyseurs sont sélectifs vers l'oxydation allylique en donnant l'énol, l'énone, le glycol et le glycol monométhyl d'éther comme produits de réaction. Des résultats similaires

sont obtenus par Morandin et al.^[48]. Ils ont préparé les oxydes mixtes mésoporeux ZrO_2-SiO_2 par voie sol-gel qui ont été efficaces dans la réaction d'oxydation des oléfines par le TBHP ou H_2O_2 en absence du solvant et en donnant le glycol comme produit avec une conversion de 26 % en cyclohexène.

D'autre part Aronne et al.^[49] ont synthétisés de nouveaux oxydes mixtes $Nb_2O_5-SiO_2$ avec différentes teneurs en Nb (7,12 ; 13,2; 23 et 36,7 %) par voie sol-gel. Ils les ont testés dans la réaction d'époxydation du cyclooctène avec H_2O_2 . Les résultats ont montré que les matériaux contenant jusqu'à 23 % en teneur de Nb sont stables et actifs dans cette réaction. La conversion du cyclooctène a été trouvée plus élevée pour le catalyseur à faible teneur en Nb (39 % de conversion à 7,12 % en Nb). Les propriétés catalytiques sont liées aux sites acides et aux espèces NbO_x avec différentes coordinations.

Driss et al.^[50] ont réalisé la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant à 80 °C en présence des oxydes mixtes X % $V_2O_5-TiO_2$ préparés par voie sol-gel ou X représente la teneur en V_2O_5 et qui varie de 5 à 20 %. Dans ce cas, la conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde augmentent avec l'augmentation de la teneur de V_2O_5 après 6 h de réaction, jusqu'à atteindre 15 % de teneur où la sélectivité de l'époxyde est maximale est de l'ordre de 75 % ainsi que la conversion de cyclohexène (46 %). Ils suggèrent que la présence des sites de Brønsted avec les sites de Lewis dans le catalyseur à 15 % en teneur de l'oxyde de vanadium améliore l'activité et la sélectivité de ce catalyseur.

3. Vanadium

3.1. Introduction

Le vanadium a été nommé d'après la déesse scandinave : Vanadis qui représente la beauté et la fertilité. L'appellation a été sélectionnée car il possède de belles couleurs^[51]. Le vanadium a été découvert en 1801 au Mexique par le minéralogiste espagnol A. M. del Rio, dans le minerai de plomb, il l'a appelé erythronium^[52]. Cependant, le chimiste Français H. V. Collet-Descotils a déclaré inexactement que ce nouvel élément était seulement le chrome impur^[52a]. Plus tard, en 1830, le chimiste suédois Nils Gabriel Sefström a redécouvert l'élément et l'a appelé Vanadis.^[52] En 1831, le vanadium a été clairement identifié comme l'élément appelé à l'origine erythronium de del Rio et le minerai de plomb est maintenant connu comme la vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$)^[52a].

C'est un des métaux les plus abondants et largement distribué dans la croûte terrestre qui se trouve dans environ 152 différents minerais. Les majeures sources de vanadium proviennent des mines d'Australie, de Chine, de Russie et de l'Afrique du sud. Le vanadium

est utilisé comme additif de l'acier car il augmente la résistance du choc et de vibration de l'acier. Des alliages de titane-aluminium-vanadium dans des turbines à gaz des moteurs d'avion et les trains d'atterrissage des avions. Par ailleurs le vanadium est également utilisé dans le domaine de la céramique et l'électronique ^[52a].

Le vanadium est un métal très spécial avec des propriétés mécaniques uniques. En outre, il est le métal le plus important pour la catalyse des réactions d'oxydation ^[52a]. Les états d'oxydations de l'atome de vanadium varient de deux à cinq, et ce fait est responsable de son utilisation en tant que catalyseur.

3. 2. Structure moléculaire des oxydes de vanadium

La configuration électronique du vanadium est $[Ar] 3d^3 4s^2$. Les principaux états d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5. V^{5+} (d^0) peut être présent dans un environnement tétraédrique (VO_4), pentaédrique (VO_5) et octaédrique (VO_6), il a tendance à former des polyoxanions. V^{4+} (d^1), il est également stable et est surtout présent dans la coordination pyramidale à base carré ou pseudo octaédrique comme un cation isolé. D'autres états d'oxydation comme V^{3+} (d^2) et V^{2+} (d^3) qui sont moins stables et sont présents seulement sous les conditions réductrices. Les oxydes de vanadium se trouvent à l'état liquide ou à l'état solide ^[52a].

a. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide

Les états d'oxydation les plus importants dans une solution aqueuse sont V^{5+} et V^{4+} . Les espèces spécifiques des oxydes de vanadium qui peuvent exister dépendent du pH de la solution et de la concentration des oxydes ^[53]. V^{2+} et V^{3+} sont instables, ils sont oxydés respectivement par l'eau et l'air. Les espèces V^{2+} ne sont pas très connues tandis que les espèces V^{3+} sont présentes sous forme hexa-aqua dans des solutions acides ^[52a].

b. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO .

V_2O_5 est un oxyde acide rouge-orange dans lequel les cations de vanadium sont présents en octaèdres déformés. La structure de V_2O_5 est souvent approchée à des rubans en zig-zag formant des pyramides à base carrée de VO_5 comme le montre la figure I.1. Par conséquent une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une coordination octaédrique avec trois groupes distincts de liaisons vanadium-oxygène ^[54]. Il est légèrement soluble dans l'eau, conduisant à une solution jaune pâle. Il se dissout également dans NaOH pour donner des

solutions incolores des ions de vanadates VO_4^{3-} . Les ions dioxovanadium (VO_2^+) sont formés dans des solutions d'acide fort ^[52a].

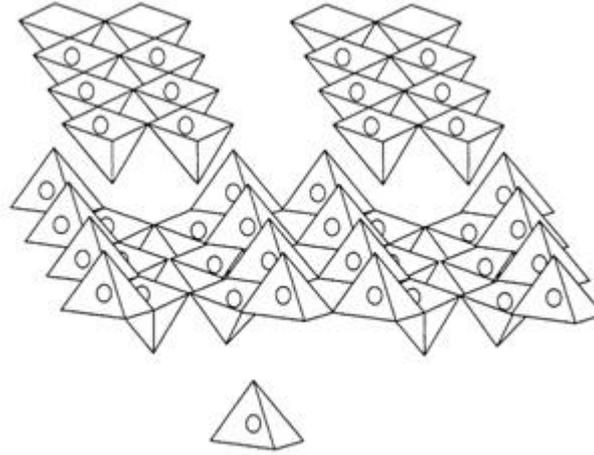


Figure I. 1 : Structure de V_2O_5 cristallin.

Le bleu foncée de l'oxyde de vanadium VO_2 est obtenu par une réduction douce de V_2O_5 ^[52a]. Il a une structure de type rutile tétragonale au dessus de 67°C et une structure monoclinique au dessous de cette température ^[55] (Figure I.2). C'est un oxyde amphotère. Il se dissout dans les acides non oxydants conduisant à une couleur bleu des ions VO^{2+} , qui apparaissent dans l'eau sous forme d'une bipyramide tétragonale de $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ^[52a].

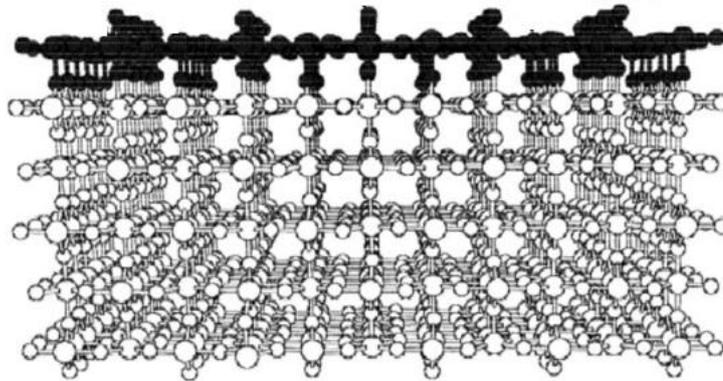


Figure I. 2 : Structure monoclinique de VO_2 cristallin.

L'oxyde de vanadium basique V_2O_3 a une couleur noire avec une structure de corundum. Il est obtenu par la réduction de V_2O_5 en présence d'hydrogène ou par monoxyde de carbone, mais il est souvent déficient en oxygène. Il se dissout dans des acides aqueux en donnant une solution bleue ou verte de V^{3+} qui est fortement réducteur.

Le VO a une couleur grise, possède un comportement pseudo- métallique. Il se dissout dans les acides minéraux pour donner une solution violette de V^{2+} sensible à l'air.

3. 3. Utilisation catalytique

En raison de la restriction de la stabilité thermique, de la résistance mécanique et de la surface spécifique des oxydes de vanadium, la plupart des catalyseurs à base d'oxydes de vanadium se composent d'une phase d'oxyde de vanadium déposée sur la surface d'un support d'autre oxyde métallique tel que Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO etc... Ces supports sont considérés inertes et peuvent fournir une surface spécifique élevée et améliorer la résistance mécanique ^[52a]. De ce fait l'utilisation de ces oxydes comme catalyseurs dans plusieurs applications, reste un déficit pour améliorer l'activité et la sélectivité catalytique. Le tableau I.5 montre quelques exemples des matériaux à base d'oxyde de vanadium et leurs applications en catalyse.

Tableau I. 5 : Exemple des réactions catalysées par les matériaux à base d'oxyde de vanadium

Réaction chimique	Catalyseur	Référence
oxydation sélective des alcanes et des alcènes	V_2O_5/SiO_2	[31]
Amoxydation des aromatiques et des methylaromatiques	$V_2O_5/Al_2O_3-ZrO_2$	[56]
Oxydation du méthanol	V_2O_5/SiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/ZrO_2 V_2O_5/CeO_2 , VO_x-TiO_2	[57]
Oxydation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques	V_2O_5/TiO_2 , $Au/V_2O_5/TiO_2$, V_2O_5/Al_2O_3 , $V_2O_5-TiO_2$, $V_2O_5-Fe_2O_3$	[58]
Dehydrogenation oxydative des alcanes	V_2O_5/Nb_2O_5 V_2O_5/SiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 V_2O_5/ZrO_2 , $V_2O_5-SiO_2$, $V_2O_5/TiO_2-Al_2O_3$	[59]
Oxydation du butan-2-ol	VO_x/ TiO_2	[60]
Oxydation de l'éthanol	$V_2O_5/TiO_2/SiO_2$, $V_2O_5/ZrO_2/ SiO_2$,	[61]
Oxydation des alcanes	V_2O_5/SiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/ZrO_2	[62]

Hydroxylation du benzène	V_2O_5/SiO_2	[63]
Photo oxydation du cyclohexane	V_2O_5/Al_2O_3	[64]
Combustion des suies	V_2O_5/SiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/ZrO_2	[65]
Oxydation du cyclohexane	$V_2O_5-TiO_2$, V_2O_5/SiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/MgO , $V_2O_5-Al_2O_3$, $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$	[66]
Epoxydation du cyclohexène	$V_2O_5-TiO_2$, VO_2-SiO_2 , $VO_2-Al_2O_3$, VO_2-TiO_2	[50, 67]
Estérification de l'acide acétique avec le n-butanol	V_2O_5/Al_2O_3	[68]
Production d'hydrogène par photo catalyse	VO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13}	[69]
Oxydation totale des VOC	$V_2O_5-TiO_2$	[70]
Oxydation sélective de 4-methylanisole	$V_2O_5/Al_2O_3-TiO_2$	[71]

3. 4. Préparation des oxydes mixtes et supportés

Généralement les oxydes simples, comme l'alumine, la silice et l'oxyde de titane, peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques ^[72] On peut aussi utiliser les oxydes simples comme des catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée. Ainsi, l'obtention des oxydes mixtes et supportés suscite beaucoup d'intérêt, afin d'avoir une bonne activité et sélectivité catalytique. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes.

a. Préparation des oxydes mixtes

Parmi les techniques de préparation des oxydes mixtes, le procédé sol-gel occupe une place très importante. Ce procédé est défini comme étant une voie colloïdale de synthèse de céramiques avec présence des étapes intermédiaires comportant un sol ou un gel ^[73].

Un sol représente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide ; le terme colloïdal indique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm. On peut dire que les sols se situent entre les solutions et les suspensions. Un sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel qu'un sel inorganique ou un alcoolate de métal.

A un moment donné (en fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température), les interactions entre les particules deviennent suffisamment fortes et conduisent à une rigidité globale de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. On a donc l'apparence d'un corps solide, en dépit de la grande quantité de liquide qui est encore présente ; ce type de matériau est appelé gel et la transition de l'état de sol (liquide visqueux) à l'état de gel (solide élastique) porte le nom de point de gélification ^[73].

Un gel peut se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal (Figure I. 3. a) ; s'il s'agit des macromolécules, le gel sera appelé polymérique (Figure I. 3. b)

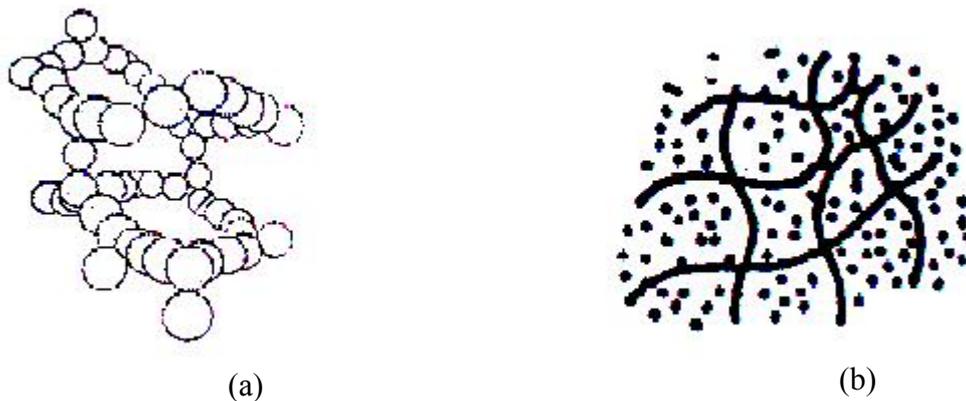


Figure I. 3 : Gels colloïdaux (a) et polymériques (b)

Les forces qui assurent la cohésion de la phase solide peuvent être soit de nature physique (type de Van der Waals ou électrostatiques), soit des liaisons hydrogènes ou même des vrais liaisons covalentes (surtout dans le cas des gels polymériques). Par conséquent, les

gels correspondants peuvent être classés comme des "gels physiques" et respectivement des "gels chimiques".

Dans le procédé sol-gel, deux voies sont généralement utilisées suivant la nature du précurseur moléculaire:

- la voie organométallique : les précurseurs utilisés sont les alcoxydes moléculaires $M(OR)_x$;
- la voie inorganique : les précurseurs utilisés sont des sels métalliques en solutions aqueuses (nitrates, chlorures, ...).

Les alcoxydes métalliques ont été largement utilisés parce qu'ils sont disponibles avec une grande pureté et aussi grâce à leur réactivité, due à l'électronégativité importante du groupement OR^[74]. Les préparations peuvent être soit en milieu aqueux soit dans un solvant organique^[75].

La méthode sol-gel avec les alcoxydes métalliques peut être décrite en deux types de réactions :



Les étapes clés de la préparation sol-gel sont les suivantes :

- La première étape consiste à hydrolyser et condenser le précurseur ce qui conduit à un sol.
- Le gel est ensuite formé à partir du sol par le processus de vieillissement (gélification).
- Le traitement thermique vient après pour donner soit un xerogel soit un aérogel.

Les principaux paramètres qui influent sur le procédé sol-gel sont les vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation^[76]. Deux autres paramètres importants sont la température et le solvant. Le vieillissement représente le temps entre la formation du gel et le retrait du solvant. Selon le mode de séchage ou le traitement thermique on obtient soit un xerogel, soit un aérogel. Dans le cas des xerogels, le gel est laissé à l'air libre et le séchage se fait dans des conditions douces (étuve entre 60 et 120 °C). Par contre dans le cas des aérogels, le retrait du solvant se fait par séchage supercritique. Ce dernier consiste à porter le gel à la température et à la pression critiques du solvant qu'il contient.

Dans ce travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces, conduisant uniquement à des xerogels.

➤ **Avantages et inconvénients du procédé sol-gel**

Ce procédé présente plusieurs avantages, citons par exemple ^[77]:

- 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 le traitement des solvants organiques.

b. Préparation des oxydes supportés

Les oxydes supportés peuvent être préparés par plusieurs méthodes telles que l'imprégnation, le greffage ou la co-précipitation

L'imprégnation est une technique de préparation simple et largement utilisée pour réaliser des oxydes supportés. Le terme imprégnation désigne une procédure dans laquelle un certain volume d'une solution aqueuse ou non aqueuse contenant le composé métallique est adsorbé dans les pores dans un oxyde inorganique.

❖ Principe

Les sites actifs de ce type de catalyseur sont produits par le dépôt des agents actifs dans des supports poreux. Le support est en général peu actif ou un matériau neutre. Ces catalyseurs sont préparés sous forme de poudre ou de grains (billes, pastilles, ou granulés) selon le type de réaction utilisée.

❖ Les supports

Les supports sont définis comme des matériaux neutres offrant la possibilité de disperser l'agent actif d'un catalyseur tel que le vanadium, pour augmenter son efficacité, ou bien d'améliorer la résistance mécanique d'un catalyseur qui est naturellement faible. Il ne joue cependant pas le rôle que le mot «inerte» laisserait entendre puisqu'il apporte à l'ensemble du catalyseur fini sa propre texture (surface spécifique, porosité, dispersion de la matière active) sans laquelle il n'y aurait pas d'activité intéressante pour le catalyseur. Le catalyseur complet est simplement obtenu par addition au support d'un composé soluble appelé précurseur qui donnera par traitement thermique la phase active recherchée. Toutefois, dans certaines conditions, le support peut éventuellement contribuer à l'activité catalytique. Il est sous forme de poudre ou de pastille pour l'imprégnation. Le choix du support est souvent basé sur un certain nombre de propriétés nécessaire parmi lesquelles :

- une neutralité chimique;
- de bonnes propriétés mécanique : résistance à l'attrition, dureté;
- une stabilité dans les conditions de la réaction et la régénération;
- un faible coût.

❖ Imprégnation

Le support poreux est imprégné par une solution de sels conduisant après différents traitements aux agents actifs du catalyseur. Ces sels contiennent des anions faciles à éliminer par traitement thermique, tels que les nitrates, carbonates, acétates ou autres, le métal restant en place sous forme d'oxyde.

❖ Le séchage

Cette étape est un passage obligatoire pour la production des catalyseurs. Elle provoque la cristallisation du précurseur à l'intérieur des pores du support, lorsque la sursaturation de la solution d'imprégnation est atteinte par évaporation. La très grande surface de contact entre la solution et les pores du support favorise le développement d'une nucléation hétérogène très rapide, ce facteur est positif, car dans le cas d'un séchage rapide, des petits cristaux sont obtenus avec une distribution uniforme dans les pores. En revanche, si l'évaporation est lente, le précurseur migre vers l'extrémité des pores et les cristaux s'accumulent à la surface.

3. 5. Calcination

Après élimination du liquide des pores, un autre traitement thermique est nécessaire. 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.

L'exposition de l'échantillon à une haute température sur une période large conduit au frittage et par conséquent à une diminution de la surface spécifique.

Le processus peut également faire cristalliser le matériel dans différentes formes structurales. Ainsi les caractéristiques physiques d'un produit dépendent du temps de chauffage et de la nature du gaz ^[40].

Dans le cas des oxydes de vanadium supportés ou mixtes, après chauffage à l'air, les molécules d'eau adsorbées sur le solide sont éliminées et les oxydes de vanadium sont oxydés principalement à l'état +5, résultant de l'ancrage des oxydes hydratés de vanadium sur un support d'oxyde métallique par l'intermédiaire d'une réaction d'estérification avec les groupements hydroxyles de l'oxyde comme le montre la figure I.4 ^[52a].

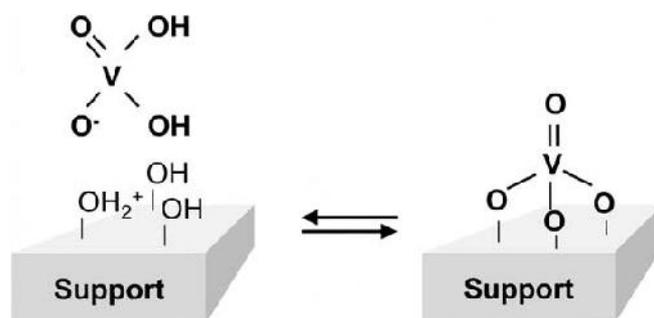


Figure I. 4 : Ancrage des oxydes hydratés de vanadium sur un support d'oxyde métallique par l'intermédiaire d'une réaction d'estérification avec les groupements hydroxyles.

3. 6. Réduction

L'exposition de la surface des espèces l'oxyde de vanadium V^{5+} à la réduction par H_2 et CO conduit à la formation des espèces de l'oxyde de vanadium V^{4+} et V^{3+} ^[52a, 78]. Les supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et ZrO_2) ne sont pas réduits au court de la réduction des espèces de l'oxyde de vanadium à l'exception de CeO_2 qui montre la présence d'une petite quantité de Ce^{3+} réduit ^[79]. L'état d'oxydation des espèces de l'oxyde de vanadium réduit est déterminé par la réduction à température programmée (TPR) et par les mesures gravimétriques ^[80]. Des informations plus précises sur la répartition des états d'oxydation ont été données par XPS et UV-Vis en RD ^[79]. Les spectres XPS du matériau 5 % V/Al_2O_3 réduit à 580 °C sous CO

pendant 30 minutes, ont été mesurés par Harlin et al. ^[81]. Le tableau I-6 résume les fractions de V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} pour ce catalyseur réduit sous H_2 ou CO ou CH_4 . Les résultats montrent que ces fractions sont légèrement différentes après réduction par différent gaz.

Tableau I. 6 : Les fractions de V^{5+} , V^{4+} et V^{3+} pour le catalyseur 5 %V/ Al_2O_3 calciné sous air puis réduit sous H_2 ou CO ou CH_4 à 580 °C pendant 30 minutes.

Traitement	% V^{5+}	% V^{4+}	% V^{3+}
Calcination	100	0	0
Réduction avec H_2	21	37	42
Réduction avec CO	34	28	38
Réduction avec CH_4	32	41	27

Des informations directes sur la structure moléculaire des espèces réduites peuvent être obtenues par XANES/EXAFS. En effet, Rodella et al. ^[82] ont montré la prédominance des espèces V^{4+} après réduction de 6 et 9 % V_2O_5 - TiO_2 à 450 °C par XANES/EXAFS, toute fois la présence de V^{5+} n'est pas écartée.

3. 7. Les espèces catalytiques actives en oxygène

Les études des analyses spectroscopiques sur la nature des espèces d'oxyde de vanadium dans les oxydes supportés ou mixtes ont montré qu'ils possèdent la même structure moléculaire quelque soit le support. A des faibles teneurs en vanadium, les oxydes de vanadium sont des espèces isolés VO_4 et VO_6 contenant les liaisons: $V=O$ et $V-O$ -support. L'augmentation de la teneur de l'oxyde de vanadium à la surface induit l'augmentation de la quantité des chaînes dimériques et polymériques des VO_4 et VO_6 qui contiennent une liaison terminale $V=O$, une liaison $V-O$ -support et deux liaisons $V-O-V$ de transition (Figure I.5). Ces espèces peuvent être agrégées pour former de l'oxyde de vanadium cristallin.

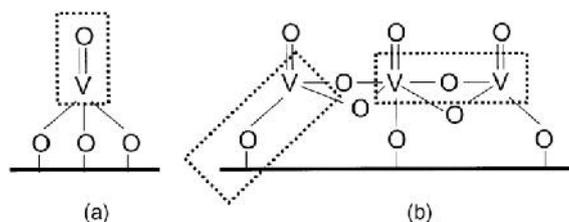


Figure I. 5 : La structure des différents espèces a) VO_4 monomériques b) VO_4 polymériques.

Une des questions les plus intéressantes est : quelle est la liaison responsable de l'activité catalytique de diverses réactions d'oxydation? Les rôles de chaque liaison citée ci-dessus vont être discutés dans ce qui suit.

a. Rôle de la liaison terminale V=O

Cette étude a été réalisée par plusieurs chercheurs afin de voir l'oxygène essentiel impliqué dans les réactions d'oxydations, tels que l'oxydation du méthanol ^[52a, 78, 83] et l'oxydation du butane et la déhydrogénation oxydative des alcanes ^[84]. Les résultats de Raman in situ avec les résultats de l'activité catalytiques ont montré que cette liaison est stable et n'a aucune influence sur l'activité catalytique.

b. Rôle de la liaison terminale V-O-V

Comme cité ci-dessus, la surface des espèces polymériques augmente avec l'augmentation de la teneur de vanadium et par conséquent la présence de la liaison V-O-V. Il a été montré que le TOF de la réaction d'oxydation du méthanol ne dépend pas de la teneur de vanadium ^[84a]. Ceci suggère que l'oxygène qui se trouve dans la liaison V-O-V ne participe pas dans l'activité catalytique de la réaction.

c. Rôle de la liaison terminale V-O-support

Il a été montré que l'oxygène qui se trouve dans cette liaison participe à l'activité catalytique à cause de la forte densité électronique dans la liaison V-O-support ^[52a].

3. 8. Acidité de surface des espèces de vanadium

Les supports des oxydes métalliques possèdent seulement des sites acides de Lewis et la force relative de ces sites est comme suit $Al_2O_3 > Nb_2O_5 > TiO_2 > ZrO_2$. Notons que la silice ne possède aucun site acide ^[85]. Alors que l'oxyde de vanadium, contient et les sites acides de Lewis et ceux de Brønsted ^[86]. La formation des espèces en vanadium à la surface des oxydes mixtes ou supportés est accompagnée par la diminution des surfaces des sites acides de Lewis et une augmentation des sites de Brønsted ^[85, 87]. Les caractéristiques des sites acides de surface de vanadium sont influencées par le ligand du support, mais les études spectroscopiques ont révélé que la structure moléculaire est la même quelque soit le support c'est-à-dire monomérique ou polymérique. Cela suggère que les sites de Brønsted peuvent être présents comme un pont des sites V-OH-support ^[78].

4. Conclusion et Objectif

Les époxydes sont des intermédiaires importants utilisés dans la chimie verte, la chimie fine et la synthèse pharmaceutique. L'époxydation des oléfines est une des stratégies les plus efficaces pour obtenir ces époxydes. Les oxydes mixtes ou supportés titano-silicaté sont les plus largement utilisés dans les réactions d'époxydation des oléfines en présence du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydropéroxyde de tertiobutyl comme oxydant. Un des problèmes de l'utilisation de ces systèmes dans les réactions liquide est leur caractère hydrophile élevé, qui entrave la diffusion des substances organique à l'intérieur des pores du solide. Cela devient un obstacle majeur qui empêche l'utilisation de ces oxydes comme catalyseur avec des oxydants aqueux. C'est pour cela, d'autre recherches ont été orientées vers d'autre métaux de transitions tel que Mo, Cr, V où ils sont très actifs dans les réactions d'époxydation en catalyse homogène.

Les catalyseurs à base d'oxydes de vanadium sont très utilisés dans diverses réactions d'oxydation, à cause de leurs propriétés intéressantes telles que l'état du degré d'oxydation, la structure moléculaire des espèces monovanadyl et polyvanadyl ainsi que l'acidité des surfaces, qui interviennent dans l'activité catalytique ainsi qu'à leur faible coût.

Le déficit des chercheurs reste toujours de trouver des catalyseurs préparés par des méthodes simples, et qui soient stables, actifs et sélectifs dans des conditions opératoires optimisées de la réaction.

Les objectifs de ce travail sont dans un premier lieu de préparer des oxydes mixtes et supportés à base d'oxyde de vanadium par voie sol-gel et imprégnation; de les caractériser par plusieurs méthodes physico-chimique et en fin, d'évaluer leur performances catalytique dans la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide.

5. Références

- [1] R.G. Sienel, R. Rieth and K. T. Roubotton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Weinheim* **2003**, Vol 12, pp 269.
- [2] a) C. L. Stevens and J. Tazuma, *J. Am. Chem. Soc* **1954**, 76, 715-717; b) E. E. Royals and L. L. Harrell, *J. Am. Chem. Soc* **1955**, 77, 3405-3407; c) W. Dittmann and F. Stürzenhofecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 688, 57-60.
- [3] D. Swern, Ed., *Organic Peroxides, Wiley-Interscience, New York* **1971**, Vol 2, pp 355-533.
- [4] P. A. Kilty and W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev* **1974**, 10, 1-16.
- [5] H. L. Xie, Y. X. Fan, C. H. Zhou, Z. X. Du, E. Z. Min, Z. H. Ge and X. N. Li, *Chem. Biochem. Eng. Q* **2008**, 22, 25-39.
- [6] R. A. Sheldon, *Topics Curr. Chem* **1993**, 164, 21-43.
- [7] a) R. A. Sheldon, in *Aspects of Homogeneous Catalysis (R. Ugo, ed.)*, D. Reidel, Dordrecht **1981**, Vol 4, pp 3-70; b) M. Yamakazi, H. Endo, M. Tomoyama and Y. Kurusu, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1983**, 56, 3523-3524.
- [8] a) N. A. Milas, *J. Am. Ceram. Soc* **1937**, 59, 342; b) N. A. Milas and L. S. Maloney, *J. Am. Ceram. Soc* **1940**, 62, 841; c) N. A. Milas and S. Sussman, *J. Am. Ceram. Soc* **1936**, 58, 302.
- [9] G. B. Payne and C. W. Smith, *J. Org. Chem* **1957**, 22, 1682-1685.
- [10] N. Indictor and W. F. Brill, *J. Org. Chem* **1965**, 30, 2074-2075.
- [11] a) R. A. Seheldon, *Rec.trav.Chim* **1973**, 92, 253-266; b) C. C. Su, J.W. Reed and E.S. Gould, *Inorg. Chem* **1973**, 12, 337-342.
- [12] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi and N. Mizuno, *Science* **2003**, 300, 964-966.
- [13] a) K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi and N. Mizuno, *Adv. synth. Catal.* **2003**, 345, 1193-1196; b) K. Kamata, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Chem. Eur. J* **2004**, 10, 4728-4734.
- [14] N. Mizuno, K. Kamata and K. Yamaguchi, *Catal. Today* **2012**, 185, 157-161.
- [15] H. Garcia-Marin, J. C. Van Der Toorn, J. A. Mayoral, J. I. Garcia and I. W. C. E. Arends, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2011**, 334, 83-88.
- [16] a) M. M. Dell'Anna, P. Mastrorilli, C. F. Nobile and G. P. Suranna, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 103, 17-22; b) A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias and F. Sa'nchez, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 107, 225-234; c) J.-H. Ahn and D. C. Sherrington, *Chem. Commun* **1996**, 643-644; d) J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Commun* **1998**, 853-860; e) D. C. Sherrington, in

Supported Reagents and Catalysts in Chemistry (B. K. Hodnett, A. P. Kybett, J. H. Clark, and K. Smith, eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, 220.

[17] a) F. Wattiena and H. P. Wulff, U. S. Patent **1971**, 1,249,082 (to Shell) b) R. A. Sheldon, J. A. Van Doorn, C. W. A. Schram and A. J. De Jong, *J. Catal* **1973**, *31*, 438-443; c) S. Imamura, H. Sasaki, M. Shono and H. Kanai, *J. Catal.* **1998**, *177*, 72-81.

[18] a) S. Thorimbert, S. Klein and W. F. Maier, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3787-3792; b) D. C. M. Dutoit, U. Gobel, M. Schneider and A. Baiker, *J. Catal* **1996**, *164*, 433-439; c) S. Imamura, T. Nakai, K. Utani and H. Kanai, *J. Catal* **1996**, *161*, 495-497; d) H. Kochkar and F. Figueras, *J. Catal* **1997**, *171*, 420-430.

[19] a) A. Corma, P. Esteve, A. Martinez and S. Valencia, *J. Catal* **1995**, *152*, 18-24; b) L. Y. Chen, C. K. Chuan and S. Jaenicke, *Catal. Lett* **1998**, *50*, 107-114; c) S.C. Laha and R. Kumar, *Micro. Meso. Mat* **2002**, *53*, 163-177; d) F. Farzaneh, E. Zamanifar and C. D. Williams, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *218*, 203-209; e) W. Fan, P. Wu and T. Tatsumi, *J. Catal* **2008**, *256*, 62-73; f) V. Sazo, C. M. Lopez, M. De Quesada, J. M. Vieira, *Catal. Today* **2011**, *172*, 8-12.

[20] M. S. Rigutto and H. van Bekkum, *J. Mol. Catal A: Chem* **1993**, *81*, 77

[21] a) C. Cattiviera, F. Figueras, J. M. Fraile, J. I. Garcia and J. A. Mayoral, *Tetrah. Lett* **1995**, *36*, 4125-4128; b) B. M. Choudary, V. L. K. Valli, A. D. Prasad and *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1990**, 721; c) R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Bîrjega, R. Zăvoianu and E. Angelescu, *Catal. Lett* **2009**, *134*, 309-317; d) E. Angelescu, R. Ionescu, O. D. Pavel, R. Zăvoianu, R. Bîrjega, C. R. Luculescu, M. Florea and R. Olar, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2010**, *315*, 178-186; e) S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps and H. Khalaf, *Appl. Clay. Sci* **2010**, *48*, 431-437.

[22] a) V. K. Yadav and K. K. Kapoor, *Tetrah. Lett* **1994**, *35*, 9481-9484; b) R. Antonioletti, F. Bonadies, L. Locati and A. Scettri, *Tetrah. Lett.* **1992**, *33*, 3205-3206; c) B. Dutta, S. Jana, A. Bhattacharjee, P. Gütllich, S.-I. Iijima and S. Koner, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 696-704; d) B. Qi, X. H. Lu, D. Zhou, Q. H. Xia, Z. R. Tang, S. Y. Fang, T. Pang and Y. L. Dong, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2010**, *322*, 73-79; e) R. J. Chimentão, F. Medina, J. L.G. Fierro, J. Llorca, J. E. Sueiras, Y. Cesteros and P. Salagre, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2007**, *274*, 159-168; f) N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2013**, *374-375*, 1-6.

[23] F. Wattimena and H. P. Wulff, *British Patent 1, 249, 079. Shell Oil Company* **1971**.

- [24] R.A. Sheldon, I. W. C. E. Arends and H. E. B. Lemmers, Supported Reagents and Catalysis in Chemistry. (B. K. Hodnett, A. P. Kybett, J. H. Clark and K. Smith, eds.), Royal Society of Chemistry, Limerick **1997**, pp 37.
- [25] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral and E. Vispe, *J. Catal* **2001**, *204*, 146-156.
- [26] J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral and E. Vispe, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *245*, 363-376.
- [27] S. Imamura, H. Sasaki, M. Shono and H. Kanai, *J. Catal* **1998**, *177*, 72-81.
- [28] T. A. Nijhuis, T. Q. Gardner and B. M. Weckhuysen, *J. Catal* **2005**, *236*, 153-163.
- [29] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *241*, 23-32.
- [30] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *248*, 226-232.
- [31] S. Martinez-Méndez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'Ornelas and H. Krentzien, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *252*, 226-234.
- [32] V. R. Choudhary, R. Jha, N. K. Chaudhari and P. Jana, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 1556-1560.
- [33] M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen* **2007**, *325*, 256-262.
- [34] A. S. Reddy, C-Y. Chen, C-C. Chen, S-H. Chien, C-J. Lin, K-H. Lin, C-L. Chen and S-C. Chang, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2010**, *318*, 60-67.
- [35] D. C. M. Dutoit, M. Schneider and A. Baiker, *J. Catal* **1995**, *153*, 165-176.
- [36] a) S. Klein, B. M. Weckhuysen, J. A. Martens, W. F. Maier and P. A. Jacobs, *J. Catal.* **1996**, *163*, 489-491; b) J. B. Miller and E. I. Ko, *Catal. Today* **1997**, *35*, 269-292; c) D. C. M. Dutoit, R. Hutter, and A. Baiker, *J. Catal* **1996**, *161*, 651-658; d) D. C. M. Dutoit, M. Schneider, and A. Baiker, *J. Catal* **1996**, *164*, 433-439.
- [37] a) W. F. Maier, J. A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Ver-cruysse and P.A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Ener.* **1996**, *35*, 180-182; b) E. Lotero, D. Vu, C. Nguyen, J. Wagner and G. Larsen, *Chem. Mater* **1998**, *10*, 3756-3764; c) C. A. Muller, M. Maciejewski, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal* **1999**, *184*, 280-293.
- [38] H. Kochkar and F. Figueras, *J. Catal* **1997**, *171*, 420-430.
- [39] F. Figueras and H. Kochkar, *Catal. Lett* **1999**, *59*, 79-81.
- [40] V. Lafond, P. H. Mutin and A. Vioux, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2002**, *182-183*, 81-88.
- [41] S. K. Samantaray and K. Parida, *Catal. Comm* **2005**, *6*, 578-581.

- [42] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki and S. Tichy, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 950-956.
- [43] H. Nur, *Mat. Sci. Eng: B* **2006**, *133*, 49-54.
- [44] K. A. Jørgensen, *Chem. Rev* **1989**, *89*, 431-458.
- [45] F. Quignard, A. Choplin and R. Teissier, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *120*, L27-L31.
- [46] S. Gontier and A. Tuel, *Appl. Catal. A: Gen* **1996**, *143*, 125-135.
- [47] C. Pallazi, L. Oliva, M. Signoretto and G. Strukul, *J. Catal* **2000**, *194*, 286-293.
- [48] M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna and G. Strukul, *J. Catal* **2002**, *212*, 193-200.
- [49] A. Aronne, M. Turco, G. Bagnasco, G. Ramis, E. Santacesaria, M. Di Serio, E. Marenna, M. Bevilacqua, C. Cammarano and E. Fanelli, *Appl. Catal. A: Gen* **2008**, *347*, 179-185.
- [50] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *J. Sol-Gel. Sci. Tech* **2012**, *64*, 637-642.
- [51] R. R. Moskalyk and A. M. Alfantazi, *Miner Eng* **2003**, *16*, 793-805.
- [52] a) B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25-46; b) J. Haber, *Catal. Today* **2009**, *142*, 100-113.
- [53] D.L. Kepert, *The Early Transition Elements, Academic Press, London, . 1972*.
- [54] M. Baltes, *Ph.D. Thesis, University of Antwerp, Belgium 2001*.
- [55] S. Surnev, M. G. Ramsey and F. P. Netzer, *Prog. Surf. Sci* **2003**, *73*, 117-165.
- [56] K. V. R. Chary, C. P. Kumar, P.V. R. Rao and V.V. Rao, *Catal. Comm* **2004**, *5*, 479-484.
- [57] a) L. J. Burcham, G. Deo, X. Gao and I. E. Wachs, *Top. Catal* **2000**, *11/12*, 85-100; b) T. Feng and J. M. Vohs, *J. Catal* **2003**, *221*, 619-629; c) T. Feng and J. M. Vohs, *J. Catal* **2004**, *221*, 619-629; d) T. Kim and I. E. Wachs, *J. Catal* **2008**, *255*, 197-205; e) H. Guo, D. Li, D. Jiang, W. Li and Y. Sun, *Catal. Comm* **2009**, *11*, 396-400; f) K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar and G. V. Sagar, *Appl Catal A: Gen* **2003**, *246*, 335-350; g) I. E. Wachs, *Appl Catal A: Gen* **2011**, *391*, 36-42.
- [58] a) A.J. Van Hengstum, J.G. Van Ommen, H. Bosch and P.J. Gellings, *Appl. Catal* **1983**, *8*, 369-382; b) D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev and M.V. Abrashev, *Appl. Catal. A: Gen* **2001**, *209*, 291-300; c) H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero and A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal Today* **2009**, *142*, 227-233; d) C. Gannoun, R. Delaigle, P. Eloy, D. P. Debecker, A. Ghorbal and E. M. Gaigneaux, *Catal. Comm* **2011**, *15*, 1-5; e) A. Bruckner and M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, *157*, 311-334.
- [59] a) T. C. Watling, G. Deo, K. Seshan, I. E. Wachs and J. A. Lercher, *Catal. Today* **1996**, *28*, 139-145; b) T. Blasco, A. Galli, J. M. L. Nieto and F. Trifiro, *J. Catal* **1997**, *169*, 203-211;

- c) G. G. Corte and M. A. Banares, *J. Catal* **2002**, *209*, 197-201; d) P. Concepcion, M. Navarro, T. Blasco, J. Lopeznieto, B. Panzacchi and F. Rey, *Catal. Today* **2004**, *96*, 179-186; e) M. Martinez-huerta, X. Gao, H. Tian, I. Wachs, J. Fierro and M. Banares, *Catal Today* **2006**, *118*, 279-287; f) D. Shee, G. Deo and A. M. Hirt, *J Catal* **2010**, *273*, 221-228; g) V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi and E. L. Sham, *Appl Catal A: Gen* **2006**, *312*, 134-143.
- [60] D. Rohan and B.K. Hodnett, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, *151*, 409-422.
- [61] Y-C. Lin, C-H. Chang, C-C. Chen, J-M. Jehng and S-G. Shyu, *Catal. Comm* **2008**, *9*, 675-679.
- [62] a) A. W. Sexton, B. Kartheuser, C. Batiot, H. W. Zanthoff and B. K. Hodnett, *Catal.Today* **1998**, *40*, 245-250; b) X. Gao, M. A. Banares and I. E. Wachs, *J. Catal* **1999**, *188*, 325-331; c) X. Gao, J-M. Jehng and I. E. Wach, *J. Catal* **2002**, *209*, 43-50; d) D. I. Enache, E. Bordes, A. Ensuque and F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A: Gen* **2004**, *278*, 103-110.
- [63] K. Lemke, H. Ehrich, U. Lohse, H. Berndt and K. Jähnisch, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *243*, 41-51.
- [64] K.Teramura, T. Tanaka, T. Yamamoto and T. Funabiki, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2001**, *165*, 299-301.
- [65] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Zhu and X. Wang, *Appl. Catal. B: Env* **2005**, *61*, 36-46.
- [66] a) A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N.Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane and C. Kappenstein, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, *305*, 1-6; b) E. F. Aboelfetoh and R. Pietschnig, *Catal. Lett* **2008**, *127*, 83-94; c) E. F. Aboelfetoh, M. Fechtelkord and R. Pietschnig, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2010**, *318*, 51-59; d) Y. N.Tchenar, D. Lahcen, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *Res. J. Pharma. Biolog. Chem. Sci* **2011**, *2*, 192-199; e) Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Bull. Mater.Sci* **2012**, *35*, 673-681.
- [67] S. EL Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy and C. Kappenstein, *Bull. Mater.Sci* **2012**, *35*, 1187-1194.
- [68] G. Mitran, É. Makó, Á. Rédey and I-C. Marcu, *Comptes Rendus Chimie* **2012**, *15*, 793-798.
- [69] T. F. R. Shen, M-H. Lai, T. C. K. Yang, I. P. Fu, N-Y. Liang and W-T. Chen, *J.Taiwan. Inst. Chem. Eng* **2012**, *43*, 95-101.
- [70] D. P. Debecker, K. Bouchmella, R. Delaigle, P. Eloy, C. Poleunis, P. Bertrand, E. M. Gaigneaux and P. H. Mutin, *Appl. Catal. B: Env* **2010**, *94*, 38-45.

- [71] B. M. Reddy, K. N. Rao, G. K. Reddy and P. Bharali, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, 253, 44-51.
- [72] K. Shimura, K. Fujita, H. Kanaia, K. Utani and S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen* **2004**, 274, 253-257.
- [73] A. F. Popa, *Thèse de doctorat Université de Poitiers France* **2002**.
- [74] D. C. Bradley, R.C.Mehrotra and D.P.Gaur, *Academic Press, New York* **1978**.
- [75] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem* **1988**, 18, 259-341.
- [76] M. Nguéfack, *Thèse de Doctorat Université de Poitiers France* **1999**.
- [77] G.Ertl, H.Knözinger, F.Schüth and J. Weitkamp, *HandBook of Heterogenous Catalysis: Second, completely Revised and Enlarged Edition*, **2008**, p. 3867.
- [78] I. E. Wachs and B.M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, 157, 97-90.
- [79] M.A. Banares, X. Gao, J. L. G. Fierro and I.E. Wachs, *Stud. Surf. Sci. Catal* **1994**, 110, 295-304.
- [80] M.M. Koranne, J.G. Goodwin Jr and G. Marcelin, *J. Catal* **1994**, 148, 203.
- [81] M. E. Harlin, V. M. Niemi and A.O. I. Krause, *J.Catal* **2000**, 195, 67-78.
- [82] C. B. Rodella and V. R. Mastelaro, *J. Phys. Chem. Sol* **2003**, 64, 833-839.
- [83] a) I. E. Wachs, *Catal.Today* **1996**, 27, 437-455; b) I. E. Wachs, *Catal.Today* **2005**, 100, 79-94.
- [84] a) G. Deo and I.E. Wachs, *J.Catal* **1994**, 146, 323-334; b) B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, in: *H.S. Nalwa (Ed.), Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Academic Press, San Diego* **2001**, Vol 1, pp 613-648.
- [85] J. Datka, A.M. Turek, J.-M. Jehng and I.E. Wachs, *J. Catal* **1992**, 135, 186-199.
- [86] G. Busca, G. Ramis and V. Lorenzelli, *J. Mol. Catal* **1989**, 50, 231-240.
- [87] H. Miyata, K. Fuji and T. Ono, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **1988**, 84(1), 3121.



Partie Expérimentale

1. Introduction

L'oxydation du cyclohexène qui est le but de cette étude a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire et l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP). La revue de littérature rapportée sur l'époxydation des oléfines a permis de mettre la lumière sur les grands axes de recherches concernant ce sujet. Deux catégories de paramètres peuvent influencer sur la réaction d'époxydation:

- ◆ les paramètres liés à la préparation des catalyseurs,
- ◆ les paramètres liés aux conditions de réaction du test catalytique.

En effet, plusieurs méthodes de préparation ont été proposées telles que la méthode sol-gel et la préparation par imprégnation. La technique sol-gel amène de nouvelles approches pour la synthèse des matériaux poreux et des oxydes simples et mixtes ^[1]. Chaque étape de ce processus peut être facilement contrôlée et modifiée à fin d'avoir un produit spécifique permettant de donner les meilleures caractéristiques catalytiques ^[2]. La méthode d'imprégnation quant à elle consiste en la mise en contact du support avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de solution pendant un temps donné.

Les matériaux à base d'oxyde de vanadium ont ainsi été préparés par ces deux méthodes :

- la voie sol-gel pour les matériaux suivants avec différentes teneurs en vanadium :
 - 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂.
 - 5, 10, 15 et 20%VO₂-SiO₂
- l'imprégnation pour différentes teneurs en vanadium:
 - 5%VO₂/ZrO₂.
 - 5, 10, 15 et 20%VO₂/CeO₂.

Cette étude sera consacrée à la préparation de ces matériaux puis à la description des différentes techniques de caractérisation et en dernier lieu à la réaction du test catalytique où les procédures de préparation, les techniques de caractérisation ainsi que les conditions du test catalytique seront détaillées.

2. Préparation par voie sol-gel

2.1. Synthèse des oxydes simples

Deux oxydes simples SiO_2 et TiO_2 sont préparés suivant la méthode sol-gel décrite par G.Wang et al ^[3]. Les deux précurseurs utilisés sont respectivement, le tétraéthylorthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS 98 %, Aldrich) et le tetraisopropanolate de titane $(\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ 97 %, Aldrich)

Dans un bécher, 16,8 mL de TEOS ou tetraisopropanolate de titane est mélangée avec 13,24 mL d'éthanol ou 14 mL de propanol et 4 mL de HNO_3 (2,5 mol L^{-1}). Ce mélange est agité pendant une nuit. Le gel formé est séché dans un bain de sable à 60 °C pendant 24 h ensuite dans l'étuve à 120 °C toute une nuit. Le matériau obtenu est ensuite broyé et calciné à 400 °C pendant 4 h.

2.2. Synthèse des oxydes mixtes

Dans ce travail, les différents oxydes mixtes sont de type $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec 5 % en teneur de vanadium. L'oxyde mixte $X\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ est préparé avec trois autres pourcentages 10, 15 et 20 % en teneur de vanadium.

Les précurseurs de Ti et Si sont les mêmes que cités précédemment pour la préparation des oxydes simples. Pour celui de l'aluminium c'est le tri sec-butoxyde d'aluminium $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Al}$, Aldrich 95%). Le précurseur pour le vanadium est le métavanadate d'ammonium $(\text{NH}_4\text{VO}_3$, Strem chemicals 99 %).

a. Préparation de 5% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ et 5% $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$

Les catalyseurs $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ sont préparés suivant la méthode sol-gel décrite par Klein et al ^[4], réalisée par les étapes suivantes :

1^{ère} étape : dans un bécher, 0,46 g de NH_4VO_3 est dissoute dans 17,5 mL de titrapropanolate de titane ou 20,1 mL de TEOS et 14 mL de propanol ou 16 mL d'éthanol.

L'hydrolyse et la gélification sont atteintes en ajoutant goutte à goutte 4,5 mL de HCl au mélange avec agitation à la température ambiante.

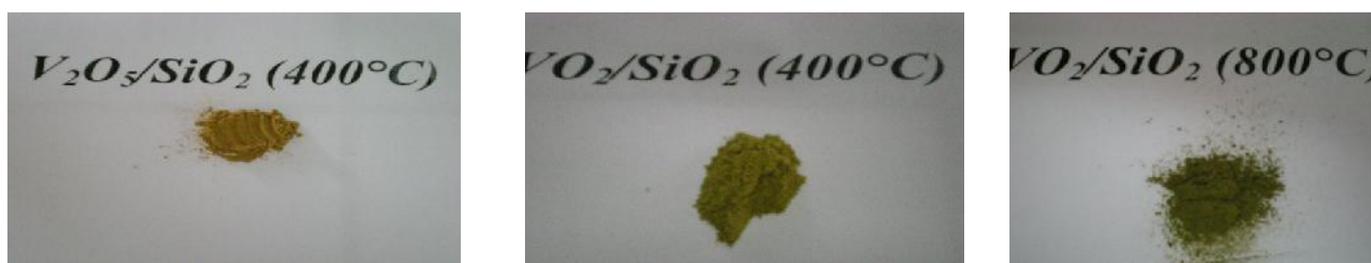
2^{ème} étape: correspond au vieillissement, après la gélification, le gel est laissé 24 h dans un bécher couvert et à température ambiante, en suite il est séché au bain de sable à la

température de 80 °C pendant une nuit, puis dans l'étuve pendant une deuxième nuit à la température de 120 °C. Le matériau solide résultant est broyé.

3^{ème} étape: correspond à la calcination et à la réduction. Un catalyseur doit subir divers traitements d'activation afin d'ajuster ses propriétés physiques et chimiques. Ces traitements sont généralement thermiques sous flux de gaz.

