

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Mémoire présenté à*

**L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**Pour l'Obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

**En Chimie**

**Option : *Catalyse et chimie fine***

*Par*

*Noureddine BELAIDI*

**Préparation de la Bentonite de Maghnia**

**Intercalée au titane et/ou vanadium.**

**Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane**

Soutenu le 11/11 /2010 devant le jury composé de :

**Président : Mr Y. HAREK. Professeur – U.A.B.B Tlemcen.**

**Examineurs : Mr A.BENGUEDDACH. Professeur – U.Oran**

**Mr R.BACHIR. Professeur – U.A.B.B Tlemcen.**

**Mr B.MAKHOUKHI. Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen.**

**Rapporteur : Mr A.CHOUKCHOU-BRAHAM. Professeur – U.A.B.B Tlemcen.**

## DEDICACES

*Tant de fois avais- je pensé à vous offrir quelques choses en signe de reconnaissance pour tout ce que vous avez consenti rien que pour me voir réussir, cette fois c'est l'occasion : A toi papa et à toi maman chéris je dédie ce travail ; à vous d'abord car rien qu'à vous regarder dans les yeux je devine l'amour sans mesure que vous me portez et dans lequel j'ai baigné depuis ma tendre enfance ; Que serais-je été sans vous !?*

*Mes frères et ma sœur, je vous réserve toujours une place dans mon cœur et mes pensées ; vous ensuite car j'ai appris avec vous et grâce à vous jusqu'aux moindres notions de la vie. A toi Abdelhalim, Abdelwahab et Sarra.*

*Je dédie ce mémoire à mes grand- pères, à la pensée de mes grand- mères, et à toute la famille BELAIDI.*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **R. BACHIR**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Monsieur **A. CHOUKCHOU-BRAHAM** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Y. HAREK** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je remercie également Monsieur **A. BENGUEDDACH** Professeur à l'Université d'Oran pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **R. BACHIR** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **B. MAKHOUKHI** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) pour les bons moments passés tout le long de ces années de mémoire.*

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



<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIE.</b>	
<b>A- Généralités sur les argiles</b>	
<b>I) Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>II) Structure des argiles.....</b>	<b>3</b>
<b>III) Classification des argiles.....</b>	<b>6</b>
1- Les argiles phylliteuses.....	6
2- Les minéraux argileux interstratifiés .....	6
3- Les argiles fibreuses.....	7
<b>IV) Charge de surface argileuse .....</b>	<b>9</b>
<b>V) Propriétés caractéristique des argiles.....</b>	<b>10</b>
1- Propriétés de gonflement .....	10
2- Rôles des cations compensateurs.....	10
3- Propriétés collaïdales.....	11
4- Capacité d'échange cationique (CEC).....	12
<b>VI) Les montmorillonites.....</b>	<b>14</b>
1- Structure et microstructure.....	14
2- Propriétés.....	17
3- Champs d'application.....	17
<b>B- Préparation des matériaux argileux</b>	
<b>I) Pontage des argiles.....</b>	<b>19</b>
1- Généralités.....	19
2- Caractéristiques.....	20
3- Pontage au titane.....	21
<b>II) Préparation par imprégnation.....</b>	<b>22</b>
1- Imprégnation avec interaction.....	22
2- Imprégnation sans interaction.....	23
a- Imprégnation capillaire .....	23
b- Imprégnation diffusionnelle.....	24
3- Séchage.....	25
4- Calcination.....	26
5- Matériaux à base de vanadium.....	27

**III) Champs d'application des matériaux argileux..... 28**

**C- Oxydation du cyclohexane**

**I) Introduction..... 30**

**II) Cinétique de la réaction..... 34**

**III) Système catalytique cités dans la littérature..... 35**

1- L'oxygène moléculaire comme oxydant..... 35

2- Le peroxyde d'hydrogène comme oxydant..... 39

3- L'hydroperoxyde de tertibutyl comme oxydant..... 41

4- Oxydation du cyclohexane par d'autre oxydants..... 43

a- L'ozone ..... 43

b- L'iodsylbenzène ..... 43

5- Oxydation du cyclohexane par des matériaux à base d'argile..... 45

**CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.**

**I) Réactifs utilisés..... 47**

**II) Préparation des matériaux argileux..... 49**

1- Purification de la Bentonite..... 49

2- Préparation du catalyseur..... 50

**III) Techniques de caractérisation..... 50**

1- Analyse Volumétrique..... 50

a- Calcul du volume poreux (mésoporeux) ..... 50

b- Calcul de la surface spécifique par la méthode de B.E.T ..... 51

c- Calcul de la surface courbe- t ..... 53

2- Diffraction des rayons-X..... 56

3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)..... 57

4- Spectroscopie UV-visible Solide..... 58

5- Capacité d'échange cationique..... 59

6- Caractérisation physico-chimique..... 60

a- Mesure de la colloïdalité ..... 60

b- Mesure de pH de la suspension argileuse..... 61

c- Mesure de l'humidité ..... 61

**IV) Test catalytique..... 61**

1- Mode opératoire..... 61

## Sommaire

---

2- Dosage Iodométrique.....	62
3- Analyse par chromatographie en phase gaz.....	63
a) Principe de la CPG.....	63
b) Conditions d'utilisation de la CPG.....	64
c) Etalonnage de la CPG.....	64
d) Calcul des concentrations et du rendement.....	66