La calcination permet de casser la liaison métal ligand du complexe métallique. Elle se fait sous débit d'air ou O₂. Lors de la calcination l'oxyde de vanadium a un degré d'oxydation plus élevé (+V), la réduction permet de limiter le degré d'oxydation, l'oxyde de vanadium passe à un degré d'oxydation réduit, en supposant qu'il obtient un degré (+IV). Elle se fait sous débit de H₂.

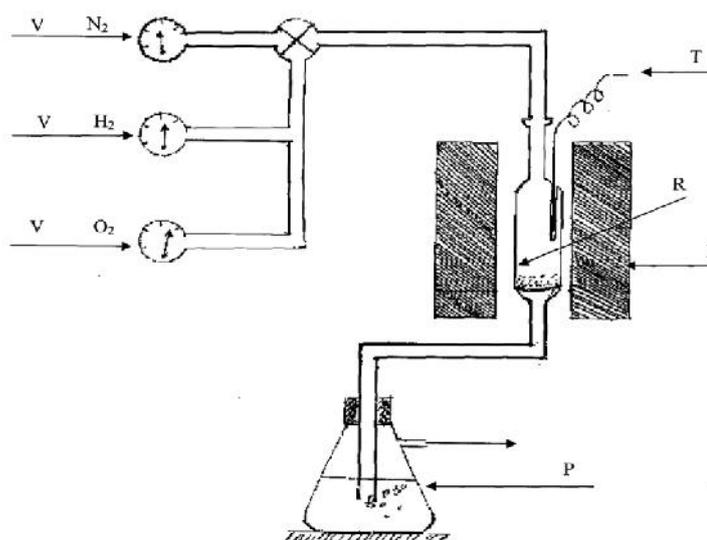
D'après la littérature ^[5], l'oxyde de vanadium VO₂ qui a une couleur verte foncée, est obtenu par une réduction douce de V₂O₅ de couleur orange.



- **Mode opératoire de calcination et réduction**

Le catalyseur est déposé sur le fritté du réacteur (figure II-1) et l'ensemble est mis verticalement, dans un four tubulaire commandé par un programmeur de températures. Le montage est purgé avec l'azote, à température ambiante, pendant 5 à 10 min afin d'expulser l'air, ensuite le débit de gaz constitué de 20 % d'oxygène et 80 % d'azote pour la calcination et de 100 % d'hydrogène pour la réduction, est réglé à 60 mL/min de gaz à l'aide d'un débitmètre.

Le four est réglé de manière à ce qu'il chauffe jusqu'à 400 °C avec une élévation de température contrôlée (5 °C/min). La chaleur du four est stabilisée durant 4 h, le four est ensuite arrêté et refroidi jusqu'à 50 °C. Le réacteur est ensuite purgé par l'argon jusqu'à ce qu'il atteigne la température ambiante. Un traitement thermique a été effectué sur les catalyseurs à une température élevée de 800 °C pendant 4 heures sous un débit modéré (28 mL/min) de gaz neutre (Argon).



V : vanne, F : four, R réacteur, T thermocouple, P : piège

Figure II-1 : Montage de Four pour la calcination et la réduction

En ce qui concerne les oxydes mixtes $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ avec 10, 15 et 20 % en teneur de vanadium, la préparation est la même que celle de $5\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ sauf que les quantités changent et sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau II-1 : Quantités des réactifs pour les systèmes $X\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$.

catalyseurs	Masse(NH_4VO_3) (g)	Volume (TEOS) (mL)	Volume (Ethanol) (mL)	Volume (HCl) (mL)
$5\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	0,57	20,1	16	4,5
$10\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	1,13	19,27	15,17	4,31
$15\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	1,71	17,00	14,33	4,07
$20\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	2,27	17,13	13,49	3,83

b. Préparation de $5\%\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cet oxyde est préparé selon le protocole de Yoldas ^[6]. L'hydrolyse de 0,11 g tri-sec-butoxyde d'aluminium a été réalisée par l'addition de 66,6 mL d'eau à 60 °C sous agitation pendant 1 h. L'addition de 0,11 mL de HCl et 0,57 g de NH_4VO_3 sous agitation pendant 2 h à 80 °C conduisent à la formation du gel. Ce dernier a été chauffé dans l'étuve à 120 °C

pendant une nuit. Après broyage, le solide obtenu subit une calcination et une réduction à 400 °C puis un traitement thermique sous argon à 800 °C, en suivant la même procédure décrite ci dessus.

3. Préparation par imprégnation

Les catalyseurs 5%VO₂/ZrO₂ et 5, 10, 15 et 20%VO₂/CeO₂ sont préparés par imprégnation.

3. 1. Les supports

L'oxyde de cérium (CeO₂, Aldrich 99 %) et l'oxyde de zircon (ZrO₂, Prolabo 99 %) sous forme d'une poudre blanche sont les supports utilisés pour l'imprégnation. Ils ont été tamisés pour ne retenir que les grains de diamètre compris entre 0,1 et 0,125 µm, puis calcinés à 400 °C pendant 4 h sous air (20 % O₂, 80 % N₂) avec un débit de 1 cm³/s.

3. 2. Les oxydes supportés

Les catalyseurs 5%V/M_xO_y, (M = Zr ; Ce), ont été préparés par imprégnation du support avec une solution du sel de vanadium choisi, NH₄VO₃, dans l'acide nitrique (HNO₃, Aldrich 30 %) de la manière suivante :

- ✓ Une quantité de 0,57 g du précurseur est placée dans un bécher et immergée dans le HNO₃ sous agitation pendant 2 h.
- ✓ 4,75 g du support est ajoutée au mélange et laissé sous agitation pendant 24 heures ce qui permet une parfaite répartition du sel précurseur sur tous les grains du support.
- ✓ Le mélange est mis dans un bain de sable (60 °C) pendant une nuit, afin d'évaporer le solvant, et obtenir une poudre sèche.
- ✓ Le solide, ainsi obtenu, est mis dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit.

❖ Activation thermique

Le solide ainsi préparé est encore un précurseur du catalyseur utilisé dans la réaction. Avant utilisation, il doit être activé et cette activation est en effet la dernière étape de préparation. Les petits détails de l'activation peuvent déterminer la morphologie de surface du catalyseur. Dans cette étape, le précurseur est converti à l'état d'oxyde métallique supporté.

Le solide est calciné à 400 °C pendant 4 h. Une fois terminée, l'oxyde de vanadium a un degré d'oxydation (+V), puis ce dernier subit une réduction pour passer à un degré d'oxydation réduit, en supposant qu'il obtient un degré (+IV). Elle se fait sous débit de H₂. Les matériaux calcinés et réduits subissent un traitement thermique sous argon pendant 4 h à 800 °C. Les détails de cette activation ont été donnés auparavant.



Pour les oxydes supportés VO₂/CeO₂ avec 10, 15 et 20 % en teneur de vanadium, la préparation est la même que celle de 5%VO₂/CeO₂ sauf que les quantités changent et sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau II-2 : Quantités des réactifs pour les systèmes X%VO₂-CeO₂

catalyseurs	Masse(NH ₄ VO ₃) (g)	Masse (CeO ₂) (g)	Volume (HNO ₃) (mL)
5%VO ₂ /CeO ₂	0,57	4,75	40
10%VO ₂ /CeO ₂	1,13	4,50	80
15%VO ₂ /CeO ₂	1,71	4,25	120
20%VO ₂ /CeO ₂	2,27	4,00	160

4. Techniques de caractérisation

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes méthodes d'analyse physico-chimique à savoir :

- L'analyse quantitative par plasma à couplage inductif (ICP) ou par absorption atomique de flamme (AAF).
- La détermination de la surface spécifique par adsorption de l'azote en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- L'analyse thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD).
- La microscopie électronique à balayage MEB avec EDX.
- L'analyse spectroscopique d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- La spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (UV-Vis en RD).
- La détermination des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Il faut signaler que :

- Les analyses (DRX, ATG-ATD, BET et AAF) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Chimie Organique LACCO de l'université de Poitiers (France).
- Les analyses (ICP-OES, Mesure de l'acidité par IR, DRX) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Spectrochimie LCS de l'université de Caen (France).
- Les analyses (UV-Visible du solide, MEB, IRTF et BET) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO de l'université de Tlemcen (Algérie).

4. 1. Analyse chimique

Par ICP-OES

La spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif (ICP-OES) est une méthode qui consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon, ou parfois d'hélium. Les atomes de la matière à analyser sont transformés en ions par une sorte de flamme extrêmement chaude jusqu'à 8000 K, mais en général autour de 6000 K pour les applications géochimiques. Certains appareils sont cependant dotés d'une option dite « à

plasma froid », qui permet de chauffer à plusieurs centaines de K tout de même, ainsi que l'analyse de molécules organiques qui seraient autrement détruites.

L'échantillon pénètre généralement dans le plasma sous une forme condensée (liquide ou solide), et doit donc subir les changements d'états suivants : fusion (pour les solides), vaporisation, ionisation. L'introduction a lieu au centre du plasma, parallèlement au flux de gaz plasmagène. L'échantillon doit être introduit dans le plasma sous une forme finement divisée, car les puissances utilisées (généralement inférieures à 2000 watts de puissance incidente) ne permettent pas de traiter des particules de taille supérieure au micromètre durant leur temps de résidence au sein du plasma; si l'on veut analyser un solide, il faut donc d'abord le transformer en une suspension de fines particules, portées par un courant de gaz plasmagène. Les torches à plasma HF (haute fréquence) qui servent à créer et confiner la décharge à l'intérieur de l'inducteur (tout en isolant électriquement le plasma de l'inducteur) doivent assurer le transport et la pénétration de l'échantillon dans le plasma.

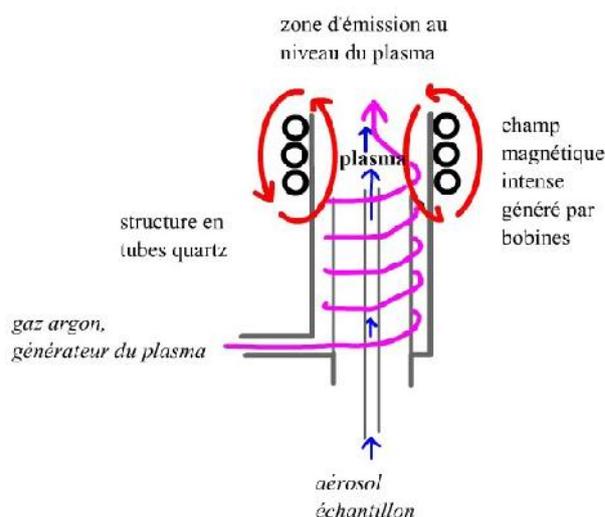


Figure II-2 : Vue schématique d'un spectromètre d'émission optique à plasma par couplage inductif.

- **Préparation des échantillons par dissolution (aussi appelée minéralisation par voie humide).**

La voie la plus employée est celle de la dissolution, en général dans un acide, afin d'analyser la solution. Celle-ci est injectée dans le plasma sous la forme d'un aérosol fin, généré par un dispositif pneumatique (nébuliseur), ultrasonique ou physico-chimique (*electrospray*). Les particules les plus fines sont ensuite sélectionnées par des méthodes de

ségrégation physique (centrifugation, impact sur un obstacle, sédimentation) dans une chambre de nébulisation. Récemment, certains nébuliseurs dits « à injection directe » ont été développés, permettant la formation de l'aérosol directement au sein du plasma, avec l'avantage d'économiser la partie de l'échantillon autrement perdue dans la chambre de nébulisation, augmentant ainsi le rendement de l'aérosol généré allant au plasma.

Pour cela 50 mg du matériau est mélangé avec 0,5 mL d'eau régale ($\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1/3$ V/V) et 3 mL de HF dans un flacon en téflon. Le mélange est chauffé à 110 °C pendant 1 h puis il est refroidit à la température ambiante. Une solution de 2,8 g de H_3BO_3 avec 10 mL d'eau déminéralisée est ajoutée à la solution précédente. Le mélange est transvasé dans une fiole en téflon de 100 mL dont le mélange est dilué avec l'eau déminéralisée.

Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil Varian ICP OES.

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 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'en 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, 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 N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et qui sont moins atomisés par la flamme air/acétylène.

- **Manipulation et mesure**

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

L'échantillon 5%VO₂/CeO₂ est pesé puis solubilisé dans 3 mL d'acide chlorhydrique, 5 mL d'acide nitrique et 1 mL d'acide fluorhydrique. La minéralisation s'effectue pendant 1 h à 1000 W. 6 mL d'acide borique est ajoutée pour complexer l'excès d'acide fluorhydrique. La complexation s'effectue pendant 30 min à 1000 W.

Pour déterminer la concentration de Vanadium (V), la longueur d'onde 318,40 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 0 à 200 mg L⁻¹ ont été utilisés. Cinq solutions étalons ont été préparées : 50, 100, 120, 150 et 200 mg L⁻¹. La figure II-3 présente l'étalonnage du vanadium.

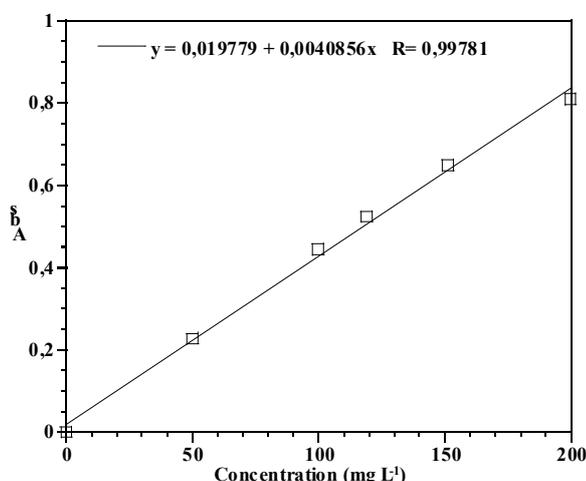


Figure II-3 : Etalonnage du vanadium par absorption atomique.

4. 2. Mesure de surfaces spécifiques et volumes poreux (BET)

a. Principe

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique est l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à sa température d'ébullition (77,4 K). Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide à étudier. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique S de l'échantillon.

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

avec S la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3), N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), S' la surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 , $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), V_M le volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et m la masse de l'échantillon en (g).

La mesure commence aux faibles valeurs de pression relative, et la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface du matériau est mesurée. La dépendance entre le volume adsorbé et la pression à laquelle il s'adsorbe représente l'isotherme d'adsorption. En mesurant en sens inverse les quantités d'azote qui restent adsorbées aux pressions décroissantes, nous avons l'isotherme de désorption. Généralement, ces deux isothermes ne sont pas superposables et présentent le phénomène d'hystérésis. En effet, si les pores ont des dimensions moyennes (mésopores de plus de 2 nm et moins de 50 nm). La pression à laquelle le pore se remplira sera plus grande que celle à laquelle il se videra. La classification IUPAC décrit six types d'isothermes d'adsorption et quatre types d'hystérésis [7]. Les isothermes peuvent être décrites par différentes équations, les plus utilisées étant l'équation BET (Brunauer, Emmet, Teller) [8] ou le modèle de Langmuir, mieux adapté pour des solides microporeux. Pour les solides mésoporeux la surface spécifique est déterminée en traçant l'isotherme BET

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

V_A = volume d'azote adsorbé (en cm^3/g STP)

V_M = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en cm^3 STP)

P = pression

P_s = pression saturante du gaz à température d'adsorption

C = constante numérique

La forme mathématique de cette équation est une droite sur un domaine de pression relative entre 0,05 et 0,3, mais qui peut varier en fonction du système étudié. Au-delà de ces limites, l'adsorption multicouche devient très importante et la représentation graphique sera une courbe. Sur la partie linéaire, en déterminant l'ordonnée à l'origine $a = \frac{1}{v_m c}$ et la pente de la droite $b = \frac{c-1}{v_m}$, le volume d'azote gazeux équivalent à une monocouche qui s'adsorbe à la surface et se calcule avec :

$$V_m = \frac{1}{(a + b)}$$

La valeur de la constante C, déterminée à l'aide de la relation $C = \frac{b}{a} + 1$, donne une indication sur l'énergie d'adsorption des molécules de la première couche (elles sont proportionnelles). Si la constante C est élevée, l'adsorption des molécules gazeuses se fera davantage pour réaliser d'abord la monocouche et seulement après débutera l'adsorption multicouches.

L'adsorption-désorption d'azote permet aussi de tirer des informations concernant la distribution poreuse des matériaux ; en effet, à l'intérieur d'un pore de faible dimension, un gaz se condense à une pression relative (rapport P/P₀) inférieure à l'unité. A. Zsigmondi fut le premier à utiliser cet effet pour estimer la taille des pores^[9]. Toutes les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin ; dans l'hypothèse de pores cylindriques, ouverts d'un côté nous avons :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2 \gamma V_M}{R T r}$$

γ = coefficient de tension superficielle (8,85 10⁻³ J. m⁻² pour l'azote)

V_M = volume molaire du liquide (3,471 10⁻² L. mol⁻¹ pour l'azote)

r = rayon du ménisque de liquide (signe négatif pour l'adsorption)

R = constante des gaz parfaits (8,314 J. K⁻¹.mol⁻¹)

T = température (K)

La mesure commence aux faibles valeurs de pression d'azote qui va se condenser et remplir d'abord les pores les plus petits. A la pression de vapeur saturante tous les pores seront remplis. Chaque incrément de pression entraîne l'adsorption d'une nouvelle quantité

d'azote (dans le domaine $P/P_0 = 0,42-1$) ^[10], dans des pores de diamètres de plus en plus grands ; la méthode nous permet donc de calculer le volume poreux en fonction de la taille des pores. Un modèle très utilisé a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (la méthode BJH) ^[11].

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un coté) est calculé par la relation :

$$d = \frac{4.V}{S} . 10^4$$

d = diamètre moyen (Å)

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

S = surface spécifique (m^2 / g)

b. Conditions d'analyse

La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs : 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-TiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃, et 5%VO₂/ZrO₂ calcinés et réduits à 400°C et traités à 800 °C sous argon 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 (LACCO, Poitiers).

Pour effectuer la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 6 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.

Les catalyseurs 5%V₂O₅-SiO₂, 5%V₂O₅/CeO₂, 10, 15 et 20%VO₂-SiO₂, 5, 10, et 20% VO₂/CeO₂ et SiO₂ ont été déterminés à partir d'isothermes de physisorption de diazote à 77 K à l'aide d'un appareil Quantachrom Nova 1000 (LCSCO, Tlemcen).

Les catalyseurs ont été préalablement pesés et dégazés en flux d'azote pendant 3 h à 250 °C.

4. 3. Diffractions des rayons X

a. Principe

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et provoquent le phénomène de diffraction.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractogramme Bruker D5005 de géométrie θ - θ . Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'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 que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. 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.

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer ^[12].

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

où d est la taille moyenne des cristallites (\AA), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident (\AA), β la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (rad) et θ l'angle de Bragg.

Pour avoir une bonne précision, nous appliquons la correction pour la longueur instrumentale du diffractomètre selon la formule de Warren ^[13].

$$B = \sqrt{B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{inst}}^2}$$

avec B_{inst} déterminée à l'aide d'une référence bien cristallisée, LaB6 (INIST)

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s.

b. Conditions de mesure

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes des catalyseurs: CeO_2 , $5\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, $5\%\text{VO}_2\text{-TiO}_2$, $5\%\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $5\%\text{VO}_2/\text{CeO}_2$ et $5\%\text{VO}_2/\text{ZrO}_2$ calcinés et réduits à 400°C et traités à 800°C sous argon est un diffractomètre Bruker D5005 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) (LACCO, Poitiers).

Pour les catalyseurs : ZrO_2 , $5\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $5\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, 10 , 15 et $20\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, 10 , 15 et $20\%\text{VO}_2/\text{CeO}_2$ et SiO_2 , l'appareil est un diffractomètre apanalytical X'pert pro équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) (LCS, Caen).

4.4 Analyse thermique (ATG-ATD)

a. Principe

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 du traitement. Cette technique permet donc de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), permet de déterminer les variations de masse de l'échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. On saura ainsi que, à chaque perte de masse, une réaction chimique au sein de l'échantillon a eu lieu.

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.

b. Conditions de mesure

Les échantillons préparés ont été analysés par analyse thermique (ATG/ATD) à l'aide d'un appareil de type SDT Q600 Instruments. 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 située dans le four. L'analyse se fait sous air avec une rampe en température de 5 °C/min dans l'intervalle de 25 à 1000 °C.

4.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB

a. Principe

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour obtenir des images à la surface des échantillons. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau, générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale, la vibration du réseau.

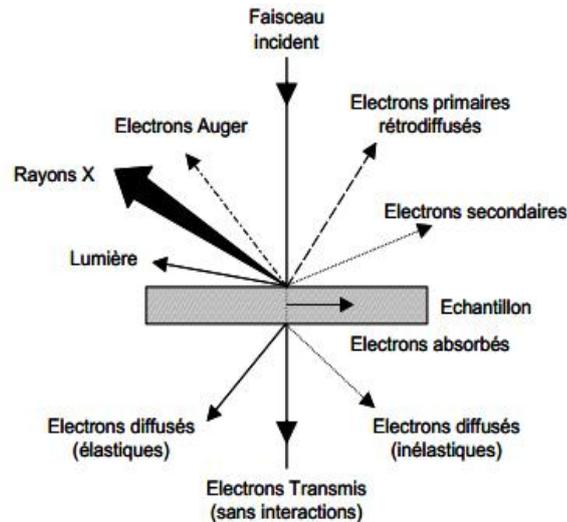


Figure II-4 : Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

La Figure II-4 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet.

b. Les électrons secondaires

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron.

L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

A cause de leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proches de la surface (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

c. Les électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés sont émis lors de la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. Ils ont une

sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

d. Les Rayons X (ou photons X)

L'émission d'un photon X permet à un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, de revenir à l'état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome a été éjecté, un électron d'une couche plus externe va combler la lacune. La différence d'énergies entre ces deux couches va provoquer l'émission d'un photon X.

Les photons X possèdent une énergie caractéristique propre à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont recueillis et classés suivant leurs énergies (EDS) ou leurs longueurs d'onde (WDS) pour donner des informations sur la composition de l'échantillon. Ils sont très pénétrants et sont émis d'une poire d'interaction d'un volume de l'ordre du micron cube.

Cette analyse appelée la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon).

e. Condition d'analyse

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée au laboratoire de microscopie à l'université de Tlemcen sur un appareil HITACHI TM1000-Swift-ED couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX. Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 40 kV par pas de 1 kV.

4.6. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

a. Principe

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Elle est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. Elle permet de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans ces solides. Cette méthode est une étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Le rayonnement incident, d'énergie $E = h C/\lambda$, est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au

tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la DR-UV est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure II-5).

La réflexion spéculaire (RS) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (RSV).

La réflexion diffuse (RD) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

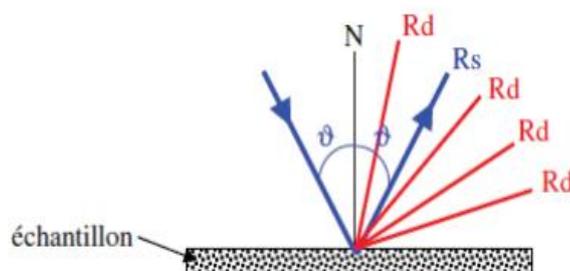


Figure II-5 : Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon Pulvérulent.

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont

considérés comme des rayonnements parasites et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

b. Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

c. Conditions de mesure

Les analyses sont effectuées sur un appareil Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre. Les matériaux en poudre ont été placés directement dans un porte-échantillon et les lignes de base sont effectuées avec MgO.



Figure II-6 : Accessoire de réflexion diffuse pour l'UV-Visible du solide

4.7 Spectroscopie IR en réflexion diffuse (IRTF)

a. Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le matériau analysé. Dans des conditions normales de température et de pression, les molécules sont animées de mouvements vibratoires pour une fréquence bien déterminée qui dépend de la nature de cette liaison mais également de son environnement électronique. Lorsque la fréquence du rayonnement électromagnétique, auquel sont exposées ces molécules, est proche de celle de leurs vibrations, ces dernières entrent en résonance: il y a alors absorption d'énergie qui s'accompagne d'une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Chaque groupement fonctionnel est ainsi caractérisé par des fréquences d'élongation et de déformation. Les principaux modes de vibrations des molécules sont: l'étirement (stretching) symétrique ou antisymétrique, le cisaillement (scissoring), le basculement (rocking), l'agitation hors du plan (wagging) et la torsion (twisting). Le domaine IR correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules est divisé en trois régions :

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

b. Conditions de mesure

Les mesures ont été opérées en réflexion diffuse à l'aide d'un accessoire de réflexion atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 400 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF).

4.8 Mesure de l'acidité par Infrarouge à Transformée de Fourier

a. Principe:

L'acidité d'un oxyde métallique peut être suivie par l'adsorption de molécules sonde à la surface. Le suivi peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration d'élongation ou de vibration des molécules adsorbées. 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 ce qui donne la formation de la pyridine

coordinée (Figure II-7), et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium (Figure II-8).

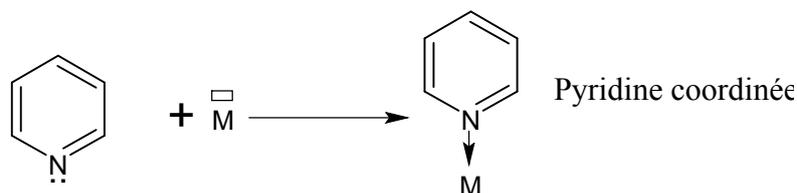


Figure II-7 : Schéma de formation de pyridine coordinée.

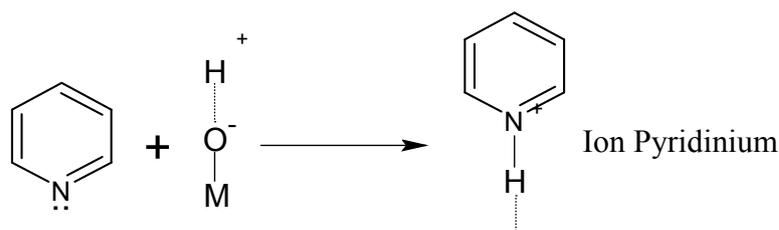


Figure II-8 : Schéma de formation de l'ion pyridinium.

Les différentes bandes d'absorption IR caractéristiques de ces espèces sont rassemblées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : 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 Brønsted)	1540 cm ⁻¹
Pyridine coordinée (sites acides de Lewis)	1450 cm ⁻¹ (l'intensité varie avec le nombre de sites) 1620 cm ⁻¹ (le nombre d'onde augmente avec la force d'acidité)

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Brønsted), 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⁻¹ donne une approche sur le nombre de ces sites.

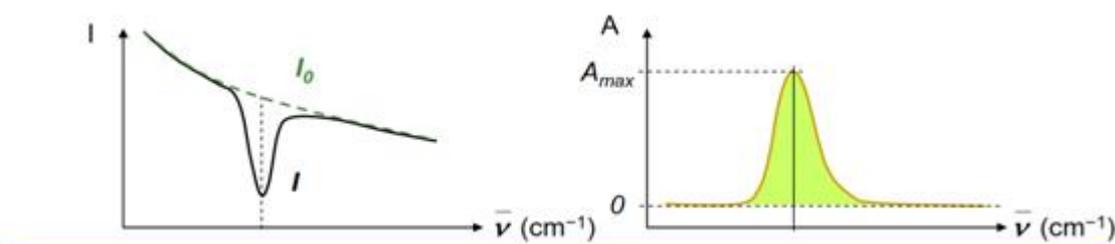
a. Aspect quantitatif

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$), dans le cas des solides (pastilles très fines), le produit $c \cdot l$ est la quantité d'espèces absorbantes interagissant avec le faisceau

lumineux : $c.l = n/S$, d'où l'intensité de l'absorbance intégrée peut être mesurée et donc le nombre des sites acides calculé à l'aide de l'équation suivante ^[14] :

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

De plus, du fait que le spectre infrarouge comporte des bandes plutôt que des raies, l'aire intégrée de la bande est généralement utilisée plutôt que son intensité maximale pour le calcul de l'absorbance.

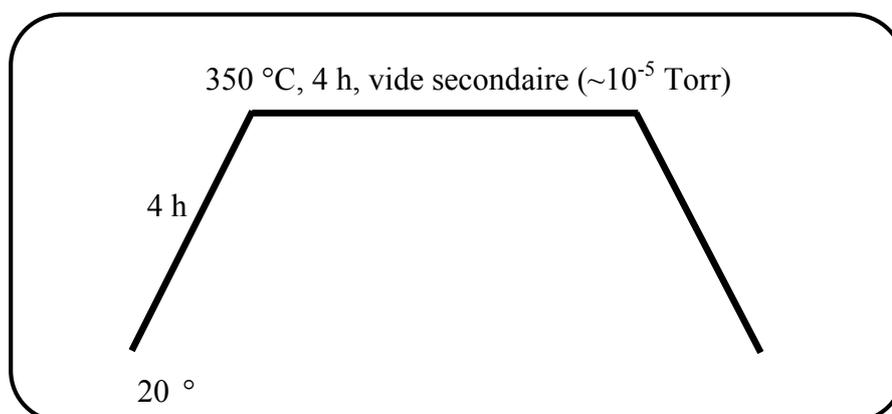


ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) S : surface de la pastille (cm^2)
 n : quantité de pyridine adsorbée (μmol) A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

En utilisant des valeurs de ε obtenus au laboratoire ou disponibles dans la littérature ($\varepsilon=1,3$ pour les sites de Brønsted et $\varepsilon=1,28$ pour les sites de Lewis), la surface A d'une bande est suivie en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc de ce fait la quantité de pyridine adsorbée à la surface peut être mesurée ^[15].

b. Protocole

Les catalyseurs étudiés sont dans un premier temps broyés dans un mortier puis pressé ($\sim 1,5 \text{ tonne/cm}^2$) pour former une pastille de 2 cm^2 et de 10 à 20 mg. Cette pastille est ensuite placée sur le porte pastille et introduite dans la cellule. Elle subit par la suite une activation comme suit :



Après la procédure d'activation, l'échantillon est ramené à la température ambiante et le spectre de référence est alors enregistré. Le système est mis sous vide, puis la pyridine est injectée à la température ambiante (1 Torr), puis le système est chauffé à 150 °C pendant 15 minutes. L'élimination totale de la pyridine faiblement adsorbée est réalisée pendant 15 minutes sous vide secondaire à la température ambiante. Ensuite, le catalyseur subit une thermodésorption progressive à partir de 50 °C jusqu'à 350 °C avec un pas de 50 °C tous les 15 minutes. Afin de mesurer le nombre total de sites acides de Brønsted et de Lewis, une soustraction de spectre se fait entre le spectre enregistré à différentes températures et le celui de référence. Les forces des sites acides s'identifient par le fait qu'un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température. La concentration des sites de Lewis respectivement de Brønsted capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située à 1620 cm^{-1} respectivement à 1545 cm^{-1} en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés.

Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre 4000–400 cm^{-1} avec un spectrophotomètre NEXUS- Nicolet à transformation de fourrier (résolution 4 cm^{-1}). Le logiciel OMNIC a été utilisé pour traiter les spectres.

5. Evaluation des performances catalytiques en époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle

Afin de réaliser les expériences, les produits suivants sont utilisés :

Tableau II-4 : Caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène (C_6H_{10} , $M = 82,15 \text{ g/mol}$)	PROLABO	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP)	ALDRICH	70
Heptane	FLUKA	99
Triphényl phosphine	SIGMA-ALDRICH	99
Acide sulfurique (H_2SO_4 , $M = 98,08 \text{ g/mol}$)	FLUKA	95
Iodure de potassium (KI, $M = 166 \text{ g/mol}$)	SIGMA-ALDRICH	99
Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$)	PROLABO	99

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 produit majoritaire avec l'utilisation du l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) comme oxydant et en présence d'un solvant. Le montage utilisé est présenté dans la figure II-9.

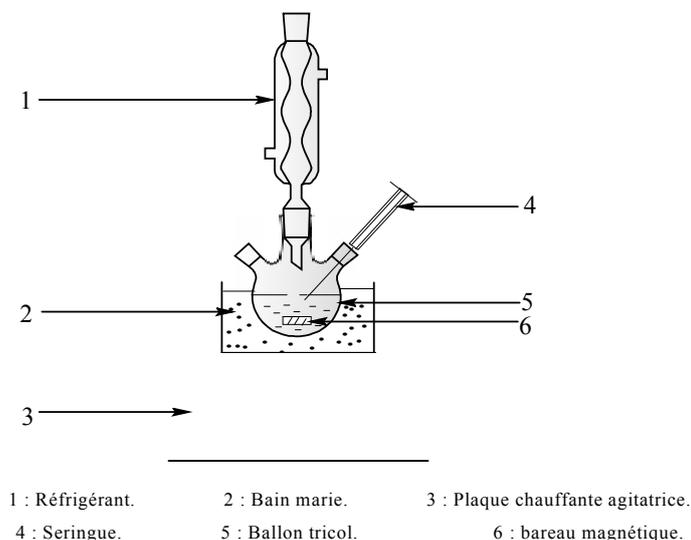


Figure II-9 Schéma du montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide.

L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse. Il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse en mélangeant le solvant avec le TBHP en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24 h. La phase organique utilisée pour la réaction, est séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter. La quantité de TBHP qui se trouve dans la phase aqueuse et organique, est quantifiée par la méthode de dosage iodométrique. L'analyse par titrage iodométrique de la phase aqueuse a montré que plus de 90 % de TBHP est transféré dans le solvant.

Titration iodométrique :

Principe:

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



Pour cela, il faut un excès de I^- et de H^+ ; nous prenons $n(I^-)/n(ROOH) > 4$ et $n(H^+)/n(ROOH) > 10$

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, le pouvoir oxydant de ce dernier est utilisé pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- (en milieu acide) (Eq2) puis dosé avec le thiosulfate (Eq1).

Préparation des échantillons à doser

Dans un erlenmeyer, 1,00 mL de solution de TBHP en phase organique ou en phase aqueuse, est additionné à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau. 0,5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau est ajoutée au mélange. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

La quantité de TBHP restant est déterminée par l'équation suivante :

$$n_{(TBHP)} = \frac{[C_{(Na_2S_2O_3)} * V_{(Na_2S_2O_3)} * V_{\text{phase aqueuse}}]}{2}$$

Les produits de la réaction d'époxydation montrée dans le schéma 1, sont suivis par analyse de la chromatographie en phase gaz. Pour cela des prélèvements de 0,9 mL sont prises par la seringue a partir du mélange réactionnel en fonction du temps.

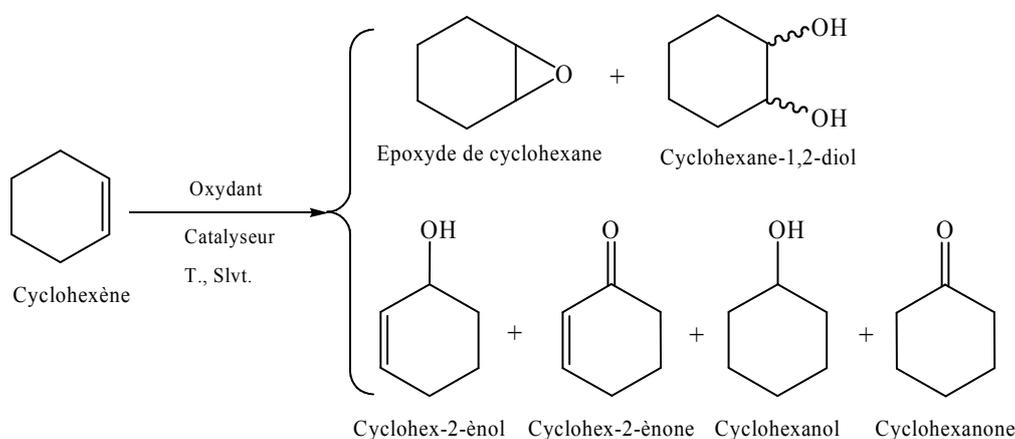


Schéma 1 : Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

Le TBHP étant un oxydant fort, il peut détruire la colonne de chromatographie, pour éviter cette réaction, nous avons utilisé la triphénylphosphine (TPP) afin de le transformer en alcool (schéma 2). Après chaque prélèvement, 0,9 mL du mélange réactionnel est ajouté à 0,1g de TPP et 1mL d'heptane. La TPP va réagir avec le TBHP pour former le tertio-butanol; il faut environ 30 minutes pour que la réaction entre la TPP et le TBHP se fasse tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur mécanique.

Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC14-B, équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Pressions :
 - _ P(N₂) = 25KPa
 - _ P(O₂) = 20KPa
 - _ P(H₂) = 40KPa
- Température de la colonne : (4 min) à 80°C (montée de 10°C/min) jusqu'à 120°C (reste 12 min).

Etalonnage de la CPG :

Des mélanges de composition sont préparés avec soin. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange cyclohexène, les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène et l'étalon interne (pentanol). Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous pouvons déterminer les surfaces de chaque constituant. L'équation est la suivante pour permettre de calculer le coefficient de réponse.

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

n_x et n_{et} sont respectivement, le nombre de mole de chaque constituant et de l'étalon interne.

A_x et A_{et} sont respectivement, les aires du pic chromatographique de chaque constituant et de l'étalon interne.

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

Tableau II-5 : Temps de rétention et coefficient λ de chaque constituant.

Composé	Temps de rétention	Coefficient λ_x
cyclohexène	2,64	1,67
cyclohexanone	6,64	1,07
cyclohexanol	8,3	1,27
cyclohexénone	9,20	1,05
cyclohexénol	9,67	1,18
Epoxyde	4,68	1,16
pentanol	5,69	/

Ainsi, la conversion du cyclohexène et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées par les équations si dessus :

$$\text{Conversion} = \frac{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10}) - n_t(\text{C}_6\text{H}_{10})}{n_0(\text{C}_6\text{H}_{10})} \times 100 \quad \text{et} \quad \text{Sélectivité} = \frac{n_i(t)}{\sum n_i(t)} \times 100$$

Où :

$n_0(\text{C}_6\text{H}_{10})$ est la quantité de cyclohexène injectée à $t=0$,

$n_t(\text{C}_6\text{H}_{10})$ est la quantité de cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagit),

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

6. References

- [1] a) C.H. Lin and C.Y. Hsu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1992**, 1479-1480; b) U. Schubert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1996**, 3343-3348.
- [2] C. Sanchez and J. Livage, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 513-521.
- [3] G. Wang, L. Feng, R. L. Luck, D. G. Evans, Z. Wang and X. Duan, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *241*, 8-14.
- [4] S. Klein, S. Thorimbert and W. F. Maier, *J. Catal* **1996**, *163*, 476-488.
- [5] a) R. Neumann and M. Levin-Elad, *Appl. Catal. A: Gen* **1995**, *122*, 85-97; b) B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25-46.
- [6] B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull* **1975**, *54*, 289.
- [7] a) K. S. W. Sing, *Pure. Appl. Chem* **1982**, *54*, 2201-2218; b) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure. Appl. Chem* **1985**, *57*, 603-619.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* **1938**, *60* (2), 309-319.
- [9] A. Zsigmondi, *Z. Anorg. Chem* **1911**, *71*, 356.
- [10] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, *Catal. Today* **1998**, *41*, 207-219.
- [11] a) P.D.L. Mercera, J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R.H. Ross, *Appl. Catal. A* **1990**, *57*, 127-148; b) K. Balakrishnan and R.D. Gonzalez, *J. Catal* **1993**, *144*, 395-413.
- [12] Ø. Borg, E. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter and A. Holmen, *Top. Catal* **2007**, *45*, 39-13.
- [13] B. E. Warren, *J. Appl. Phy* **1941**, *12*: (5), 375-384.
- [14] F. T. Starzyk, B. Gil, S. Aiello and J-P. G. Therese-Chevreau, *Micro. Meso. Mat* **2004**, *67*, 107-111.
- [15] D. Cornet, *Technique d'ingénieur* **1998**, *10*.

*Caractérisations des Oxydes binaires
à base de vanadium préparés par
voie Sol-Gel*

1. Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour :

- les oxydes mixtes $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ ayant 5 % en teneur de vanadium ;
- les solides $5\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ et $5\%\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayant subi un traitement thermique sous argon à 800 °C ;
- les matériaux $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ pour voir l'effet du degré d'oxydation ;
- l'oxyde mixte $X\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ ($X = 5, 10, 15$ et 20) pour voir l'influence de la teneur en vanadium.

L'oxyde de vanadium VO_2 qui a une couleur verte foncée, est obtenu par une réduction douce de V_2O_5 [1]. D'après le diagramme de phase du vanadium (figure III.1), la phase la plus stable à 400 °C et à la pression d'hydrogène 1 bar est le VO_2 .

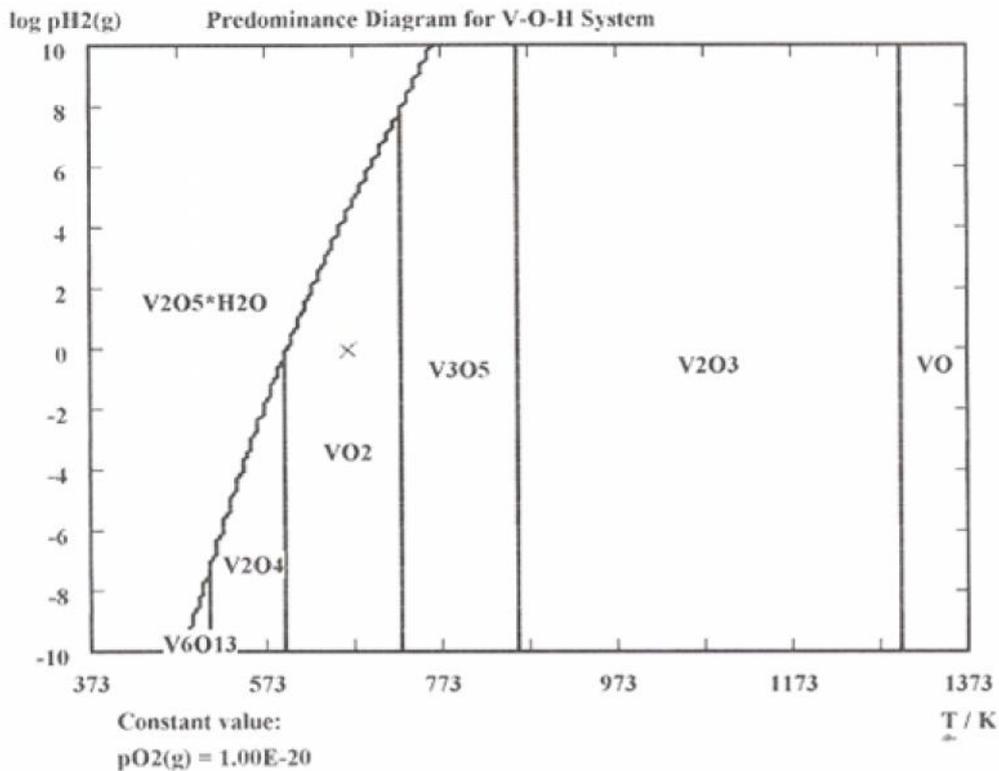


Figure III. 1 : Diagramme de phase des oxydes du vanadium.

2. Caractérisation des oxydes binaires 5%VO₂-M_xO_y (M = Si, Al, Ti)

2.1 Analyse chimique

Les matériaux 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ ont été analysés par ICP-OES afin d'identifier le pourcentage réel du vanadium déposé sur les supports. Le tableau III.1. présente les résultats de cette analyse. D'après les résultats, le pourcentage réel est pratiquement identique au pourcentage théorique indiquant un dépôt quasi-total du vanadium quelque soit le support.

Tableau III. 1 : Dosage par ICP de la teneur en vanadium dans les différents matériaux.

Matériau	% théorique en V	% Mesuré en V par ICP	Taux de dépôt de vanadium (%)
VO ₂ -SiO ₂	5	4,63	92,6
VO ₂ -Al ₂ O ₃	5	4,31	86,2
VO ₂ -TiO ₂	5	4,71	94,2

2.2 Analyse Texturale

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ des échantillons 5%VO₂-SiO₂, Al₂O₃ et TiO₂ calcinés puis réduits à 400 °C ainsi que la distribution BJH des tailles des pores sont représentés sur la figure III.2.

Selon le classement IUPAC ^[2], la courbe du VO₂-SiO₂ est une isotherme de type I avec une structure microporeuse et présente une surface de 390 m² g⁻¹ (tableau III.2). Ce résultat est comparable à celui de A. Bellifa. ^[3] pour l'échantillon 5%V₂O₅-SiO₂ préparé par voie sol-gel pour lequel il a obtenu un solide microporeux avec une surface de 403 m² g⁻¹.

Tableau III. 2 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores des différents matériaux.

Matériau	T (°C)	Surface BET (m ² g ⁻¹)	Volume poreux (cm ³ g ⁻¹)	Diamètre des pores BJH (Å)
VO ₂ -SiO ₂	400 °C	390	0,19	20
VO ₂ -Al ₂ O ₃	400 °C	368	0,37	40
VO ₂ -TiO ₂	400 °C	140	0,12	35

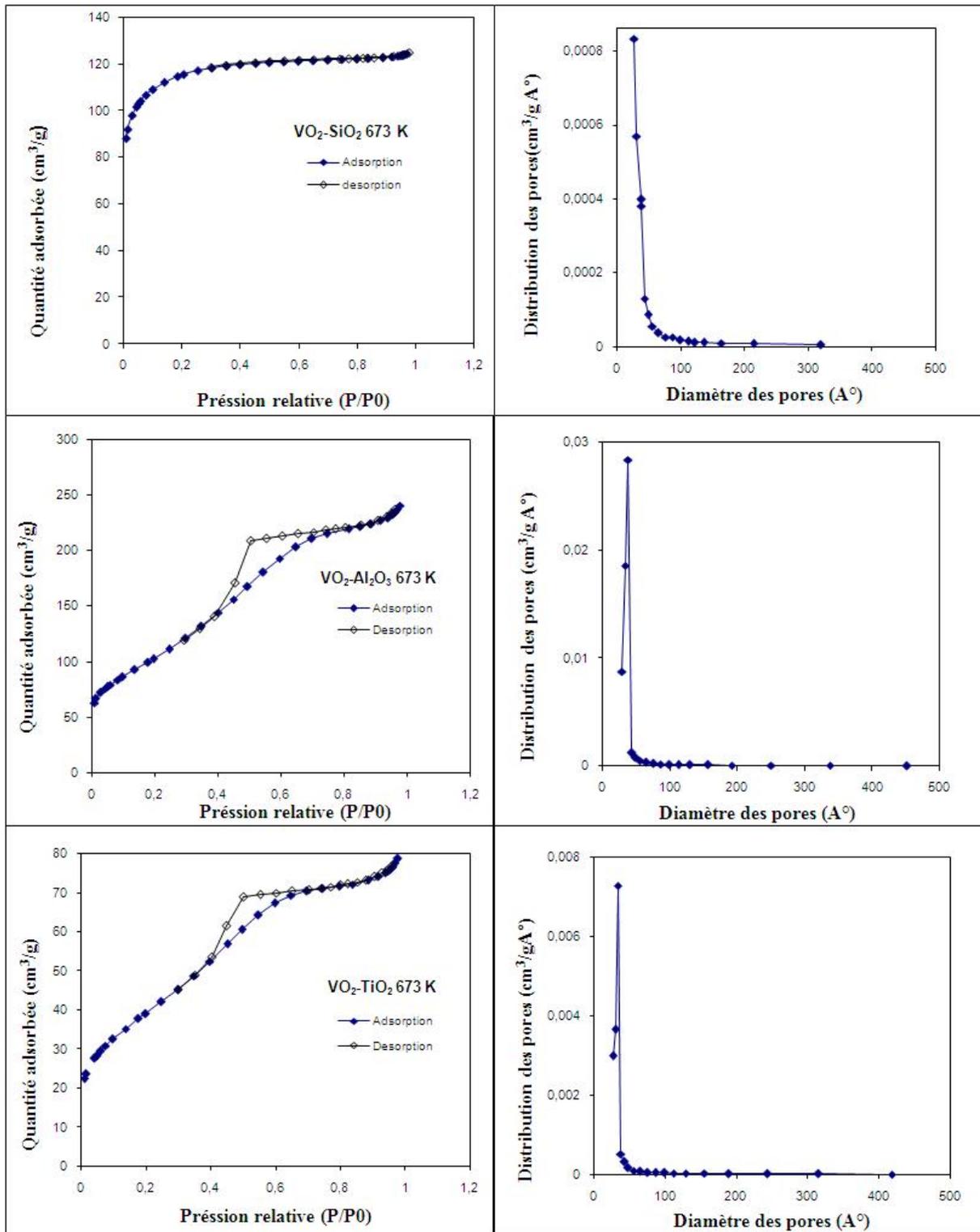


Figure III. 2 : Isothermes d'adsorption de N₂ avec la distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux.

En ce qui concerne les échantillons 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂, les courbes montrent des isothermes de type IV associées avec une boucle d'hystérésis de type H1 qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme ou associés à une condensation capillaire dans la structure méso poreuse. Les surfaces spécifiques mesurées pour les deux échantillons 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ sont respectivement 368 et 140 m² g⁻¹ (tableau III. 2.).

D'après la littérature ^[4], la grande surface spécifique des oxydes mixtes est due à la nature amorphe ainsi qu'à la porosité du matériau. Concepción et al. ^[5] ont préparé du V₂O₅ sur une alumine mésoporeuse avec 5 % en V, par imprégnation. Ils ont obtenu des matériaux mésoporeux avec une surface de 435 m² g⁻¹. Moussa et al. ^[6] ont obtenu des matériaux VO_x-Al₂O₃ et VO_x-SiO₂ préparés par voie sol-gel avec des grandes surfaces spécifiques de 225 à 420 m² g⁻¹ pour SiO₂ (V/Si = 0,05 à 0,2) et de 142 à 367 m² g⁻¹ pour Al₂O₃ (V/Al = 0,05 et 0,1). Tout comme nos matériaux, les surfaces spécifiques des oxydes à base de silice sont plus importantes que celles à base d'alumine. Driss et al. ^[7] ont obtenu une surface égale à 73 m²/g pour l'oxyde mixte 5%V₂O₅-TiO₂ préparé par voie sol-gel à partir du acétylacétonate de vanadyle (VO(acac)₂) et calciné à 500 °C.

La surface de 5%VO₂-TiO₂ est plus faible par rapport aux oxydes binaires 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-SiO₂, ce qui peut être dû à la forte interaction entre l'oxyde de vanadium et le titane. Notons que cette interaction est faible dans le cas de l'alumine et la silice ^[8].

2.3 Analyse Structurale

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les spectres des diffractions des rayons X pour les matériaux 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ calcinés et réduits à 400 °C sont regroupés dans la figure III.3.

Pour le VO₂-SiO₂, un pic large à environ 2θ = 22° est remarqué, il correspond à la silice amorphe ^[9]. Notons l'absence des bandes caractéristiques de l'oxyde de vanadium. Ceux ci est peut être due à la bonne dispersion du vanadium avec une taille de cristaux inférieure à la limite de détection de la méthode ^[10], ou bien à la formation des phases complètement amorphes ^[11].

Zou et al. ^[12] ont eu des phases amorphes pour des catalyseurs 3 et 10%V₂O₅/SiO₂ préparés par imprégnation. Aboelfetoh et al. ^[10b] ont obtenu une phase amorphe pour des solides VO_x/SiO₂ préparés par imprégnation et greffage.

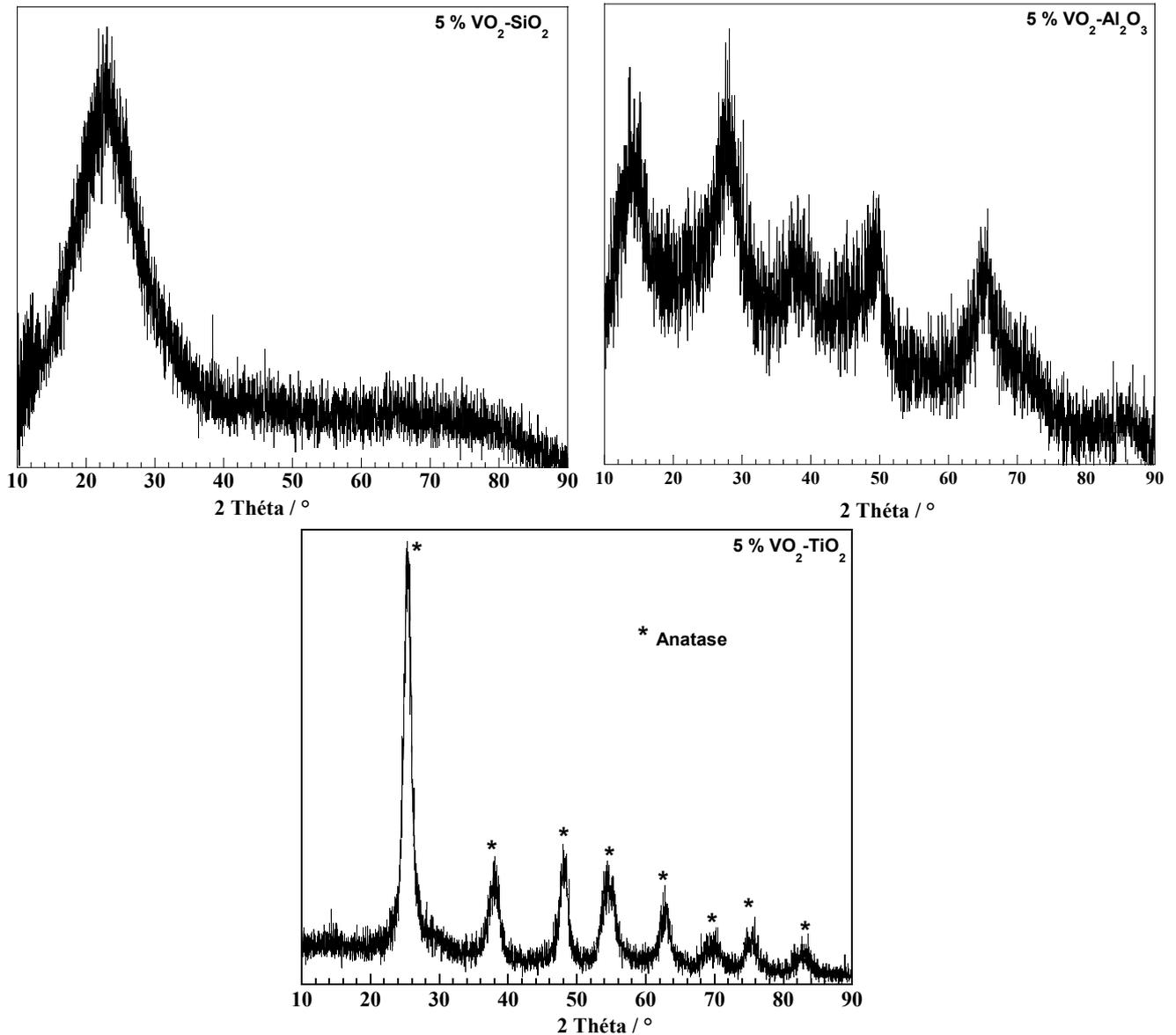


Figure III.3 : Diffractogrammes des différents échantillons calcinés et réduits à 400 °C.

En ce qui concerne VO₂-Al₂O₃, des pics larges de la boehmite (AlOOH ou Al₂O₃.H₂O) ont été obtenus indiquant un solide pas très bien cristallisé [Fiche PDF 021-307]. Cruz et al.^[13] et Chen et al.^[14] n'ont également pas observé des pics de diffraction de vanadium pour les échantillons d'oxyde de vanadium imprégné sur la boehmite et ils suggèrent dans ce cas là, que l'oxyde de vanadium est bien dispersé sur la surface de l'alumine.

Dans le cas de VO₂-TiO₂, la présence des pics caractéristiques de l'anatase à 2θ = 25,3°; 37,8°; 48,1°; 55°; 62,8° et 68,9° [Fiche PDF 021-1272] et l'absence des pics de VO₂ sont notés. L'anatase possède une structure bien cristallisée avec une taille moyenne des cristallites de 6,48 nm estimée par la relation de Scherrer. Ce même constat a également été observé par Habel et al.^[15], Jiang et al.^[16] et Bellifa et al.^[17] et qui l'ont attribué au fait que

vanadium soit incorporé dans les cristallites de TiO_2 ou que l'oxyde de vanadium soit bien dispersé sur l'oxyde de titane.

b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images du MEB pour les oxydes binaires $5\% \text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ avec EDX sont présentées dans la figure III.4.

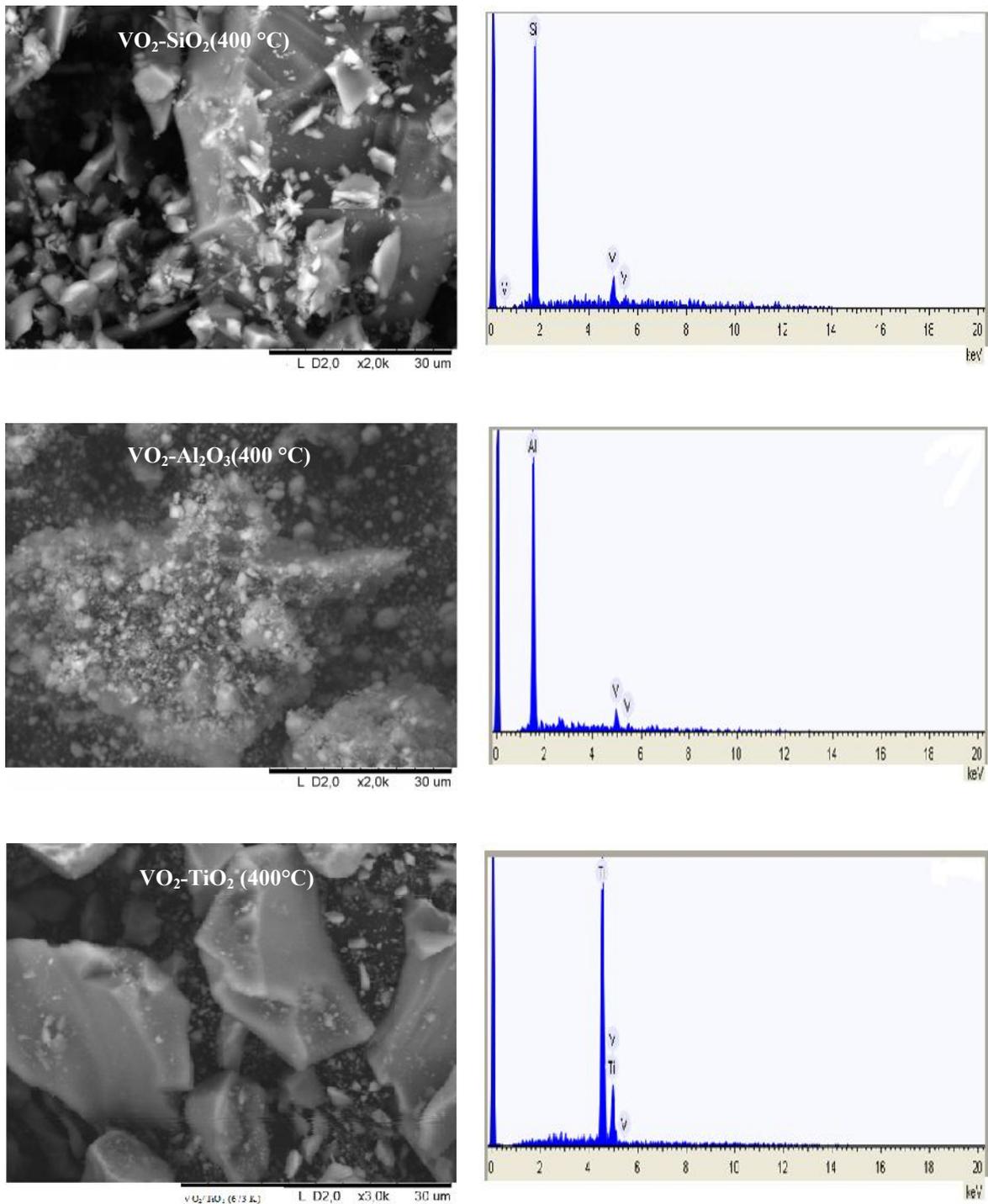


Figure III. 4 : Image de MEB avec EDX pour les matériaux $5\% \text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$.

L'oxyde mixte VO₂-SiO₂ se trouve sous forme de grains à facettes bien cristallisées avec une taille d'environ 6 µm. Ils coexistent avec d'autres grains de taille plus grande. De même pour l'échantillon VO₂-TiO₂ où des particules très bien cristallisées sont observées (environ 25 µm), ces particules coexistant avec de très petits grains d'environ 0,5 µm. En revanche, pour VO₂-Al₂O₃, des amas de petits grains sphériques entre 0,2 et 1 µm collés les uns aux autres sont observés. L'image MEB montre clairement pour cet échantillon un aspect plus « spongieux » en comparaison avec les deux premiers échantillons.

Les valeurs mesurées par EDX pour le vanadium dans les différents solides étudiés sont montrées dans le tableau III. 3. Les valeurs sont très proches de celles prévues théoriquement avec 5 % en V. Par ailleurs, la comparaison des teneurs obtenus par EDX avec celles obtenues par ICP peut renseigner sur l'homogénéité des matériaux. En effet, l'ICP est une analyse globale qui prend en compte l'ensemble de l'échantillon, alors que l'EDX est une analyse de surface très localisée (elle tient compte d'un point de la surface de l'échantillon). Pour les deux échantillons VO₂-SiO₂ et VO₂-TiO₂, les deux valeurs sont très proches, indiquant une bonne homogénéité du matériau, VO₂-Al₂O₃ semble quant à lui plus hétérogène.

Tableau III. 3 : Résultats EDX pour les différents matériaux.

Matériau	% Réel en V (ICP)	% Mesuré en V par EDX
VO ₂ -SiO ₂	4,63	4,63
VO ₂ -Al ₂ O ₃	4,31	5,30
VO ₂ -TiO ₂	4,71	4,50

c. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique (ATG-ATD)

Les courbes d'analyse thermique des échantillons séchés du 5%VO₂- SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ sont regroupées dans la Figure III.5.

La courbe de l'analyse thermique de l'échantillon 5%V_xO_y-SiO₂ (séché) montre une perte de masse de l'ordre de 13 % jusqu'à 170 °C, qui correspond à l'élimination d'eau faiblement adsorbée et/ou piégée dans les pores du xerogel et à la perte de l'éthanol à partir des réactions de condensation et polycondensation de la silice, selon le schéma suivant proposé par Vrabel et al.^[18].

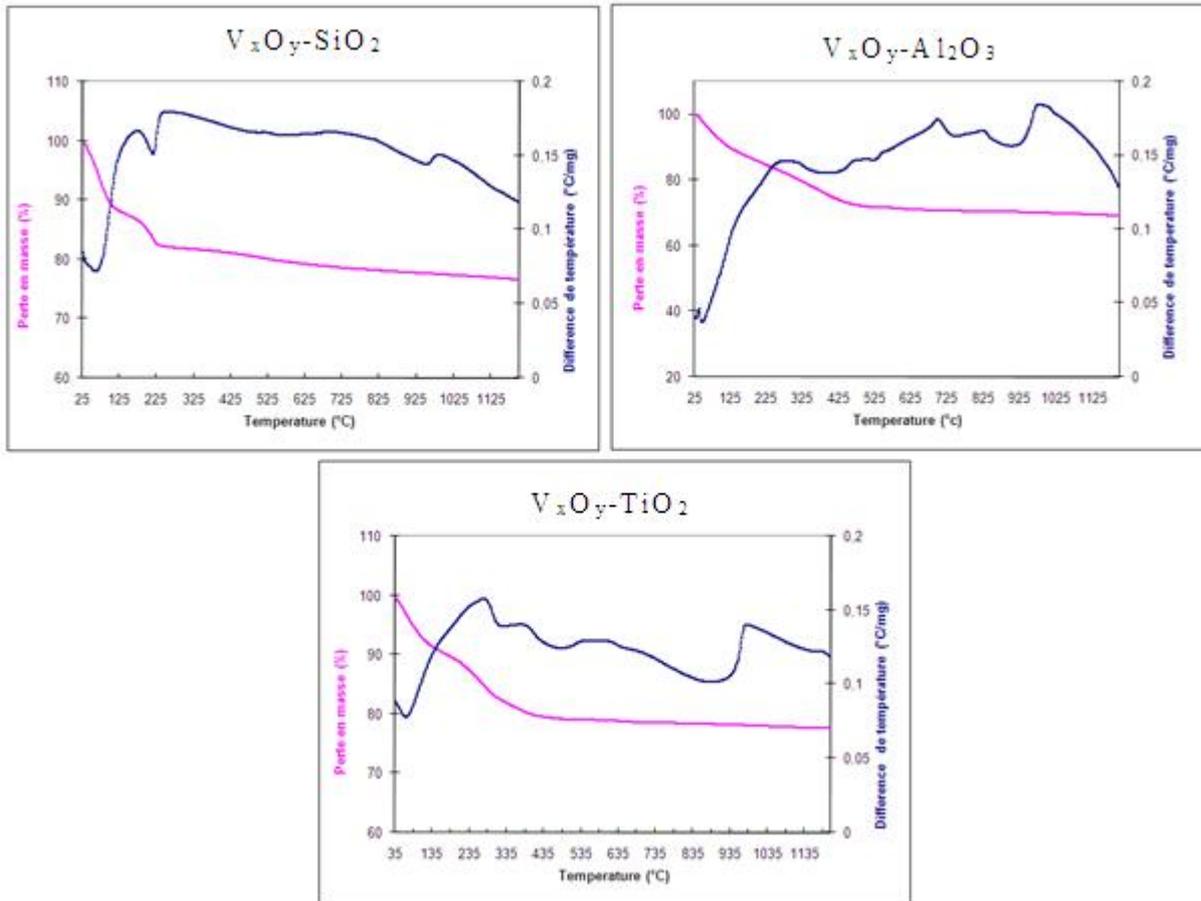
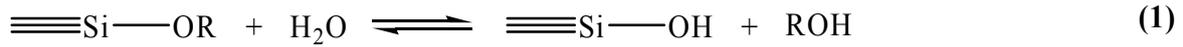
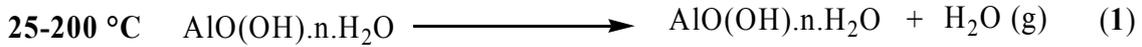


Figure III. 5 : Analyse ATG-ATD des différents échantillons séchés 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂.

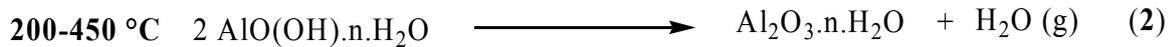
Une petite perte (3 %) autour de 230 °C est attribuée à la perte des hydroxyles de surface et/ou à la perte des traces des composés organiques encore liés chimiquement à la surface ^[19]. L'ATG montre une perte continue (4,5 %) jusqu'à 1200 °C, pouvant être attribuée à l'avancement de la réaction de condensation et de l'élimination des groupements silanols de surface pour donner du SiO₂ ^[18, 20]. Vers 500 °C, un petit pic qui correspond à la fusion de l'oxyde V₂O₅ est observé ^[3]. La perte totale est estimée à 23 %.

Pour 5%V_xO_y-Al₂O₃ (séché), la courbe montre deux pertes majeures à un maximum de 48 °C et 389 °C, suivies par une diminution de perte de masse jusqu'à 1200 °C. La perte totale est de l'ordre de 30 %. Le profil de perte de masse est en accord avec les événements

endothermiques de la courbe ATD correspondant à l'élimination de molécules d'eau en au moins deux étapes ^[21]. La première perte de l'ordre de 18 % dans le domaine de 25 à 200 °C correspond à la réaction de déshydratation avec le départ des molécules d'eau physisorbées ^[21] :



La deuxième perte de l'ordre de 7 % à 389 °C (domaine de 200 °C- 450 °C) est due à la perte d'eau et à la transformation en boehmite ^[21].

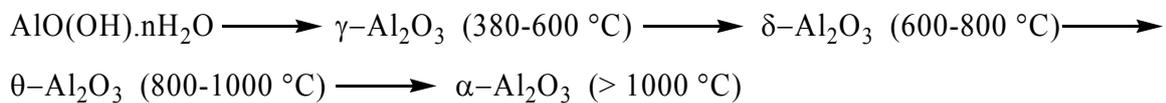


Ensuite, à partir de 450 °C, une réaction chimique exothermique a lieu, à savoir la transformation de la boehmite en alumine de transition γ ^[21] selon l'équation suivante :



Vers 500 °C, nous avons la fusion de l'oxyde V_2O_5 ^[3].

A partir de 600 °C, le taux de perte diminue faiblement jusqu'à 1200 °C, correspondant aux étapes classiques de la transformation successive des différentes alumines, selon le schéma suivant ^[21] :



Dans le cas de 5%VO₂-TiO₂ (séché), la perte totale est de l'ordre de 22 %. Elle se traduit par un pic endothermique remarqué dans le domaine de 50 °C à 270 °C, et qui correspond à une perte de 15 % et qui est due à l'élimination de l'eau et de l'alcool physisorbés et piégés dans les pores du xerogel et à la deshydroxylation de Ti-OH ^[16, 20, 22].

Le pic exothermique, à 374 °C, correspond au passage de l'oxyde de titane de l'état amorphe à la phase anatase cristallisée ^[16, 23], sa perte est de l'ordre de 4 %. La fusion du V_2O_5 est observée à 560 °C. Un pic endothermique se révèle entre 850 et 950 °C correspondant à la formation d'une solution solide par réduction du V(V) en V(IV) pour s'insérer dans le réseau de TiO₂ ^[24] pour donner la solution solide $\text{V}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ^[25]. Le dernier pic exothermique à 979 °C correspondant à la transformation totale en rutile ^[15]. Aucun autre changement de phase n'a été observé au-delà de 1000 °C ^[26].

Selon les travaux de Wilson et al. [27], Innazzo et al. [28] et Abouelfetoh et al. [10b], la perte de masse entre 300 et 1000 °C ne peut correspondre qu'à l'élimination des groupements OH de surface. Ces derniers peuvent ainsi être quantifiés à partir de l'ATG. Pour s'assurer que la surface de l'échantillon soit « propre », ce calcul est effectué sur les courbes ATG des échantillons calcinés puis réduits, représentées dans la figure III-6 (pour éliminer toutes traces résiduelles des composés organiques utilisés lors de la synthèse). Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.4.

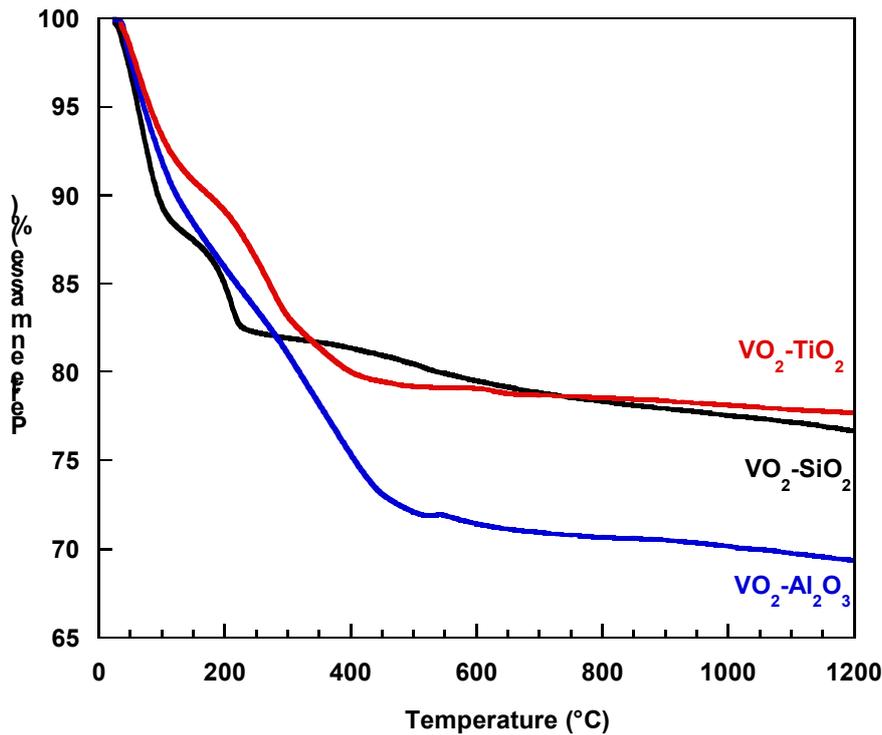


Figure III. 6 : Analyse ATG des différents matériaux calcinés et réduits pour 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂.

Tableau III. 4 : Quantité des groupements OH de surface.

Matériau	Perte de masse (%)	Groupe OH (mmol/g matériau)
VO ₂ -Al ₂ O ₃	8,16	4,80
VO ₂ -SiO ₂	4,87	2,86
VO ₂ -TiO ₂	3,40	2,00

D'après ces résultats, la quantité éliminée des groupements OH dans le $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ est deux fois plus élevée à celle éliminée dans le cas de la silice et le titane, après calcination et réduction des matériaux.

2.4 Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les informations sur la nature des espèces actives du vanadium dans le catalyseur peuvent être obtenues par UV-Visible en réflexion diffuse ^[29]. Les spectres UV-Vis des ions de vanadium sont caractérisés par les transitions de transfert de charge (CT) entre l'atome central de vanadium et les ligands oxygène ^[30]. Les énergies de ces transitions sont influencées par le nombre et la nature des ligands qui se trouvent autour de l'ion central, ce qui renseigne sur la structure du vanadium ^[30].

Les différentes bandes caractéristiques des oxydes de vanadium sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Bandes caractéristiques de l'oxyde de vanadium par UV-Vis en RD trouvées dans la littérature.

Domaine (nm)	Caractéristiques	Références
240-280	Cations V^{4+} isolés dans un environnement tétraédrique.	[31]
270-300	Cations V^{5+} isolés dans un environnement tétraédrique.	[5, 28-29, 31-32]
300-350	Cations V^{5+} polymériques dans environnement tétraédrique.	[5, 28-29, 31]
350-400	Cations V^{5+} isolés dans un environnement octaédrique.	[31-32, 33]
400-500	Cations V^{5+} polymériques dans un environnement octaédrique.	[5, 20, 28-29, 31, 32b, 34]
500-550	Présence des cristaux de V_2O_5 .	[28, 35]
550-800	Transition d-d du vanadium (IV).	[20, 32b, 35a]

La figure III. 7 présente les spectres UV-Vis en RD des différents solides calcinés et réduits 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂. Pour identifier les différentes bandes de transition, nous avons utilisé la déconvolution de ces différents spectres.

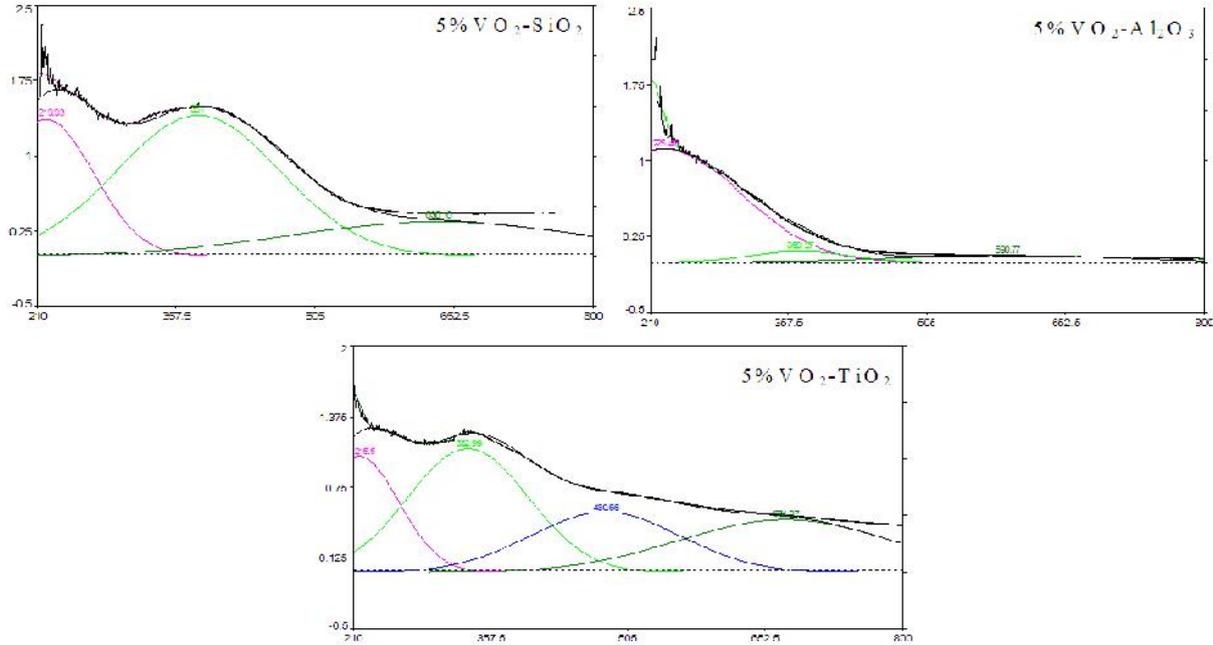


Figure III. 7 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des solides 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂.

D'après la figure III-7, une bande large entre 500 et 850 nm dans les trois spectres est présente. Cette bande est due à la transition d-d qui caractérise la présence des ions V⁴⁺ [20, 32b, 35a, 36]. Ceci prouve l'existence du VO₂.

Dans les spectres de VO₂-SiO₂ et VO₂-Al₂O₃, en plus de la bande de transition d-d, deux autres bandes sont constatées. La première bande à 220 nm attribuée à la transition de transfert de charge (CT) entre l'oxygène et le vanadium (IV) dans un environnement tétraédrique sous forme des espèces isolées [31]. La deuxième bande qui se situe dans l'intervalle de 350-400 nm est due à la transition CT dans un environnement octaédrique isolé [32a, 33b]. Mais dans le cas de l'alumine, les espèces tétraédriques sont présentes beaucoup plus que les espèces octaédriques. Blasco et al. [37] ont observé que dans les catalyseurs les plus acides c'est-à-dire V/Al, la présence des espèces tétraédriques isolées et une petite quantité des espèces octaédriques est relevée.

En conclusion, nous pouvons dire que les espèces de vanadium se trouvent à l'état monomérique sur la silice ou l'alumine [29].

Dans le cas de VO₂-TiO₂, trois bandes à 215, 330 et 480 nm sont détectées, en ajoutant la bande d-d. La bande à 215 nm caractérise la bande de transition entre le cation Ti⁴⁺ et les ligands oxygène dans un environnement tétraédrique isolé [38]. La bande à 330 nm est peut être due à la bande de transition des cations Ti⁴⁺ dans un environnement octaédrique [38b, 39] ou à la transition des cations V⁴⁺ dans un environnement tétraédrique des groupes VO₂ dans les chaînes liés par des ponts V-O-V [32b]. Pour la bande située à 480 nm, elle est attribuée à la transition des espèces de vanadyl polymérique dans un environnement octaédrique. Les espèces polymériques sont présentes à cause de la présence de défauts structuraux à la surface de TiO₂ du fait de sa grande réductibilité [12].

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que les espèces de vanadium (VI) se trouvent sous forme polymériques sur le titane.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure III-8 représente les différents spectres IRTF pour les matériaux 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂.

Les résultats révèlent que les bandes d'absorption à 1020 cm⁻¹ et à 840 cm⁻¹ correspondent respectivement à la vibration V=O et à la déformation de V-O-V. Celles qui caractérisent la phase cristalline VO₂ ne sont pas observées [8, 40], résultat en accord avec les analyses DRX, selon laquelle la phase cristalline de VO₂ n'est pas apparente dans tous les solides. La présence d'une bande à 2358 cm⁻¹ est remarquée dans tous les catalyseurs, elle est peut être due à l'absorption du CO₂ atmosphérique [41].

Pour VO₂-SiO₂, une bande d'absorption vers 3750 cm⁻¹ est observée correspondant à la vibration des groupes silanol isolés Si-OH [8, 28, 42]. La bande à 1534 cm⁻¹ est due à la vibration de torsion des molécules d'eau [34a]. A 1060 cm⁻¹, cette bande correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-Si [10b, 31, 34a, 43]. La bande 947 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-V [10b, 31, 34a, 44]. La bande observée à 793 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation symétrique de la bande Si-O-Si [10b, 28, 31, 34a, 42-43]. Les bandes d'absorption entre 550 et 670 cm⁻¹ sont attribuées à la rotation plane des liaisons V-O-V [8, 28, 43].

En ce qui concerne VO₂-Al₂O₃, la bande de la vibration d'élongation des liaisons Al-O-H des groupes hydroxyles est observée à 3391 cm⁻¹ [41a, 45]. La bande à 1643 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison (H-O-H) [45b]. D'après Parkins et al. [46] et

Reddy et al.^[41a], CO₂ est fortement chimisorbé par l'alumine à 25 °C. Cependant la bande d'absorption à 1625 cm⁻¹ est attribuée aux carbonates ou carboxylate des composés formés à la surface, due à l'adsorption de CO₂ atmosphérique sur la surface de l'alumine activée. Les bandes observées à 592 cm⁻¹ et vers 430 cm⁻¹ sont dues au chevauchement des bandes d'élongation de la liaison Al-O dans le pont V-O-Al^[45a, 47]. La bande à 552 cm⁻¹ est attribuée à la rotation plane des liaisons V-O-V^[8, 28, 43].

Pour VO₂-TiO₂, la bande à 3733 cm⁻¹ est attribuée à la bande de vibration des groupes isolés des hydroxyles Ti-OH^[48]. L'absorption à 3200 cm⁻¹ correspond aux molécules d'eau fortement chimisorbées à la surface de TiO₂^[49]. La bande à 1055 cm⁻¹ est associée à la surface des groupes vanadyl^[50]. La bande à 552 cm⁻¹ est attribuée à la rotation plane des liaisons V-O-V^[8, 28, 43]. A la fin la bande à 454 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O-Ti dans l'anatase^[51].

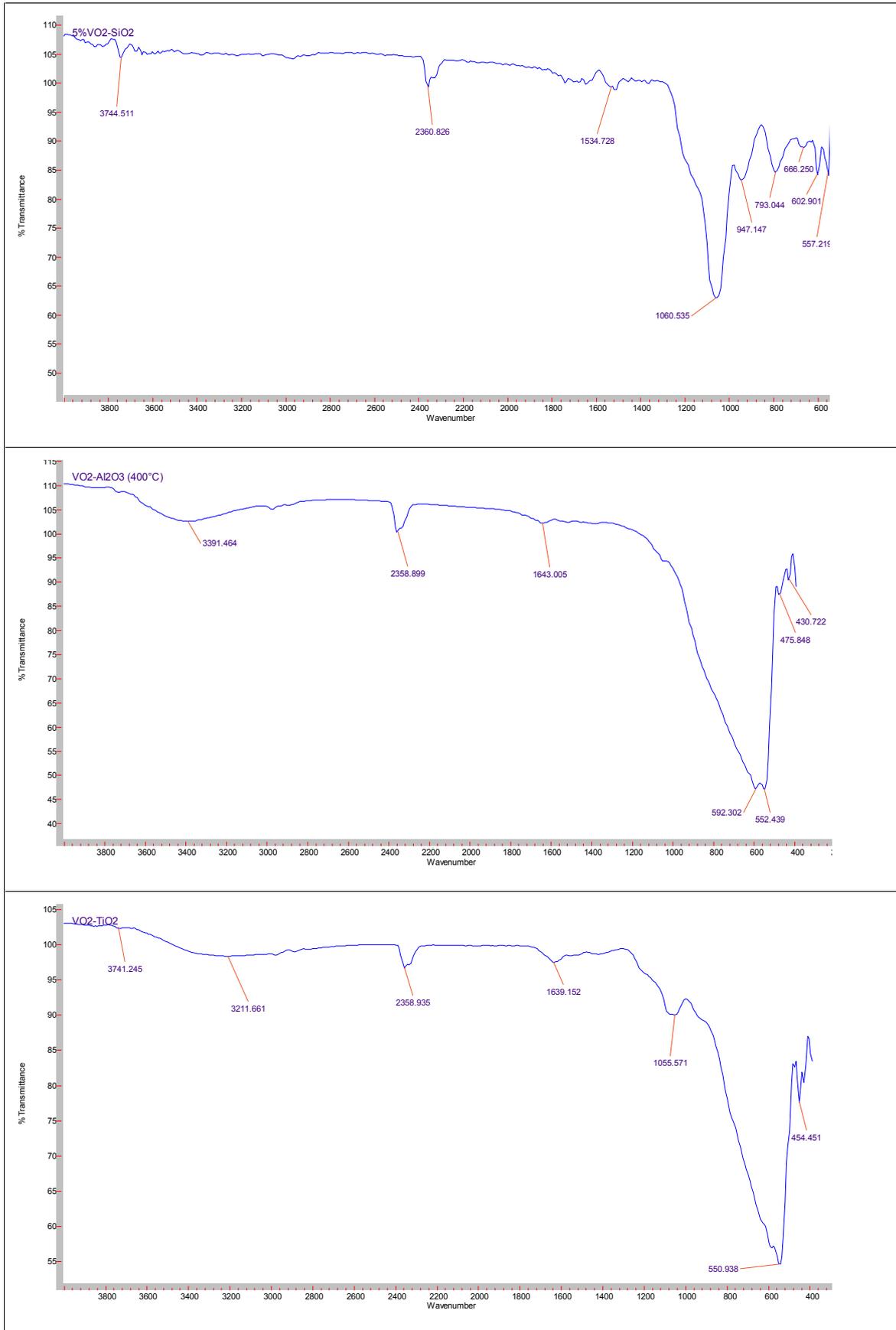


Figure III. 8 : Spectres de *IRTF* des solides 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ par ATR.

c. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

Les études spectroscopiques IR de l'adsorption de la pyridine sur les surfaces des solides ont permis de distinguer les espèces protonées c'est-à-dire acide de Brønsted et les espèces coordinées, acide de Lewis ^[52], car la pyridine forme avec les molécules accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination, et avec les molécules donneurs de protons, l'ion pyridinium. La bande d'adsorption de la pyridine sur sites acides de Brønsted se situe vers 1538 cm⁻¹ et sur sites acides de Lewis elle se situe vers 1448 cm⁻¹.

L'adsorption de la pyridine sur le solide 5%VO₂-SiO₂ a été suivie in situ par IRTF. Cet oxyde a été évacué à plusieurs températures de 50 °C jusqu'à 350 °C. Après soustraction du spectre à blanc, les différents spectres sont regroupés dans la figure III.9.

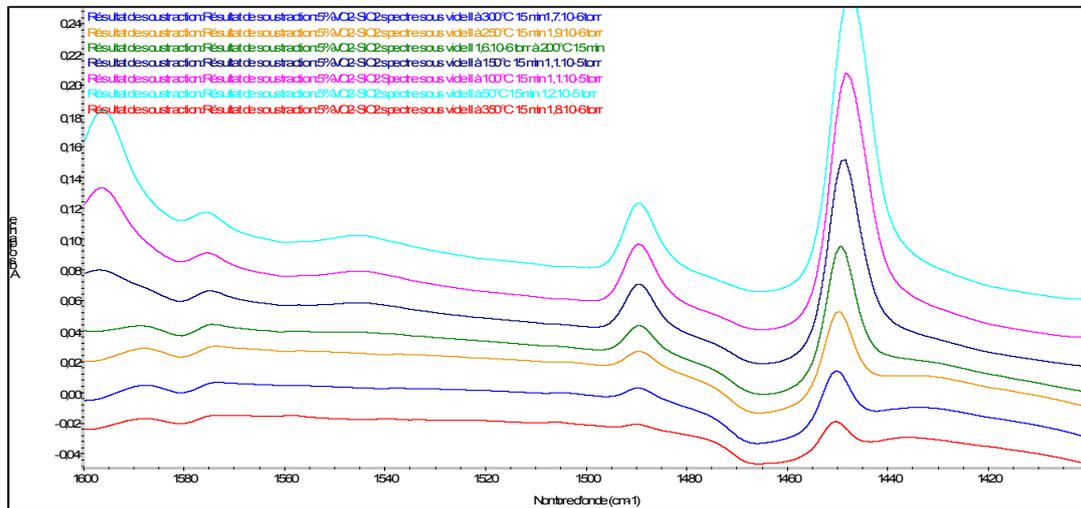


Figure III. 9 : Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour 5%VO₂-SiO₂ à différentes températures d'évacuation.

Ces spectres montrent l'existence des sites acides de Lewis et de Brønsted. La quantification de ces sites a été calculée à partir de la surface des pics pour chaque site en tenant compte du coefficient d'adsorption de la pyridine ($\epsilon=1,3$ pour les sites de Brønsted et $\epsilon=1,28$ pour les sites de Lewis). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III. 6 : Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted pour 5%VO₂-SiO₂ à différentes températures d'évacuation.

Température (°C)	Acidité de Lewis (μmol/g)	Acidité de Brønsted (μmol/g)
50	143	10
100	90	9
150	70	0
200	42	0
250	26	0
300	15	0
350	8	0

Le tableau III-6 montre que l'oxyde binaire à base de silice possède de forts sites de Lewis et de faibles sites de Brønsted. L'adsorption de la pyridine sur ces sites diminue en augmentant la température d'évacuation de 50 °C jusqu'à 350 °C.

Les matériaux 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ ont été traités de la même manière que celle de 5%VO₂-SiO₂. Les spectres des trois solides ont été rassemblés dans la figure III.10 à la température d'évacuation 50°C.

A partir de la figure III-10, nous constatons que l'acidité de Lewis est prédominante pour les trois matériaux, alors qu'il existe les acides de Brønsted dans le cas de SiO₂ et TiO₂. La quantification des sites acides de Lewis et Brønsted est calculée et les résultats sont donnés dans le tableau III.7.

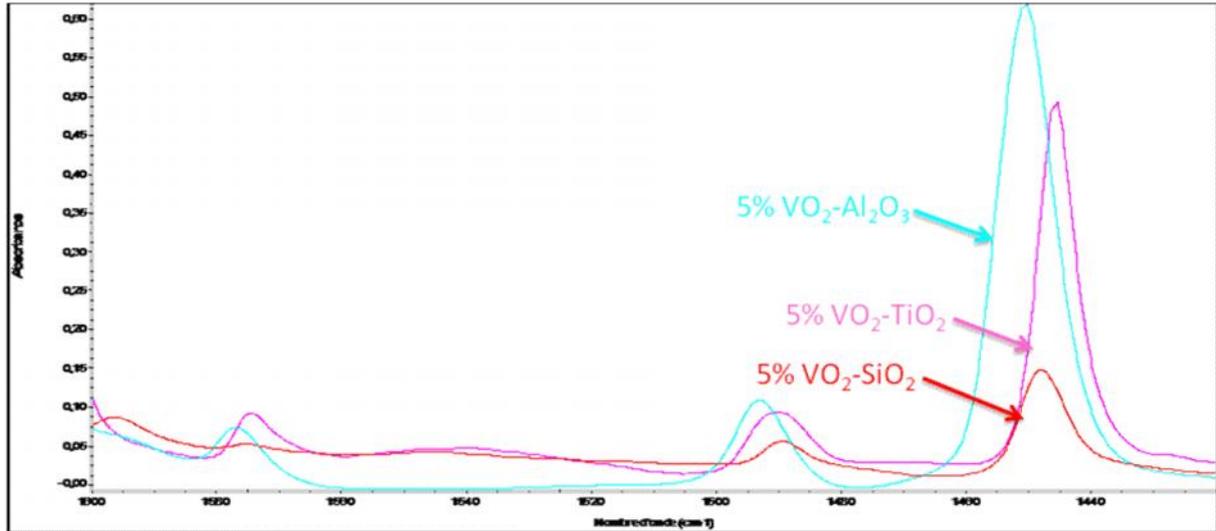


Figure III. 10 : Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour les différents matériaux à 150 °C.

Tableau III.7 : Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à 150°C.

Oxyde	Acidité de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Acidité de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
5%VO ₂ -SiO ₂	70	09
5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	599	0
5%VO ₂ .TiO ₂	306	41

A partir des ces résultats, nous constatons que l'acidité de Lewis est la plus importante pour l'échantillon 5%VO₂-Al₂O₃ devant 5%VO₂-TiO₂ puis 5%VO₂-SiO₂. En revanche, seul VO₂-TiO₂ a une acidité de Brønsted significative. Selon la littérature [7, 53], les supports Al₂O₃ et TiO₂ possèdent des sites acides de Lewis où l'acidité de l'alumine est plus importante que celle du titane, tandis que SiO₂ ne possède aucun site de Lewis. C'est-à-dire que l'ordre de l'acidité est : SiO₂ < TiO₂ < Al₂O₃. Etant donné que la même quantité d'oxyde de vanadium, a été ajoutée à chacun des trois supports, aucune influence sur ce classement n'a été observée.

L'existence des sites de Brønsted qui se trouvent beaucoup plus dans le titane est due à la présence des espèces polymériques Ti-O-V-OH [12]. Ces espèces polymériques ont déjà été mises en évidence par spectroscopie UV-Visible (paragraphe 2.4 a).

3. Effet du traitement thermique de 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂-Al₂O₃

Afin d'étudier l'évolution structurale et texturale de nos matériaux en fonction de la température de traitement thermique, les oxydes VO₂-SiO₂ et VO₂-Al₂O₃ ont été traités sous argon à 800 °C pendant 4 h.

3.1 Analyse Texturale

Le tableau III.8 montre les résultats de la surface spécifique, volume poreux et le diamètre moyen des pores pour les matériaux calcinés et réduits à 400 °C et traités thermiquement sous argon à 800 °C.

Tableau III. 8 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	Température de traitement (°C)	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des Pores (Å)
5%VO ₂ -SiO ₂	400	390	0,19	20
5%VO ₂ -SiO ₂	800	5	/	/
5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	400	368	0,37	40
5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	800	2	0,01	196

Le tableau III.8. montre un effondrement des surfaces spécifiques et des volumes poreux lorsque la température de traitement augmente de 400 à 800°C, indiquant une dissolution complète de la structure poreuse ^[54] et un frittage de ces matériaux à haute température ^[40b]. En effet, Wachs et al.^[55] ont remarqué que la surface du 5%V₂O₅/Al₂O₃ préparé par imprégnation diminue considérablement de 178 m²/g à 3 m²/g lorsque la température de calcination augmente de 450 à 950 °C, ce qui a été expliqué par la transformation des espèces de l'oxyde de vanadium en oxyde de vanadium cristallin.

3.2 Analyse Structurale :

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure III.11. montre les diffractogrammes de Rayons X pour les différents échantillons.

Pour VO₂-SiO₂, seule la phase amorphe de la silice a été observée avec l'absence de tout pic de l'oxyde de vanadium. Par contre, pour VO₂-Al₂O₃, la boehmite est transformée en

δ - Al_2O_3 dont les pics apparaissent à $2\theta = 35,2^\circ$; $21,5^\circ$; $25,5^\circ$ et 43° [Fiche PDF 46-1215] et le corundum ($2\theta = 36^\circ$, 44° et 58°) [Fiche PDF 46-1212] ainsi que l'apparition de la phase cristalline de VO_2 [Fiche PDF 76-0676] ^[10b, 21]. Cette transformation de phase, également observée par ATG, s'accompagne souvent d'une diminution de la surface spécifique ^[45a].

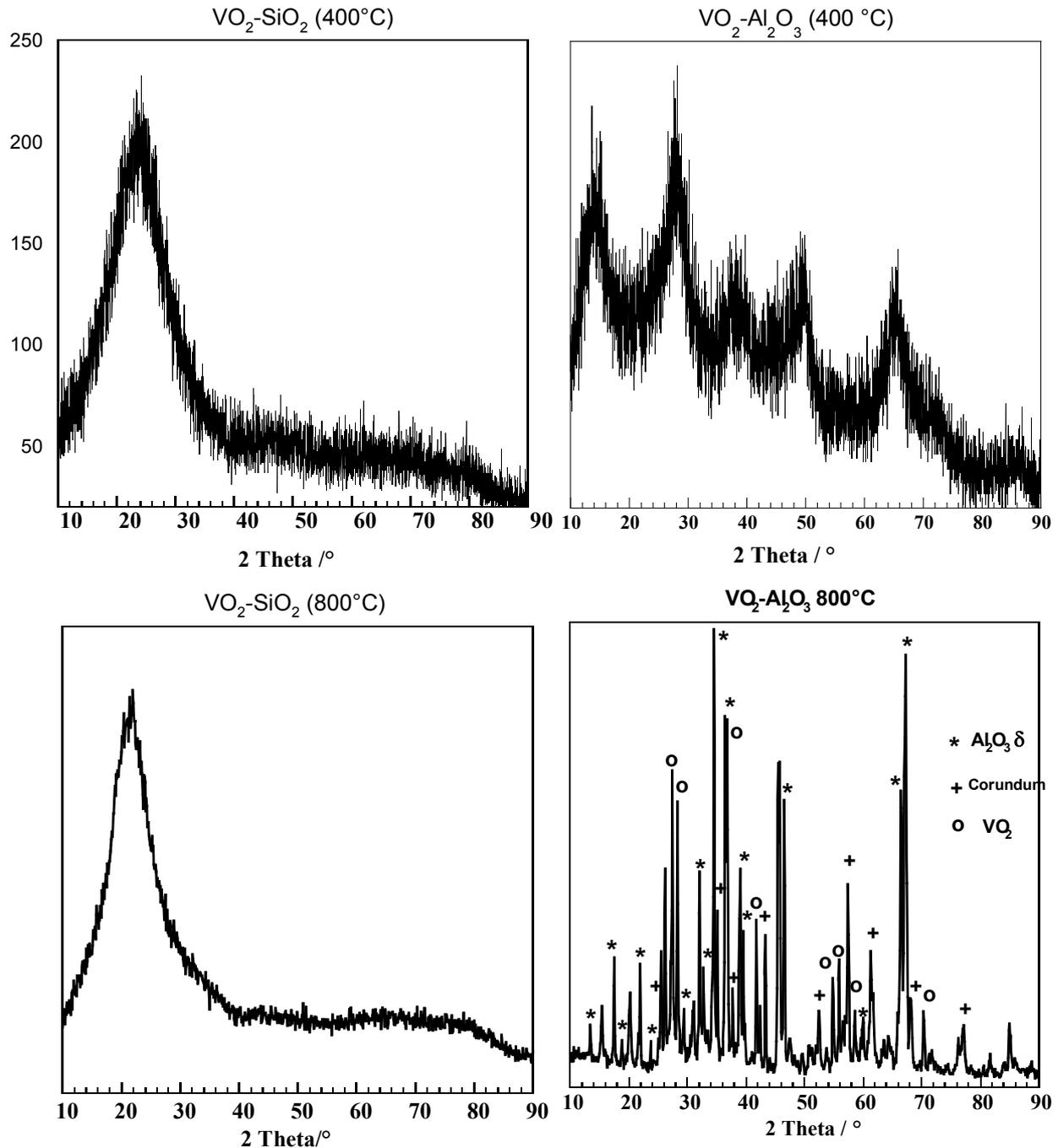


Figure III. 11 : Diffractogramme des différents échantillons.

b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure III. 12. montre les photos MEB pour les différents échantillons.

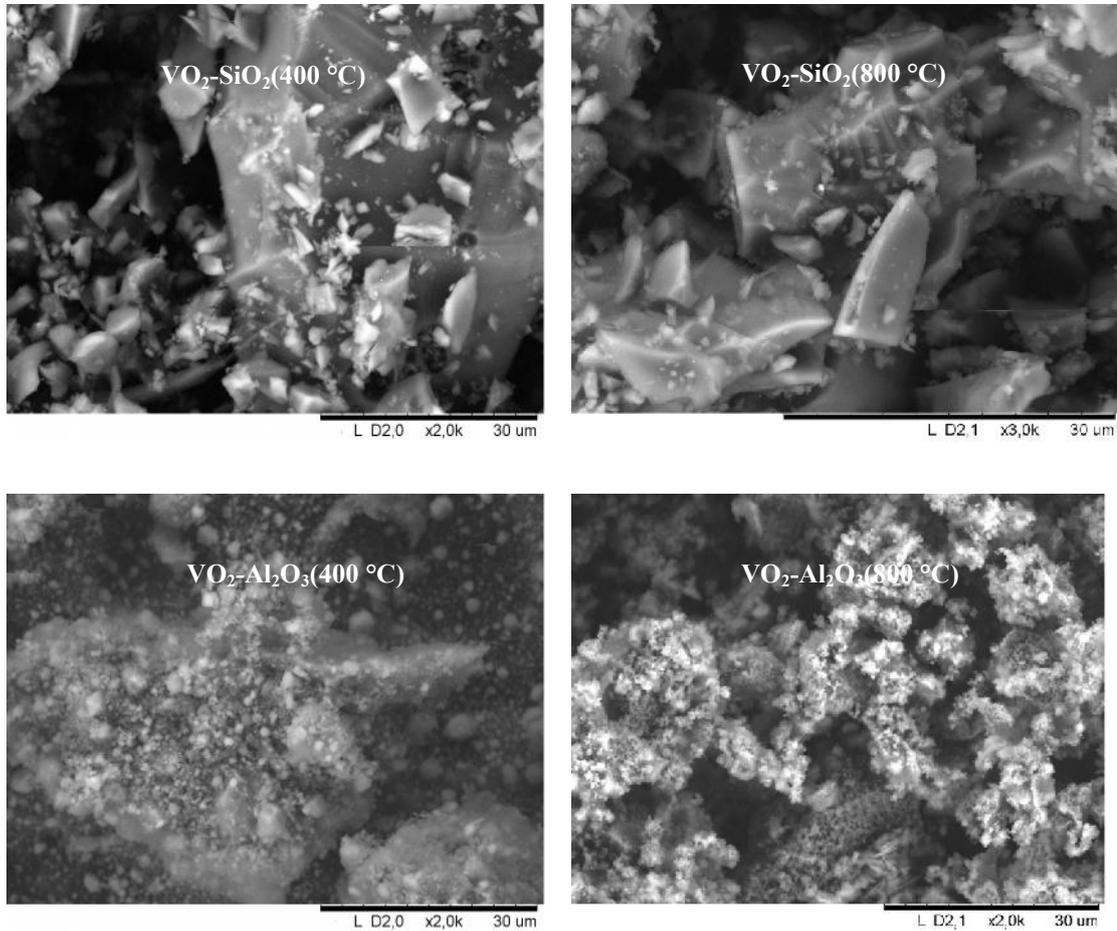


Figure III. 12 : Image de MEB pour les oxydes à différents températures de traitement.