### **CHAPITRE III : RESULTATS & DISCUSSION.**

<b>I) Caractérisation des matériaux argileux.....</b>	<b>67</b>
1- Caractérisation de la Bentonite.....	67
a) Analyse chimique.....	67
b) Analyse Minéralogique.....	67
c) Capacité d'échange cationique.....	68
d) Analyse texturale.....	69
e) Analyse physico-chimique.....	69
f) Caractérisation par UV-vis solide.....	70
g) Caractérisation par spectrométrie Infrarouge (IRTF).....	71
h) Caractérisation par Diffraction des rayons-X.....	74
2- Caractérisation du catalyseur.....	77
a) Analyse texturale.....	77
b) Caractérisation par UV-vis solide.....	80
c) Caractérisation par DR-X.....	82
<b>II) Test catalytique : Oxydation du Cyclohexane.....</b>	<b>83</b>
1- Tests préliminaires.....	83
2- Effet de solvant.....	84
a) Acide acétique.....	84
b) Acétonitrile.....	85
c) Décane.....	87
3- Effet de la quantité d'oxydant (TBHP).....	87
4- Effet de la quantité du catalyseur.....	88
5- Discussion.....	89
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>91</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>93</b>

## Abréviations :

Bentonite- $\text{Na}^+$  : Bentonite sodique

Mont : montmorillonite

T : tétraédrique

O : octaédrique

PILC: pillared inter-layered clay.

TBHP : Hydroperoxyde de tertiobutyl.

DRX : diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à transformée de Fourier.

UV-vis : ultraviolet visible

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barrett, Joyner et Halenda

CPG : chromatographie en phase gaz.

t : thikness.

C : Colloïdalité.

ASTM: American Society for Testing and Material

H : humidité (%)

CEC : capacité d'échange cationique

T : température

h : heure.

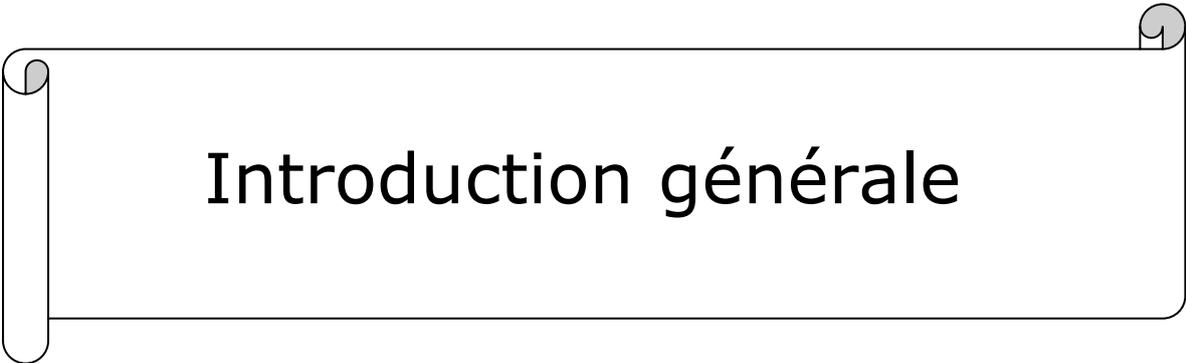
min : minute.

L : litre.

nm : nanomètre

V : volume.

v : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )



# Introduction générale

Les réactions d'oxydation sélectives en utilisant les catalyseurs hétérogènes ont donné un développement important à l'industrie chimique moderne. L'oxydation du cyclohexane qui est le but de notre étude a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertio-butyle et l'eau oxygénée. Les produits issus de cette réaction sont principalement le cyclohexanol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires importants dans la production d'acide adipique et du caprolactam qui sont utilisés dans la fabrication du nylon 6 et nylon 6,6. Ils sont utilisés en plus, comme solvants, stabilisants et homogénéisants pour les savons et les émulsions synthétisés. Ajoutant aussi que la cyclohexanone est utilisée comme matière de départ dans la synthèse des insecticides et des herbicides ...etc.