Après le traitement thermique sous argon à 800 °C, les particules du VO₂-SiO₂ subissent un grossissement en gardant la même morphologie que celle du VO₂-SiO₂ calciné et réduit à 400 °C; les grains sont toujours à facettes bien cristallisées avec une taille d'environ 6 µm (figure III-12).

En ce qui concerne VO₂-Al₂O₃ (800 °C), une agglomération de petits tas de grains sous forme d'éponge (~ 9 µm) a été remarquée.

3.3 Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

La figure III.13. Présente les Spectres UV-Vis en RD des différents solides.

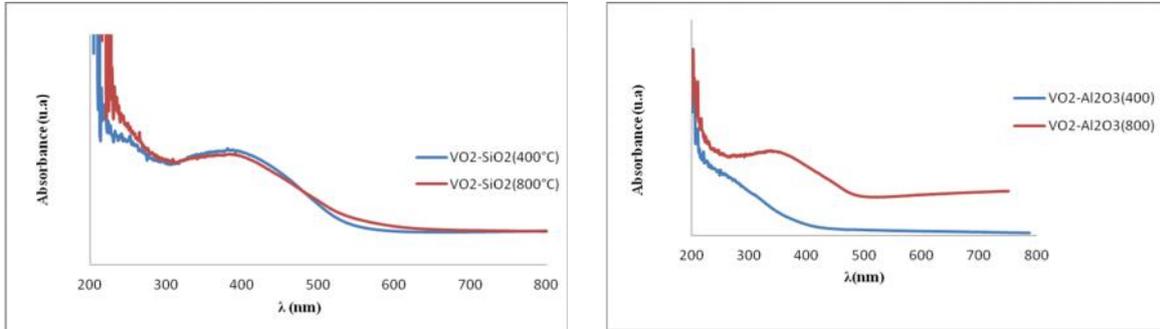


Figure III. 13 : Spectres UV-Vis en RD des différents solides.

Le $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ à 800 °C garde la même structure du $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ calciné et réduit à 400 °C (figure III-13); à base des espèces octaédriques et tétraédriques isolées sous forme de monomères. Par contre dans le cas de l'alumine à 800 °C, la structure a changé par rapport à 400°C, après déconvolution du spectre la figure suivante est obtenue.

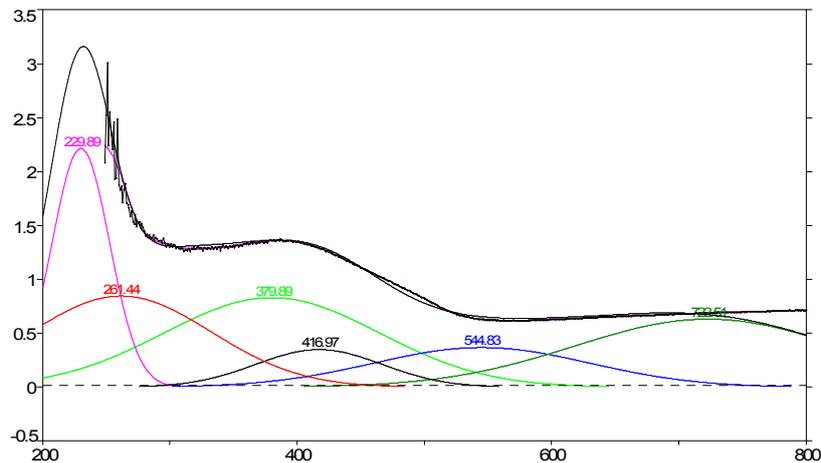


Figure III. 14 : Déconvolution du spectre UV-Vis en RD du solide 5% $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ traité sous argon à 800°C.

D'après la figure III-14, les cations du vanadium (VI) se trouvent dans un environnement tétraédrique monomérique (230 nm) et polymérique (260 nm) ainsi que dans

un environnement octaédrique monomérique (379 nm) et polymérique (415 nm). Nous obtenons aussi une bande à 545 nm qui caractérise la présence des cristaux de VO₂. Ceux-ci est confirmé par DRX qui a montré la présence des pics du VO₂ cristallins.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure III.15 montre les spectres IRTF des matériaux 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂-Al₂O₃ à 400 °C et traités sous argon à 800 °C.

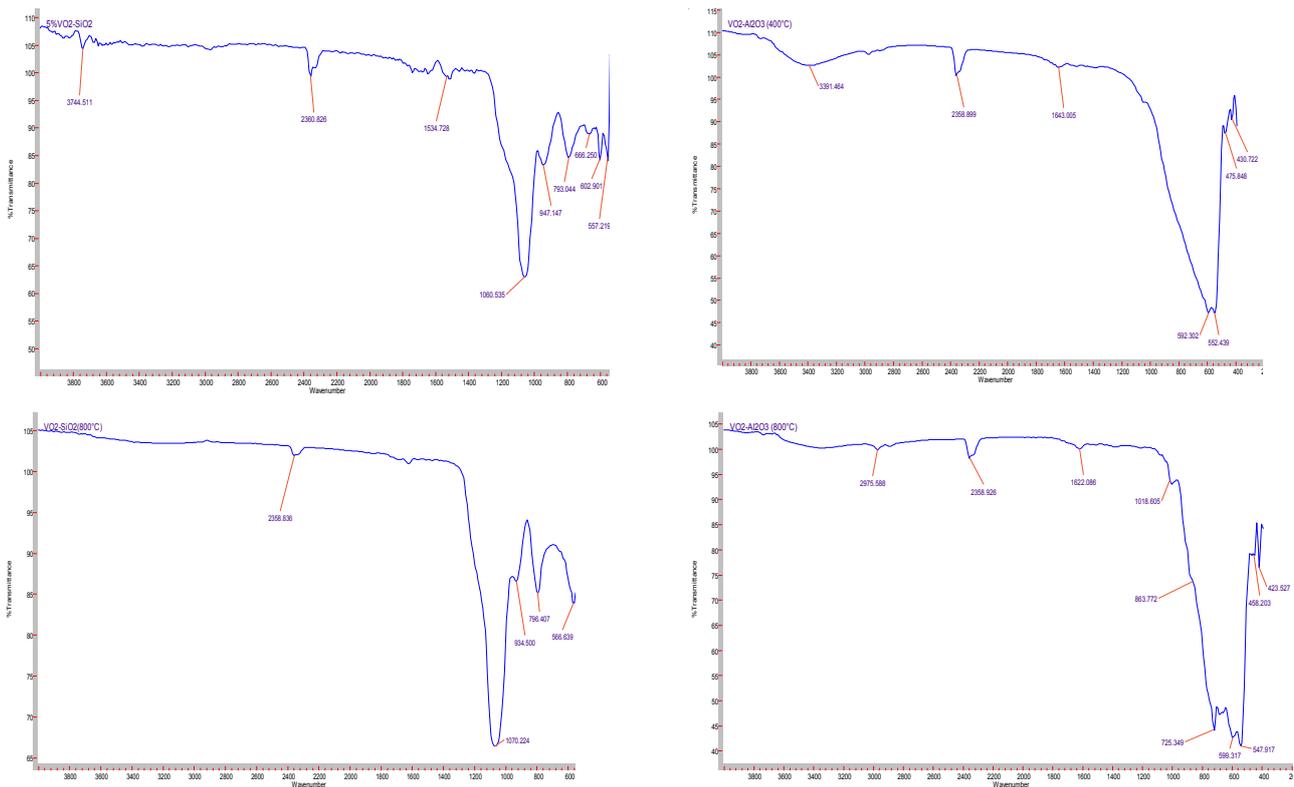


Figure III. 15 : Spectres de IRTF des solides 5%VO₂-SiO₂ et Al₂O₃ traités à différentes températures par ATR.

Les résultats confirment la disparition des groupements OH dans la silice et l’alumine sous l’effet du traitement thermique sous argon à 800 °C, ce qui a été montré par ATG-ATD. La présence de la bande à 2358 cm⁻¹ est due à l’adsorption du CO₂ atmosphérique.

Dans le cas de VO₂-SiO₂ (800 °C), les bandes qui se trouvent dans la région entre 1100 – 400 cm⁻¹ sont les même que celles de VO₂-SiO₂ (400 °C), à savoir : la bande de vibration d’élargissement asymétrique et symétrique du Si-O-Si (1070 et 793 cm⁻¹), la vibration d’élargissement asymétrique de la bande Si-O-V (934 cm⁻¹) et la bande de la rotation plane des liaisons V-O-V (566 cm⁻¹).

Pour VO₂-Al₂O₃, la comparaison des deux spectres montre l'apparition de deux nouvelles bandes à 1010 et 825 cm⁻¹ pour VO₂-Al₂O₃ (800 °C), qui correspondent respectivement à la vibration d'élongation de V=O et à la vibration de torsion de la liaison V-O-V [41a, 45a], et qui sont caractéristiques de la présence de VO₂. Nous observons aussi une absorption entre 550 -780 cm⁻¹ caractéristique de la bande de V-O-V dans le polyvanadate [8, 28]. Les résultats obtenus par IR sont conformes à ceux trouvés par DRX et UV-DRS.

4. Effet du degré d'oxydation (V₂O₅-SiO₂ vs. VO₂-SiO₂)

Comme expliquer plutôt (p 67), l'oxyde de vanadium V₂O₅, avec un degré d'oxydation +5, et une couleur orange est obtenue après calcination du matériau précurseur, alors que l'oxyde de vanadium VO₂, avec un degré d'oxydation +4 et une couleur de type verte foncée, est obtenue par une réduction douce de V₂O₅.

4.1 Analyse Texturale

Les différentes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores du SiO₂, V₂O₅-SiO₂ et VO₂-SiO₂ sont regroupées dans le Tableau III.9.

Tableau III-9 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	Température de traitement (°C)	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (Å)
SiO ₂	400 °C	686	0,38	11
V ₂ O ₅ -SiO ₂	400 °C	416	0,27	16
VO ₂ -SiO ₂	400 °C	390	0,19	20

Nous remarquons que la présence du vanadium diminue la surface spécifique et le volume poreux, mais augmente le diamètre moyen des pores. Ce résultat nous laisse supposer que le vanadium se dépose à l'intérieur du volume de la silice en obstruant une partie des pores (les plus fins) [3]. La surface du matériau à base de VO₂ a diminué par rapport à celle du V₂O₅ et cela est dû au deuxième traitement thermique qu'a subi le V₂O₅ pour donner le VO₂ [45a].

4.2 Analyse Structurale :

Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure III-16. regroupe les analyses des diffractions des rayons X pour les solides SiO_2 , $5\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $5\% \text{VO}_2\text{-SiO}_2$. Elle montre l'obtention de la phase amorphe lorsque le vanadium est ajouté. Toutefois, les oxydes de vanadium ne sont pas observés. Ce qui est dû (i) à la bonne dispersion de l'oxyde de vanadium sur la silice avec une petite taille des cristallites du vanadium (2-4 nm) qui ne sont pas détectables par DRX ou (ii) le vanadium est amorphe sur la silice.

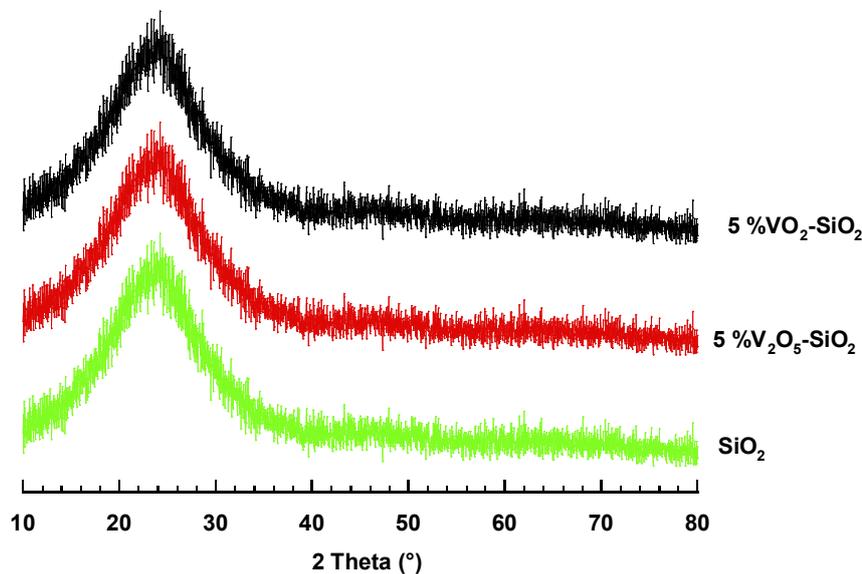


Figure III. 16 : Diffractogramme des échantillons SiO_2 , $5\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $5\% \text{VO}_2\text{-SiO}_2$.

4.3 Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les spectres des solides SiO_2 , $5\% \text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $5\% \text{VO}_2\text{-SiO}_2$ sont rassemblés dans la figure III.17.

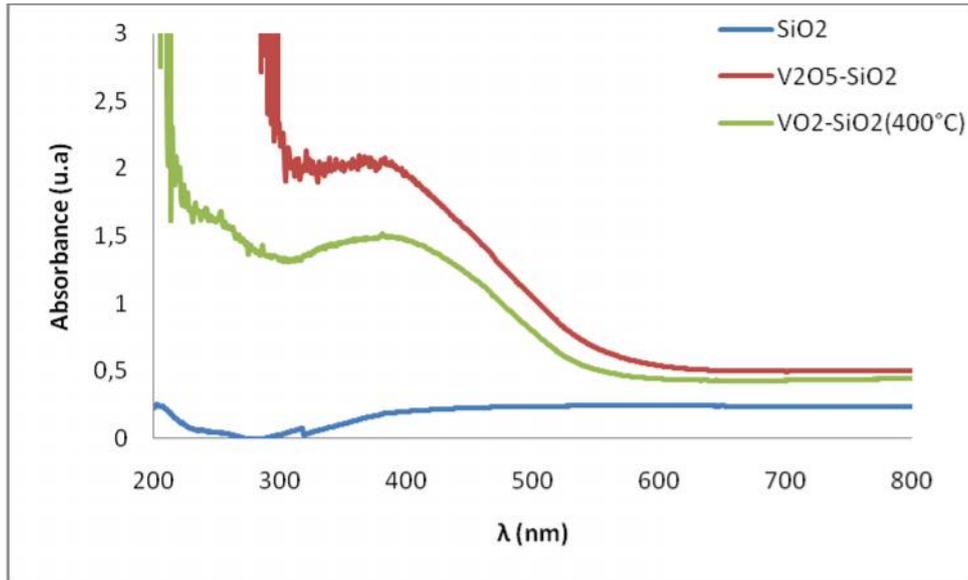


Figure III. 17 : Spectres UV-Vis en RD des différents solides.

La déconvolution du spectre 5 %V₂O₅-SiO₂ est montrée dans la figure III.18

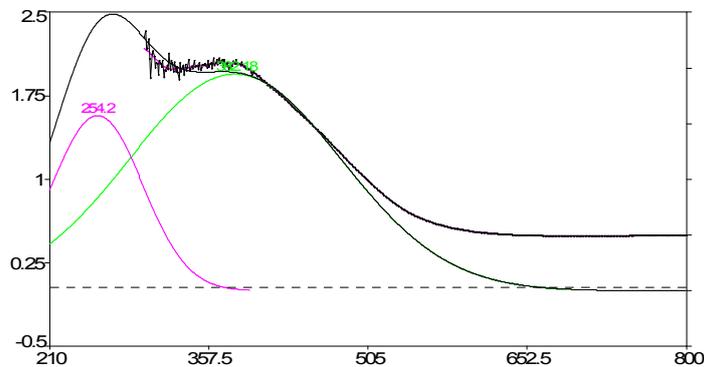


Figure III. 18 : Déconvolution du Spectre UV-Vis en RD de 5%V₂O₅-SiO₂

D'après la déconvolution du spectre de V₂O₅-SiO₂ (figure III-18), la première bande à 254 nm est attribuée à la transition de transfert de charge (CT) entre l'oxygène et le vanadium (IV) dans un environnement tétraédrique sous forme des espèces isolées [32b]. La deuxième bande qui se situe dans l'intervalle de 350-400 nm est due à la transition CT dans les espèces octaédriques isolées [32a, 33b]. L'absence de la bande de transition d-d qui se trouve dans l'intervalle 500-850 nm, prouve qu'effectivement les espèces du vanadium sont à l'état de degré d'oxydation 5+.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Pour SiO_2 , nous constatons l'existence d'une bande vers 3740 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupes silanol isolés Si-OH [8, 28, 42]. La bande à 3614 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la bande d'hydrogène dans le groupe Si-OH [56]. D'après Radhika et al. [9] la région d'absorption entre $3760\text{-}2600 \text{ cm}^{-1}$ et à 1645 cm^{-1} correspondent aux surfaces hydroxyles et la coordination de l'eau. La bande à 1449 cm^{-1} est due à la vibration de torsion des molécules d'eau [34a]. A 1100 cm^{-1} , cette bande correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-Si [10b, 31, 34a, 43]. La bande observée à 799 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique de la bande Si-O-Si [10b, 28, 31, 34a, 42-43]. La bande à 563 cm^{-1} est liée à la vibration symétrique de torsion de O-Si-O [29]. Pour la bande 480 cm^{-1} , elle est liée à la torsion de déformation de Si-O-Si [31, 43].

La comparaison des deux spectres de V_2O_5 et VO_2 révèle que les deux spectres sont identiques et présentent les mêmes bandes caractéristiques, à savoir : une bande vers 3750 cm^{-1} correspondant à la vibration des groupes silanol isolés Si-OH [8, 28, 42], une bande à 1534 cm^{-1} due à la vibration de torsion des molécules d'eau [34a], à 1060 cm^{-1} , une bande correspondant à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-Si [10b, 31, 34a, 43], à 947 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-V [10b, 31, 34a, 44], une bande observée à 793 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique de la bande Si-O-Si [10b, 28, 31, 34a, 42-43] et les bandes d'absorption entre 550 et 670 cm^{-1} sont attribuées à la rotation plane des liaisons V-O-V [8, 28, 43].

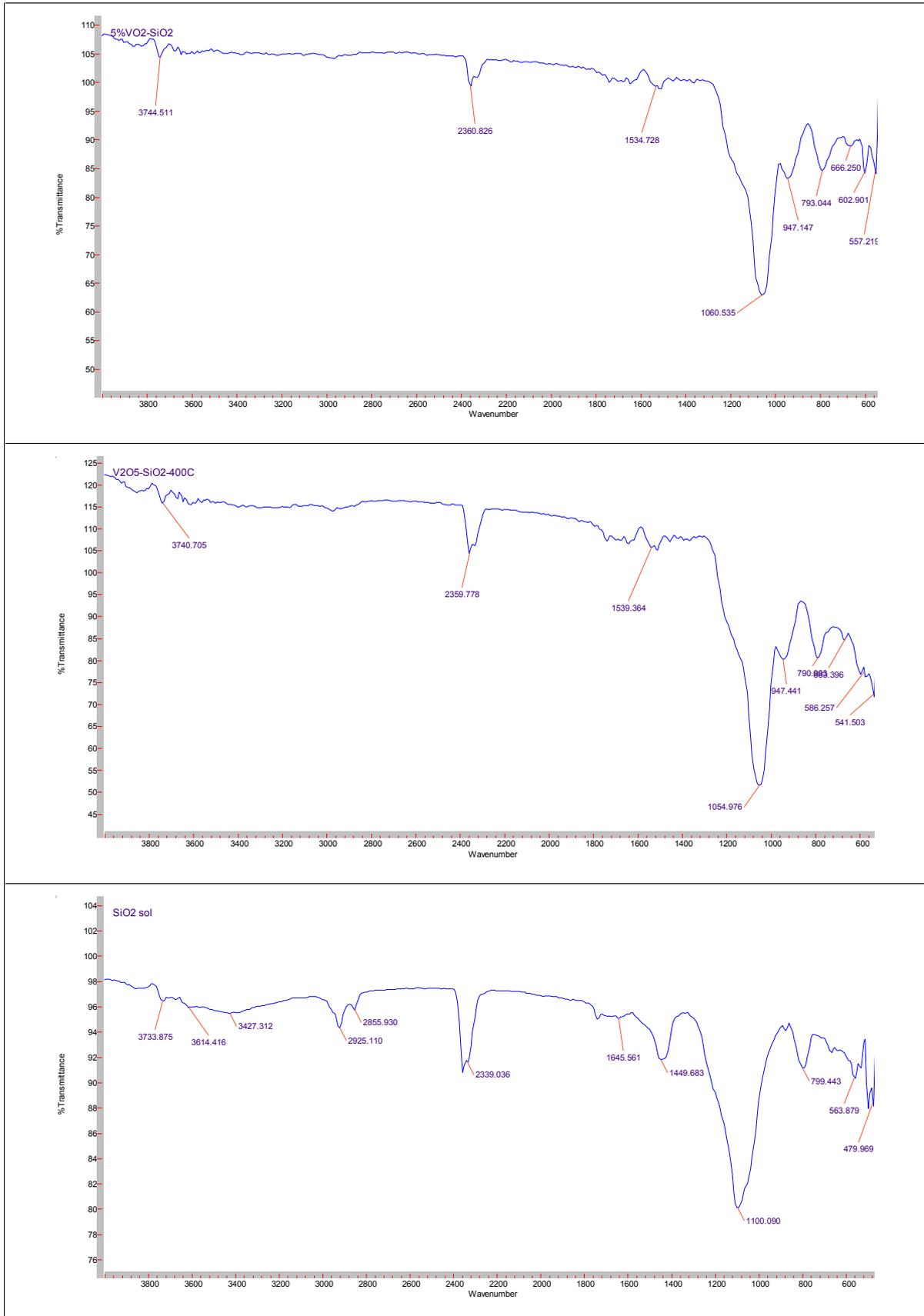


Figure III. 19 : Spectres de *IRTF* des solide SiO₂, 5%V₂O₅-SiO₂ et 5%VO₂-SiO₂ par ATR.

c. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

L'adsorption de la pyridine sur les solides SiO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ et $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ après évacuation à 50°C et soustraction du spectre à blanc a donné les spectres représentés dans la figure III.20.

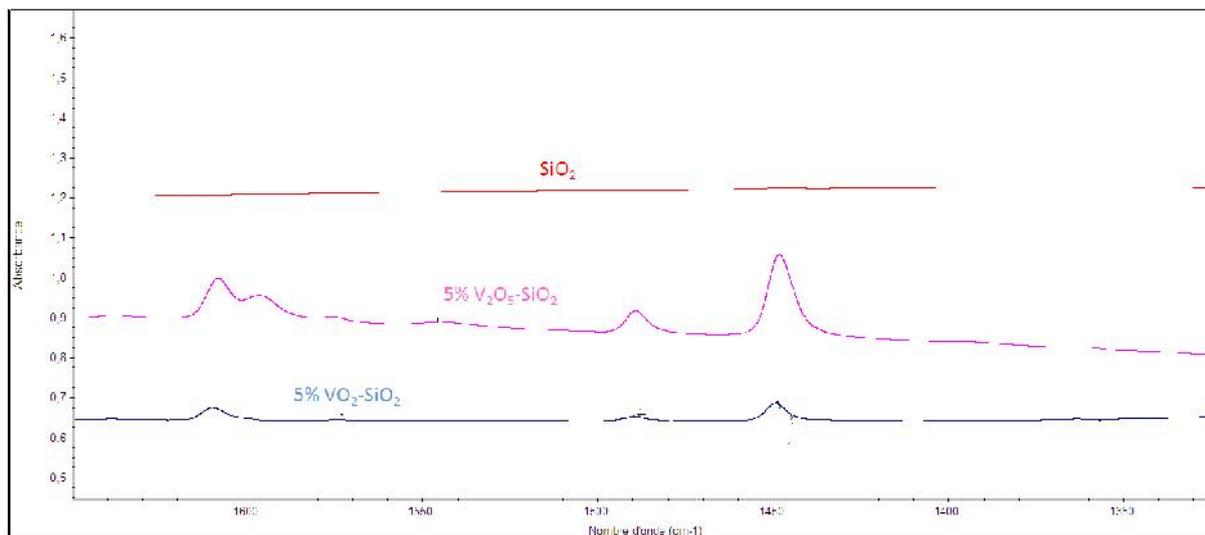


Figure III-20 : Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour les différents matériaux à 150°C .

SiO_2 ne présente aucune acidité, conformément à ce qui est décrit dans la littérature [53a]. L'ajout de l'oxyde de vanadium procure au matériau des sites de Lewis et des sites de Brønsted [53a]. La réduction de l'oxyde de vanadium IV diminue le nombre des sites acides de Lewis et de Brønsted [12] qui se traduit par une diminution de l'aire de leur pics respectifs (tableau III-10).

Tableau III-10 : Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted; évacuation à 150°C .

Matériau	Acidité de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Acidité de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
$5\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	121	12
$5\%\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	70	09
SiO_2	0	0

5. Effet de la teneur de V dans VO₂-SiO₂ (5, 10, 15 et 20 %)

5.1 Analyse chimique

Les matériaux 5 et 15%VO₂-SiO₂ sont analysés par ICP-OES. Le tableau III.11. présente le pourcentage en vanadium dans les oxydes binaires 5 et 15%VO₂-SiO₂ déterminé par ICP. Le pourcentage réel est pratiquement le même à celui qui est calculé.

Tableau III. 11 : Résultats de la composition chimique du vanadium dans les différents catalyseurs par I.C.P.

Matériau	% V Théorique	% V mesuré par ICP
VO ₂ -SiO ₂	5	4,63
VO ₂ -SiO ₂	15	14,83

5.2 Analyse Texturale

Les différentes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores sont données dans le Tableau III.12.

Tableau III-12 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	S _{BET} (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des Pore (Å)
SiO ₂	686	0,38	11
5 %VO ₂ -SiO ₂	390	0,19	20
10 %VO ₂ -SiO ₂	177	0,10	18
15 %VO ₂ -SiO ₂	77	0,02	13
20 %VO ₂ -SiO ₂	22	0,03	25

A partir de ces résultats, la surface spécifique, le volume poreux ainsi que le diamètre des pores diminuent avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Ce résultat laisse supposer que le vanadium bloque les pores de la silice [10b, 48a]. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de Das et al [57] . qui ont trouvé que la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores diminuent avec la teneur en vanadium dans l'oxyde mixte V₂O₅-SiO₂.

5.3 Analyse Structurale

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des différents matériaux avec différents teneurs en vanadium sont présentés dans la figure III-21. La phase amorphe est obtenue pour chaque solide.

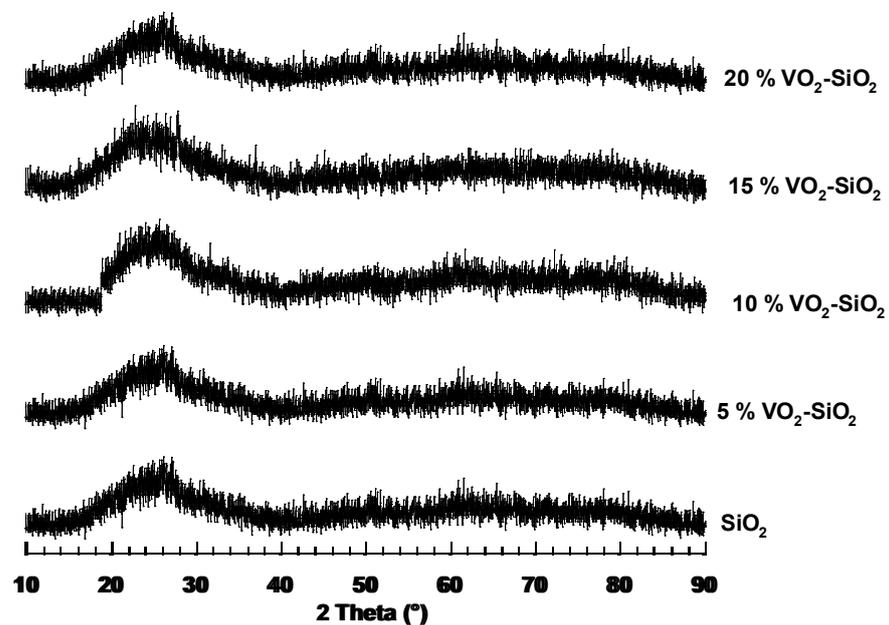


Figure III. 21 : Diffractogramme des DRX de SiO_2 et $X\% \text{VO}_2\text{-SiO}_2$.

5.4 Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les spectres d'UV-Vis des différents pourcentages en vanadium sont présentés dans la figure III-22. Les spectres sont très concentrés et les différentes bandes ne sont pas détectables. Pour cela, les solides sont dilués par le BaSO_4 . La déconvolution de ces spectres est montrée dans la figure III-23.

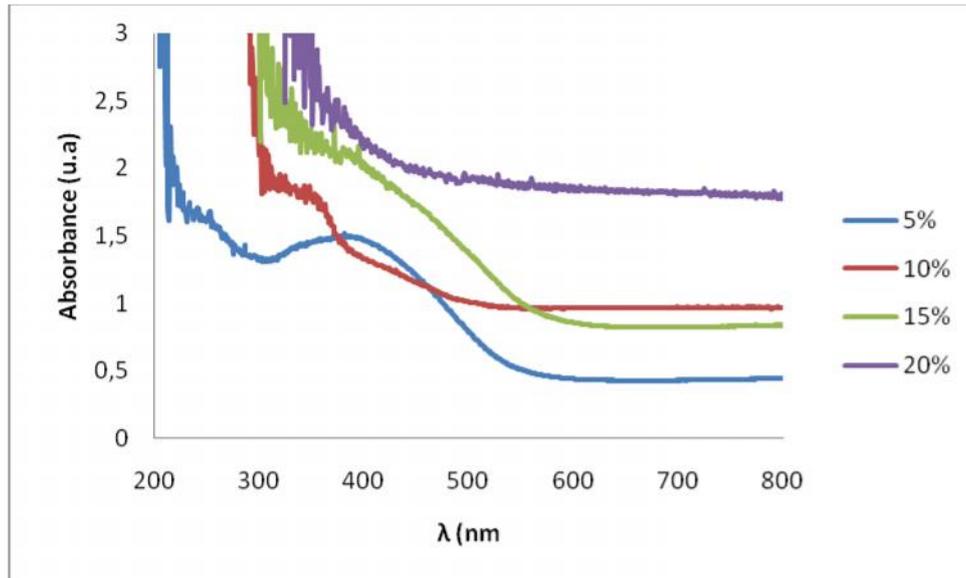


Figure III. 22 : Spectres UV-Vis en RD des différents oxydes.

Cette déconvolution montre que tous les spectres possèdent deux bandes autour de 260 et 380 nm. La première bande dans l'intervalle de 240-260 nm est attribuée à la transition de transfert de charge qui se fait entre l'oxygène et le vanadium (IV) dans un environnement tétraédrique, présent sous forme d'espèces isolés ^[31-32, 58]. La bande vers 380 nm est affectée aux espèces V^{4+} dans un environnement octaédrique ^[31-32]. Cependant, la bande qui se trouve dans le domaine d'absorption 500-850 nm caractérisant la transition d-d du vanadium (IV) ^[58], n'a pas été détectée à des faibles quantités de vanadium. Selon Luan et al. ^[59], Dutoit et al. ^[60] et Golińska et al. ^[61], l'intensité de la transition d-d est généralement 10 à 30 fois plus faible à celle de la transition de transfert de charge. Cela est peut être un argument pour l'absence de cette bande qui caractérise la présence des espèces de vanadium V (IV). Alors que l'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation de la teneur en vanadium, comme le montre la figure III-23 ^[34b, 62]. Les échantillons 15 et 20%VO₂-SiO₂ montrent la présence de nouvelles espèces tel que les espèces polymériques dans un environnement tétraédrique (~ 320 nm) et dans un environnement octaédrique (~480 nm). En conclusion, l'augmentation de la teneur en vanadium conduit à la formation des espèces vanadyl polymériques qui coexistent avec les espèces isolés ^[34b].

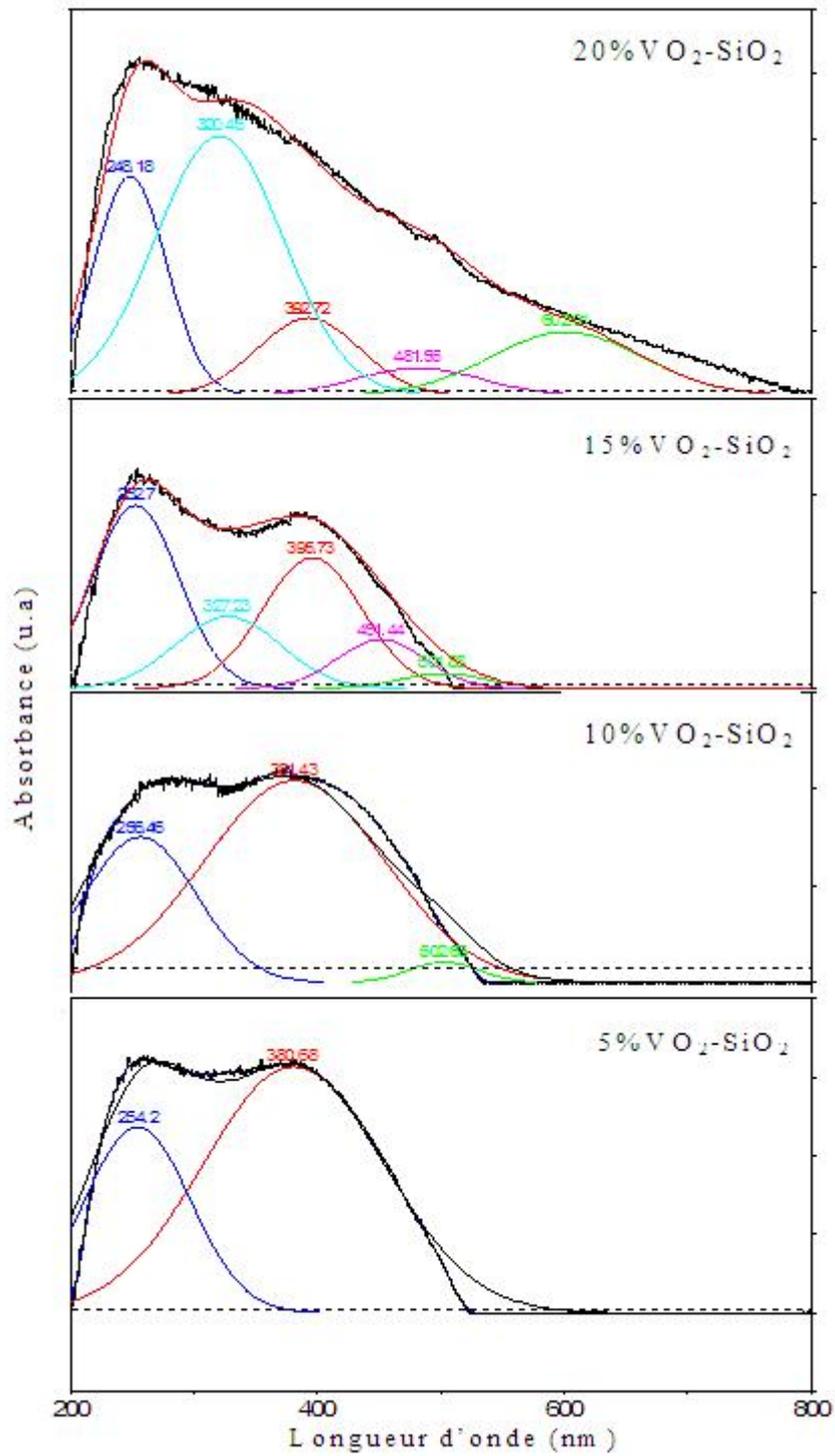


Figure III. 23 : Déconvolution du Spectre UV-Vis en RD de x % VO_2 - SiO_2 .

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La déconvolution des spectres IR des solides 5, 10, 15 et 20 %VO₂-SiO₂ dans le domaine spectral 1500–600 cm⁻¹ est reproduite dans la figure III.24.

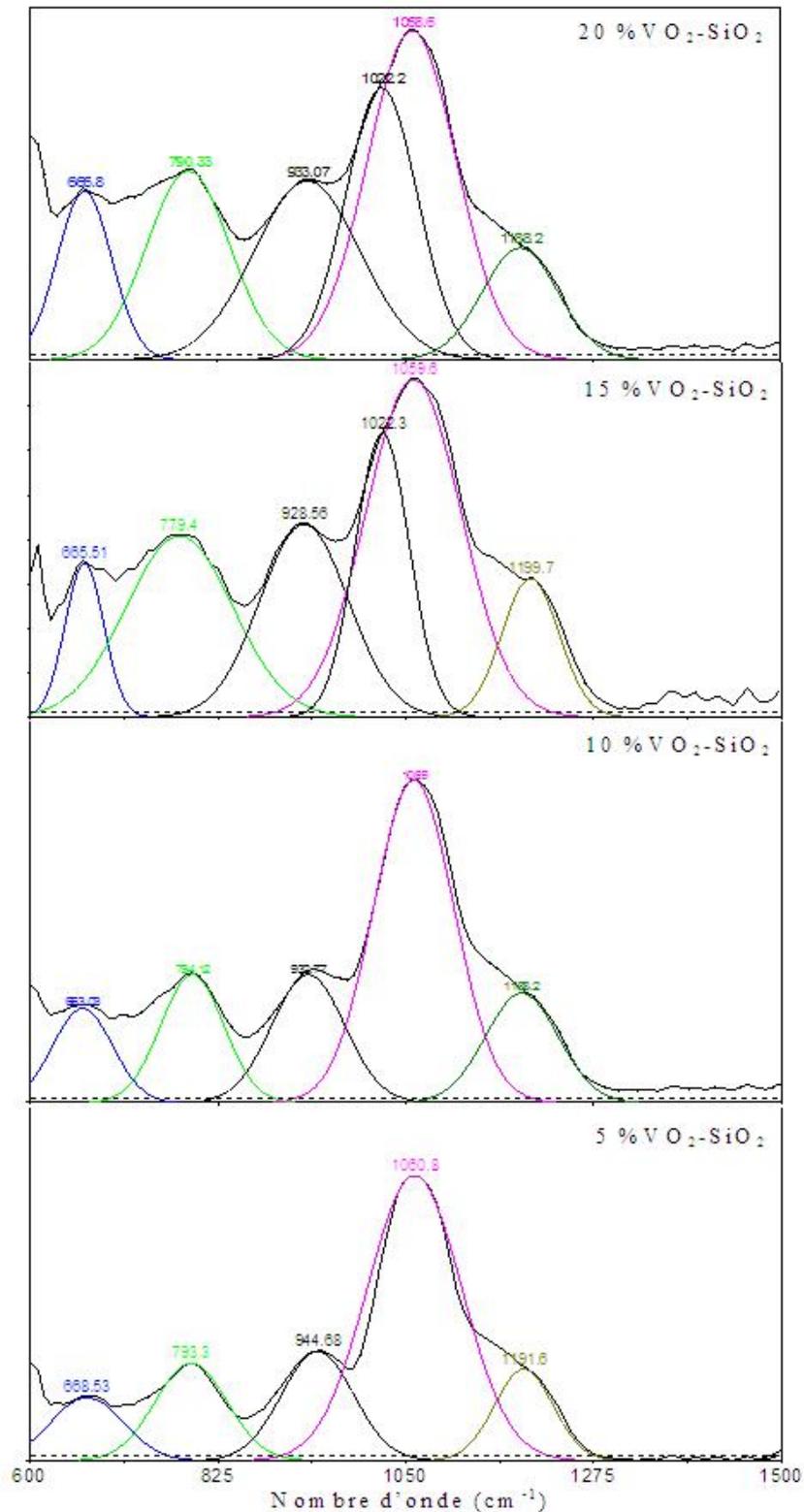


Figure III. 24 : Déconvolution des Spectre IRTF de X%VO₂-SiO₂ par ATR.

Pour 5 et 10 % en vanadium, les bandes suivantes sont observées : à 1060 cm^{-1} avec un épaulement vers 1190 cm^{-1} , elles sont attribuées à la vibration d'élongation asymétrique de Si-O-Si [31]. La bande à 930 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique de la bande Si-O-V [10b, 31, 34a, 44]. La bande observée à 793 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique de la bande Si-O-Si [10b, 28, 31, 34a, 42-43]. Les bandes d'absorption entre 550 et 670 cm^{-1} sont attribuées à la rotation plane des liaisons V-O-V [8, 28, 43]. Pour le 15 et 20 % en teneur de vanadium, une nouvelle bande est détectée à $\sim 1024\text{ cm}^{-1}$ qui est due à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V=O dans le polyvanadate [34a, 43].

c. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

Les spectres d'adsorption de la pyridine sont représentés sur la figure III-25 après évacuation à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

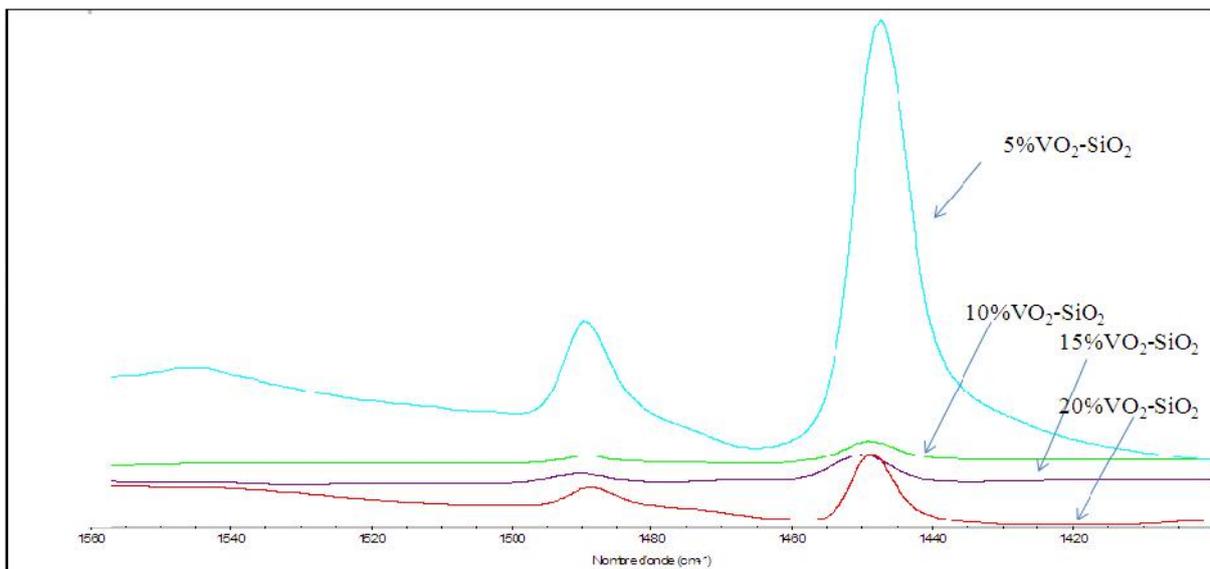


Figure III. 25 : Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour les différents matériaux à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les spectres présentent des sites de Lewis pour tous les matériaux, exception faite pour le $5\% \text{VO}_2\text{-SiO}_2$ où les sites de Brønsted existent. La quantification de ces sites est présentée dans le tableau III-13 et le tableau III-14. Les nombres des sites acides diminuent avec l'augmentation de la teneur en vanadium. Ceci est expliqué par l'empilement des espèces vanadyl à la surface de la silice d'où il en résulte une diminution des sites d'adsorption exposés.

Tableau III. 13 : Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted pour SiO₂, 5%VO₂-SiO₂ et 10 %VO₂-SiO₂ à différentes températures d'évacuation.

	T °C	SiO ₂	5%VO ₂ -SiO ₂	10%VO ₂ -SiO ₂
Qte Lewis/μmol/g	50	0	143	10
	100	0	90	8
	150	0	70	4
	200	0	42	2
Qte Brønsted/μmol/g	50	0	10	0

Tableau III. 14 : Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted à la température d'évacuation 150 °C.

Matériau	Acidité de Lewis (μmol/g)	Acidité de Brønsted (μmol/g)
SiO ₂	0	0
5 %VO ₂ -SiO ₂	70	10
10 % VO ₂ -SiO ₂	4	0
15 %VO ₂ - SiO ₂	6	0
20 % VO ₂ - SiO ₂	10	0

Conclusion

Nous avons préparé les solides $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ ayant 5 % en teneur en vanadium par voie sol-gel. Les différentes caractérisations ont montré que :

- ✓ L'existence du vanadium IV.
- ✓ Le pourcentage réel du vanadium déposé est pratiquement identique au pourcentage théorique.
- ✓ $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ présente une structure microporeuse amorphe, $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède la structure mésoporeuse de la boehmite ainsi que $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ ayant la structure mésoporeuse de l'anatase. Les diffractogrammes de DRX n'ont pas montré les pics de VO_2 . Ceci est peut être due à la bonne dispersion du vanadium avec une taille de cristaux inférieure à la limite de détection de la méthode ou bien à la formation des phases complètement amorphes
- ✓ Les surfaces de la silice et de l'alumine sont plus grandes que celle du titane, ce qui permet aux espèces vanadyl d'incorporer avec le support sous forme monomériques d'où la présence des sites acides de Lewis. Ceux-ci n'excluent pas la présence des espèces polymériques mais en petite quantité, qui ont été détectées par la présence de la liaison V-O-V.
- ✓ Dans le cas du titane, les espèces vanadyl sont sous forme polymériques à cause de la forte interaction entre le vanadium et le titane et la présence de défauts structuraux à la surface de TiO_2 du fait de sa grande réductibilité, cela a donné la présence des sites de Brønsted et de Lewis.

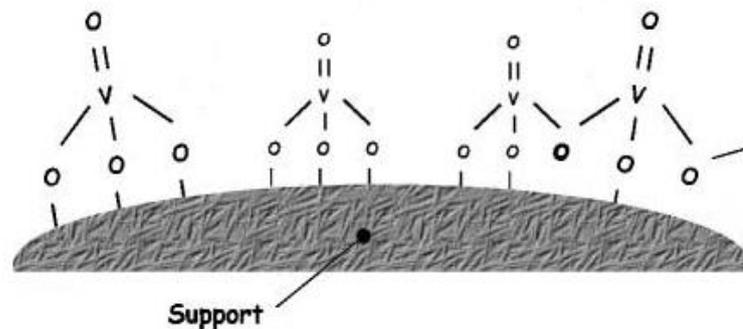


Figure III-26 : Schémas des espèces isolées et polymériques des espèces d'oxydes de vanadium à la surface des supports

- ✓ Le traitement thermique de $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous argons à 800 °C a diminué drastiquement la surface spécifique qui est due à l'effondrement complet de la structure poreuse dans le cas de la silice amorphe où les espèces de l'oxyde de vanadium sont sous forme monomérique et l'apparition de nouvelles phases tel que le VO_2 , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le corundum dans le cas de l'alumine. Dans ce dernier cas l'oxyde de vanadium est sous forme monomérique, polymérique et cristallin.
- ✓ La calcination du V-SiO_2 donne l'oxyde du vanadium V_2O_5 et la réduction donne du VO_2 . La différence entre le degré d'oxydation V^{5+} et V^{4+} est du fait que le passage de la calcination à la réduction diminue la surface spécifique et la quantité des sites acides en gardant la structure amorphe microporeuse dont l'oxyde de vanadium est sous forme des espèces monomériques.
- ✓ L'étude de l'effet de la teneur en vanadium qui varie de 5 à 20 % en poids a montré que tous les solides sont à l'état amorphe où la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium et la formation des espèces vanadyl polymériques qui coexistent avec les espèces isolés. La diminution des quantités des sites acides avec l'augmentation de la teneur est expliquée par l'empilement des espèces vanadyl à la surface de la silice.

7. Références

- [1] B. M. Weckhuysen and D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, 78, 25-46.
- [2] a) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed.*, London **1982**; b) K. S. W. Sing, *Pure. Appl. Chem* **1982**, 54, 2201-2218; c) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure. Appl. Chem* **1985**, 57, 603-619.
- [3] A. Bellifa, *thèse de doctorat Université de Tlemcen- Algérie* **2009**.
- [4] K. N. Rao, B. M. Reddy, B. Abhishek, Y-H. Seo, N. Jiang and S-E. Park, *Appl. Catal. B: Env* **2009**, 91, 649-656.
- [5] P. Concepcion, M. Navarro, T. Blasco, J. Lopeznieto, B. Panzacchi and F. Rey, *Catal. Today* **2004**, 96, 179-186.
- [6] N. Moussa, J. M. Fraile, A. Ghorbel and J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, 255, 62-68.
- [7] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *J. Sol-Gel. Sci. Tech* **2012**, 64, 637-642.
- [8] A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, 198, 151-165.
- [9] T. Radhika and S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, 250, 169-176.
- [10] a) M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna and G. Strukul, *J. Catal* **2002**, 212, 193-200; b) E. F. Aboelfetoh and R. Pietschnig, *Catal. Lett* **2008**, 127, 83-94.
- [11] Y-C. Lin, C-H. Chang, C-C. Chen, J-M. Jehng and S-G. Shyu, *Catal. Comm* **2008**, 9, 675-679.
- [12] H. Zou, M. Li, J. Shen and A. Aroux, *J. Therm. Anal. Calori* **2003**, 72, 209-221.
- [13] A. M. de Aguilar Cruz and J. G. Eon, *Appl. Catal. A: Gen* **1998**, 167, 203-213.
- [14] S. Chen, Z. Qin, X. Xu and J. Wang, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, 302, 185-192.
- [15] D. Habel, J.B. Stelzer, E. Feike, C. Schroder, A. Hosch, C. Hess, A. Knop-Gericke, J. Caro and H. Schubert, *J. Eur. Ceram. Soc* **2006**, 26, 3287-3294.
- [16] X. Jiang and X. Chen, *J. Crys. Growth* **2004**, 270, 547-552.
- [17] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane and C. Kappenstein, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, 305, 1-6.
- [18] H. Vrabel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes and S. Nakagaki, *Appl. Catal. A: Gen* **2009**, 368, 139-145.
- [19] C. Pallazi, L. Oliva, M. Signoretto and G. Strukul, *J. Catal* **2000**, 194, 286-293.
- [20] M. A. Figueiredo, A. Luis de Faria, M. das D. Assis and H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* **2005**, 351, 3624-3629.
- [21] M. Nguefack, A. F. Popa, S. Rossignol and C. Kapenstein, *Phys. Chem. Chem. Phys* **2003**, 5, 4279-4289.

- [22] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki and S. Tichy, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 950-956.
- [23] H. Xie, Q. Zhang, T. Xi, J. Wang and Y. Liu, *Thermochimica Acta* **2002**, *381*, 45-48.
- [24] Y. S. Ramzi, I. E. Wachs, S. S. Chan and C. C. Chersich, *J. Catal* **1986**, *98*, 102-114.
- [25] C. B. Rodella and V. R. Mastelaro, *J. Phys. Chem. Sol* **2003**, *64*, 833-839.
- [26] M. M. Mohamed, W. A. Bayoumy, M. Khairy and M. A. Mousa, *Micro. Meso. Mat* **2006**, *97*, 66-77.
- [27] P. Wilson, R. P. Madhusudhan, R.P. Viswanath and *Therm. Chim. Acta* **2003**, *399*, 109-120.
- [28] V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *246*, 49-68.
- [29] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria and G. Colon, *Appl. Catal. A: Gen* **2001**, *214*, 203-212.
- [30] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 271-278.
- [31] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi and E. L. Sham, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, *312*, 134-143.
- [32] a) F. Ke-gong, W. Bin and S. Yu-han, *Chem. Res. Chin. Univ* **2009**, *26*, 924-928; b) A. Held, J. Kowalska-Kuś and K. Nowińska, *Catal. Comm* **2012**, *17*, 108-113.
- [33] a) T. Blasco, A. Galli, J. M. L. Nieto and F. Trifiro, *J. Catal* **1997**, *169*, 203-211; b) K. V. R.Chary, C. P. Kumar, D. Naresh, T. Bhaskar and Y. Sakata, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *243*, 149-157.
- [34] a) F. Adam, T-S. Chew and J. Andas, *Chin. J. Catal* **2012**, *33*, 518-522; b) L. Dong, C. Sun, C. Tang, B. Zhang, J. Zhu, B. Liu, F. Gao, Y. Hu, L. Dong and Y. Chen, *Appl. Catal. A: Gen* **2012**, *431-432*, 126-136.
- [35] a) D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D.C. Koningsberger and B. M. Weckhuysen, *Vib. Spect* **2007**, *43*, 140-151; b) F. M. Bautista, J. M. Campelo, D. Luna, J. Luque and J. M. Marinas, *Appl. Catal. A: Gen* **2007**, *325*, 336-344.
- [36] T. Blasco and J. M. L. Nieto, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, *157*, 117-142.
- [37] T. Blasco, J. M. Lopez Nieto, A. Dejoz and M. I. Vazquez, *J. Catal* **1995**, *157*, 271-282.
- [38] a) S. Zheng and L. Gao, *Mat. Chem. Phys* **2002**, *78*, 512; b) M. Cozzolino, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen* **2007**, *325*, 256-262.
- [39] J. Hashkouri, A. Cabrera, M. Gutierrez, A. Beltran-Porter, D. Beltran-Porter, M. D. Marcos and P. Amoros, *Chem. Commun* **2001**, *4*, 309.
- [40] a) E. Santacesaria, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio and A. Ruggiero, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, *204-205*, 617-627; b) B. M. Reddy, K. N. Rao, G. K. Reddy and P. Bharali, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *253*, 44-51.
- [41] a) E. P. Reddy and R. S. Varma, *J. Catal* **2004**, *221*, 93-101; b) G. C. Behera and K. Parida, *Chem. Eng. J* **2012**, *180*, 270-276.
- [42] V. Pârvulescu, C. Anastasescu and B. L. Su, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, *198*, 249-261.

- [43] G. N. Barbosa and H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* **2006**, 352, 3009-3014.
- [44] R. Neumann and M. Levin-Elad, *Appl. Catal. A: Gen* **1995**, 122, 85-97.
- [45] a) K. V. R. Chary, G. Kishan, C. P. Kumar and G. V. Sagar, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, 246, 335-350; b) K.M. Parida and S. Mallick, *Catal. Comm* **2009**, 11, 51-57.
- [46] N. D. H. Parkins, in: *Proc. 3rd International Congress in Catalysis, Vol. II, North-Holland, Amsterdam* **1965**, 914.
- [47] X. Gao and J. Xu, *Appl. Clay. Sci* **2006**, 33, 1-6.
- [48] a) D. Shee and G. Deo, *Catal. Lett* **2008**, 124, 340-351; b) D. Shee, G. Deo and A. M. Hirt, *J. Catal* **2010**, 273, 221-228.
- [49] K. Bhattacharyya, S. Varma, A. K. Tripathi, S. R. Bharadwaj and A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 5917-5928.
- [50] C. B. Rodella, R. W. A. Franko, C. J. Magon, J. P. Donoso, L. A.O. Nunes, M. J. Saeki, M. A. Aegerter and A. O. Florentino, *J.Sol-Gel. Sci.Tech* **2002**, 25, 75-82.
- [51] N. Bao, Z. Wei, Z. Ma, F. Liu and G. Yin, *J. Hazard. Mat* **2010**, 174, 129-136.
- [52] a) J. R. Sohn, S.G. Cho, Y. II. Pae and S. Hayashi, *J. Catal* **1996**, 159, 170-177; b) K. V. R.Chary, C. P. Kumar, P.V. R. Rao and V.V. Rao, *Catal. Comm* **2004**, 5, 479-484.
- [53] a) I. E. Wachs and B.M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, 157, 67-90; b) M. S. Avila, C. I. Vignatti, C. R. Apesteguía, V. V. Rao, K. Chary and T. F. Garetto, *Catal. Lett* **2009**, 134, 118-123.
- [54] L. Y. Chen, C. K. Chuan and S. Jaenicke, *Catal. Lett* **1998**, 50, 107-114.
- [55] I. E. Wachs, J. M. Jehng and F. D. Hardcastle, *Sol. State. Ionic* **1989**, 32/33, 904-910.
- [56] a) M. N. Timofeeva, S. H. Jung, Y. K. Hwang, D. K. Kim, V. N. Panchenko, M. S. Melgunov, Yu A.Chesalov and J. S. Chang, *Appl. Catal. A: Gen* **2007**, 317, 1-10; b) W. Fan, P. Wu and T. Tatsumi, *J. Catal* **2008**, 256, 62-73.
- [57] D. P. Das and K. M. Parida, *Catal. Lett* **2009**, 128, 111-118.
- [58] X. Chen, W. Zhao, F. Wang and J. Xu, *J. Natur. Gas. Chem* **2012**, 21, 481-487.
- [59] Zh. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski and L. Kevan, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 19595-19602.
- [60] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli and A. Baiker, *Chem. Mater* **1996**, 8, 734-743.
- [61] H. Golinska, P. Decyk, M. Ziolk, J. Kujawa and E. Filipek, *Catal. Today* **2009**, 142, 175-180.
- [62] Y-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W-L. Feng, W-L. Dai, S-R. Yan, H-Y. He and K-N. Fan, *J. Catal* **2004**, 224, 417-428.

*Caractérisations des Oxydes
supportés à base de vanadium
préparés par imprégnation*

1. Introduction

Après avoir caractérisé les matériaux à base d'oxyde de vanadium préparés par voie sol-gel (chapitre III), ce chapitre sera consacré aux matériaux à base de vanadium supporté sur oxyde de cerium et de zirconium préparés par imprégnation. Ces oxydes supportés sont les suivants :

- a. l'oxyde V_2O_5/CeO_2 avec une teneur 5 % en vanadium calciné à 400 °C
- b. le même échantillon réduit à 400°C donne le VO_2/CeO_2 .
- c. un traitement sous argon à 800 °C de VO_2/CeO_2 conduit au troisième échantillon nommé 5% VO_2/CeO_2 (800 °C).
- d. VO_2/CeO_2 est utilisé avec d'autres teneurs en vanadium tels que 10, 15 et 20 %.
- e. l'oxyde VO_2/ZrO_2 avec une teneur 5 % en vanadium, calciné et réduit à 400 °C, puis traité à 800 °C sous argon.

L'ensemble de ces échantillons est regroupé dans le tableau suivant :

Echantillon	Support	Teneurs (%)	Traitement thermique	Température de traitement (°C)
V_2O_5/CeO_2	CeO_2	5	Calcination	400
VO_2/CeO_2	CeO_2	5, 10, 15 et 20	Calcination et réduction	400
VO_2/CeO_2	CeO_2	5	Traitement sous argon	800
VO_2/ZrO_2	ZrO_2	5	Calcination et réduction	400
VO_2/ZrO_2	ZrO_2	5	Traitement sous argon	800

2. Caractérisation des oxydes supportés VO_x/CeO_2

2. 1. 5% V_2O_5/CeO_2 , 5% VO_2/CeO_2 et 5% VO_2/CeO_2 (800 °C)

2. 1. 1. Analyse chimique

Le VO_2/CeO_2 avec une teneur 5 % en vanadium a été analysé par absorption atomique à flamme (AAF). Les résultats obtenus ont montré que la teneur en vanadium calculée par AAF est égale à 5,78 ; ce qui dénote du bon mode opératoire suivi.

2. 1. 2. Analyse Texturale

Les résultats de la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores sont montrés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	T (°C)	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores BJH(Å)
CeO ₂	400 °C	/	/	/
5%V ₂ O ₅ /CeO ₂	400 °C	11	0,022	160
5%VO ₂ /CeO ₂	400 °C	5	0,008	162
5%VO ₂ /CeO ₂	800 °C	/	/	/

Les résultats montrent que la cérine qui est un produit commercial ne possède aucune surface spécifique. L'imprégnation de l'oxyde de vanadium sur ce support augmente la surface spécifique. Ceci peut paraître dans un premier temps surprenant, mais Danielle et al. ^[1] ont déjà observé le même phénomène (les échantillons imprégnés V/CeO₂ ont une surface spécifique supérieure à celle de la cérine seule) et l'ont attribué à la spécificité de la méthode de synthèse qui conduit à une dissolution et re-précipitation de la cérine durant l'étape d'imprégnation sous l'effet de HNO₃.

D'autre part, la comparaison des trois échantillons imprégnés montre une diminution de la surface spécifique avec la température de traitement thermique. A 800 °C, celle-ci devient négligeable à cause de la formation d'une nouvelle phase ^[2] (qui sera mise en évidence dans le paragraphe suivant).

2. 1. 3. Analyse Structurale

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV-1 montre les différents diffractogrammes correspondant aux matériaux VO_x/CeO₂ calciné, calciné et réduit, traité à 800 °C ainsi que le support.

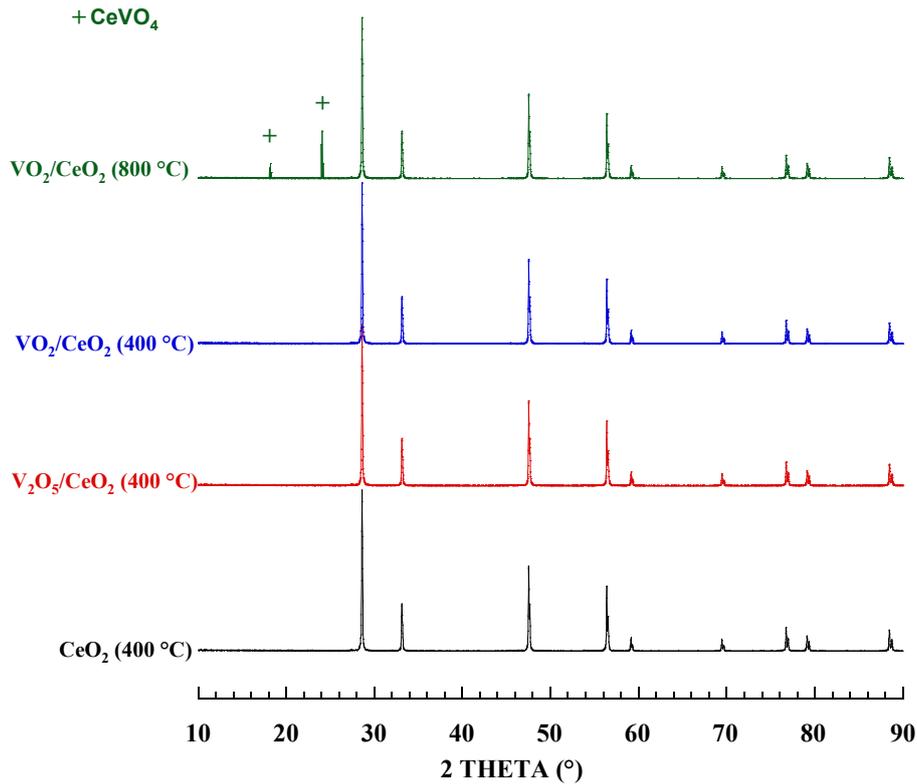


Figure IV-1 : Diffractogrammes des différents matériaux à base de cérine.

D'après cette figure, les pics de la cérine seule sont observés à $2\theta = 28,57^\circ$, $33,11^\circ$, $47,53^\circ$ et $56,37^\circ$ [fiche PDF 43-1002] correspondant respectivement aux indices de Miller 111, 200, 220 et 311 [3]. Ceux-ci sont attribués à la structure fluorite, cubique à faces centrées [2a, 4]. A partir de la largeur des pics de diffraction, la taille moyenne des cristallites est estimée à 56 nm. Après ajout de l'oxyde de vanadium, le diffractogramme reste inchangé et aucune phase correspondant à l'oxyde de vanadium n'est détectée [1, 4], ce qui indiquerait une bonne dispersion de ce dernier [2a]. En revanche, dans le cas de l'échantillon VO_2/CeO_2 traité à 800°C en plus des pics de la cérine, de nouveaux pics avec une intensité plus faible apparaissent à $2\theta = 18,33^\circ$ et $24,06^\circ$. Ces nouveaux pics correspondent à la formation d'une nouvelle phase CeVO_4 [fiche PDF 12-0757] [1, 5]. Le rapport des intensités des pics montre que l'échantillon contient 10 % de CeVO_4 . La taille moyenne des particules de cette nouvelle phase est estimée à 48 nm. Il est reporté dans la littérature la possibilité de formation de CeVO_4 par réaction à l'état solide de la cérine et l'oxyde de vanadium entre 500 et 800°C [6]. Lors de la formation de CeVO_4 , les cations Ce^{4+} sont partiellement réduits en Ce^{3+} (l'oxyde de cérium étant connu pour changer très facilement de degré d'oxydation du $4+$ au $3+$) [3]. De plus, la formation de CeVO_4 explique la diminution de la surface spécifique pour cet échantillon [7].

b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB de VO₂/CeO₂ (400 °C) et VO₂/CeO₂ (800 °C) avec une teneur de 5 % en vanadium sont représentées dans la figure IV-2.

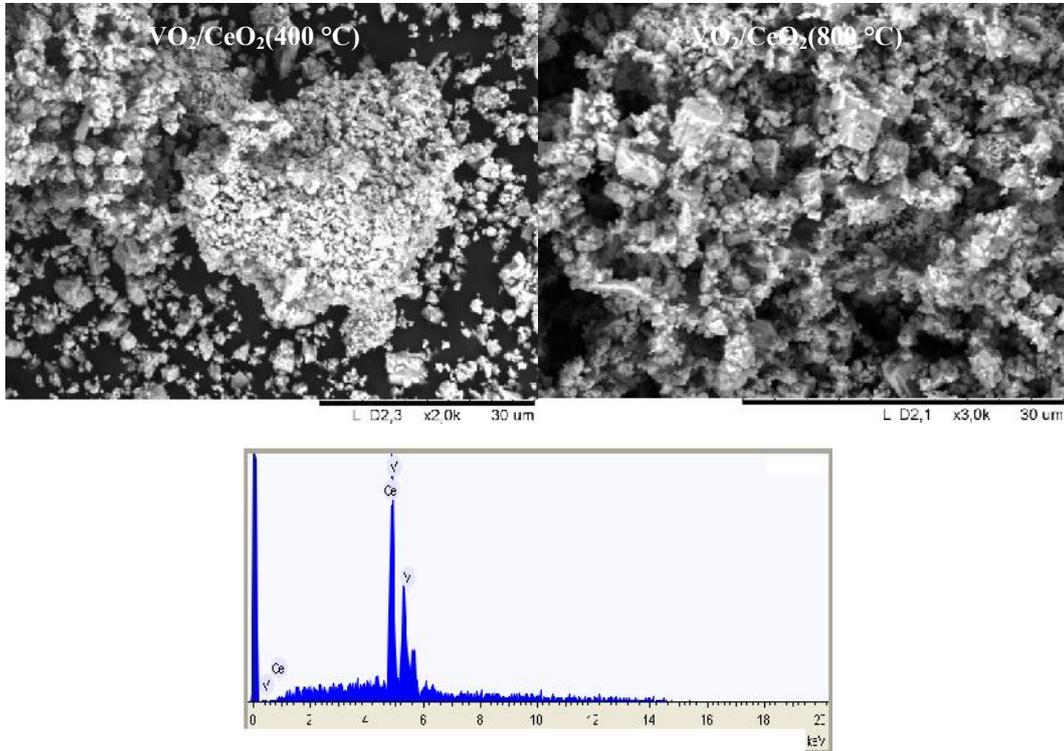


Figure IV-2 : Images MEB avec EDX pour les matériaux 5%VO₂/CeO₂.

En ce qui concerne VO₂/CeO₂ (400 °C), la présence des particules minuscules sphériques est montrée. Ces particules sont regroupées en petits grains plus importants qui coexistent avec d'autres petites particules géométriques. Alors que pour VO₂/CeO₂ (800 °C), l'image montre une structure de type corail en présence de particules à facette bien cristallines coexistant avec de plus petites particules collées les unes aux autres. En comparant les deux images, un frittage des particules à haute température semble à l'origine de l'agglomération des grains laissant un vide intergranulaire plus important.

L'analyse par EDX montre une teneur en vanadium de 4,89. Connaissant la teneur réelle en vanadium pour cet échantillon (5,78 % déterminée par absorption atomique), l'écart entre les deux valeurs s'explique par le fait que l'EDX est une analyse (i) de surface, (ii) très localisée, ce qui donnerait des résultats non représentatifs si l'échantillon n'est pas très homogène. Dans notre cas, l'écart est relativement faible.

c. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrie (ATG-ATD)

La figure IV-3 montre les courbes d'analyses thermiques de l'échantillon 5%VO₂/CeO₂ calciné et réduit à 400 °C.

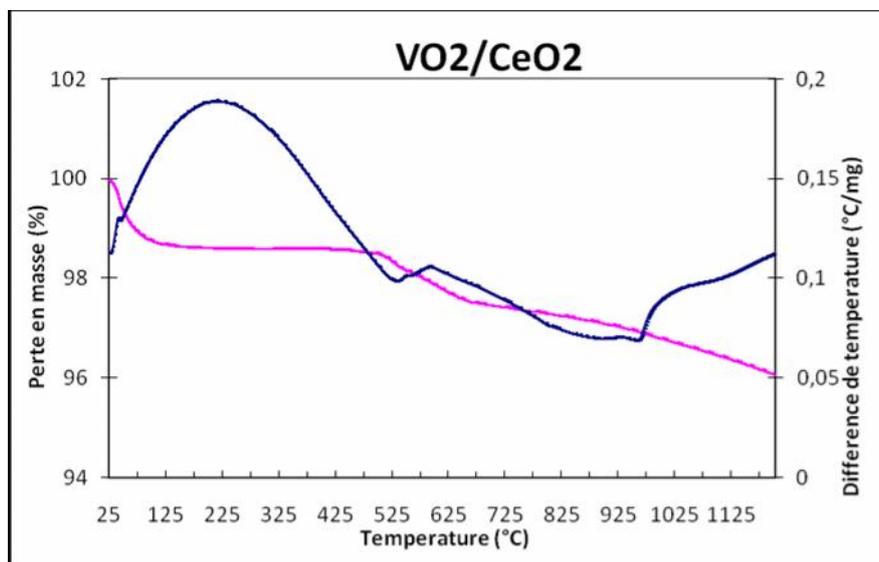


Figure IV-3 : Analyse ATG-ATD du 5%V₂O₅/CeO₂ calciné et réduit à 400 °C.

Cette figure montre un pic endothermique à partir de la température ambiante jusqu'à 200 °C qui correspond à la perte d'eau de l'ordre de 2 %^[3]. Un petit pic endothermique à partir de 600 °C peut être attribué à la fusion de VO₂ et au début de la réaction de formation de CeVO₄^[3]. Vers 950 °C, de nouvelles phases peuvent être formées^[8]. La perte totale est de l'ordre de 3 %. L'élimination des groupements OH de surface, quantifiée à partir de la perte de masse entre 300 et 1000 °C, est de l'ordre de 0,99 mmol/g de matériau.

2. 1. 4. Caractérisation Spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les spectres UV-Vis en RD pour les matériaux CeO₂, V₂O₅/CeO₂ calciné à 400 °C, VO₂/CeO₂ calciné et réduit à 400°C et VO₂/CeO₂ traité sous argon à 800 °C sont regroupés dans la figure IV-4.

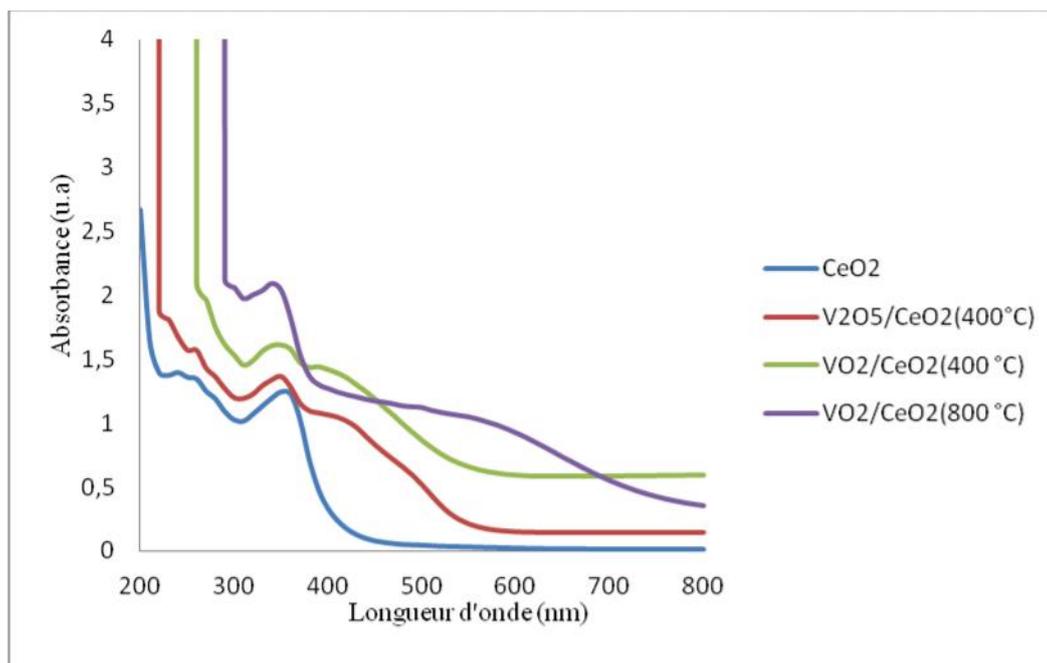


Figure IV-4 : Spectres UV-Vis en RD pour les différents matériaux.

La spectroscopie UV-Vis en RD a été utilisée pour étudier les matériaux à base de vanadium. En effet, les spectres UV-Vis des ions de vanadium sont caractérisés par les transitions de transfert de charge (CT) entre l'atome central de vanadium et les ligands oxygène qui se trouvent dans l'intervalle de 200 à 500 nm, et les bandes de transition d-d dans l'intervalle 500-800 nm qui sont dues aux transferts des électrons de la transition d-d. [4]. Dans le cas où l'oxyde de vanadium est supporté sur la cériine, la littérature a montré que la spectroscopie UV-Vis en RD révèle l'existence des bandes à 278 nm et 313 nm attribuées au transfert de charge $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$ et à 255 nm pour $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$ [9] et la bande entre 600 et 800 nm de la phase de $CeVO_4$ [10].

La déconvolution des spectres 5% V_2O_5/CeO_2 , 5% VO_2/CeO_2 et 5% VO_2/CeO_2 (800 °C) est montrée dans la figure IV-5.

Les résultats montrent que :

- les trois solides contiennent les espèces de vanadium polymérique dans un environnement tétraédrique (~340 nm) et octaédrique (~450 nm).
- la présence de la transition d-d dans l'intervalle de 600 à 800 nm dans le cas du VO_2/CeO_2 calciné et réduit à 400 °C et traité sous argon à 800 °C indique la présence des espèces de vanadium sous forme V^{4+} et dans le cas de V_2O_5 sous forme de V^{5+} .

c. l'existence d'une autre bande dans l'intervalle de 600-800 nm dans le spectre du VO_2/CeO_2 traité sous argon à 800 °C signifie la présence de la phase solide CeVO_4 et ceci est en accord avec les résultats trouvés en DRX.

Jian et al. ^[4] ont montré la présence des espèces monovanadyl lorsque la teneur en vanadium est faible (0,1 et 1 %) et la présence des espèces polyvanadyl où la teneur en vanadium est de 4 %.

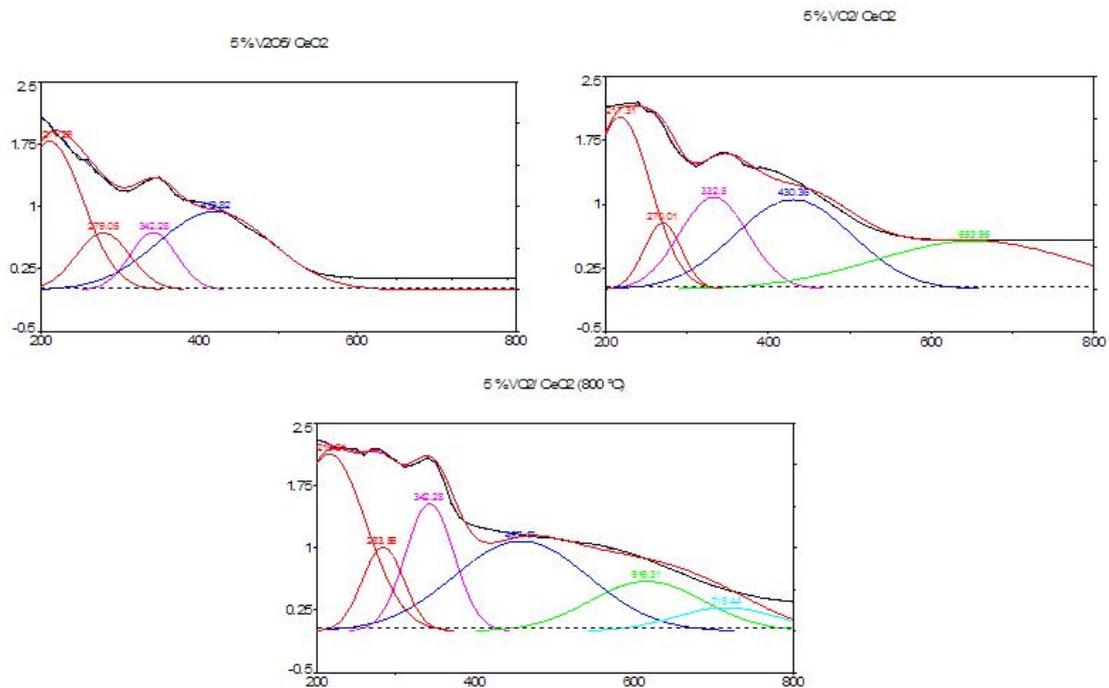


Figure IV-5 : Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des solides à base de cérium.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les résultats IRTF pour les matériaux CeO_2 , $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ calciné à 400 °C, VO_2/CeO_2 calciné et réduit à 400°C et VO_2/CeO_2 traité sous argon à 800 °C sont regroupés dans la figure IV-6.

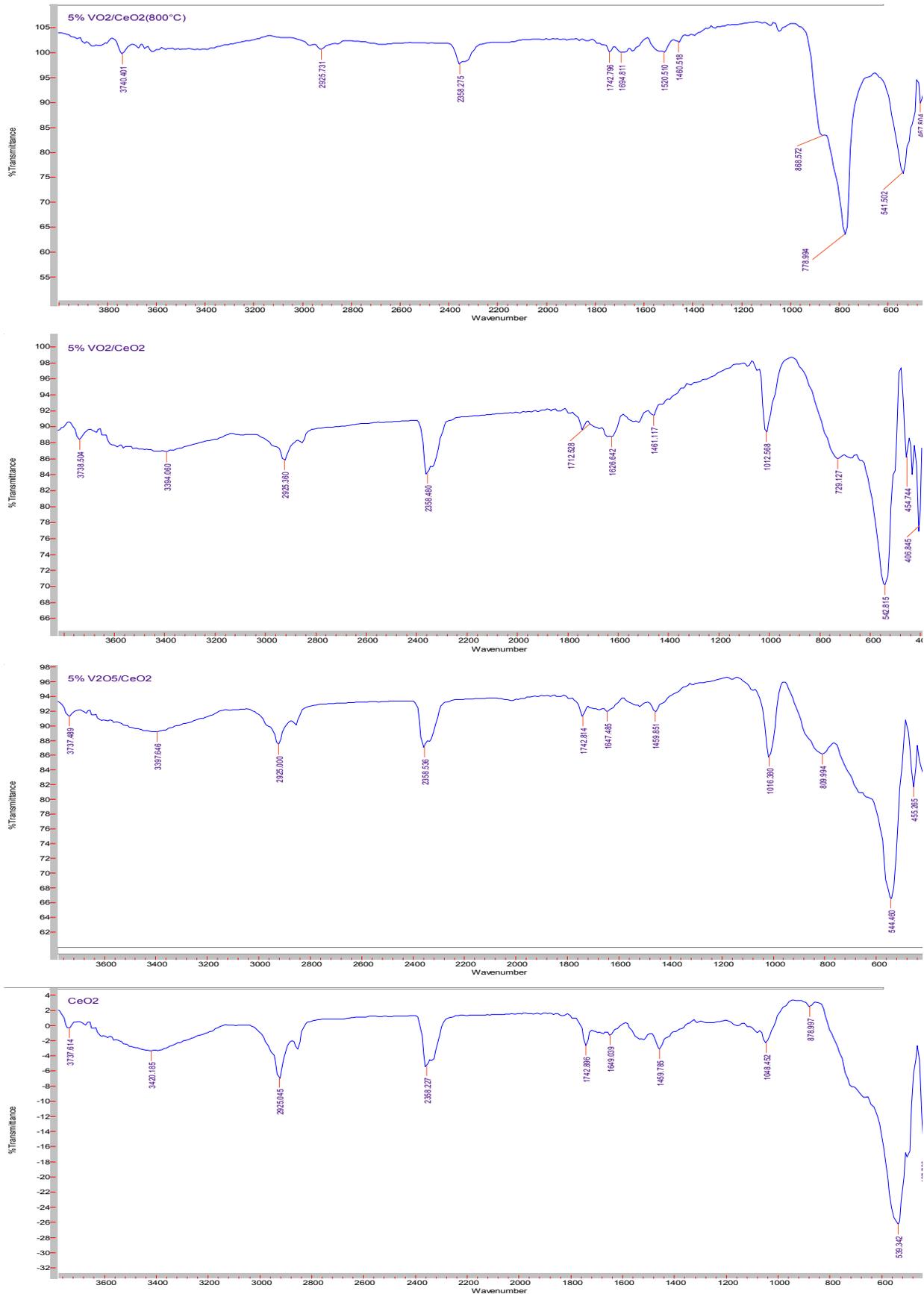


Figure IV-6 : Spectres IRTF pour les différents solides par ATR.

Dans tous les matériaux, les résultats montrent la présence d'une large bande dans la région de 3720-2600 cm^{-1} attribuée aux hydroxyles de surface et l'eau coordonnée [3, 11]. La présence d'une bande à 2358 cm^{-1} est remarquée et qui est peut être due à l'absorption du CO_2 atmosphérique [12]. Les bandes qui existent entre 1695 cm^{-1} et 1616 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de déformation de l'eau adsorbée [11]. La bande qui se trouve vers 1420 cm^{-1} et la bande à 437 cm^{-1} sont les bandes caractéristiques à la vibration Ce-O [9c] dans la cérine. La bande qui se situe vers 1013 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V=O dans le polyvanadate [11, 13]. La bande à 818 cm^{-1} est due à la vibration couplée entre les liaisons V=O et V-O-V [13]. La bande centrée à 730 cm^{-1} est due à la vibration d'élongation de la liaison V-O-V [4]. La bande à 547 cm^{-1} est attribuée à la rotation plane des liaisons V-O-V [14].

En ce qui concerne le VO_2/CeO_2 traité à 800 °C, la bande de CeVO_4 apparaît à 800 cm^{-1} avec un épaulement à 737 cm^{-1} lié à VO_4 de l'ortovanadate [2b, 4, 10, 13].

c. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

Cette expérience a montré que la pyridine ne s'adsorbe pas à la surface de ce matériau, aucune mesure d'acidité par cette méthode ne peut donc être réalisée. Nous supposons que l'acidité de ce matériau reste très faible et doit être mesurée par l'adsorption d'autres molécules sondes comme NH_3 [2a].

2. 2. Effet de la teneur de V dans VO_2/CeO_2 (5, 10, 15 et 20 %)

2. 2. 1. Analyse Texturale

Les différentes valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre moyen des pores sont données dans le Tableau-2.

Tableau IV-2 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	T (°C)	Surface BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores BJH(Å)
5% VO_2/CeO_2	400 °C	5	0,008	162
10% VO_2/CeO_2	400 °C	14	0,076	207
20% VO_2/CeO_2	400 °C	18	0,025	175

Les résultats indiquent que la surface spécifique augmente avec la teneur en vanadium. Cette augmentation est attribuée à la dissolution et re-précipitation de la cérine durant l'étape d'imprégnation sous l'effet de HNO_3 comme signalé plus haut.

2. 2. 2. Analyse Structural

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X des solides VO_2/CeO_2 à différentes teneurs en vanadium 5, 10, 15 et 20 % sont donnés dans la figure IV-7.

Les résultats montrent que quelque soit la teneur en vanadium, seuls les pics de la cérine sont observés avec l'absence des pics de CeVO_4 et de VO_2 cristallins, ce qui peut être expliqué par la bonne dispersion de l'oxyde de vanadium sur la cérine avec une petite taille des cristallites de vanadium (2-4 nm) qui ne sont pas détectables par DRX.

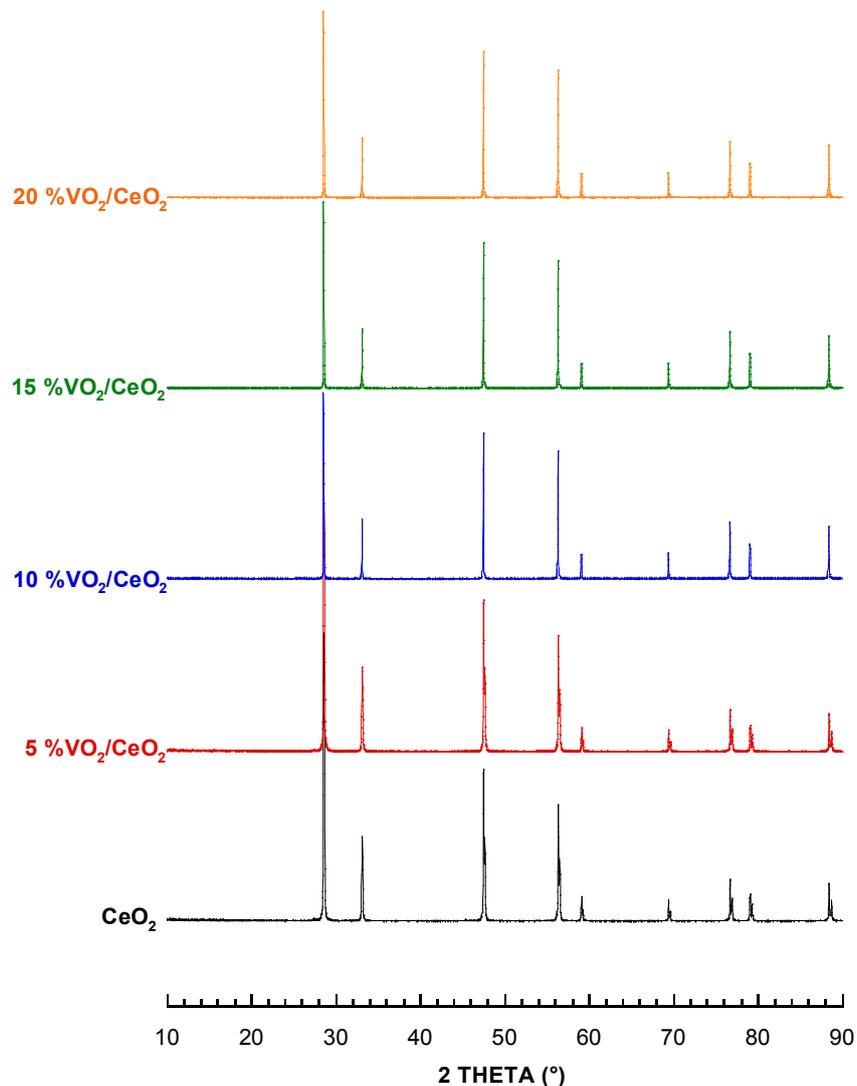


Figure IV-7 : Diffractogrammes des DRX de CeO_2 et $\text{X}\%\text{VO}_2/\text{CeO}_2$.

2. 2. 3. Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les spectres d'UV-Vis des différents pourcentages en vanadium sont présentés dans la figure IV-8. Ces spectres sont concentrés ce qui engendre la difficulté pour détecter les bandes caractéristiques de ces oxydes. La dilution par BaSO₄ de ces matériaux a été utile et la déconvolution des spectres des solides dilués est représentée dans la figure IV-9.

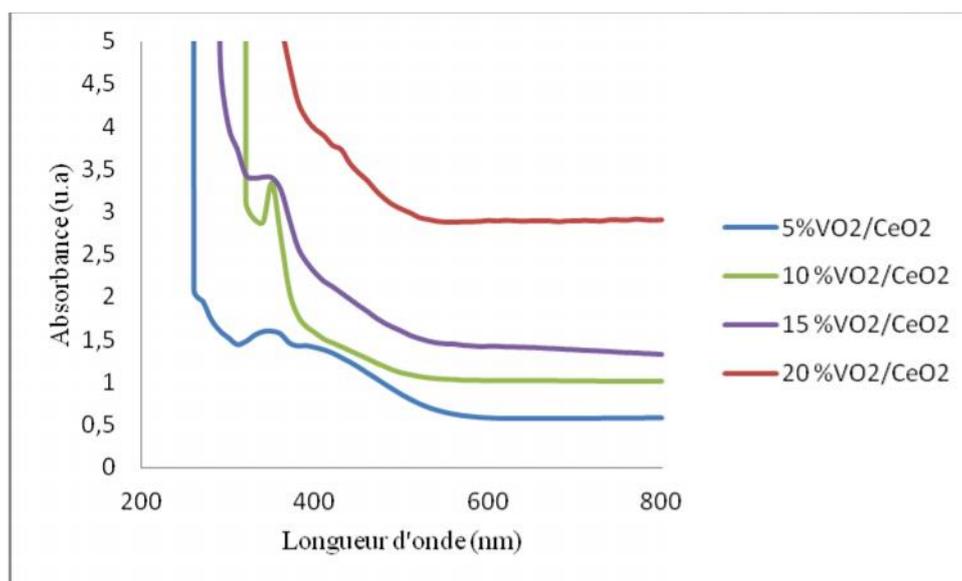


Figure IV-8 : Spectres UV-Vis en RD des différents oxydes X%VO₂/CeO₂.

Les résultats indiquent la présence de la bande de transition d-d attribuée aux cations V⁴⁺, et la présence des bandes caractéristiques de la cérine (225 nm et 278 nm) dans tous les spectres.

Les espèces de vanadium se trouvent à l'état polymérique dans un environnement tétraédrique et octaédrique en présence de chaque teneur en vanadium.

Dans le cas de 20 % de vanadium, la bande de VO₂ cristallin à 528 nm apparaît. Gu et al.^[2a] et Duarte de Farias et al.^[13] ont remarqué la présence de la phase cristalline de V₂O₅ dans 20%V₂O₅/CeO₂ et 18%V₂O₅/CeO₂ respectivement par DRX et UV-Vis. L'absence des pics de VO₂ cristallin dans le cas de 20%VO₂/CeO₂ est peut être due à la taille de cristaux qui sont probablement inférieurs à la limite de détection de la méthode.

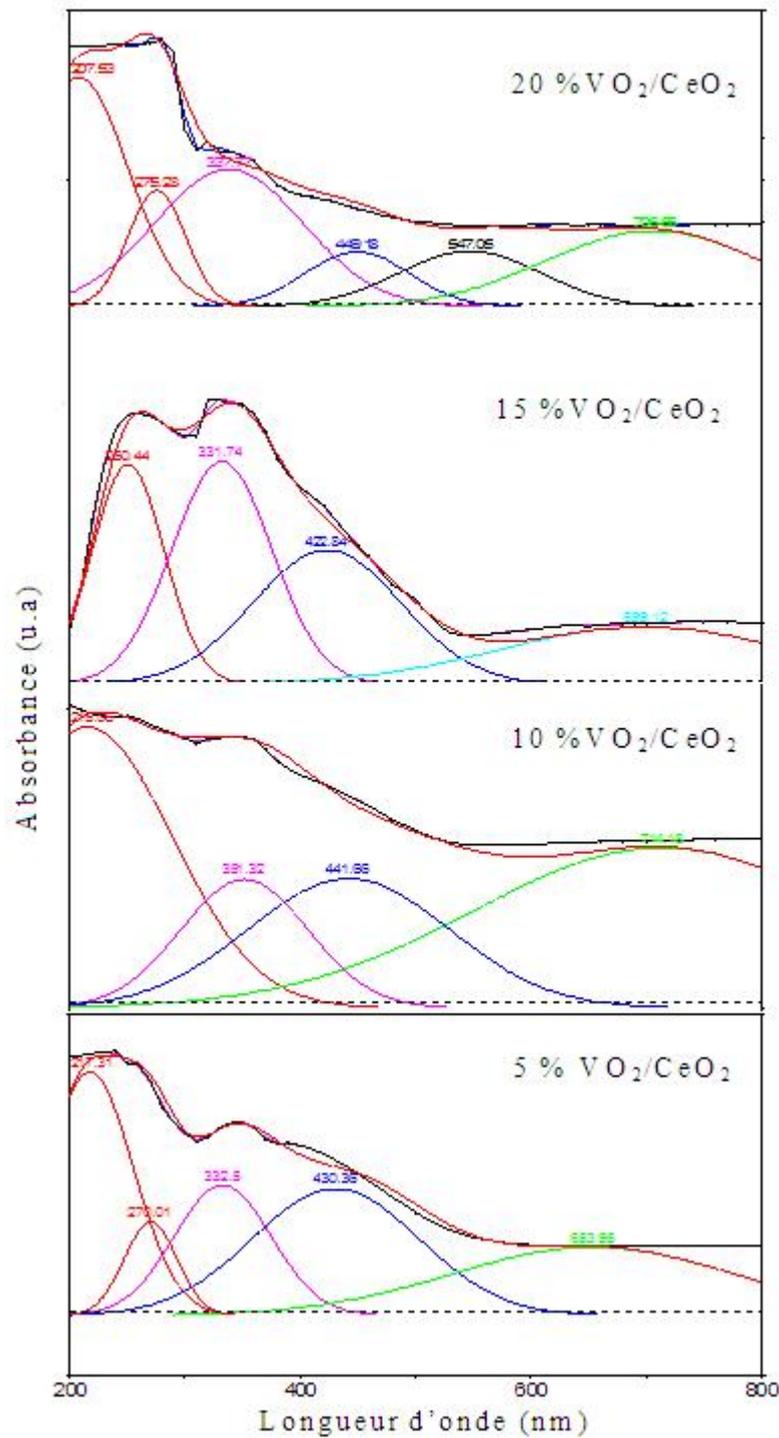


Figure IV-9 : Déconvolution des spectres d'UV-Vis des différents pourcentages en vanadium.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La déconvolution des spectres IR des solides 5, 10, 15 et 20%VO₂/CeO₂ dans le domaine spectral 1400–500 cm⁻¹ est reproduite dans la figure III-10.

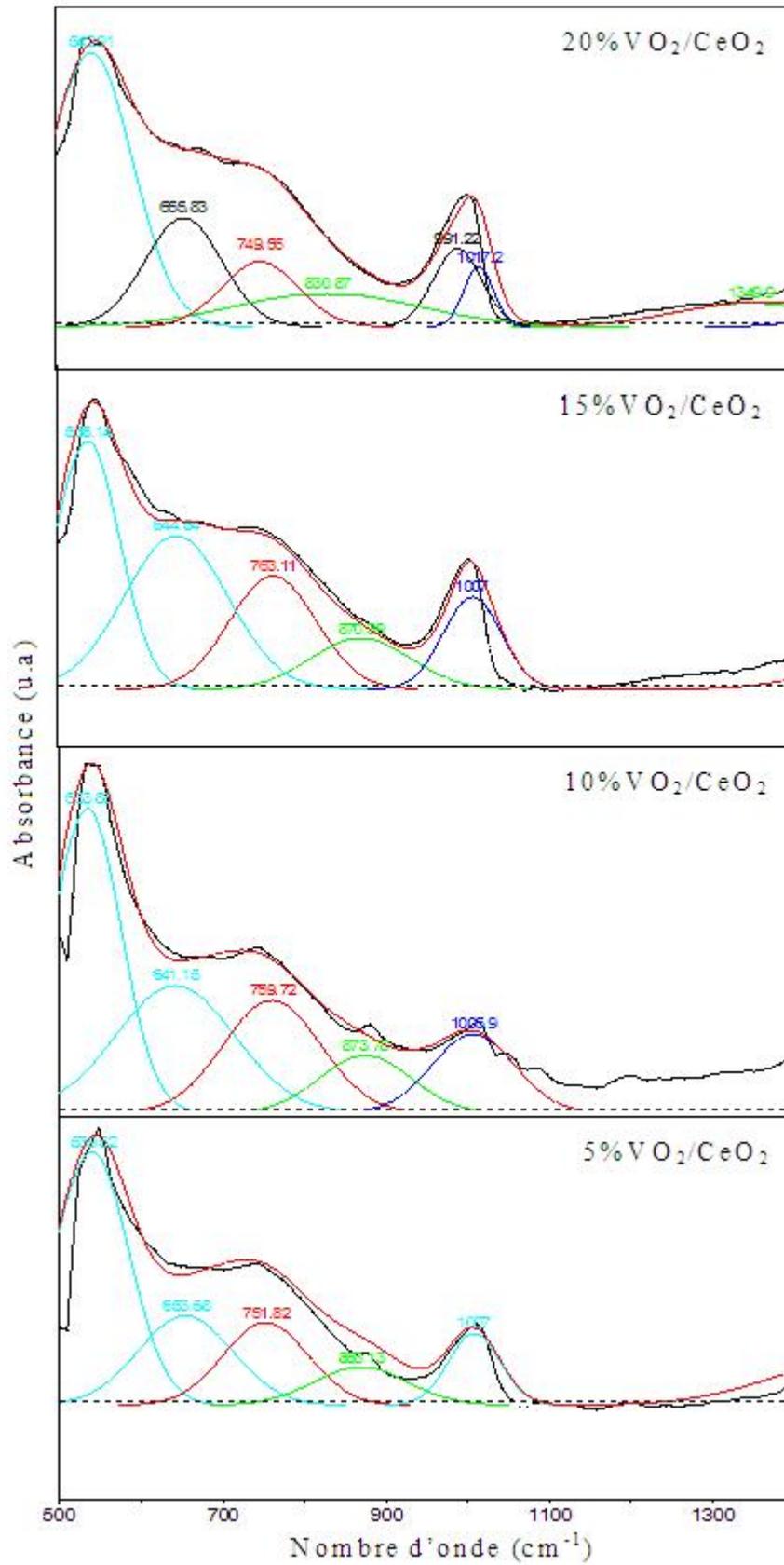


Figure III-10 : Déconvolution des Spectre *IRTF* de X%VO₂-SiO₂ par ATR.

D'après la déconvolution, les bandes d'adsorption qui existent dans ces oxydes supportés sont attribuées :

- ✓ entre 540 et 650 cm^{-1} : la rotation plane des liaisons V-O-V ^[14]
- ✓ à 750 cm^{-1} : la vibration d'élongation de la liaison V-O-V ^[4],
- ✓ à 870 cm^{-1} : la vibration couplée entre les liaisons V=O et V-O-V ^[13],
- ✓ vers 1007 cm^{-1} : la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V=O dans le polyvanadate ^[11, 13],
- ✓ dans le cas de 20%VO₂/CeO₂, apparition d'une nouvelle bande centrée à 991 attribuée à la phase cristalline de l'oxyde de vanadium ^[13, 15].

Les résultats de la spectroscopie IRTF sont conformes avec ceux trouvés dans l'UV-Visible.

3. Caractérisation des oxydes supportés 5%VO₂/ZrO₂ et 5%VO₂/ZrO₂ (800 °C)

3.1. Analyse chimique

Le VO₂/ZrO₂ avec une teneur 5 % en vanadium a été analysé par ICP-OES. Le résultat a montré que la teneur réelle en vanadium déposée sur la zircone est de 4,27 %, assez proche de la teneur théorique.

3.2. Analyse Texturale

Les résultats de l'analyse texturale des matériaux à base d'oxyde de vanadium déposé sur la zircone sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Matériau	T (°C)	Surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores BJH(Å)
ZrO ₂	400 °C	7	0,02	173
5%VO ₂ /ZrO ₂	400 °C	10	0,02	87
5%VO ₂ /ZrO ₂	800 °C	0,3	/	/

Il est à noter que l'oxyde de zirconium possède une faible surface spécifique qui est peu modifiée après ajout de vanadium. Toutefois, lorsque l'échantillon est traité à 800°C, un effondrement de cette surface est observé due à l'apparition d'une nouvelle phase solide.

3. 3. Analyse Structural

a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des Rayons X du ZrO_2 , VO_2/ZrO_2 (400 °C) et VO_2/ZrO_2 (800 °C) sont montrés dans la figure IV-.11.

D'après ces résultats, ZrO_2 a une structure monoclinique [Fiche PDF 037-1484] avec une taille moyenne des cristallites de 30 nm. L'ajout de l'oxyde de vanadium, et le traitement thermique n'affectent pas sur la structure de matériau, où la structure monoclinique est conservée. Toutefois, les pics présentent un léger décalage vers la droite par rapport à la référence (zoom sur les deux pics les plus intenses en haut des spectres) ce qui suggère la formation d'une solution solide conduisant à une distorsion de la maille de ZrO_2 par insertion de cations V^{4+} . Dans le cas de VO_2/ZrO_2 (800 °C), de nouveaux pics de faible intensité apparaissent à $2\theta = 20,8; 23; 25$ et 27° , correspondant à la formation d'une nouvelle phase de ZrV_2O_7 [Fiche PDF 016-422] à haute température ^[16].

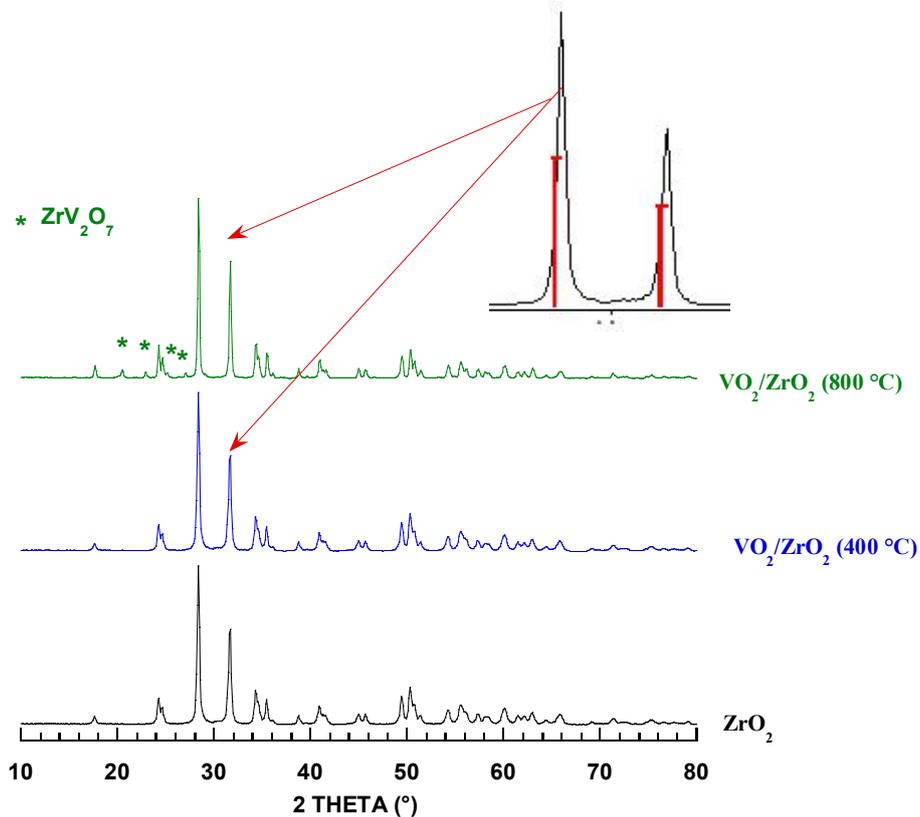


Figure IV-11 : Diffractogramme des DRX de ZrO_2 , VO_2/ZrO_2 (400 °C) et VO_2/ZrO_2 (800 °C).

b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les images MEB pour les matériaux VO_2/ZrO_2 (400 °C) et VO_2/ZrO_2 (800 °C) sont montrées dans la figure IV-12.

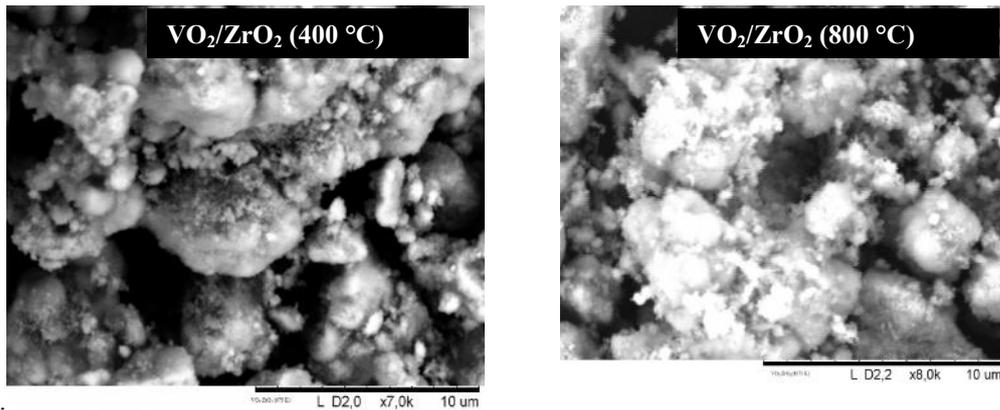


Figure IV-12 : Image de MEB pour les matériaux 5 %VO₂/ ZrO₂.

Les résultats ont montré que pour VO₂/ ZrO₂ (400 °C et 800 °C), toutes les particules sont de forme sphérique avec des tailles plus au moins importantes laissant, beaucoup de vide intergranulaire.

c. Analyse Thermique Différentielle et Gravimétrique (ATG-ATD)

La figure IV-13 montre les courbes d'analyses thermiques de l'échantillon 5 % VO₂/ZrO₂ calciné et réduit à 400 °C.

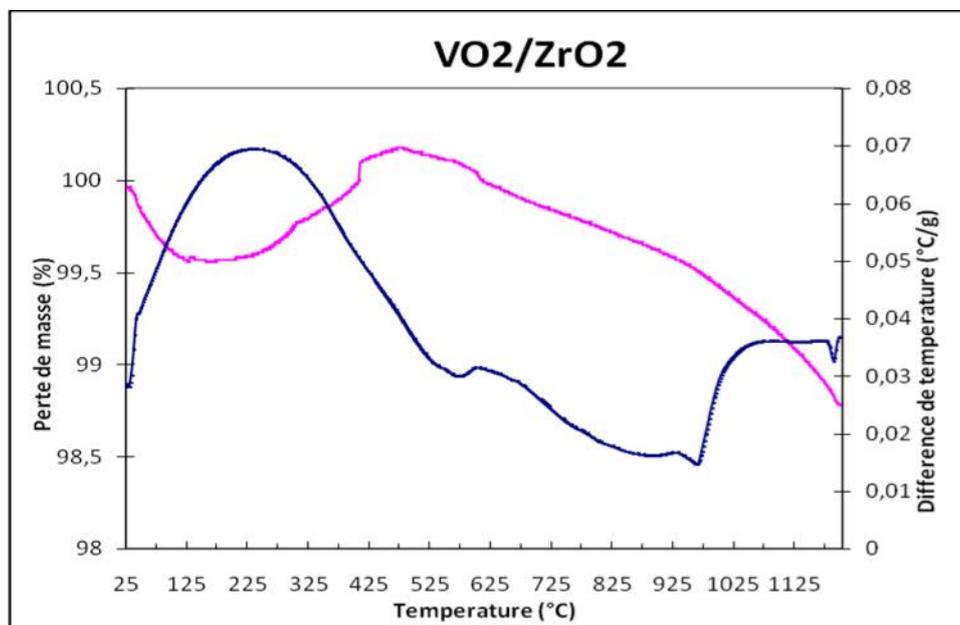


Figure IV-13 : Analyse ATG-ATD du 5%V₂O₅ZrO₂ calciné et réduit à 400 °C.

Cette figure montre une perte totale de 2 % représentée par un pic endothermique à partir de la température ambiante jusqu'à 200°C qui correspond à la perte d'eau de l'ordre de 1 %^[8b]. Un autre petit pic endothermique à partir de 600 °C peut être attribué à la fusion de

VO₂ et au début de la réaction de formation de ZrV₂O₇^[8b, 17]. Vers 950 °C, de nouvelles phases de ZrO₂ peuvent être formées^[8]. L'élimination des groupements OH de surface, quantifiée à partir de la perte de masse entre 300 et 1000 °C, est de l'ordre de 0,17 mmol/g de matériau.

3. 4. Caractérisation spectroscopique

a. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les analyses de l'UV-Visible en RD des solides ZrO₂, VO₂/ZrO₂ (400 °C) et VO₂/ZrO₂ (800 °C) sont données dans la figure IV-14. La déconvolution de ces spectres est regroupée dans la figure IV-15.

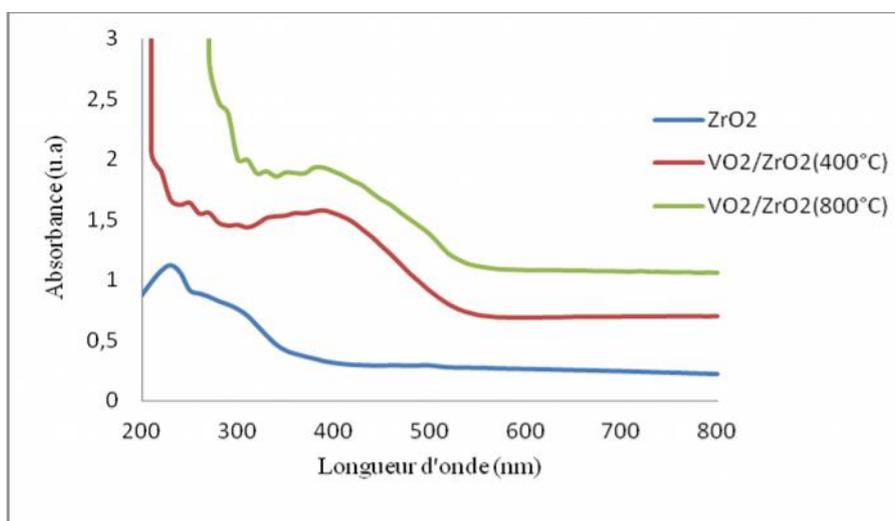


Figure IV- 14: Spectres UV-Vis en RD pour les différents matériaux.

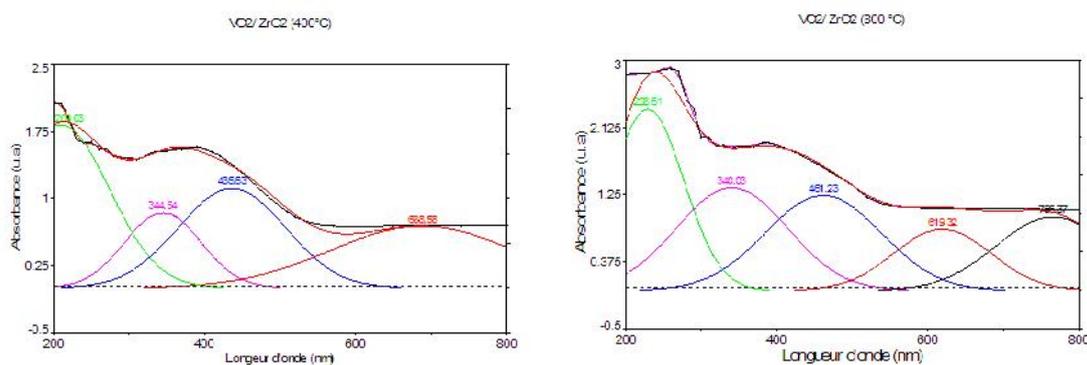


Figure IV- 15: Déconvolution des spectres UV-Vis en RD pour les deux matériaux.

Les résultats de la déconvolution des deux matériaux indiquent la présence des bandes suivantes :

- a. la bande à 220 nm caractéristique de la transition électronique entre Zr^{4+} et l'oxygène [18].
- b. Les deux bandes qui se situent dans l'intervalle de 300 à 350 nm et de 400 à 500 nm sont attribuées à la transition de transfert de charge des espèces de vanadium polymérique dans un environnement tétraédrique et octaédrique respectivement.
- c. La bande à 600 nm de la transition d-d qui indique la présence des espèces V^{4+} .
- d. Dans le cas de VO_2/ZrO_2 (800 °C) l'existence de la bande à 765 nm suppose la présence de ZrV_2O_7 montrés dans les résultats de DRX.

b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres résultant de l'analyse IRTF sont montrés dans la figure IV-16. Les résultats des trois spectres montrent les bandes d'adsorption suivantes :

- ✓ Les deux bandes à 3776 cm^{-1} et à 3436 cm^{-1} caractérisant la liaison terminale OH des cations de zirconium [8b, 15]. Ces bandes sont absentes, ou leur intensité diminue à cause du traitement thermique à 800 qui fait disparaître les bandes OH. [8b],
- ✓ La bande à 2358 cm^{-1} due à l'absorption du CO_2 atmosphérique [12],
- ✓ Les bandes entre 1695 cm^{-1} et 1616 cm^{-1} attribuées à la vibration de déformation de l'eau adsorbée [11],
- ✓ L'apparition de la bande à 1027 cm^{-1} dans le cas de VO_2/ZrO_2 (400 °C) due à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison V=O dans le polyvanadate [2b],
- ✓ Les bandes à 547 cm^{-1} et 581 cm^{-1} sont attribuées à la rotation plane des liaisons V-O-V [14].
- ✓ la bande intense à 681 cm^{-1} qui se trouve seulement dans VO_2/ZrO_2 (800 °C) est peut-être due à la phase de ZrV_2O_7 détectée par DRX.

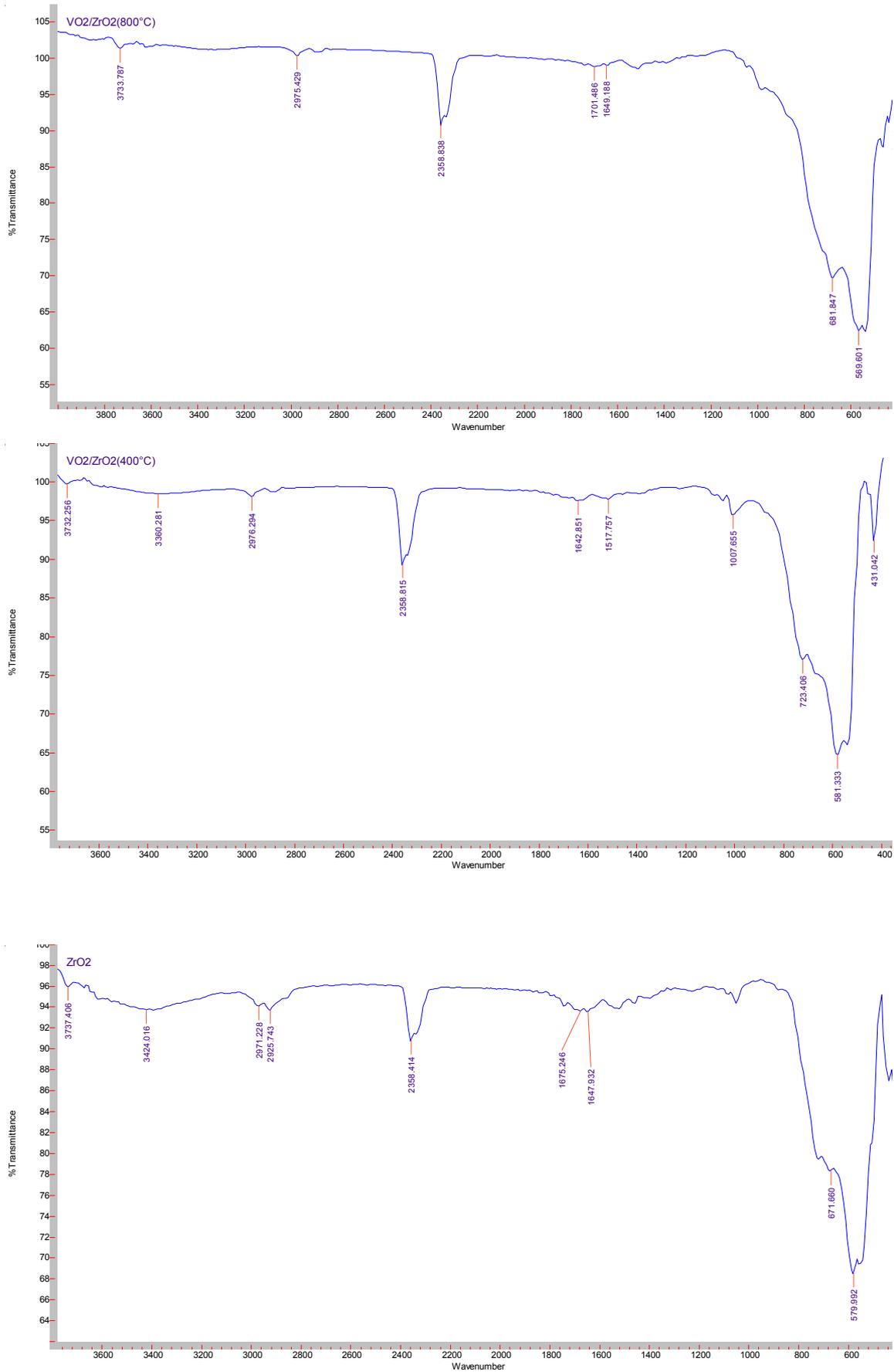


Figure IV-16 : Spectres IRTF pour les différents solides à base de Zirconium par ATR.

d. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

L'adsorption de la pyridine sur le solide 5%VO₂/ ZrO₂ a été suivie in situ par IRTF. Cet oxyde a été évacué à plusieurs températures de 50 °C jusqu'à 350 °C. Après soustraction du spectre à blanc, les différents spectres sont regroupés dans la figure IV.17.

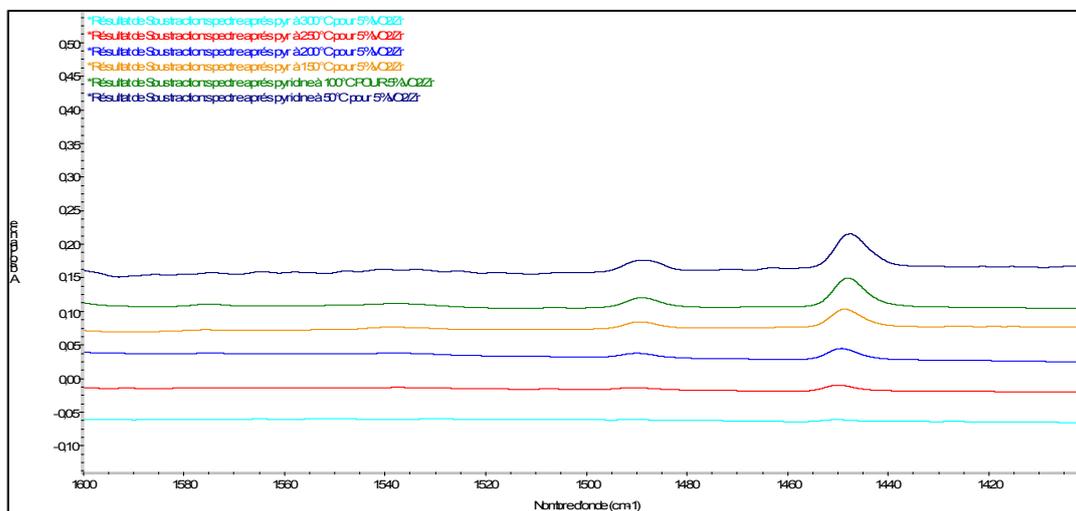


Figure IV-17: Spectres *IRTF* in situ de l'adsorption de la pyridine pour 5%VO₂/ ZrO₂ à différentes températures d'évacuation.

Ces spectres montrent l'existence des sites acides de Lewis et l'absence des sites acides de Brønsted. La quantification des sites acides de Lewis a été calculée à partir de la surface des pics pour chaque site en tenant compte du coefficient d'adsorption de la pyridine. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV-4: Quantité des sites acides de Lewis pour 5%VO₂/ ZrO₂ à différentes températures d'évacuation.

Température (°C)	Acidité de Lewis (μmol/g)
50	29
100	26
150	15
200	9
250	4
300	2

Le tableau IV-4 montre que dans l'oxyde supporté, l'adsorption de la pyridine sur les sites acide diminue en augmentant la température d'évacuation de 50 °C jusqu'à 300 °C.

Elassal et al. [15] ont trouvé de faibles quantités de site de Lewis dans les catalyseurs 4, 5 et 6%V₂O₅/ZrO₂.

D'après Wachs et al. [19] le zirconium possède une faible acidité de Lewis par rapport à l'alumine et le titane (Al₂O₃ > Nb₂O₅ > TiO₂ > ZrO₂). Comme le vanadium s'insère dans la maille de ZrO₂ pour former la solution solide, l'acidité de cet oxyde reste inchangée.

4. Conclusion

Les résultats des différentes caractérisations des oxydes supportés à base de cérine et zirconium indiquent :

- ✓ La bonne dispersion de l'oxyde de vanadium sur la cérine, et l'apparition du CeVO₄ par traitement thermique à 800 °C qui est conforme avec les résultats de l'ATG-ATD.
- ✓ La formation d'une solution solide dans le cas de Zirconium de type V_xZr_{1-x}O₂. Le rayon de Zr⁴⁺ = 0,72 Å, le rayon de Ce⁴⁺ = 0,97 Å et le rayon de V⁴⁺ est compris entre 0,59 Å (V⁵⁺) et 0,74 Å (V³⁺). Le rayon de V⁴⁺ est proche de celui de Zr⁴⁺, d'où il peut s'insérer facilement dans la maille de zirconium, par contre le rayon de Ce⁴⁺ est plus grand ce qui explique la non formation de la solution solide dans le cas de la cérine. Le traitement thermique à 800 °C résulte la formation de ZrV₂O₇.
- ✓ L'augmentation de la surface des supports en ajoutant l'oxyde de vanadium. Ces surfaces diminuent drastiquement à cause de l'apparition de la phase de CeVO₄ dans le cas de la cérine et ZrV₂O₇ dans le cas de la zircone.
- ✓ Les espèces de vanadium se trouvent à l'état V⁴⁺ dans les oxydes supportés calcinés et réduits à 400 °C indiquée par la présence de la bande de transition d-d. Ces espèces se trouvent dans un environnement octaédrique et tétraédrique sous forme de polyvanadyl.
- ✓ L'apparition de VO₂ cristallin seulement dans le cas de VO₂/CeO₂ où la teneur de vanadium est de 20%. Cette phase est remarquée par les résultats de l'IRTF et de l'UV-Vis.
- ✓ L'imprégnation de l'oxyde de vanadium sur la zircone n'influe pas sur la faible acidité de la zircone à cause de la formation de la solution solide.

5. Références

- [1] W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D. H. Gregory and H. Knozinger, *Top. Catal* **2002**, *20*, 65-74.
- [2] a) X. Gu, J. Ge, H. Zhang, A. Auroux and J. Shen, *Thermochimica Acta* **2006**, *451*, 84-93; b) T. Radhika and S. Sugunan, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 150-156.
- [3] T. Radhika and S. Sugunan, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *250*, 169-176.
- [4] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan and G. Jiang, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 198-204.
- [5] R. Cousin, S. Capelle, E. Abi-Aad, D. Courcot and A. Aboukaïs, *Appl. Catal. B: Env* **2007**, *70*, 247-253.
- [6] G. S. Wong, M. R. Concepcion and J. M. Vohs, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6451-6455.
- [7] J. Matta, D. Courcot, E. Abi-Aad and A. Aboukais, *Chem. Mater* **2002**, *14*, 4118-4125.
- [8] a) C. Pallazi, L. Oliva, M. Signoretto and G. Strukul, *J. Catal* **2000**, *194*, 286-293; b) H. Zou and Y. S. Lin, *App. Catal. A: Gen* **2004**, *265*, 35-42.
- [9] a) M. I. Zaki, G. A. M. Hussein, r. S. A. A. Mansou, H. M. Ismail and G. A. H. Mekhemer, *Coll. Surf. A: Phys.Chem. Eng. Aspect* **1997**, *127*, 47-56; b) M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes and J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: Gen* **2002**, *234*, 65-78; c) M. M. Mohamed and S. M. A. Katib, *Appl. Catal. A: Gen* **2005**, *287*, 236-243.
- [10] Z. Wu, A. J. Rondinone, I. N. Ivanov and S. H. Overbury, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25368-25378.
- [11] K.V. Narayana, B. D. Raju, S. K. Masthan, V. V. Rao, P. K. Rao and A. Martinn, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *223*, 321-328.
- [12] a) E. P. Reddy and R. S. Varma, *J. Catal* **2004**, *221*, 93-101; b) G. C. Behera and K. Parida, *Chem. Eng. J* **2012**, *180*, 270-276.
- [13] A. M. Duartedefarias, P. Bargiela, M. Rocha and M. Fraga, *J. Catal* **2008**, *260*, 93-102.
- [14] a) A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *J. Mol.Catal. A: Chem* **2003**, *198*, 151-165; b) V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *246*, 49-68; c) G. N. Barbosa and H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* **2006**, *352*, 3009-3014.
- [15] Z. Elassal, L. Groula, K. Nohair, A. Sahibed-dine, R. Brahmi, M. Loghmarti, A. Mzerd and M. Bensitel, *Arab. J. Chem* **2011**, *4*, 313-319.
- [16] a) L. Fabián-Mijangos and L. Cedeño-Caero, *Indus. Eng. Chem. Res* **2011**, *50*, 2659-2664; b) C. L. Pieck, S. del Val, M. L. Granados, M. A. Banares and J. L. G. Fierro, *Langmuir* **2002**, *18*, 2642-2648.

[17] R. Pérez-Hernández, D. Mendoza-Anaya, M. E. Fernández and A. Gómez-Cortés, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2008**, *281*, 200-206.

[18] a) N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2013**, *374-375*, 1-6; b) D. Prasetyoko, Z. Ramli, S. Endud and H. Nur, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *241*, 118-125.

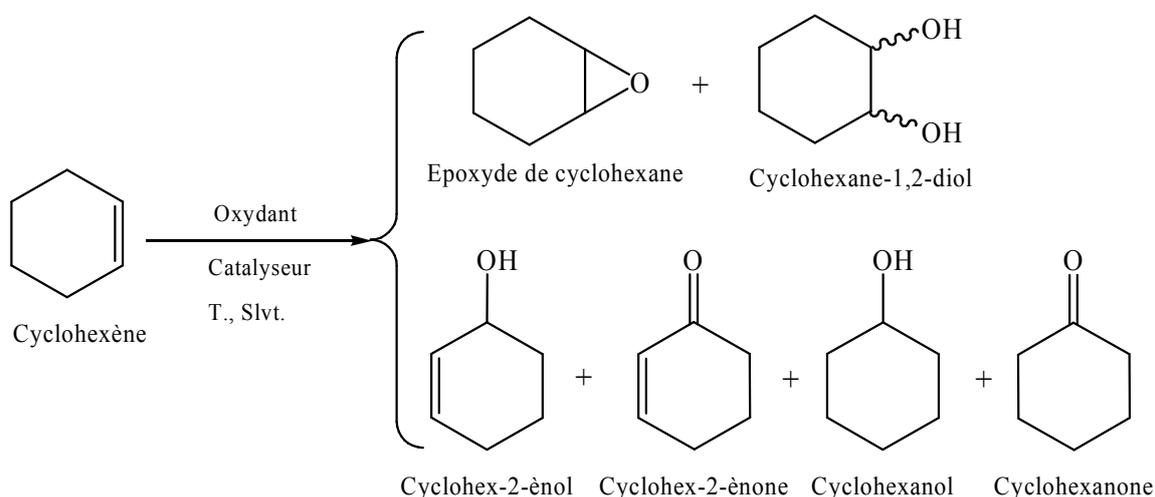
[19] I. E. Wachs and B.M. Weckhuysen, *Appl. Catal. A: Gen* **1997**, *157*, 97-90.

*Evaluation des Performances
des Catalyseurs*

1. Introduction

L'époxydation catalytique en phase liquide du cyclohexène est une réaction importante utilisée pour produire l'oxyde de cyclohexène, qui est un intermédiaire indispensable pour la production des composés en chimie fine ainsi qu'en industrie chimique. Les époxydes ouvrent la voie à des procédés chimiques verts et doux pour la synthèse de l'acide adipique, matière première utilisée pour la fabrication du nylon 6,6 ^[1].

Généralement l'oxydation du cyclohexène donne plusieurs produits à savoir l'époxyde de cyclohexane (Epoxyde), cyclohex-2-énol (Enol), cyclohex-2-énone (Enone), cyclohexanol (Ol), cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) cis et trans, comme le montre le schéma suivant.



Cette réaction ne peut être effectuée qu'en présence d'oxydant comme l'oxygène moléculaire où l'hydroperoxyde de tertiobutyle où le peroxyde d'hydrogène. L'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) est l'une des sources d'oxygène préférée industriellement pour les réactions d'époxydation et présente certains avantages par rapport au peroxyde d'hydrogène. C'est un oxydant doux, sélectif, peu corrosif et il est converti en tertio-butanol après l'oxydation des oléfines. Ce dernier peut être séparé et recyclé pour l'utilisation dans d'autre procédés industriels, tel que la déshydratation en isobutène ^[2]. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant est restreinte dans la réaction d'époxydation en raison de la co-production de l'eau. La plupart des catalyseurs à base des métaux de transition sont très sensibles à l'eau car ils leur entraînent la lixiviation des sites actifs métalliques ^[3].

Dans la littérature, peu de travaux sur la réaction d'époxydation utilisant des catalyseurs à base de vanadium ont été publiés.

Arnold et al. ^[4] ont préparé des métallo-silicates par voie sol-gel en utilisant le tétraéthylortosilane et le $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur du vanadium. Ces catalyseurs ont été testés dans la réaction d'époxydation du cyclooctène par le TBHP à 60 °C pendant 24 h et en présence du n-décane comme solvant. Ils ont obtenu une conversion de 35 % pour une sélectivité en époxyde de l'ordre de 73 %.

Les travaux de Farzaneh et al. ^[5] sur l'époxydation du cyclohexène par le TBHP catalysée par des matériaux mésoporeux de type V-MCM-41 dans différents solvants tels que: l'acétonitrile, le dichlorométhane, le méthanol et le chloroforme à 65 °C pendant 6 h ont montré qu'un maximum de conversion du cyclohexène (27 %) et un maximum de sélectivité en époxyde (92 %) sont obtenus en présence de chloroforme.

Salavati-Niasari et al. ^[6] ont constaté que les complexes de vanadyl supportés sur l'alumine avec plusieurs ligands tel que ethylenediamine, tetramethylethylenediamine, bipyridine, ect., orientent le cyclohexène vers l'oxydation allylique en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile ou le chloroforme comme solvant pendant 8 h à la température de reflux. Ils obtiennent le cyclohexenol et la cyclohexenone comme produits majoritaires.

Martinez-Méndez et al. ^[7] ont préparé des nanoparticules d'oxyde de vanadium supportés sur la silice en suivant le protocole de Bönemann ^[8]. Leur utilisation dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par TBHP à 80 °C pendant 6 h donne une conversion de 53 % avec une sélectivité totale en produits allyliques. Ils obtiennent 38,5 % de cyclohexénol et 61.5 % de cyclohexénone.

Maurya et al. ^[9] ont trouvé que les complexes d'oxovanadium (IV) supportés sur des polymères dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP à 75 °C dans l'acétonitrile et après 6 h de réaction, résultent 51 % de conversion du cyclohexène et 58 % de sélectivité en époxyde, 11 % en cyclohexenol, 20 % en cyclohexenone, 6 % en diol et 5 % d'autres produits.

D'autre part Shylesh et al. ^[10] ont comparé l'activité catalytique des catalyseurs V-MCM-41 à celle des catalyseurs à base de vanadium contenant des matériaux mésoporeux hybrides éthane-silice (V-HMM) dans la réaction d'époxydation du cis-cyclooctène avec le TBHP ou H_2O_2 comme oxydant à 70 °C pendant 6 h dans l'acétonitrile comme solvant. Ils ont trouvé que V-HMM est plus actif que V-MCM surtout en présence de H_2O_2 . Ils ont obtenu une conversion 35 % du cyclooctène avec une sélectivité de 100 % en époxyde dans le

cas de H_2O_2 , et 15 % de conversion de cyclooctène et 100 % en époxyde dans le cas de TBHP pour les V-HMM. Pour V-MCM, Ils ont obtenu une conversion 23 % du cyclooctène avec une sélectivité de 100 % en époxyde dans le cas de H_2O_2 , et 14 % de conversion du cyclooctène et 100 % en époxyde dans le cas du TBHP.

Parida et al. ^[3] ont greffé le vanadium sur la surface d'une silice sphérique méso poreuse en utilisant le sulfate de vanadyl comme source de vanadium avec 2; 5; 8 et 10 % en teneur de vanadium et l'ont testé dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP sous température de reflux. Ils ont trouvé que la conversion du cyclohexène augmente avec la teneur en vanadium jusqu'à 5 % (70 %) puis diminue par la suite. La sélectivité en époxyde quant à elle diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium alors que la sélectivité vers d'autres produits augmente jusqu'à atteindre 90 %. Par contre la sélectivité du cyclohexenol et cyclohexénone reste constante et faible et de l'ordre de 5 %.

Tangestaninejad et al. ^[11] ont montré que les complexes de vanadium contenant les polyphosphomolybdates immobilisés dans les nanoparticules de TiO_2 sont très efficaces dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 à la température de reflux. Ils obtiennent une conversion de l'ordre de 70 % et une sélectivité totale en époxyde sous reflux et en présence de l'acétonitrile comme solvant.

Récemment Mikolajaska et al. ^[2b] ont préparé du vanadium supporté sur γ -alumina et phosphore vanadium sur γ -alumine V/Al et xVyP/Al par imprégnation à humidité naissante. Ils ont trouvé que ces catalyseurs présentent une bonne activité catalytique dans la réaction d'époxydation de cyclohexène par TBHP à 60 °C. Ces matériaux présentent une sélectivité totale en époxyde avec une conversion de 30 % pour 8V/Al et 25 % pour 8V8P/Al après 5 h de réaction.

Lahcen et al. ^[12] ont préparé V_2O_5 - TiO_2 avec 5, 10, 15 et 20 % en teneur de V_2O_5 par voie sol-gel. Ils les ont testés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP dans l'heptane comme solvant à 80 °C. Après 6 h de réaction, ils ont trouvé que le 15% V_2O_5 - TiO_2 est le meilleur catalyseur, il présente une conversion de 46 % et une sélectivité en epoxyde de 75 %.

Le principal objectif de ce travail est d'étudier les performances catalytiques des matériaux : VO_2 - SiO_2 , VO_2 - Al_2O_3 et VO_2 - TiO_2 avec 5 % en teneur du vanadium préparés par voie Sol-Gel ainsi que VO_2 / CeO_2 et VO_2 / ZrO_2 avec 5 % en teneur du vanadium préparés par imprégnation dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant.

Avant de commencer l'étude des performances de ces catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP, une première étude a été réalisée 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. En effet, pour pouvoir mener une comparaison pertinente des différents catalyseurs, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences. Pour cela, l'effet de masse, l'effet du rapport cyclohexène/TBHP ont été étudiés. Les résultats de l'effet de température et l'effet du solvant ont été pris à partir des études antérieurs.

2. Etudes préliminaires

Pour optimiser les conditions opératoires de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) afin de donner l'époxyde du cyclohexène comme produit principal, deux catalyseurs ont été choisis: 5%VO₂-SiO₂ (sol-gel) et 5%VO₂-CeO₂ (imprégnation). Au début, la réaction à blanc (en absence du catalyseur) a été testée et aucun produit n'est obtenu. Brutchey et al.^[13] et Yuan et al.^[14] n'ont pas trouvé de produit pour la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en absence du catalyseur. Le même résultat est obtenu en présence de l'un de ces supports SiO₂, TiO₂, CeO₂ et ZrO₂^[15].

Les études de l'effet du solvant et l'effet de la température sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de 20%V₂O₅-TiO₂, ont été réalisées dans des travaux ultérieurs dans notre laboratoire^[16]. Quatre solvants sont utilisés en fonction de leur polarité, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur toxicité (heptane, acétonitrile, acide acétique et propanol-2). Les résultats ont montré que la présence d'un solvant apolaire (heptane) rend le catalyseur 20%V₂O₅-TiO₂ plus actif, ceci est due à la forte interaction ente le solvant apolaire et l'oxyde V₂O₅ ce qui rend possible la désorption des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur. Pour l'effet de la température, la réaction est réalisée avec deux températures 70 et 80 °C. Les résultats indiquent que la conversion et la sélectivité en époxyde augmentent avec la température.

Pour cela, dans ce travail, l'heptane est utilisé comme solvant et en consultant la littérature décrite ci-dessus, la température est fixée à la température de reflux 70 °C.

a. Effet de masse

Pour étudier l'effet de masse pour chaque catalyseur, les masses suivantes : 0,025 ; 0,05; 0,1; 0,2 et 0,3 g ont été adoptées. Les résultats obtenus pour le 5 %VO₂-SiO₂ sont regroupés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Résultats de l'effet de la masse du 5%VO₂-SiO₂ sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP.

Masse de (5 %VO ₂ -SiO ₂) (g)	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
0,025	18	76	6	10	8	/	/	25
0,05	25	81	3	16	/	/	/	32
0,1	21	84	/	12	4	/	/	24
0,2	32	83	3	12	2	/	/	41
0,3	30	83	4	10	3	/	/	45

Conditions : cyclohexène: 29 mmol; TBHP: 38,45 mmol; Heptane : 25 mL; 6 h; 70 °C.

D'après ces résultats, la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de 5%VO₂-SiO₂ forme l'époxyde du cyclohexène comme produit majoritaire avec l'absence de la formation du diol. D'après la littérature ^[17], la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel est responsable de l'hydrolyse de l'époxyde en diol. La phase aqueuse qui existe dans le TBHP 70 % a été éliminée (voir chapitre II).

La conversion du cyclohexène augmente avec la quantité du catalyseur jusqu'à atteindre 30 % pour la masse de 0,2 g, puis reste constante pour la masse de 0,3 g. La sélectivité en époxyde quant à elle augmente entre la masse de 0.025 g et 0.1 g et au delà reste constante à 83 %. (Figure V-1)

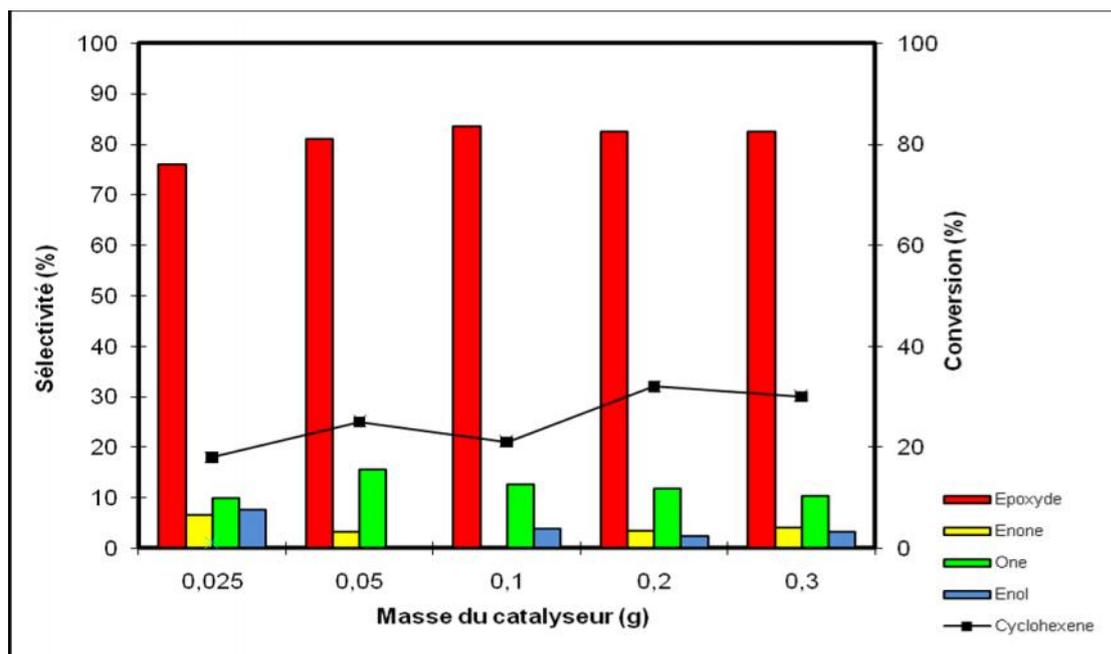


Figure V-1 : Evolution de l'activité en fonction de la masse du catalyseur 5%VO₂-SiO₂.

En ce qui concerne le catalyseur 5%VO₂/CeO₂, les résultats de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP dans les mêmes conditions que celles de 5 %VO₂-SiO₂ sont regroupés dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Résultats de l'effet de la masse du 5%VO₂/CeO₂ sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP.

Masse de (5 %VO ₂ /CeO ₂) (g)	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
0,025	33	72	17	7	4	/	/	48
0,05	38	75	17	5	3	/	/	53
0,1	45	77	18	/	5	/	/	50
0,2	42	74	17	5	4	/	/	57
0,3	43	70	16	8	6	/	/	65

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; 6 h ; 70 °C.

Ces résultats montrent l'obtention de l'époxyde comme produit majoritaire. La conversion du cyclohexène augmente avec la masse pour atteindre un seuil (45 %) à partir de la masse de 0,1 g. La sélectivité en époxyde augmente jusqu'à 78 % pour la masse de 0,1 g puis diminue en augmentant la masse (figure V-2).

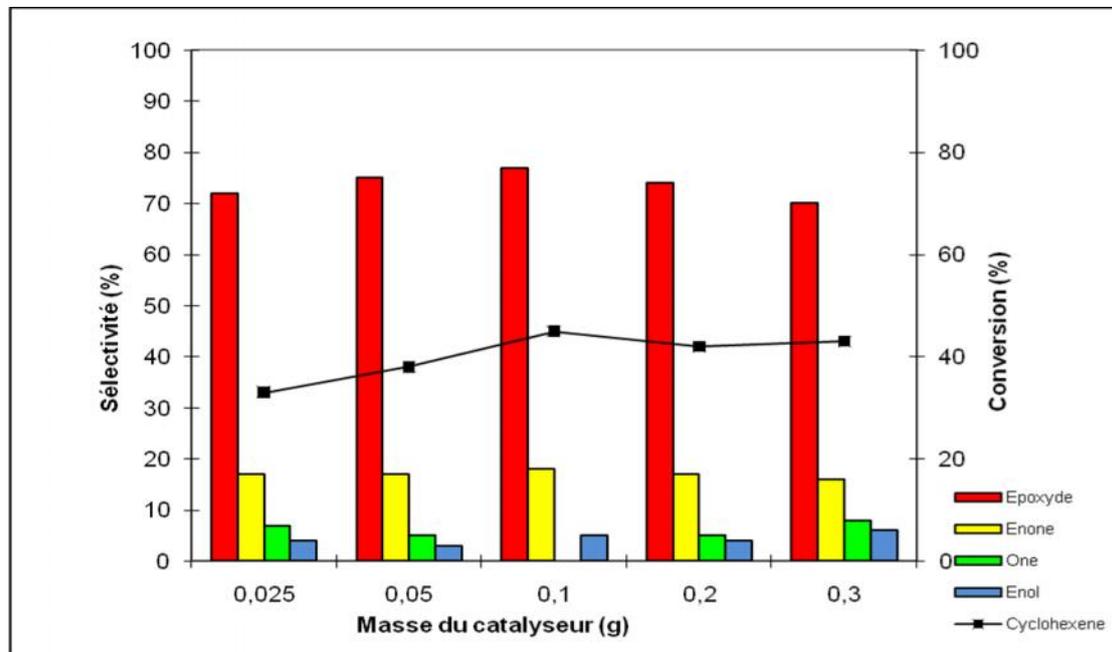


Figure V-2 : Evolution de l'activité en fonction de la masse du catalyseur 5%VO₂/CeO₂.

Nous pensons que lorsque la quantité du catalyseur dépasse la quantité critique, l'agrégation des particules peut être plus prononcée entraînant une perte de l'accessibilité des réactifs dans les pores d'où la diminution de l'activité catalytique. Ces résultats sont confirmés par ceux de Sreethawong et al. [18] qui ont utilisé des oxydes mixtes RuO₂-TiO₂. Cette étude révèle que la masse adéquate pour les catalyseurs est de 0,1 g.

b. Effet du rapport molaire cyclohexène/TBHP

L'influence de la quantité de l'hydroperoxyde de tertiobutyle sur la réaction d'époxydation est aussi étudiée. Ainsi les rapports molaires cyclohexène/TBHP : 1/2 ; 1/1,3 ; 1/1 ; 1/0,5 sont pris en considération. Ces essais ont été réalisés avec les catalyseurs 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂/CeO₂. Les résultats sont représentés dans les tableaux V-3 et V-4

Tableau V-3 : Résultats de l'effet du rapport molaire sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de 5%VO₂-SiO₂.

Rapport molaire cyclohexène/ TBHP	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
1/2	39	82	3	12	3	/	/	40
1/1,3	21	84	/	12	4	/	/	24
1/1	18	77	5	9	9	/	/	35
1/0,5	14	85	5	4	6	/	/	35

Conditions : Heptane: 25 mL ; catalyseur : 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

La conversion du cyclohexène diminue avec l'augmentation du rapport molaire cyclohexène/TBHP et la sélectivité en époxyde reste presque inchangée comme le montre la figure V-3.

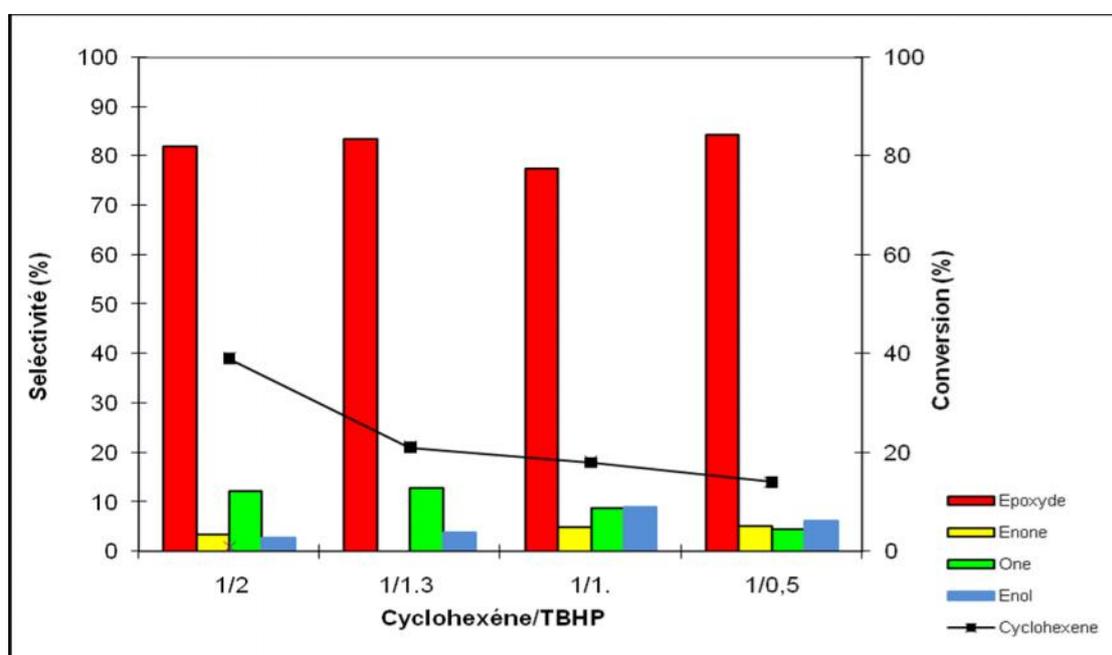


Figure V-3 : Effet de l'oxydant sur l'activité et la sélectivité du cyclohexène en présence de 5 %VO₂-SiO₂.

En ce qui concerne 5%VO₂/CeO₂, les résultats de l'effet du rapport molaire sont les suivantes:

Tableau V-4 : Résultats de l'effet du rapport molaire de la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de 5%VO₂/CeO₂.

Rapport molaire cyclohexène/ TBHP	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
1/2	48	19	16	58	7	/	/	60
1/1,3	45	77	18	/	5	/	/	50
1/1	44	85	9	/	6	/	/	40
1/0,5	18	95	2	/	3	/	/	32

Conditions : Heptane: 25 mL ; catalyseur : 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

Dans ce cas là, la conversion du cyclohexène diminue avec l'augmentation du rapport molaire cyclohexène/ TBHP par contre, la sélectivité en époxyde augmente comme le montre la figure V-4.

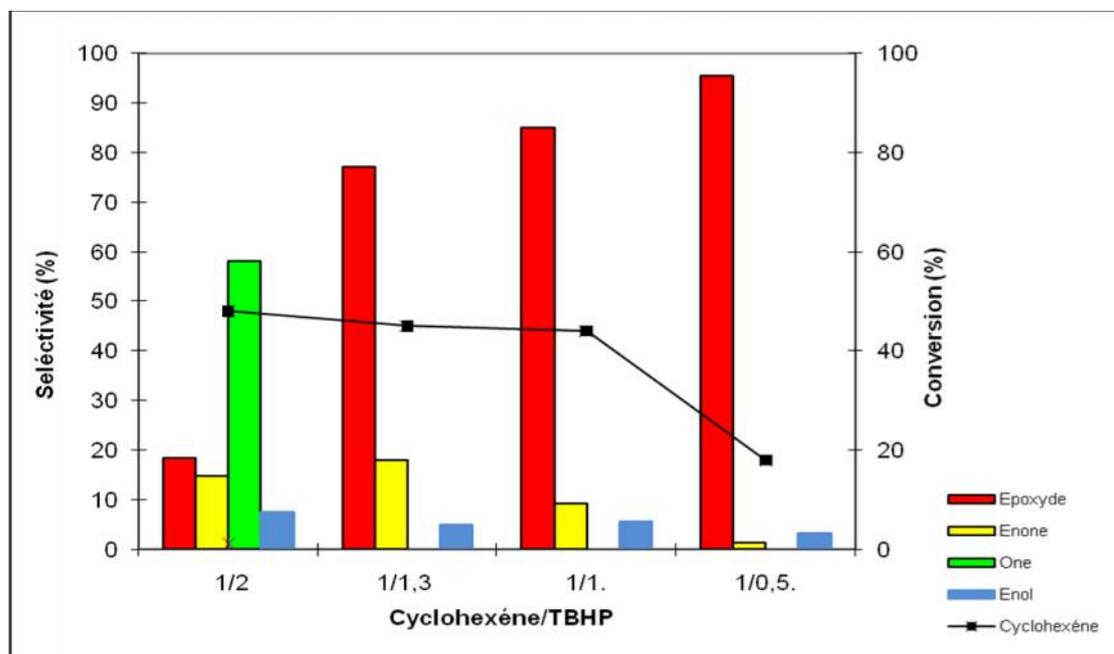


Figure V-4 : Effet de l'oxydant sur l'activité et la sélectivité du cyclohexène en présence de 5%VO₂/CeO₂.

Anand et al. ^[19] ont attribué la diminution de la conversion du cyclohexène avec l'augmentation du rapport cyclohexène/TBHP au fait que les molécules du cyclohexène occupent la plupart des sites actifs sur la surface du catalyseur titanosilicate laissant moins de place pour le TBHP.

Dans notre cas, lorsque le rapport molaire cyclohexène/TBHP augmente, il y'a une compétition entre le cyclohexène et le TBHP, donc plus il y'a de cyclohexène, moins le TBHP est adsorbé sur les sites actifs. Par conséquent la conversion diminue, en revanche à chaque fois qu'une molécule de TBHP est adsorbée, elle réagit avec le cyclohexène adsorbé sur un site adjacent pour former l'époxyde dont la sélectivité reste constante.

Conclusion

- Les études préliminaires révèlent que la réaction d'époxydation du cyclohexène ne peut avoir lieu et donner de produit en absence du catalyseur ou en présence du support.
- L'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle sera étudiée à reflux (70 °C), en présence de 0,1 g de catalyseur, l'heptane comme solvant et le rapport molaire cyclohexène/TBHP = 1/1,3.

La suite de ce travail sera réalisée pour étudier des performances des catalyseurs préparés en époxydation du cyclohexène. Cette étude se développera autour des axes suivants:

- Effet de la nature du support.
- Effet du traitement thermique.
- Effet de l'état d'oxydation des VO_x-SiO₂ (calcinés et calcinés réduit) et VO_x/CeO₂ (calcinés et calcinés réduit).
- Effet de la teneur en vanadium 5, 10, 15, 20 % en V pour VO₂-SiO₂ et pour VO₂/CeO₂.
- Lixiviation et stabilité.

3. Effet de la nature du support

a. catalyseurs préparés par voie sol-gel

L'influence des différents catalyseurs VO₂-SiO₂, VO₂-Al₂O₃ et VO₂-TiO₂ calcinés et réduits à 400 °C avec 5 % en teneur de vanadium dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP a été étudiée. Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau V-5.

Tableau V- 5 : Epoxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
5%VO ₂ -SiO ₂	21	84	/	12	4	/	/	24
5%VO ₂ -Al ₂ O ₃	18	/	/	/	88	12	/	20
5%VO ₂ -TiO ₂	13	22	15	21	42	/	/	57

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C

D'après les résultats, les remarques suivantes sont tirées:

- La conversion du cyclohexène diminue pour 5%VO₂-SiO₂ puis 5%VO₂-Al₂O₃ ensuite 5%VO₂-TiO₂. La conversion du cyclohexène est liée à la surface spécifique ^[17b]. Ce qui est en accord avec nos résultats où nous rappelons que le classement de la surface spécifique est comme suit:



- 5%VO₂-SiO₂ oriente la réaction vers l'époxydation directe où la sélectivité est de 84 % en époxyde.
- 5%VO₂-TiO₂ oriente la réaction vers l'oxydation allylique où les produits d'oxydation sont cyclohexénol (42 %), la cyclohexenone (16 %) et la cyclohexanone (20 %).
- 5 % VO₂-Al₂O₃ donne seulement l'oxydation allylique avec 88 % de sélectivité en cyclohexénol et 12% en cyclohexanol. Ce catalyseur possède une forte acidité de Lewis.

Ces résultats sont proches de ceux trouvés dans la littérature. En effet, dans le cas de la silice, les résultats sont comparables à ceux trouvés par Arnold et al. ^[4] et Farzaneh et al. ^[5], où l'époxyde est le produit majoritaire. Ceci est dû à la présence des espèces de vanadium

monomériques sur une grande surface spécifique, et qui sont actives et sélectives dans la réaction d'époxydation du cyclohexène [20].

Les résultats de $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont identiques à ceux trouvés par Salavati-Niasari et al. [6]. Ces auteurs ont remarqué qu'en présence des complexes de VO^{2+} supportés sur l'alumine, seulement l'oxydation allylique se produit en formant le cyclohexénol et la cyclohexenone. La formation des produits d'oxydation allylique montre l'attaque préférentielle de la liaison C-H par rapport à la liaison C=C. Le TBHP favorise la voie de l'époxydation allylique et minimise l'époxydation directe, en particulier en présence des matériaux à base des ions ou des complexes de métaux de transition supportés sur l'alumine fortement acide.

Martinez-Méndez et al. [7] ont trouvé que $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ donne 100 % d'époxyde et dans le cas $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ donne 100 % des produits d'oxydation allylique. Cette différence de sélectivité est attribuée à la différence des sites acides de Lewis où ces catalyseurs sont classés dans l'ordre d'acidité de Lewis comme suit:



En ce qui concerne $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$, les produits majoritaires de l'oxydation allylique sont obtenus (figure V-5) et ceci est dû à la forte acidité des sites de Lewis du catalyseur, mais aussi nous avons 22 % de sélectivité en époxyde qui est due à la forte interaction entre le vanadium et le titane [21].

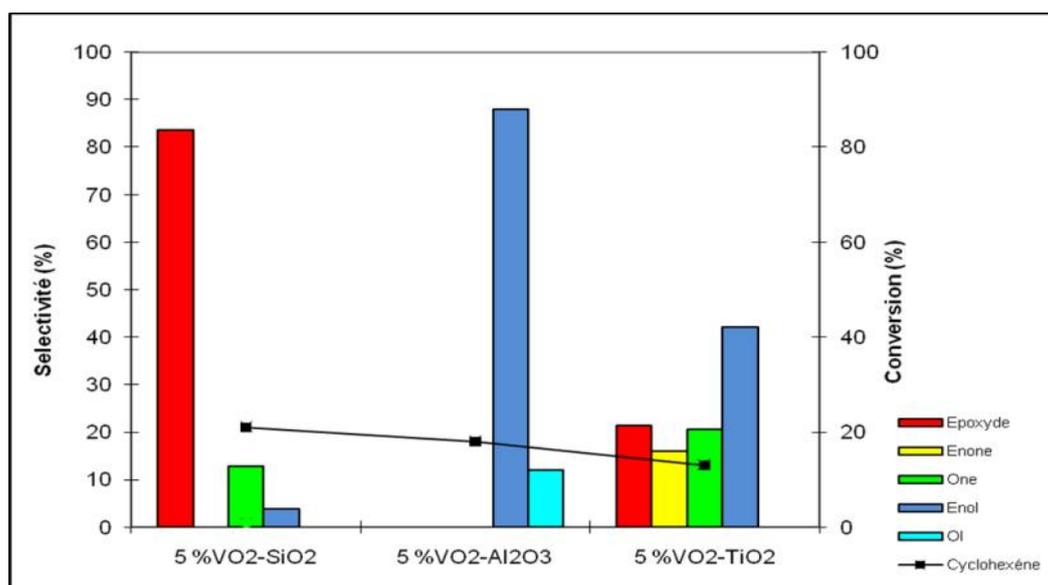


Figure V- 5 : Performance des différents catalyseurs préparés par voie Sol-Gel dans l'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

En conclusion, le catalyseur 5%VO₂-SiO₂ présente une meilleure activité catalytique dans la réaction d'époxydation du cyclohexène due à l'existence des espèces de vanadium isolées qui orientent la réaction vers l'époxydation directe. Par contre l'augmentation des sites acide de Lewis dirige la réaction vers l'oxydation allylique. Il est à noter que l'influence des sites acides l'emporte largement sur l'influence des espèces monovanadyles.

b. catalyseurs préparés par imprégnation

Les oxydes VO₂/CeO₂ et VO₂/ZrO₂ calcinés et réduits à 400 °C avec 5 % en teneur de vanadium préparés par imprégnation sont testés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP. Les résultats sont reportés dans le tableau V-6.

Tableau V- 6 : Epoxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
5%VO ₂ /CeO ₂	45	77	18	/	5	/	/	50
5%VO ₂ /ZrO ₂	27	80	/	15	5	/	/	50

Conditions cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur : 0,1 g.

Les résultats montrent que le VO₂ supportés sur la cérine présente une meilleure activité catalytique par rapport à celui supporté sur la zircone (Figure V-6).

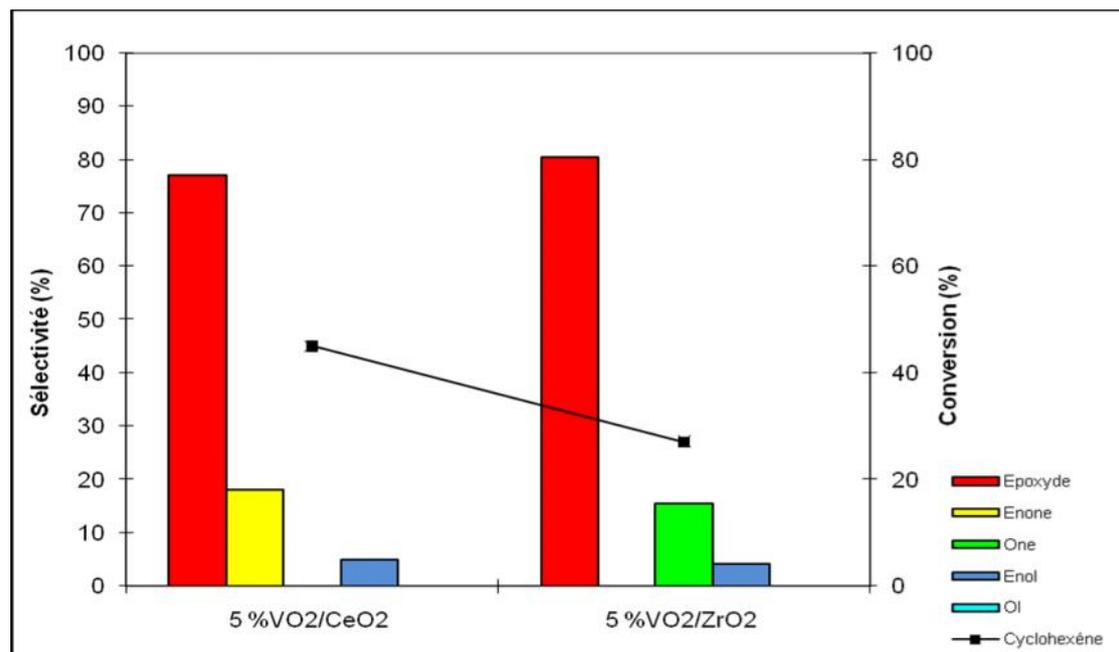
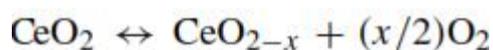


Figure V- 6 : Performance des différents catalyseurs préparés par imprégnation dans l'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

En effet, les propriétés d'oxydo-réduction importantes de la cérine (Ce^{4+}/Ce^{3+}) et la grande mobilité de son oxygène de réseau à la surface sont parmi les facteurs les plus importants qui contribuent à la réactivité catalytique dans la réaction d'époxydation [22]. Le dépôt de vanadium sur la surface de l'oxyde de cerium améliore la réductibilité et augmente la labilité de l'oxygène fourni par le réseau CeO_2 qui ira oxyder le cyclohexène adsorbé [23], selon la réaction [24] :



Daniell et al [25] ont prouvé que le catalyseur 6%V/CeO₂ est le plus actif dans la réaction d'oxydation dehydrogenante ODH du propane, car il possède les sites les plus réductibles en plus des sites polyvanadate. Ces auteurs estiment que le pont d'oxygène entre V-O-V et V-O-Ce est la clé des sites actifs.

En revanche, la sélectivité en époxyde dans le cas de 5%VO₂/ZrO₂ est importante. Les analyses DRX ont montré la formation d'une solution solide qui crée forcément une déformation de structure qui pourrait également libérer l'oxygène à la surface.

D'après les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des catalyseurs à base de vanadium, cette réaction passe par deux voies. La première est une époxydation directe en présence des catalyseurs redox qui donnent l'époxyde et en présence

d'eau, ce dernier se transforme en diol. La deuxième est une oxydation allylique en présence des catalyseurs acides qui donne le cyclohexenol, la cyclohexenone, le cyclohexanone et la cyclohexanol selon le schéma suivant:

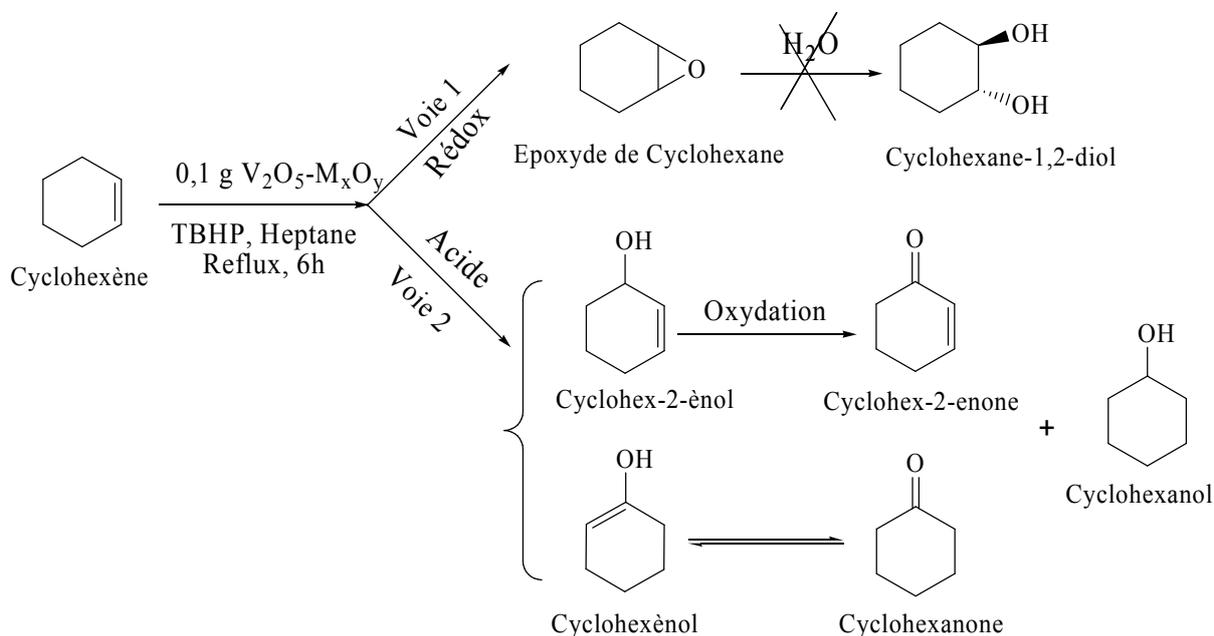


Schéma V-1 : Différentes voies de l'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des catalyseurs à base de vanadium.

4. Effet du traitement thermique

Comme il est signalé dans le chapitre III, les catalyseurs calcinés et réduits à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ subissent un autre traitement thermique sous argon à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h. Il est à rappeler que les analyses DRX de VO_2-SiO_2 et VO_2/ZrO_2 ont montré que ces matériaux ont gardé la même structure, alors que pour l'oxyde mixte $VO_2-Al_2O_3$ la boehmite est transformée en corundum $\delta-Al_2O_3$ alors que le VO_2 cristallin apparaît. Dans le cas de VO_2/CeO_2 l'espèce $CeVO_4$ est détectée. Les résultats obtenus de ces catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène sont regroupés dans le tableau V-7.

Tableau V-7 : Effet du traitement thermique sur l'époxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
VO ₂ -SiO ₂ 400°C	21	84	/	12	4	/	/	24
VO ₂ -SiO ₂ 800°C	13	68	19	8	5	/	/	20
VO ₂ -Al ₂ O ₃ 400°C	18	/	/	/	88	12	/	20
VO ₂ -Al ₂ O ₃ 800°C	18		7	85		8		99
VO ₂ / CeO ₂ 400°C	45	77	18	/	5/	/	/	50
VO ₂ / CeO ₂ 800°C	21	49	13	31	7	/	/	22
VO ₂ /ZrO ₂ 400°C	27	80	/	15	5	/	/	50
VO ₂ /ZrO ₂ 800°C	33	82	/	15	3	/	/	37

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur : 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

Les résultats révèlent que la conversion des matériaux traités à 800 °C a diminué par rapport à celle des matériaux calcinés et réduits à 400 °C sauf dans le cas de ZrO₂. Cette diminution de conversion est due à la diminution de la surface spécifique. La diminution de l'activité catalytique à des températures de traitement thermique élevées est due à la perte des surfaces des sites actifs du vanadium ^[26].

En effet, l'activité de VO₂-SiO₂ (800 °C) a diminué à cause de l'effondrement de la structure microporeuse ^[27], mais l'époxyde reste comme produit majoritaire qui présente 68 % de sélectivité. Les résultats de l'UV (chapitre III) montrent que la structure de VO₂-SiO₂ à 800 °C est la même que celle de 400 °C qui est constitué par les espèces monovanadyl.

Dans le cas de l'alumine le caractère acide est clairement prédominant en orientant la réaction exclusivement vers la formation de l'enol et l'énone (chemins IIa et IIb). Aucune trace d'époxyde n'est observée dans ce cas.

Pour le VO₂/CeO₂ à 800 °C, la présence de CeVO₄ réduit le nombre de sites disponibles [28], qui a diminué la sélectivité en époxyde restant le produit majoritaire (49 %) à cause de la présence de la cérine.

Cependant, en ce qui concerne le VO₂/ZrO₂ à 800 °C, l'activité catalytique n'a pas changé par rapport à celle de 400 °C, ceci est dû à la solution solide qui est formé à 400 °C et à 800 °C. Cela confirme que la formation d'une solution solide crée forcément une déformation de structure en libérant l'oxygène à la surface et donne une bonne activité catalytique.

5. Effets du degré d'oxydation

D'après le tableau V-8, les résultats de l'activité catalytique pour les catalyseurs VO₂ où le degré d'oxydation du vanadium est de +4, ainsi que V₂O₅ où le degré d'oxydation du vanadium est de +5, ont montré que la conversion a diminué légèrement de +5 à +4 à cause de la diminution de la surface spécifiques (voir Tableaux III-9 et IV-1). La sélectivité entre V (+4) et V (+5) pour chaque support n'a pas changé à cause de la présence des espèces vanadyl isolés pour le cas de la silice et la présence de la cérine pour le VO₂/CeO₂ et V₂O₅/CeO₂.

Tableau V-8 : Effet de degré d'oxydation sur l'époxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
5%V ₂ O ₅ -SiO ₂	28	85		15				38
5%VO ₂ -SiO ₂	21	84	/	12	4	/	/	24
5%V ₂ O ₅ /CeO ₂	49	74	7	6	13	/	/	57
5%VO ₂ /CeO ₂	45	77	18	/	5/	/	/	50

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

6. Effets de la teneur en vanadium

A partir des résultats des deux tableaux V-5 et V-6, les oxydes $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ et VO_2/CeO_2 préparés par voie Sol-Gel et imprégnation respectivement, présentent une meilleure activité pour la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP. Pour cela l'effet de la teneur en vanadium 5, 10, 15 et 20 % sur cette réaction pour les deux catalyseurs est étudié.

Les résultats des différents catalyseurs sont regroupés dans les tableaux V-9 et V-10.

Tableau V-9 : Effet de la teneur en vanadium sur l'époxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
5% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	21	84	/	12	4	/	/	24
10% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	36	77	8	8	7	/	/	48
15% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	46	63	2	35	/	/	/	45
20 % $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	39	58	4	38	/	/	/	61

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

Comme le montre le tableau V-9, concernant l'effet de la teneur du vanadium pour $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$, la conversion du cyclohexène augmente avec la teneur en vanadium jusqu'à 15 % en V où la conversion atteint 46 % puis elle diminue. Ceci est peut être causé par l'agglomération des espèces de vanadium ou par la saturation de la surface (completion of monolayer) ^[14, 29]. Par contre la sélectivité diminue à cause de l'apparition des espèces polymériques du vanadium Les espèces intermédiaires s'adsorbent sur les deux vanadium de V-O-V favorisant l'autre chemin réactionnel et la diminution de la sélectivité en époxyde ^[30].

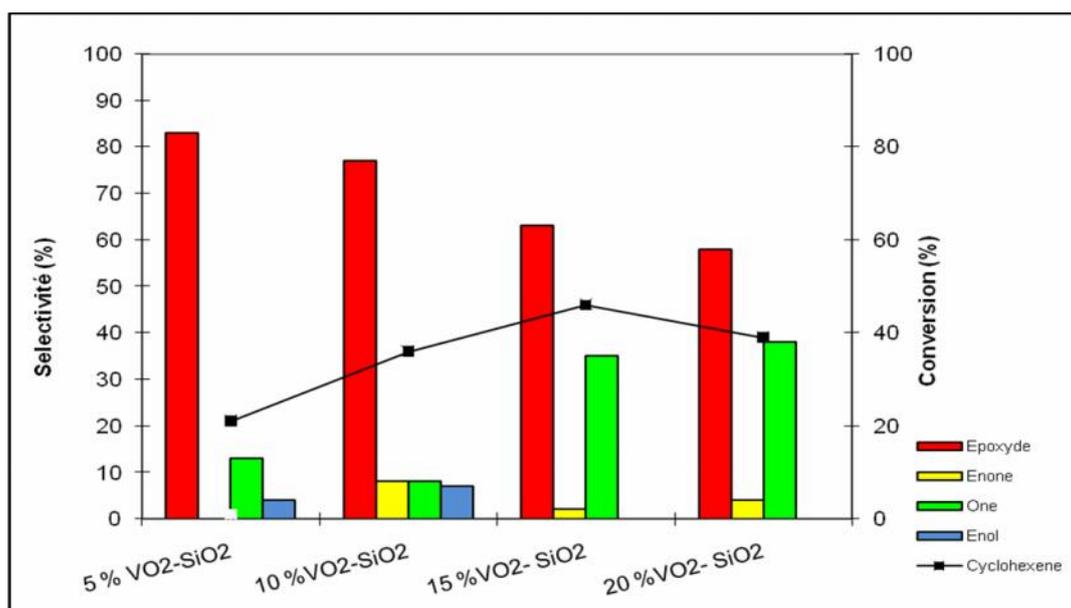


Figure V-7 : Effet de la teneur en vanadium sur la performance des différents catalyseurs dans l'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

En conclusion le 5%VO₂-SiO₂ présente la meilleure activité catalytique pour l'époxydation du cyclohexène avec l'hydropéroxyde de tertibutyle comme oxydant (Figure V-8).

Pour l'effet de la teneur en vanadium du catalyseur VO₂/CeO₂, les résultats sont dans le tableau V-10.

Tableau V-10 : Effet de la teneur en vanadium sur l'époxydation du cyclohexène avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Enone	One	Enol	Ol	Diol	
5%VO ₂ /CeO ₂	45	77	18	/	5	/	/	50
10%VO ₂ /CeO ₂	28	80	11	/	9	/	/	82
15%VO ₂ /CeO ₂	20	90	6	/	4	/	/	68
20%VO ₂ /CeO ₂	5	/	64	/	/36	/	/	98

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

D'après les résultats, la conversion du cyclohexène diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium, ceci est dû à la saturation de la surface par les espèces adsorbées. Par contre la sélectivité en époxyde augmente jusqu'à 90 % lorsque la teneur en vanadium est de 15 %. A partir de ce moment, la réaction s'oriente vers l'oxydation allylique où la sélectivité est de 100 % en énol et énone (Figure V-8). En effet, les résultats des DRX et l'UV-Vis ont montré que pour les 3 échantillons à 5, 10 et 15 %, aucun changement de structure n'est observé, ce qui indique que les propriétés redox soient prépondérantes. En revanche, dans le cas du matériau à 20 % en vanadium, une modification est observée avec l'apparition de VO₂ cristallin qui est à l'origine de propriétés acides plus marquées que les propriétés redox [31]. En conséquence, la réaction est orientée vers la formation des produits d'oxydation au détriment de l'époxyde.

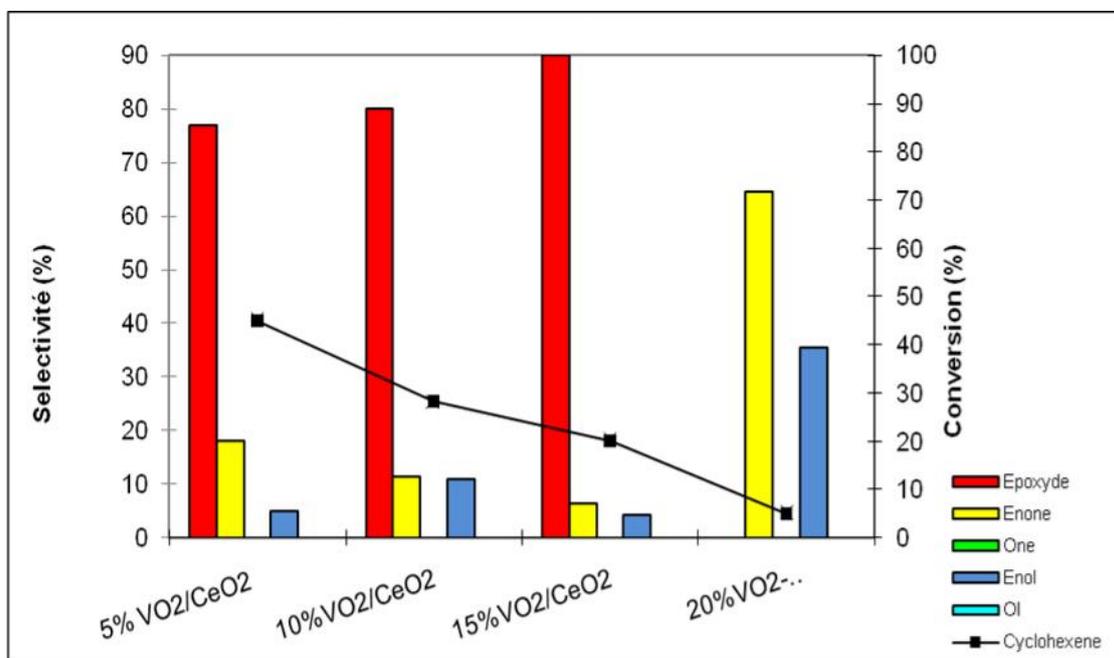


Figure V- 8 : Effet de la teneur en vanadium sur la performance des différents catalyseurs dans l'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

De même le 5%VO₂/CeO₂ présente la meilleure activité catalytique pour l'époxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle comme oxydant.

7. Mécanisme

Le mécanisme de la réaction d'oxydation du cyclohexène est très discuté dans la littérature où plusieurs complexes intermédiaires sont proposés sans un mécanisme unique ne recueille l'accord de tous les auteurs [5, 17b, 32]. En s'inspirant de différents travaux [33], nous proposons le mécanisme suivant qui se produit selon trois chemins à partir de l'intermédiaire (A) formé entre le catalyseur et le cyclohexène en présence de TBHP (Schéma V-2) :

- ✓ Le chemin I est une réaction redox produisant l'époxyde.
- ✓ Le chemin II et III sont des réactions se déroulant sur des catalyseurs qui ont une forte acidité de Lewis.
 - ✓ En ce qui concerne le chemin II, il se divise en deux parties. Une pour former l'alcool insaturé (IIa). Ce dernier subit une autre réaction d'oxydation pour obtenir la cyclohexénone. La deuxième partie (IIb) mène vers la production de la cyclohexanone.
 - ✓ Quant au chemin III, il conduit vers la formation du cyclohexanol en présence du tertiobutanol produit pendant la réaction.

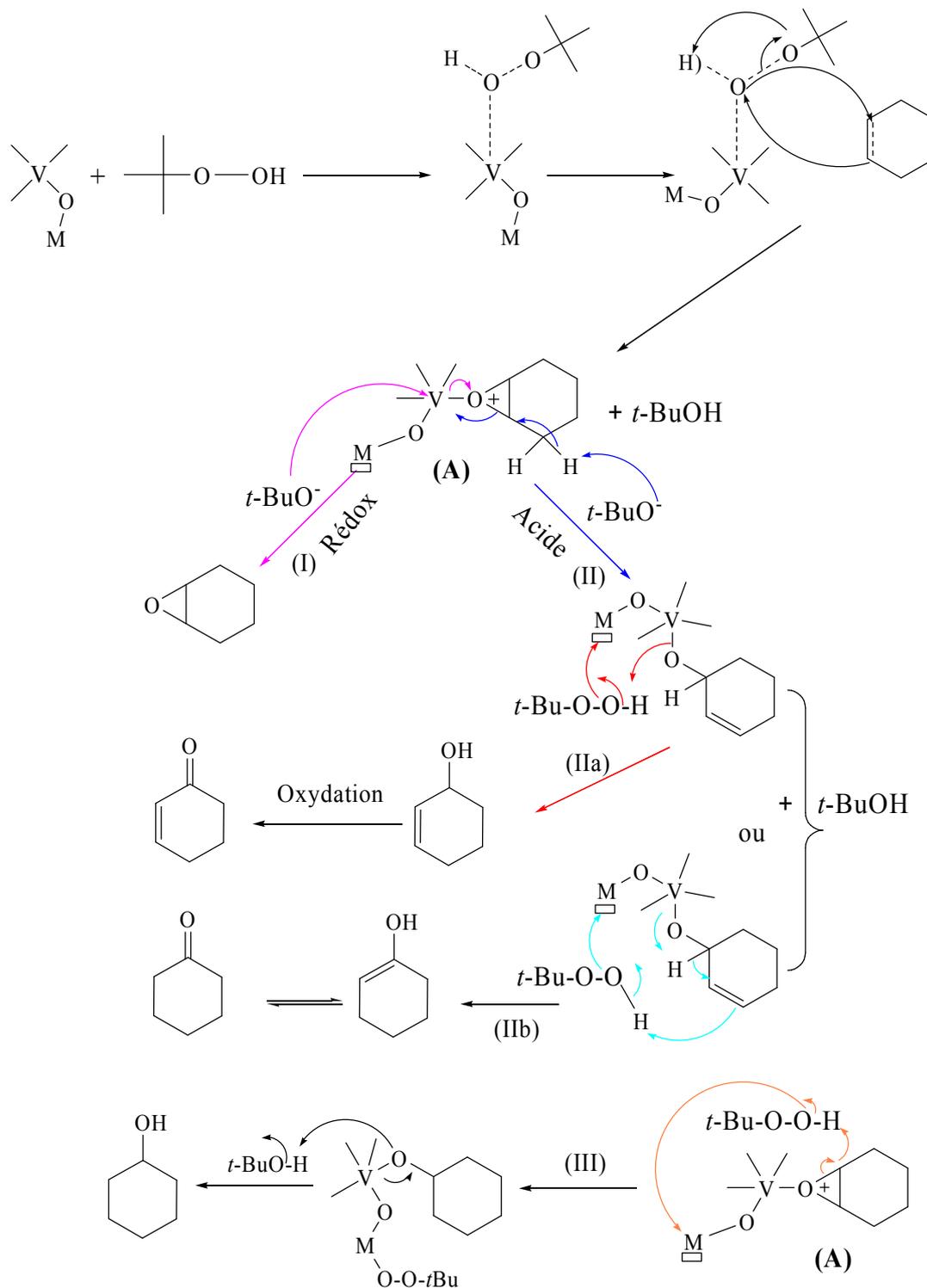


Schéma V-2 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des oxydes à base de vanadium.

8. Lixiviation et stabilité

La lixiviation a été réalisée pour voir si le passage du catalyseur vers la phase organique se fait. Pour cela les réactions du cyclohexène en présence des deux catalyseurs 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂-SiO₂ ont été étudiées. Après 6 h de réaction, la phase organique et la phase solide ont été séparées. La solution de la phase organique pour chaque catalyseur a été lancée de nouveau pendant 2 heures en ajoutant une quantité de chaque réactif et en chauffant jusqu'à la température de reflux. Les résultats de cette réaction n'ont montré aucune production d'époxyde, résultat similaire signalé par Brutchey et al.^[13] et Farzaneh et al.^[5]. De plus, nous signalons que la solution reste claire en présence de TBHP et de cyclohexène, résultat identique à celui de Das et al.^[3]. Ces résultats montrent que les catalyseurs ne sont pas passés en solution et nous pouvons affirmer que nous sommes bien en catalyse hétérogène.

Les résultats de la stabilité des catalyseurs 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂/CeO₂ dans la réaction d'époxydation du cyclohexène sont montrés dans les tableaux V-11 et V-12.

Tableau V-11 : Résultats de la stabilité du 5%VO₂-SiO₂ dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

Cycle	Conversion (%)	Sélectivité en Epoxyde (%)	Consommation de TBHP (%)
1er	21	84	24
2ème	29	87	30
3ème	23	74	28
4ème	18	79	20

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

En ce qui concerne le matériau 5%VO₂-SiO₂, les résultats révèlent que ce matériau est stable pendant 4 cycles de réaction. En effet la conversion du cyclohexène diminue à partir du troisième cycle à cause de la perte en masse due à la filtration (masse du 3^{ème} cycle = 0,0875 g et masse du 4^{ème} cycle = 0,0663 g) (voir Tableau V-1). La conversion du premier cycle légèrement inférieure à celui du deuxième cycle peut être expliquée par le fait que les deux analyses n'ont pas été effectuées dans les mêmes conditions.

Tableau V-12 : Résultats de la stabilité du 5%VO₂/CeO₂ dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

Cycle	Conversion (%)	Sélectivité en Epoxyde (%)	Consommation de TBHP (%)
1er	45	77	50
2ème	46	75	54
3ème	43	73	28
4ème	18	42	25

Conditions : cyclohexène: 29 mmol ; TBHP: 38,45 mmol ; Heptane: 25 mL ; catalyseur: 0,1 g ; 6 h ; 70 °C.

En revanche, les résultats de la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence du 5%VO₂/CeO₂ indique que ce dernier est stable pour trois cycles de réaction. La masse récupérée pour le troisième et quatrième cycle étant la même.

9. Conclusion

Les matériaux VO₂-SiO₂, VO₂-TiO₂ et VO₂-Al₂O₃ préparés par voie sol-gel ainsi que VO₂/CeO₂ et VO₂/ZrO₂ préparés par imprégnation sont utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant.

➤ Les conditions opératoires de cette réaction ont été optimisées. L'heptane et la température ont été pris à partir des résultats des études antérieures. Cependant la masse du catalyseur et le rapport cyclohexène/TBHP ont été optimisés par des études en présences des catalyseurs 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂/CeO₂. La réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP a été étudiée à la température de reflux (70°C), en présence de 0,1 g de catalyseur et du rapport molaire cyclohexène/TBHP = 1/1,3. Il est à rappeler que les supports et l'absence du catalyseur n'ont aucun effet sur la réaction.

➤ Les catalyseurs 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂-Al₂O₃, 5%VO₂-TiO₂, 5%VO₂/CeO₂ et 5%VO₂/ZrO₂ sont actifs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. En effet les catalyseurs 5%VO₂-SiO₂, 5%VO₂/CeO₂ et 5%VO₂/ZrO₂ possèdent un caractère redox et orientent la réaction vers l'époxydation. Par contre les catalyseurs 5%VO₂-Al₂O₃ et 5%VO₂-TiO₂ possèdent une forte acidité et orientent la réaction vers l'oxydation allylique.

- Le VO₂-SiO₂ et le VO₂/CeO₂ présentent respectivement une meilleure activité et une meilleure sélectivité en époxyde et sont stables après trois cycles de réaction. Le système étant hétérogène car aucune lixiviation du vanadium n'a été montrée.
- L'activité catalytique diminue en présence des catalyseurs traités à 800 °C. Cette diminution est liée aux surfaces des matériaux entraînant une perte de sites actifs du vanadium. Le matériau VO₂/ZrO₂ traité à 800 °C ne présente pas une variation d'activité catalytique par rapport à celui de 400 °C, ceci est peut être dû à la formation de la solution solide.
- La conversion du cyclohexène diminue en présence du vanadium à degré d'oxydation +IV par rapport à celui de +V à cause de la diminution de la surface spécifique, mais la sélectivité reste inchangée puisque la liaison V-O-M est le site actif.
- La conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la teneur en vanadium jusqu'à 15 % dans le cas de VO₂-SiO₂. La sélectivité, quant-à-elle, diminue à cause de l'apparition des espèces polymériques du vanadium.
- Dans le cas de VO₂/CeO₂, la conversion du cyclohexène diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium et la sélectivité en époxyde augmente jusqu'à 90 % lorsque la teneur en vanadium est de 15 %. A partir de ce moment, la réaction s'oriente vers l'oxydation allylique où la sélectivité est de 100 % en mélange énol et énone. Nous pensons que ce résultat est dû à l'apparition de la phase cristalline de VO₂.

10. Références

- [1] J. M. Thomas and R. Raja, *Aust J Chem* **2001**, *54*, 551-560.
- [2] a) H. Kanai, Y. Ikeda and S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *247*, 185-191; b) E. Mikolajska, V. Calvino-Casilda and M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen* **2012**, *421-422*, 164-171.
- [3] D. P. Das and K. M. Parida, *Catal. Lett* **2009**, *128*, 111-118.
- [4] U. Arnold, R. Serpa da Cruz, D. Mandelli and Ulf. Schuchardt, *J.Mol. Catal A: Chem* **2001**, *165*, 149-158.
- [5] F. Farzaneh, E. Zamanifar and C. D. Williams, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *218*, 203-209.
- [6] M. Salavati-Niasari, M.R. Elzami, M.R. Mansournia and S. Hydarzadeh, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *221*, 169-175.
- [7] S. Martinez-Méndez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'Ornelas and H. Krentzien, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *252*, 226-234.
- [8] H. Bonnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brikmann, A.Schulzse, K. Seevogel and K. Siepen, *J.Org. Metal. Chem* **1996**, *520*, 143-162.
- [9] M. R. Maurya and A. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *250*, 190-198.
- [10] S. Shylesh, P. P. Samuel and A. P. Singh, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 894-898.
- [11] S.Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams and H. Salavati, *Catal. Comm* **2008**, *9*, 1001-1009.
- [12] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *J.Sol-Gel. Sci. Tech* **2012**, *64*, 637-642.
- [13] R. L. Brutchey, B. V. Mork, D. J. Sirbully, P. Yang and T. D. Tilley, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, *238*, 1-12.
- [14] C. Yuan, Y. Zhang and J. Chen, *Chin. J. Catal* **2011**, *32*, 1166-1172.
- [15] M. Nandi, K. Sarkar and A. Bhaumik, *Mat. Chem. Phys* **2008**, *107*, 499-504.
- [16] D. Lahcen, *thèse- Doctorat Coututelle- Poitiers (France)-Tlemcen (Algerie)* **2013**.
- [17] a) J. Bu, S-H. Yun and H-K. Rhee, *Korean J. Chem. Eng* **2000**, *17*, 76-80; b) A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki and S. Tichy, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 950-956.
- [18] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi and S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *248*, 226-232.
- [19] C. Anand, P. Srinivasu, G. P. Mane, S. N.Talapaneni, D. S. Dhawale, M. A. Wahab, S. V. Priya, S. Varghese, Y. Sugi and A. Vinu, *Micro. Meso. Mat* **2012**, *160*, 159-166.

- [20] a) H. Kanai, Y. Okumura, K. Utani, K. Hamada and S. Imamura, *Catal. Lett* **2001**, *76*, 207-211; b) M. Vishnuvarthan, A. J. Paterson, R. Raja, A. Piovano, F. Bonino, E. Gianotti and G. Berlier, *Micro. Meso. Mat* **2011**, *138*, 167-175; c) A. Held, J. Kowalska-Kuś and K. Nowińska, *Catal. Comm* **2012**, *17*, 108-113.
- [21] A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, *198*, 151-165.
- [22] T. Radhika and S. Sugunan, *Catal. Comm* **2007**, *8*, 150-156.
- [23] A. M. Duartedefarias, P. Bargiela, M. Rocha and M. Fraga, *J. Catal* **2008**, *260*, 93-102.
- [24] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes and J.A. Odriozola, *Appl. Catal. A: Gen* **2002**, *234*, 65-78.
- [25] W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D. H. Gregory and H. Knozinger, *Top. Catal* **2002**, *20*, 65-74.
- [26] D. Shee, G. Deo and A. M. Hirt, *J. Catal* **2010**, *273*, 221-228.
- [27] L. Y. Chen, C. K. Chuan and S. Jaenicke, *Catal. Lett* **1998**, *50*, 107-114.
- [28] M. V. Martínez-Huerta, J. M. Coronado, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, G. Deo, J. L.G. Fierro and M. A. Bañares, *J. Catal* **2004**, *225*, 240-248.
- [29] K. V. R.Chary, C. P. Kumar, D. Naresh, T. Bhaskar and Y. Sakata, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *243*, 149-157.
- [30] Y-M. Liu, Y. Cao, N. Yi, W-L. Feng, W-L. Dai, S-R. Yan, H-Y. He and K-N. Fan, *J. Catal* **2004**, *224*, 417-428.
- [31] X. Gu, J. Ge, H. Zhang, A. Auroux and J. Shen, *Thermochimica Acta* **2006**, *451*, 84-93.
- [32] a) E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier and J. Kervennal, *J. Catal* **1998**, *175*, 93-107; b) G. Olason and D.C. Sherrington, *Reac. Funct. Poly* **1999**, *42*, 163-172; c) S. Khare and S. Shrivastava, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *217*, 51-58; d) J. Tong, Y. Zhang, Z. Li and C. Xia, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *249*, 47-52; e) Y. Li, X-T. Zhou and H-Bi. Ji, *Catal. Comm* **2012**, *27*, 169-173; f) N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir and A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2013**, *374-375*, 1-6.
- [33] a) S. Mukherjee, S. Samanta, A. Bhaumik and B. C. Ray, *Appl. Catal. B: Env* **2006**, *68*, 12-20; b) S. Mukherjee, S. Samanta, B. C. Ray and A. Bhaumik, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, *301*, 79-88; c) K. M. Parida and S. Mallick, *Catal. Comm* **2009**, *11*, 51-57.

Discussions et Conclusion

Notre travail est consacré à la préparation des matériaux à base d'oxyde de vanadium par voie sol-gel et par imprégnation. Nous avons testé ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par le l'hydroperoxyde de tertibutyle comme oxydant.

Le vanadium présente plusieurs degrés d'oxydation qui varient de +II à +V, pour cette raison nous avons calciné et réduit nos matériaux après préparation afin d'obtenir un degré d'oxydation autre que +V. A partir du diagramme de phase et les analyse de l'UV-Vis, nous avons obtenu le degré d'oxydation +IV c'est-à-dire du VO₂ mixé avec d'autres oxydes ou supporté sur d'autres oxydes.

Les matériaux VO₂-SiO₂, VO₂-Al₂O₃ et VO₂-TiO₂ sont préparés par voie sol-gel avec 5 % de teneur en vanadium, teneur que nous avons confirmé par analyse chimique I.C.P. Le solide VO₂-SiO₂ possède une structure microporeuse amorphe, le VO₂-Al₂O₃ présente une structure mésoporeuse de la boehmite et celui VO₂-TiO₂ une structure mésoporeuse de l'anatase. Les trois matériaux présentent des grandes surfaces spécifiques et sont classés par ordre croissant VO₂-TiO₂ < VO₂-Al₂O₃ < VO₂-SiO₂. La présence d'espèces vanadyles monomériques est confirmée par UV-Vis du solide et par IRTF. Par contre dans le cas de titane, et à cause de sa forte interaction avec le vanadium ainsi que la présence des défauts structuraux à la surface de TiO₂ du fait de sa grande réductibilité, les espèces vandyles sont sous forme polymérique Ti-O-V-OH engendrant des sites de Brønsted. Les supports Al₂O₃ et TiO₂ possèdent des sites acides de Lewis où l'acidité de l'alumine est plus importante que celle du titane. La SiO₂ ne possède aucun site de Lewis, et l'ordre de classement en fonction de l'acidité est : SiO₂ < TiO₂ < Al₂O₃. Etant donné que la même quantité d'oxyde de vanadium, a été ajoutée à chacun des trois supports, aucune influence sur ce classement n'a été observée. Les diffractogrammes de DRX n'ont pas montré les pics caractéristiques de VO₂. Ceci est peut être due à la bonne dispersion du vanadium avec une taille de cristaux inférieure à la limite de détection de la méthode ou bien à la formation des phases complètement amorphes. Nous avons pensé de traiter les solides VO₂-SiO₂ et VO₂-Al₂O₃ sous argon à 800 °C pendant 4 h. Ce traitement a diminué drastiquement la surface spécifique due probablement à l'effondrement complet de la structure poreuse dans le cas de la silice amorphe où les espèces oxyde de vanadium sont sous forme monomérique et l'apparition de nouvelles phases tel que le VO₂, δ -Al₂O₃ et le corundum dans le cas de l'alumine. La présence de ces phases a été confirmée par l'analyse ATG-ATD du V-Al₂O₃ séché. Dans ce

dernier cas l'oxyde de vanadium est sous forme, à la fois, monomérique, polymérique et cristallin.

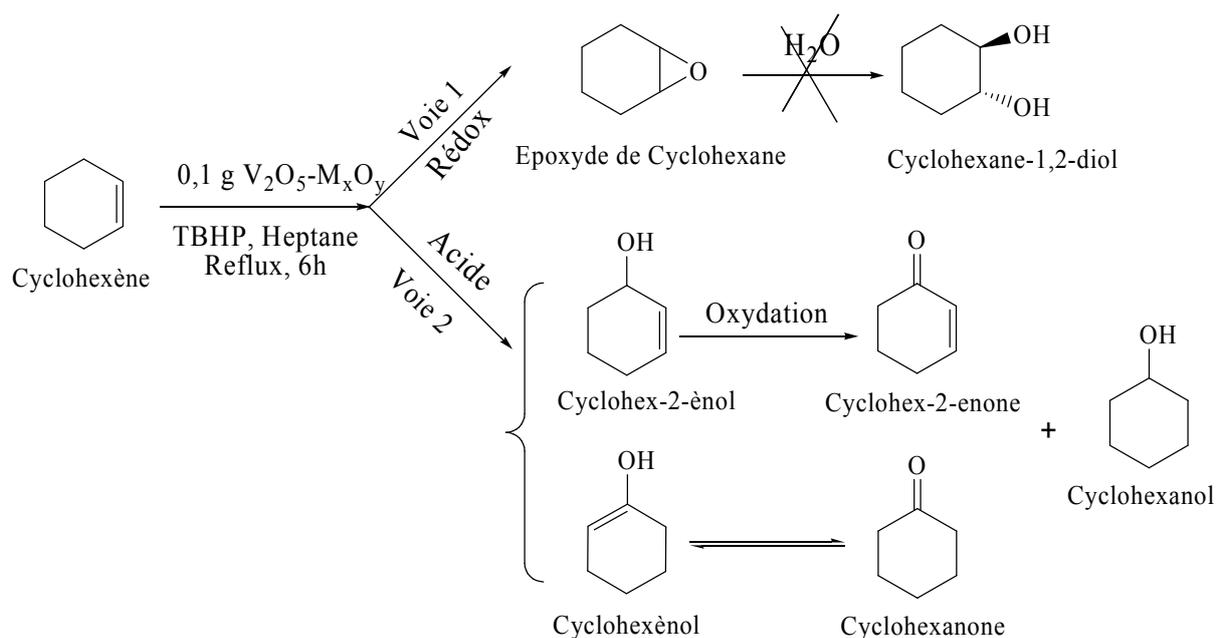
Nous avons fait la comparaison entre le degré d'oxydation +IV et +V de l'oxyde de vanadium dans la silice. Nous n'avons trouvé aucune différence sauf pour la surface spécifique et de l'acidité. Les matériaux possédant un degré d'oxydation V du vanadium présentent des valeurs de surfaces et de sites acides plus élevés que ceux présentant un degré d'oxydation IV du vanadium. Cette différence peut être expliquée par le double traitement thermique calcination et réduction. A la fin nous avons synthétisé le $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ avec une autre teneur en vanadium que 5 tel que 10, 15 et 20 % que nous avons confirmé par I.C.P. L'étude de l'effet de la teneur en vanadium a montré que tous les solides sont à l'état amorphe et la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium à cause de la pénétration des espèces du vanadium dans les pores de la silice qui bloquent ces derniers. La formation des espèces vanadyles polymériques qui coexistent avec les espèces isolées a été remarquée. La diminution des quantités des sites acides avec l'augmentation de la teneur est expliquée par l'empilement des espèces vanadyl à la surface de la silice.

Les oxydes supportés VO_2/CeO_2 et VO_2/ZrO_2 sont préparés par imprégnation avec 5 % de teneur en vanadium. Cette teneur a été confirmée par les analyses chimiques A.A et I.C.P. En ce qui concerne VO_2/CeO_2 , l'analyse DRX montre que l'oxyde de vanadium est bien dispersé sur la cérine. Pour le matériau à base de zircone, l'analyse DRX montre la formation d'une solution solide de type $\text{V}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Le rayon de V^{4+} étant proche de celui de Zr^{4+} , il peut se substituer facilement dans sa maille. L'imprégnation de l'oxyde de vanadium sur les supports augmente la surface spécifique par apport aux supports; et ceci est attribué à la spécificité de la méthode de synthèse qui conduit à une dissolution suivie d'une nouvelle précipitation de la cérine durant l'étape d'imprégnation sous l'effet de HNO_3 . Les espèces de vanadium se trouvent sous forme de polyvanadyl. Pour la mesure de l'acidité, la pyridine n'est pas adsorbée à la surface de VO_2/CeO_2 , aucune mesure d'acidité par cette méthode ne peut donc être réalisée. Nous supposons que l'acidité de ce matériau reste très faible et doit être mesurée par l'adsorption d'autres molécules sondes comme NH_3 . Dans le cas de la zircone l'imprégnation de l'oxyde de vanadium sur la zircone n'influe pas sur la faible acidité de cette dernière à cause de la formation de la solution solide. Le traitement thermique de ces deux matériaux engendre l'apparition des phases de CeVO_4 et de ZrV_2O_7 ainsi que la

diminution drastique des surfaces spécifiques. L'apparition de ces nouvelles phases a été montrée par analyse ATG et ATD. En comparant les degrés d'oxydation +IV et +V de l'oxyde de vanadium dans la cérine, nous avons observé aussi une augmentation des sites acides pour le matériau possédant le degré d'oxydation +V. L'étude de l'influence de l'effet de la teneur en vanadium (5 à 20 %) montre que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la teneur en vanadium du fait de la dissolution suivie d'une nouvelle précipitation de la cérine durant l'étape d'imprégnation sous l'effet de HNO₃ comme signalé plus haut. Signalons aussi l'apparition de VO₂ cristallin seulement dans le cas de 20%VO₂/CeO₂. Cette phase est confirmée par les résultats de l'IRTF et de l'UV-Vis.

La réactivité de ces catalyseurs a été testée dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant en présence de l'heptane comme solvant à la température de reflux de 70 °C. Le VO₂-SiO₂ et le VO₂/CeO₂ présentent respectivement une meilleure activité et une meilleure sélectivité en époxyde pour les matériaux préparés par sol-gel et les matériaux imprégnés à cause du pouvoir redox des deux matériaux. Le VO₂-Al₂O₃ donne seulement l'oxydation allylique avec 88 % de sélectivité en cyclohexénol et 12 % en cyclohexanol due à la forte acidité de Lewis. En ce qui concerne VO₂-TiO₂, les produits majoritaires de l'oxydation allylique sont obtenus, et ceci est dû à la forte acidité des sites de Lewis du catalyseur, mais aussi nous avons 22 % de sélectivité en époxyde qui est due au pouvoir redox de titane. En revanche, la sélectivité en époxyde dans le cas VO₂/ZrO₂ est importante (80 %). Les analyses DRX ont montré la formation d'une solution solide qui crée forcément une déformation de structure qui pourrait également libérer l'oxygène à la surface.

D'après les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexène par TBHP en présence des catalyseurs à base de vanadium, nous avons proposé que cette réaction passe par deux voies. La première est une époxydation directe en présence des catalyseurs redox qui donne l'époxyde. La deuxième est une oxydation allylique en présence des catalyseurs acides qui donne le cyclohexénol, la cyclohexenone, le cyclohexanone et le cyclohexanol selon le schéma suivant:



La diminution de l'activité catalytique à des températures de traitement thermique élevées est due à la perte des surfaces des sites actifs du vanadium. Cependant, en ce qui concerne le VO_2/ZrO_2 à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, l'activité catalytique n'a pas changé par rapport à celle de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, ceci est dû à la solution solide qui est formé à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Cela confirme que la formation d'une solution solide crée forcément une déformation de structure en libérant l'oxygène à la surface et donne une bonne activité catalytique.

La différence de la réactivité catalytique entre les matériaux qui ont le degré d'oxydation +V et les matériaux de degré d'oxydation +IV se traduit par la diminution légère de la conversion du cyclohexène de +V à +IV à cause de la diminution de la surface spécifique par contre la sélectivité en époxyde ne change pas pour chaque support à cause du pouvoir rédox.

L'étude de l'effet de la teneur du vanadium pour VO_2-SiO_2 , a montré que la conversion du cyclohexène augmente avec la teneur en vanadium jusqu'à 15 % en V où la conversion atteint 46 % puis elle diminue. Ceci est peut être causé par l'agglomération des espèces de vanadium ou par la saturation de la surface. Par contre la sélectivité diminue à cause de l'apparition des espèces polymériques du vanadium. Les espèces intermédiaires s'adsorbent sur les deux vanadium de V-O-V favorisant l'autre chemin réactionnel et la diminution de la sélectivité en époxyde. Dans le cas de la cérine, l'étude de l'effet de la teneur a révélé que la conversion du cyclohexène diminue avec l'augmentation de la teneur en vanadium, ceci est dû à la saturation de la surface par les espèces adsorbées. Par contre la

sélectivité en époxyde augmente jusqu'à 90 % lorsque la teneur en vanadium est de 15 %. A partir de ce moment, la réaction s'oriente vers l'oxydation allylique où la sélectivité est de 100 % en mélange énol et énone . En effet, les résultats des DRX et l'UV-Vis ont montré que pour les 3 échantillons à 5, 10 et 15 %, aucun changement de structure n'est observé, ce qui indique que les propriétés redox sont prépondérantes. En revanche, dans le cas du matériau à 20 % en vanadium, une modification est observée avec l'apparition de VO₂ cristallin qui est à l'origine de propriétés acides plus marquées que les propriétés redox.

Le mécanisme détaillé proposé (page 154), montre que les sites actifs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène sont à la base de la liaison V-O-M. Ceci a été trouvé dans la littérature.

En fin nous pouvons dire que notre système se déroule dans un milieu hétérogène car aucune lixiviation du vanadium n'a été trouvée, chose prévue par la littérature où nous avons éliminé l'eau pour empêcher la lixiviation du métal. Les catalyseurs les plus actifs sont 5%VO₂-SiO₂ et 5%VO₂/CeO₂ et sont stables après trois cycles de réaction

En conclusion, en comparant les résultats obtenus par la littérature, nous avons pu améliorer la sélectivité en époxyde en présence des catalyseurs à base des oxydes simples préparés par des méthodes simples et moins coûteuses.

Résumé

Ce travail présente trois objectifs; (i) le premier consiste en la préparation des oxydes mixtes $5\%VO_y-M_xO_y$, ($M = Si, Al$ et Ti) par voie sol-gel et $5\%VO_y/M_xO_y$, ($M = Ce$ et Zr) par imprégnation, (ii) le deuxième objectif porte sur la caractérisation des matériaux par les différentes méthodes d'analyses physico-chimiques (AAF, ICP, DRX, BET, ATG-ATD, MEB, UV-Visible, FT-IR et FT-IR-acide), (iii) le troisième objectif est l'étude de la réactivité de ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertibutyle (TBHP) en phase liquide.

L'analyse DRX a montré la présence de la phase amorphe de la silice, la boehmite pour l'alumine, l'anatase pour le titane, la phase cristalline de la cérine et la formation de la solution solide dans la zircone.

L'analyse par adsorption d'azote a mis en évidence des surfaces spécifiques importantes pour les solides préparés par voie sol-gel, et des surfaces spécifiques faibles pour ceux préparés par imprégnation.

La spectroscopie UV-Visible a révélé la présence des espèces monomériques du vanadium dans le cas du VO_2-SiO_2 et $VO_2-Al_2O_3$ et des espèces polymériques dans le cas du VO_2-TiO_2 , VO_2/CeO_2 et VO_2/ZrO_2 .

L'analyse par IR-TF de l'adsorption de la pyridine in situ montre un ordre d'acidité de Lewis comme suit : $VO_2-Al_2O_3 > VO_2-TiO_2 > VO_2-SiO_2 > VO_2/ZrO_2$. En ce qui concerne VO_2/CeO_2 , la pyridine ne s'adsorbe pas à la surface de ce matériau.

Les études préliminaires de la réaction d'époxydation du cyclohexène (solvant, température, masse du catalyseur et le rapport molaire cyclohexène/TBHP) ont permis d'optimiser les conditions opératoires en utilisant l'heptane comme solvant ; la masse du catalyseur est de 0,1g, la température est de 70 °C et le rapport est de 1,3.

Les catalyseurs préparés sont actifs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. En effet les catalyseurs $5\%VO_2-SiO_2$, $5\%VO_2/CeO_2$ et $5\%VO_2/ZrO_2$ possèdent un caractère redox et orientent la réaction vers l'époxydation. Par contre les catalyseurs $5\%VO_2-Al_2O_3$ et $5\%VO_2-TiO_2$ possèdent une forte acidité et orientent la réaction vers l'oxydation allylique.

Les catalyseurs VO_2-SiO_2 et VO_2/CeO_2 présentent les meilleures activités (21 % et 45%) et sélectivités en époxyde (84 % et 77 %), et sont stables après trois cycles de réaction. Le système est hétérogène car aucune lixiviation du vanadium n'a été détectée.

La littérature montre que les sites actifs pour cette réaction sont les sites M-O-V. Sur cette base nous avons proposé un mécanisme réactionnel.

Mots Clés : Sol-gel, imprégnation, Oxyde mixte, oxyde supporté Epoxydation, Cyclohexène, Epoxyde de cyclohexène, oxyde de vanadium

Abstract

This work has three objectives; (i) the first one, the preparation of mixed oxides $5\%VO_y-M_xO_y$, ($M = Si, Al$ and Ti) by the sol-gel method and $5\%VO_y/M_xO_y$, ($M = Ce$ and Zr) by impregnation, (ii) the second objective is a full characterization of these materials by physico-chemical analysis (AAF, ICP, XRD, BET, TG-DTA, SEM, UV-Vis DRS and FT-IR), (iii) the third one is the study of the materials activity in the cyclohexene epoxydation with TBHP, in liquid phase.

The XRD analysis showed the presence of amorphous phase silica, the boehmite for alumina, the anatase for titania, ceria crystalline phase and the formation of solid solution in the case of zirconia.

Analysis by nitrogen adsorption showed significant specific surface areas for solids prepared by sol-gel and low specific surface areas for those prepared by impregnation.

UV-Visible spectra revealed the presence of vanadium monomeric species in the case of VO_2-SiO_2 and $VO_2-Al_2O_3$ and polymeric species in the case of VO_2-TiO_2 , VO_2/CeO_2 and VO_2/ZrO_2 .

In-situ adsorption of pyridine followed by FTIR spectroscopy showed an order for Lewis acidity as follows: $VO_2-Al_2O_3 > VO_2-TiO_2 > VO_2-SiO_2 > VO_2/ZrO_2$. On VO_2/CeO_2 , no pyridine adsorption was observed.

Preliminary studies of the cyclohexene epoxydation reaction (solvent, temperature, catalyst mass and cyclohexene/TBHP molar ratio) allowed the optimization of the operating conditions using heptane as solvent, a catalyst mass of 0,1g, a temperature of 70 °C and a ratio of 1.3

The prepared materials are active in the cyclohexene epoxydation reaction. Indeed $5\% VO_2-SiO_2$, $5\% VO_2/CeO_2$ and VO_2/ZrO_2 have a redox character and direct the reaction towards the epoxydation. In the opposite, $5\%VO_2-Al_2O_3$ and $5\%VO_2-TiO_2$ have high acidity and direct the reaction towards the allylic oxidation.

The catalysts VO_2-SiO_2 and VO_2/CeO_2 offer the best activities (21% and 45%) and selectivities (84% and 77%) towards the epoxyde. They remain stable after three cycles of reaction. The system is heterogeneous, since no leaching of vanadium was detected.

According to literature, active sites for this reaction are M-O-V sites. On this basis, we proposed a reaction mechanism.

Keywords: Sol-gel, impregnation, mixed oxide, supported oxide, Epoxydation, cyclohexene, cyclohexene oxide, vanadium oxide.

ملخص

- يتميز هذا العمل بثلاثة أهداف، (1) الهدف الأول هو تحضير أكاسيد مختلطة $5\%VO_2-M_xO_y$, ($M = Si, Al$ et Ti) بطريقة سول جل و $5\%VO_2/M_xO_y$, ($M = Ce$ et Zr) بطريقة التحميل. (2) الهدف الثاني يتمثل في تشخيص هذه المواد بطرق مختلفة من التحاليل الفيزيائية: (AAF, ICP, DRX, BET, ATG-ATD, MEB, UV-Visible et FT-IR). (3) الهدف الثالث يتخصص بدراسة نشاط هذه المواد في أكسدة الهكسن الحلقي بوجود (TBHP) في الطور السائل.

- أظهر تحليل XRD وجود مرحلة غير متبلور من السيليكات، بومييت في الألومينا، أناتاز في تيتانيا، المرحلة البلورية في سيريا وتشكيل الحالة الصلبة في زركونيا.

- بين التحليل عن طريق امتزاز النيتروجين BET بأن المساحة المحددة للمواد المحضرة بطريقة سول جل هامة بالنسبة للمواد المحضرة عن طريق التحميل.

- كشف التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية وجود الأنواع الأحادية من الفاناديوم في حالة VO_2-SiO_2 و $VO_2-Al_2O_3$ والأنواع البوليمرية في حالة VO_2-TiO_2 ، VO_2/CeO_2 و VO_2/ZrO_2 .

- أظهر تحليل FTIR بامتصاص بيريدين بأن ترتيب مواقع حمض لويس في هذه الأنظمة هو كيميائي: $VO_2-Al_2O_3 > VO_2-TiO_2 > VO_2-SiO_2 > VO_2/ZrO_2$. وفيما يتعلق بـ VO_2/CeO_2 فإن البريدين لم يتم امتصاصه على سطحه.

- سمحت الدراسات الأولية لتفاعل أكسدة الهكسن الحلقي (المذيبات، درجة الحرارة، كتلة الحافز و النسبة المولية الهكسن الحلقي / TBHP) بتعيين الشروط اللازمة لهذا التفاعل باستخدام هينتان كمذيب، كتلة المحفز هو 1,0 غ، تحت 70°م و النسبة 1,3.

- المحفزات المعدة تنشيط في تفاعل أكسدة الهكسن الحلقي. المحفزات VO_2-SiO_2 و VO_2/CeO_2 و VO_2/ZrO_2 لها طابع الأكسدة والإرجاع فتوجه التفاعل نحو إنتاج الإيبوكسيد، أما المحفزات VO_2-TiO_2 و $VO_2-Al_2O_3$ لديهم حموضة عالية فتوجه التفاعل نحو أكسدة الأليليك.

- تعطي المحفزات VO_2-SiO_2 و VO_2/CeO_2 أفضل أنشطة (21 % و 45 %) وأفضل انتقائية إلى الإيبوكسيد (84 % و 77 %) وهي مستقرة بعد ثلاث دورات من التفاعل. هذا النظام هو غير متجانس إذ لم يتم الكشف عن أي تسرب من الفاناديوم نحو السائل.

- بينت البحوث السابقة أن المواقع النشطة لهذا التفاعل هي V-O-M على هذا الأساس اقترحنا آلية التفاعل.

كلمات المفتاحية: سول جل، التحميل، أكسيد مختلط، أكسيد محمل، أكسدة الهكسن الحلقي، أكسيد الهكسن الحلقي، أكسيد الفاناديوم.

Synthesis of vanadium oxides 5 wt.% VO₂–M_xO_y by sol–gel process and application in cyclohexene epoxidation

S EL-KORSO, I REKKAB, A CHOUKCHOU-BRAHAM*, S BEDRANE, L PIRAULT-ROY[†] and C KAPPENSTEIN[†]

Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Faculté des sciences, Université A. Belkaid, B.P. 119 Tlemcen 1300, Algérie

[†]LACCO UMR 6503, Laboratoire de catalyse, Faculté des sciences Fondamentales et appliquées, 86022 Poitiers Cedex, France

MS received 29 October 2011; revised 11 January 2012

Abstract. A series of SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ mixed vanadium materials have been prepared from inorganic precursors via the sol–gel process and subsequently dried, calcined and reduced at elevated temperatures. Structural characterization of these materials was carried out by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption at 77 K, thermal analysis (TGA/DTA), UV-vis diffused reflectance spectroscopy (DR UV-vis) and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray (EDX). Their catalytic activities in the epoxidation of cyclohexene with TBHP as oxidant were also examined. Results of XRD and DR UV-visible diffused revealed that VO₂ species are predominant in all samples and no formation of V₂O₅ was detected. Experimental results indicated that the VO₂–SiO₂ catalysts performed excellently for the epoxidation of cyclohexene by tertibutyl hydroperoxide.

Keywords. Vanadium oxide; sol–gel; epoxidation; cyclohexene; TBHP.

1. Introduction

The preparation of micro- and mesoporous solids with a high effective surface area has attracted considerable attention because of the potential size-selective properties of such porous materials as catalysts, catalyst supports and filters (Thomas and Thomas 1997; Farrusseng *et al* 2001). The sol–gel technique is an attractive approach for preparing micro/mesoporous oxide materials as powders with high purity and homogeneity due to its flexibility and low temperature preparation of sols and gels (Brinker and Schere 1990). Actually, the ability of sol–gel to form mixed M–O–M' bonds (where M and M' denote two different metal atoms) leads to high densities of acid sites, while providing high surface area and pore volume desired for catalytic applications (Miller and Ko 1997). Vanadium is a very special metal with unique mechanical properties. Besides, it is the most important metal used in metal oxide catalysis (Ertl *et al* 1997; Hagen 1999). The oxidation states of the vanadium atoms vary from two to five, and this fact is responsible for its use as a catalyst because of an easy conversion between oxides of different stoichiometries. The principal vanadium oxides are V₂O₅, VO₂, V₂O₃, VO, and the oxidation state of these oxides decreases from

V⁺ to II⁺, respectively. Due to the restrictions of thermal stability, mechanical strength and surface area of vanadium oxides, they are generally not used directly as a catalyst in industry (Weckhuysen and Keller 2003). Microporous molecular sieves incorporated with vanadium were found to be active catalysts for various oxidation reactions (Whitting and Anderson 1993). However, activity and selectivity of these materials are sensitive to the preparation methods (Sen *et al* 1996).

Epoxidation reactions are indispensable for the chemical industry because of the ease with which they can be used to convert olefins to oxygenated molecules, so-called epoxides, by oxygen transfer reaction. Epoxides are valuable and versatile commercial intermediates used as key raw materials for a wide variety of products owing to the numerous reactions they may undergo (Sreethawong *et al* 2005). Cyclohexene epoxidation that yields the cyclohexene oxide is one of the most difficult cases, in which the first two problems, viz. allylic oxidation and epoxide ring-opening, occur considerably. Cyclohexene oxide is an important organic intermediate consumed in the production of pharmaceuticals, plant-protection agents, pesticides and stabilizers for chlorinated hydrocarbons (Technical Data Sheet 1997). Much effort has been dedicated to the development of new active and selective cyclohexene epoxidation catalysts that circumvent the side reactions and subsequent formation of large amounts of by-products (Sreethawong *et al* 2005).

* Author for correspondence (cba@mail.univ-tlemcen.dz)

The aim of the present study is to provide and to optimize vanadium heterogenous catalyst suitable for cyclohexene epoxidation. This includes the preparation of mixed oxides with 5 wt.% vanadium loading by sol-gel method. BET, XDR, SEM, ATG and UV-Vis DRS spectroscopic techniques are used to study the change of solid structure and vanadium oxidation state on various oxides and investigate the catalytic performance of the prepared catalysts in the selective epoxidation of cyclohexene, in liquid phase, with TBHP as oxidant.

2. Experimental

2.1 Starting materials

The following chemicals were employed for the preparation and in catalytic test of 5 wt.%VO₂-SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂: tetraethylorthosilicate (C₈H₂₀O₄Si, Aldrich 98%), aluminium tributoxide ((C₄H₉O)₃Al, Aldrich 95%), titane tetraisopropanolate (Ti(O(CH₂)₃ CH₃)₄, Aldrich 97%), ammonium metavanadate (NH₄VO₃; Strem chemicals, 99%), chloridic acid, ethanol, propanol (from Aldrich), cyclohexene (Aldrich 99%), tertibutyl hydroperoxide (TBHP, Aldrich 70%) and heptane (Fluka 99%).

2.2 Synthesis

2.2a Synthesis of 5 wt.% VO₂-SiO₂ and 5 wt.% VO₂-TiO₂: The mixed oxide was prepared by an acid-catalyzed sol-gel process (Klein *et al* 1996). A quantity of 0.46 g of ammonium metavanadate (NH₄VO₃) was dissolved in a mixture of 14 mL of titane tetraisopropanolate or 16.22 mL of silicate orthotetraethyl and 13 mL of ethanol or 11.2 mL of propanol. The mixture was stirred for 24 h, and then 4.5 mL of HCl was added to this solution. The resulting solution was stirred for 24 h. This solution was first dried at 333 K for one night, next at 393 K for another night and then calcined at 673 K for 4 h in air and finally reduced to 673 K for 4 h under hydrogen flow. The sample thus obtained was heated at 1073 K for 4 h under an argon flow (28 mL/min).

2.2b Synthesis of 5 wt.% VO₂-Al₂O₃: This sample was obtained following the procedure described by Yoldas (1975). The hydrolysis and peptization of 0.11 g of aluminium tributoxide Al (OC₄H₉)₃ was carried out by the single addition of 66.6 mL of water at 333 K, under stirring, for 1 h. The addition of 0.11 mL of HCl and 0.57 g of NH₄VO₃ with a temperature increase to 353 K, while stirring for 2 h, lead to gel formation. The gel was dried in an oven, under air flow, at 393 K during one night and finally calcined at 673 K for 4 h in air then reduced at 673 K for 4 h under hydrogen flow. The sample thus obtained was heated at 1073 K for 4 h under an argon flow (28 mL/min).

2.3 Catalyst characterization

The VO₂-SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ catalysts have been characterized by X-ray powder diffraction (XRD) using a Bruker D5005 diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54060$) in the range of $2\theta = 10-80^\circ$ with a step of 0.02° and an acquisition time of 1s.

BET surface area was determined from N₂ adsorption isotherms at 77 K using a Micromeritics Tristar instrument. Prior to the absorption measurements, the sample was degassed at 673 K for 4 h under a flow of 30% nitrogen in helium. Nitrogen physisorption isotherms were analysed using BJH and BET methods.

The prepared samples were analysed by thermal analysis (TGA/DTA) using a device type SDT Q600 instrument. The 20-30 mg sample mass was then introduced into a platinum crucible, which was supported by the beam of a balance in the oven. The analysis was performed in air at a temperature ramp of 5 °C/min in the range 298-1473 K.

These analyses were carried out in the Laboratory of Catalysis in Organic Chemistry (LACCO, UMR6503) Poitiers University, France.

The UV-visible spectra (200-800 nm) of these samples were carried out on UV/Vis spectrometer Perkin Elmer with a Cary 4/5 diffuse reflection sphere. The baseline was recorded using MgO as reference.

Scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray (EDX) analysis was performed using a Hitachi-TM.1000 at 150 kV acceleration voltage.

2.4 Catalytic experiments

The catalytic epoxidation of cyclohexene with tertibutylhydroperoxide (TBHP) (Aldrich, 70 wt.% in H₂O) as an oxidant, was carried out in a two neck glass round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser. First, TBHP was stirred with heptanes as solvent in order to perform a phase transfer from water to organic phase. Typically, 25 mL of heptane and 38.45 mmol (5.5 mL) of oxidant (TBHP) were mixed in a closed Erlenmeyer flask and magnetically stirred for 24 h. The organic phase was then separated from the aqueous phase. To control the phase transfer, concentration of the remaining TBHP in the aqueous phase was determined by iodometric titration. Less than 10 % of the initial TBHP remained in the aqueous phase. Then, 29 mmol (3 mL) of cyclohexene was added to the TBHP-heptane mixture. The mixture was heated to 338 K under vigorous stirring, and then the catalyst (100 mg) was added (time zero). The reaction products were identified by comparison with authentic products and the course of reactions was followed by gas chromatography (GC), using a SCHIMADZU 14-B gas chromatograph equipped with a Agile HP-FFAP capillary column. A flame ionization detector (FID) was used and 0.5 μ L of the sample was analysed. Before GC analysis, remaining TBHP was decomposed by introducing an excess of triphenylphosphine (Aldrich). On the other hand, to

control the remaining TBHP, an iodometric titration was performed at the end of the reaction (after 6 h) by analysing the organic phase.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{moles of initial substrate} - \text{moles of residual substrate}}{\text{moles of initial substrate}} \times 100,$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{moles of individual product}}{\text{moles of total products}} \times 100.$$

3. Results and discussion

3.1 Catalyst characterization

All diffractograms of the prepared catalysts are shown in figure 1. XRD patterns of $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts show a peak at about $2\theta = 22^\circ$, which is broadened due to the partially amorphous nature of silica. The same results have been obtained by Yejun and Can (2007) and Aboelfetoh and Pietschnig (2009). The diffractograms of $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcined and reduced at 673 K show only the characteristic peaks of the Al_2O_3 with boehmite phase ($\text{AlO}(\text{OH})_n\text{H}_2\text{O}$) [ICDD pattern 21-307] (Nguefack *et al* 2003). For the sample heated at 1073 K, besides the typical peaks of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ well-defined peaks at $2\theta = 35.2^\circ, 21.5^\circ, 25.5^\circ$ and 43° [ICDD pattern 46-1215] and corundum ($2\theta = 36^\circ, 44^\circ$ and 58°) [ICDD pattern 46-1212] appeared, and $2\theta = 25^\circ, 32^\circ, 56^\circ$ and 70° correspond to crystalline VO_2 [ICDD pattern 76-0676] (Nguefack *et al* 2003; Aboelfetoh and Pietschnig 2009). The presence of TiO_2 anatase at $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 55^\circ, 62.8^\circ$ and 68.9° [ICDD pattern 21-1272] was detected as the only crystalline phase of $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ (Jiang and Chen 2004; Habel *et al* 2006). XRD analysis does not present any characteristic diffraction peak of VO_2 or other vanadium oxide. Therefore, vanadium oxide will be either amorphous or very well dispersed in the TiO_2 phase (Bellifa *et al* 2006).

The textural properties of catalysts measured by N_2 adsorption according to BET method are summarized in table 1. BET surface areas of the $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ was found to decrease from $390 \text{ m}^2/\text{g}$ at 673 K to $5 \text{ m}^2/\text{g}$ at 1073 K just like the BET surface area of $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ which was found to decrease from $368 \text{ m}^2/\text{g}$ at 673 K to $2 \text{ m}^2/\text{g}$ at 1073 K, due to sintering of the sample at higher calcination temperatures (Reddy *et al* 2006). A progressive decrease in the surface area with increasing calcination temperatures is mainly due to sintering of the sample at higher calcination temperatures, and this is a normal phenomenon (Bond and Tahir 1991; Deo *et al* 1994; Reddy *et al* 2002, 2003). For the same vanadium loading, $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ samples develop, in general, in higher surface areas than $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples. However, the latter have larger average pore diameters, which is of interest because of the easy diffusion of reactants into the active sites (Moussa *et al* 2006). The surface of $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ ($140 \text{ m}^2/\text{g}$) is lower compared to that of silica and alumina which are respectively, 390 and $368 \text{ m}^2/\text{g}$ due to the grafting of vanadium species in the pores of titanium (Yejun and Can 2007). Nitrogen adsorption-desorption isotherms of samples are shown in figure 2, respectively. The obtained isotherms of $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ (673 K) can be classified as type-IV, according to the IUPAC (Gregg and Sing 1982; Sing *et al* 1985), associated to the capillary condensation in the

Table 1. BET surface area results for different samples.

Material	Treatment temperature (K)	SBET (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Pore size (\AA)
5% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	673	390	0.19	20
5% $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	1073	5	0.0002	–
5% $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	673	368	0.37	40
5% $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	1073	2	0.0068	196
5% $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$	673	140	0.12	35

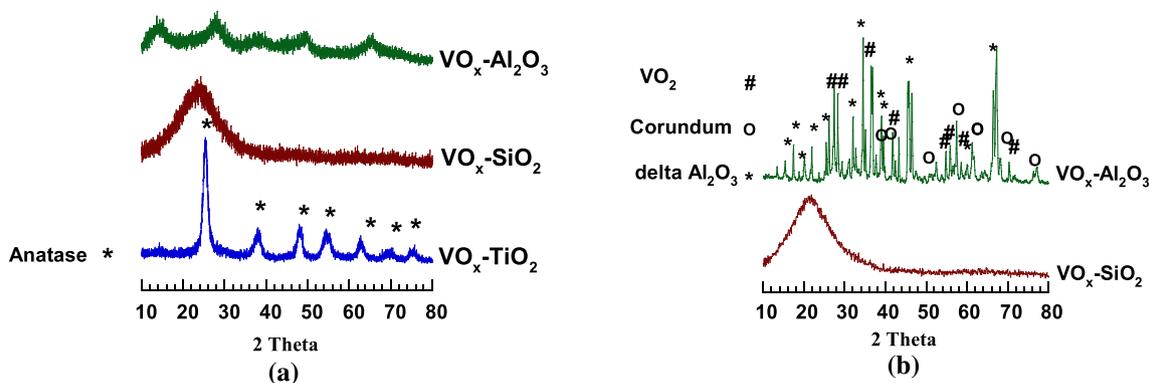


Figure 1. Powder-XRD patterns of 5% $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ materials; (a) calcined-reduced at 673 K and (b) heated at 1073 K.

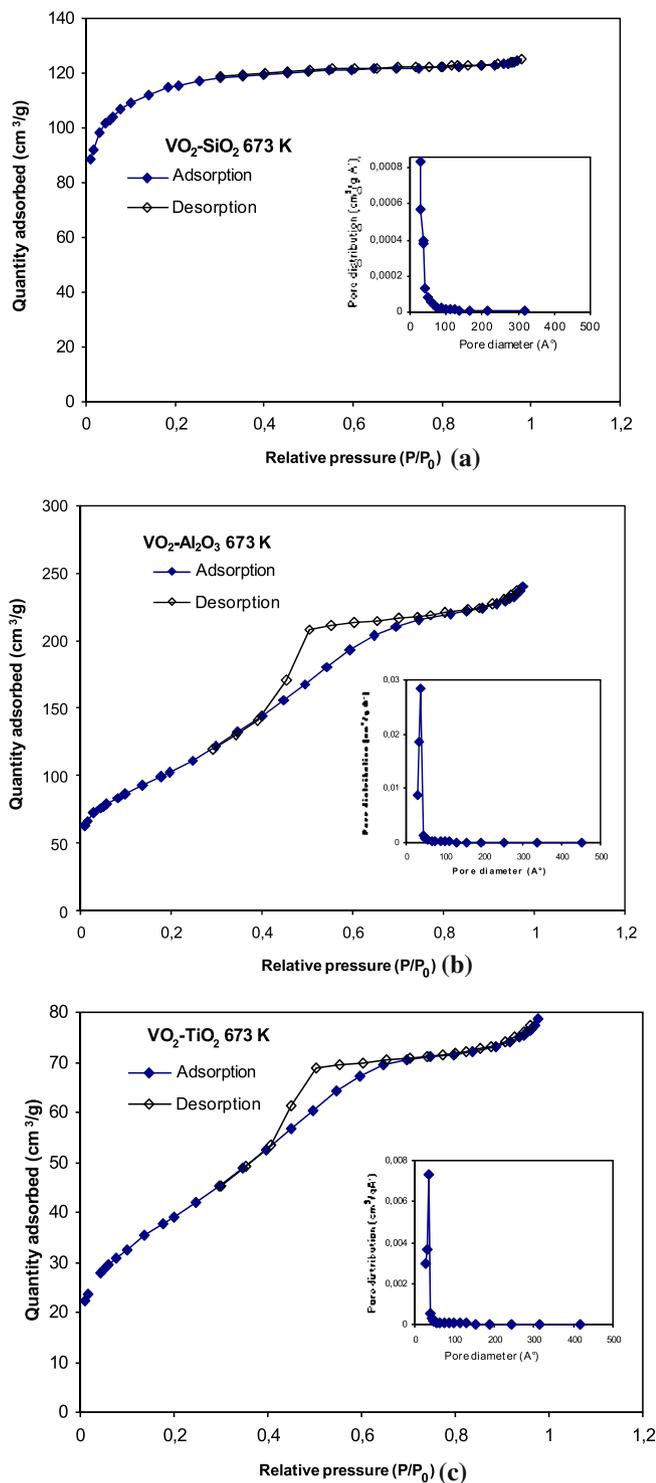


Figure 2. N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of 5% $VO_2-M_xO_y$ samples: VO_2-SiO_2 (a), $VO_2-Al_2O_3$ (b) and VO_2-TiO_2 (c).

mesoporous structure. However, VO_2-SiO_2 isotherm can be classified as type-I with microporous structure.

The UV-Vis diffused reflectance spectra of $VO_2-Al_2O_3$, VO_2-SiO_2 and VO_2-TiO_2 are shown in figure 3. The absorption of $VO_2-Al_2O_3$ (673 K) in the range 250–400 nm can

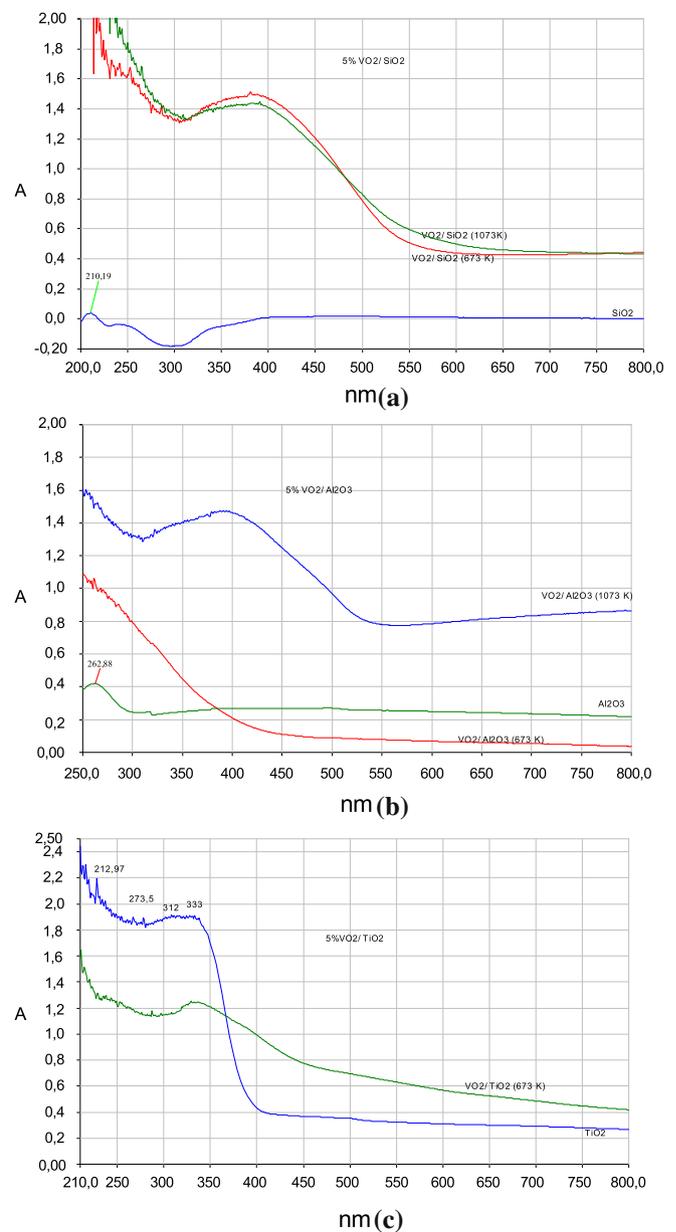


Figure 3. DR-UV-vis spectra of 5% $VO_2-M_xO_y$ materials: VO_2-SiO_2 (a), $VO_2-Al_2O_3$ (b) and VO_2-TiO_2 (c).

be considered negligible compared to that of $VO_2-Al_2O_3$ (1073 K) which displayed a wide and intense band at 350–450 nm. The observed band suggests a higher degree of condensation of vanadium oxide species (Aboelfetoh and Pietschnig 2009). The treatment at 1073 K caused a structural change of the material, making the vanadium sites to have better contact with common UV radiation (Bocuzzi et al 1998; Centeno et al 2002). This actually increased intensity of the spectrum and made appearance of the characteristic bands of VO_2 species between 350 and 450 nm (Li-Bin et al 2002). However, characteristic bands of alumina, 262 nm (Ivanova 2004) are masked by VO_2 species. Concerning the VO_2-SiO_2 samples (673 K and 1073 K),

UV-Vis spectra showed vanadium oxides adsorption bands in the range 350–450 nm. For titania, we detected four bands characteristic of anatase phase (Nur 2006); a band at 213 nm which corresponds to Ti^{4+} cations in a tetrahedral environment due to the electronic transition between Ti^{4+} and oxygen ligands (Zheng and Gao 2002; Cozzolino *et al* 2007), and the bands at 273, 312 and 333 nm characteristic of Ti^{4+} cations in an octahedral environment (Haskouri *et al* 2001; Cozzolino *et al* 2007). When vanadium was added to titania, a reduction in the spectrum intensity was observed. This was due to the deposition of vanadium oxides and was explained by the wide band between 450 and 350 nm. However, characteristic bands of Ti^{4+} species still existed, which affirmed the existence of two species TiO_2 and VO_2 . The results of UV-Vis are confirmed by the results of XRD.

TGA curves of the thermally treated $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ (a) and $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ (b) in figure 4 show one weight loss step ($\sim 5\%$) up to 423 K, which can be attributed to the removal of water trapped in the pores of the xerogel composite. TGA analysis also shows a continuous weight loss ($\sim 4\text{--}5\%$) up to 1273 K. According to earlier studies (Aboelfetoh and Pietschnig 2009), the weight loss between 573 and 1273 K can be attributed only to the loss of hydroxyl groups. In the case of $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) in figure 4, an important continuous weight loss was observed up to 873 K which continues slowly up to 1273 K ($\sim 24\%$) corresponding to the removal of water, surface hydroxyl groups and consequent transformation of boemithe to γ , δ and θ -alumina (Cruz and Eon 1998; Nguefack *et al* 2003).

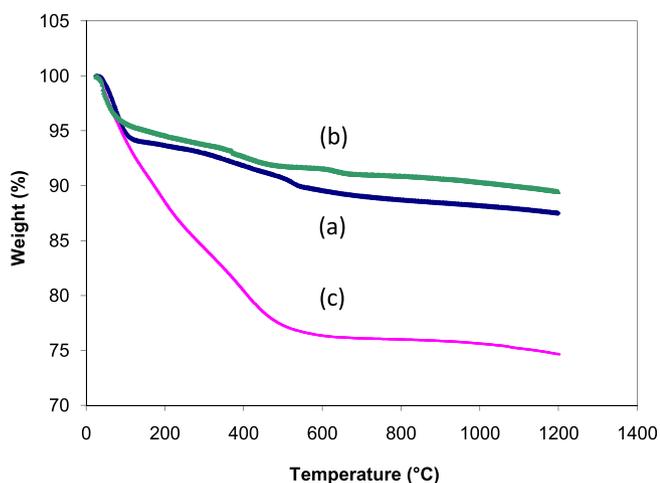
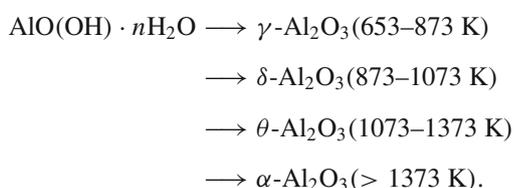


Figure 4. Thermogravimetric analysis of $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ (a), $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ (b) and $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c) samples before thermal treatment at 673 K.

Table 2. Amount of OH surface groups.

Material	Weight loss (%)	OH groups (mmol/g material)
$\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.16	4.80
$\text{VO}_2\text{-SiO}_2$	4.87	2.86
$\text{VO}_2\text{-TiO}_2$	3.40	2.00

Moreover, the amount of OH groups was estimated from TGA analysis. For this, the weight loss between 573 and 1273 K was determined (Aboelfetoh and Pietschnig 2009). The results are summarized in table 2. They show that OH surface groups on $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ are more than two times higher than those of silica and titania, even after thermal treatment.

SEM picture of the 5% $\text{VO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ materials after thermal treatment is shown in figure 5. For $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ (673 K), well-crystallized faceted grains are seen, with sizes of about 0.6 nm. They coexist with other larger grains. After treatment at 1073 K, a larger magnification with the same morphology can be obtained. Concerning $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (673 K), small boemithe clusters of about 1.4 μm were bonded to each other. For $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1073 K), an agglomeration of small piles of grains, in the form of sponge ($\sim 9 \mu\text{m}$), was seen. XRD showed that these are $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, corundum and VO_2 . The presence of crystallized particles of $\sim 20 \mu\text{m}$ geometric shapes was observed in the case of $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ (673 K). This corresponds to the anatase.

The values of the surface atomic V, Ti, Si and Al concentrations from EDX analysis of the solids studied are shown in table 3. The surface V/Ti, V/Al and V/Si atomic ratios were very similar to the theoretical ones in the samples with a 5 wt.% V.

3.2 Catalytic activity results

The oxidation of cyclohexene with TBHP in the presence of vanadium mixed oxides resulted in the formation of several products as shown in table 4. Generally, cyclohexene oxidation yielded mainly cyclohexene oxide (epoxide) and cyclohexane diols, besides cyclohexenol (enol), cyclohexenone (enone), cyclohexanol (ol) and cyclohexanone (one). Through GC analysis, 1,2-cyclohexanediol was not detected in the reaction product (Jiang *et al* 2009). Cyclohexene conversion and epoxide selectivity varied significantly with catalyst composition. High cyclohexene conversion (21%) and epoxide selectivity ($\sim 84\%$) were observed in the case of $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ at 643 K. It is apparent that $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ at 643 K exhibits highest conversion. This may suggest that BET surface areas of the catalysts would play a more important role because BET surface areas of $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ at 643 K ($390 \text{ m}^2/\text{g}$) is much bigger than those of $\text{VO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($368 \text{ m}^2/\text{g}$) and $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ ($140 \text{ m}^2/\text{g}$) at 643 K (Mi *et al* 2009). As shown in table 4, $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$ at 643 K exhibited

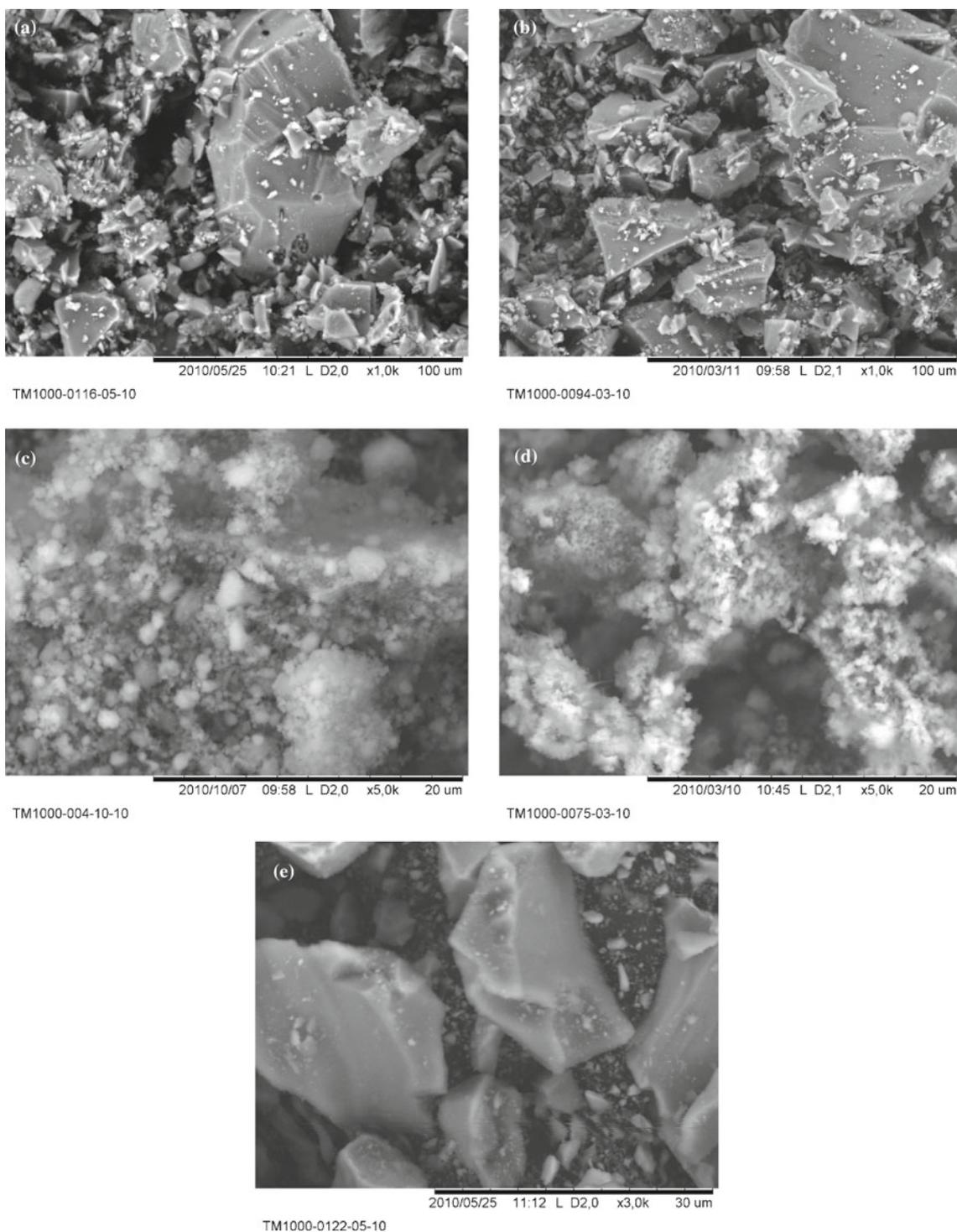


Figure 5. SEM photographs of 5%VO₂-M_xO_y samples: VO₂-SiO₂ (673 K) (a), VO₂-SiO₂ (1073 K) (b), VO₂-Al₂O₃ (673 K) (c), VO₂-Al₂O₃ (1073 K) (d) and VO₂-TiO₂ (673 K) (e).

Table 3. EDX results of different materials.

Material	Weight (%)	Weight of V (%)
VO ₂ -Al ₂ O ₃	84.8 (Al)	15.2
VO ₂ -SiO ₂	89.2 (Si)	10.8
VO ₂ -TiO ₂	92.7 (Ti)	7.3

highest selectivity to epoxide and VO₂-Al₂O₃ showed highest selectivity to cyclohex-2-en-1-ol. This may be due to the pore size of the catalysts. However, VO₂-SiO₂ at 643 K has a microporous structure (20 Å) but VO₂-Al₂O₃ and VO₂-TiO₂ has a mesoporous structure (40 and 35 Å).

The thermal treatment of VO₂-SiO₂ from 643 K to 1043 K, under argon, affected the conversion of cyclohexene,

Table 4. Oxidation of cyclohexene using different catalysts.

Catalysts	Conversion (%)		Selectivity (%)					
	TBHP	Cyclohexene	Epoxide	Enone	One	Enol	Ol	Diol
VO ₂ -SiO ₂ (643 K)	24	21	83.51	–	12.72	3.78	–	–
VO ₂ -SiO ₂ (1073 K)	20	13.49	68.14	18.3	8.56	–	–	–
VO ₂ -Al ₂ O ₃ (643 K)	17	17.75	–	–	–	87.92	12.08	–
VO ₂ -Al ₂ O ₃ (1073 K)	99	18.43	–	6.95	84.78	–	8.27	–
VO ₂ -TiO ₂ (643 K)	57	13	21.45	15.9	20.49	42.16	–	–

(29 mmol C₆H₁₂; 38.45 mmol TBHP; 25 mL Heptane; 0.1 g catalyst; 6 h; 338 K)

where it decreased from 21% to 13.5%. That was due to a decrease of the surface area. However, it is still selective towards epoxide. In the case of VO₂-Al₂O₃, thermal treatment does not affect the conversion of cyclohexene due to the increase in pore size that reaches 196 Å despite the strong decrease in surface area. In this case, heat treatment promotes the formation of cyclohexanone.

4. Conclusions

5 wt.% Vanadia-silica, alumina or titania systems were prepared by inorganic precursors via the sol-gel process. The materials were calcined and reduced at 673 K and thermally treated under argon at 1073 K.

(I) Results of XRD and DR UV-visible diffused revealed that VO₂ species were predominant in all samples and formation of V₂O₅ was not detected.

(II) All samples showed a decrease of BET surface area with the increase of calcination temperatures due to sintering of the sample at higher calcination temperatures. VO₂-SiO₂ presented the highest surface area (390 m²/g at 673 K).

(III) XRD patterns showed amorphous phase for VO₂-SiO₂ samples; however, VO₂-Al₂O₃ (673 K) presented only the characteristic peaks of the Al₂O₃ with boehmite phase (AlO(OH)_nH₂O) and typical peaks of δ-Al₂O₃ and corundum and VO₂ crystalline at 1073 K. Concerning VO₂-TiO₂, the presence of TiO₂ anatase was detected as the only crystalline phase.

(IV) UV-Vis spectra of the considered solids confirmed the presence of VO₂.

(V) TGA analysis showed a weight loss step for all samples, attributed to the removal of water trapped in the pores of the xerogel composite (up to 423 K) and to the loss of hydroxyl groups (up to 1473 K).

(VI) EDX results verified the percentage weight of vanadium in the catalysts.

(VII) The catalytic test of the epoxidation reaction of cyclohexene with hydroperoxide tert-butyl as oxidant, in the presence of different catalysts, showed that VO₂-SiO₂ directs the reaction towards epoxidation; however, VO₂-Al₂O₃ directs it towards the allylic oxidation.

References

- Aboelfetoh E F and Pietschnig R 2009 *Catal. Lett.* **127** 83
- Bellifa A, Lahcene D, Technar Y N, Choukchou-Braham A, Bachir R, Bedrane S and Kappenstein C 2006 *Appl. Catal. A: Gen.* **305** 1
- Bocuzzi G C, Pinna F and Strukul G 1998 *J. Phys. Chem.* **B102** 5733
- Bond G C and Tahir S F 1991 *Appl. Catal.* **71** 1
- Brinker C J and Schere G W 1990 *Sol-gel science* (London: Academic Press)
- Centeno M P, Montes M and Odriozola J A 2002 *Appl. Catal. A: Gen.* **234** 65
- Cozzolino M, Di Serio M, Tesser R and Santacesaria E 2007 *Appl. Catal. A: Gen.* **325** 256
- Cruz A M and Eon J G 1998 *Appl. Catal. A: Gen.* **167** 203
- Deo G, Wachs I E and Haber J 1994 *Crit. Rev. Surf. Chem.* **4** 14
- Ertl G, Knozinger H and Weitkamp J (eds) 1997 *Handbook of heterogeneous catalysis* (Weinheim: Wiley-VCH)
- Farrusseng D, Schlichte K, Spliethoff B, Wingen A, Kaskel S, Bradley J S and Schüth F 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 4204
- Gregg S J and Sing K S W 1982 *Adsorption. Surface area and porosity* (London: Academic Press) 2nd ed
- Habel D *et al* 2006 *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** 3287
- Hagen J 1999 *Industrial catalysis* (Weinheim: Wiley-VCH)
- Haskouri J, Cabrera A, Gutierrez M, Beltrán-Porter A, Beltrán-Porter D, Marcos M D and Amorós P 2001 *Chem. Commun.* **4** 309
- Ivanova S 2004 Etude de la réactivité d'agrégats métalliques de taille inférieure à 4 nm en atmosphère gazeuse soit oxydante soit réductrice. Doctorat these, University of Strasbourg, France
- Jiang J, Ma K, Zhen Y, Cai S, Li R and Ma J 2009 *Catal. Lett.* **131** 105
- Jiang X and Chen X 2004 *J. Catal.* **270** 547
- Klein S, Thorimbert S and Maer W F 1996 *J. Catal.* **163** 476
- Li-Bin L, Tie-Cheng L, Yong L and Qiang L 2002 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B191** 102
- Mi Y, Yang Z, Liu Z, Yang F, Sun Q, Tao H, Wang W and Wang J 2009 *Catal. Lett.* **129** 499
- Miller J B and Ko E I 1997 *Catal. Today* **35** 269
- Moussa N, Fraile J M, Ghorbel A and Mayoral J A 2006 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **255** 62
- Nguefack M, Popa A F, Rossignol S and Kappenstein C 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 4279
- Nur H 2006 *Mater. Sci. Eng.* **B133** 49
- Reddy B M, Khan A, Yamada Y, Kobayashi T, Loridant S and Volta J C 2002 *J. Phys. Chem.* **B106** 10964
- Reddy B M, Khan A, Yamada Y, Kobayashi T, Loridant S and Volta J C 2003 *J. Phys. Chem.* **B107** 11475

- Reddy B M, Rao K N, Reddy G K and Bharali P 2006 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **253** 44
- Sen T, Rajamohanam P R, Ganapathy S and Sivasanker S 1996 *J. Catal.* **163** 354
- Sing K S J, Everett D H, Haul R A W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J and Siemieniowska T 1985 *Pure Appl. Chem.* **57** 603
- Sreethawong T, Yamad Y, Kobayashi T and Yoshikawa S 2005 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **241** 23
- Technical Data Sheet 1997 Chemical Divisions, BASF Corporation
- Thomas J M and Thomas W J 1997 *Heterogeneous catalysis* (Weinheim: VCH)
- Weckhuysen B M and Keller D E 2003 *Catal. Today* **78** 25
- Whitting B I and Anderson J R 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 1032
- Yejun G and Can L 2007 *Chinese J. Catal.* **28** 392
- Yoldas B E 1975 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **54** 289
- Zheng S and Gao L 2002 *Mater. Chem. Phys.* **78** 512