Les alcanes sont des produits faiblement réactifs, mais des matières premières facilement disponibles dans les charges pétrolières, avec une faible toxicité comparée aux aromatiques. Avec l'avènement des nouvelles lois environnementales, l'industrie se voit obliger d'utiliser directement ces hydrocarbures saturés. Il est alors, nécessaire de développer des catalyseurs qui permettent de fonctionnaliser ce type de composés dans des conditions douces.

Dans notre étude nous faisons valoriser une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental et sa disponibilité. Nous l'avons utilisé comme support d'espèces catalytiques par la préparation de la Bentonite intercalée à deux dimensions semblable à la zéolite. Cette Bentonite intercalée est obtenue par échange de cations interfoliaires avec un polyoxycation organique ou inorganique suivis par une calcination, notant que le polyoxycation intercalé augmente la distance intercalaire de la Bentonite et après traitement thermique il est transformé en piliers d'oxydes.

Pour notre part, nous avons préparés de la Bentonite intercalées par des métaux de transitions tels que le titane ou le vanadium et nous les avons testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Dans ce travail, nous présentons une étude bibliographique regroupant une généralité sur les argiles, la préparation des matériaux argileux et finalement les principaux travaux effectués sur l'oxydation du cyclohexane.

Dans la partie expérimentale nous citons les techniques expérimentales utilisées, les méthodes de préparation des matériaux argileux, nous abordons ensuite les résultats de caractérisation de ces matériaux (Ti-PILC et 3V/Ti-PILC) par DRX, UV-visible et analyse texturale par BET. Nous avons ainsi étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction :

- Effet de solvant ;
- Effet du rapport oxydant/cyclohexane ;
- Effet de la masse du catalyseur.

# CHAPITRE I : Etude Bibliographique

## **A-Généralités sur les Argiles :**

### **I) Introduction :**

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [1].

La première définition scientifique de l'argile date de 1546. Se sont succédées, ensuite des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de **plasticité**, de **taille de particules** et présentaient les argiles comme des **matériaux réfractaires** [2]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [3]. Malheureusement, aujourd'hui encore, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire de faire des choix.

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [3].

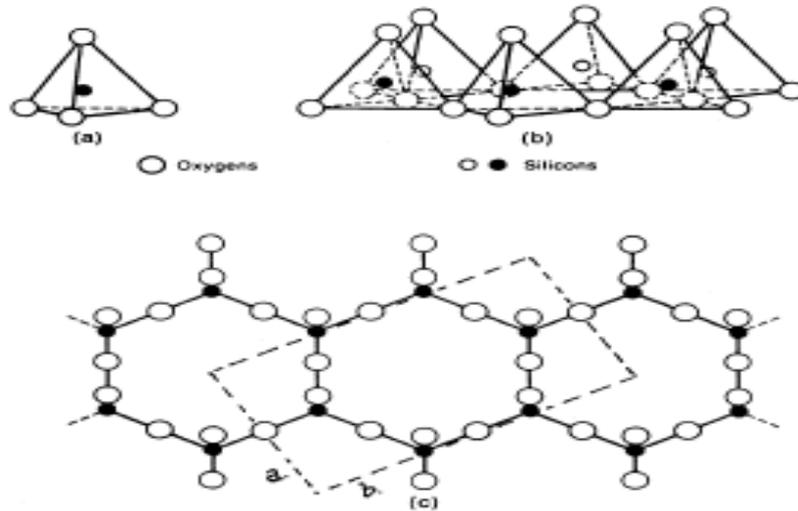
En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

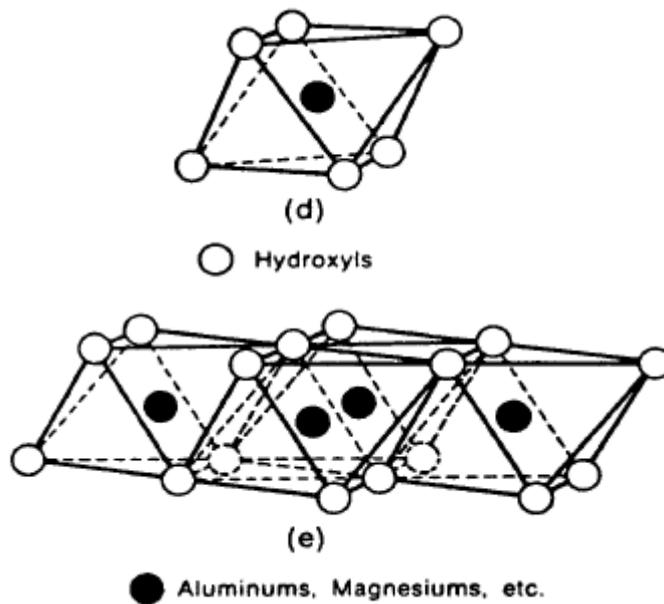
### **II) Structure des argiles :**

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [4]. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [4 - 6]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [6].

Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles. **Voir figures 1-a et 1-b.**



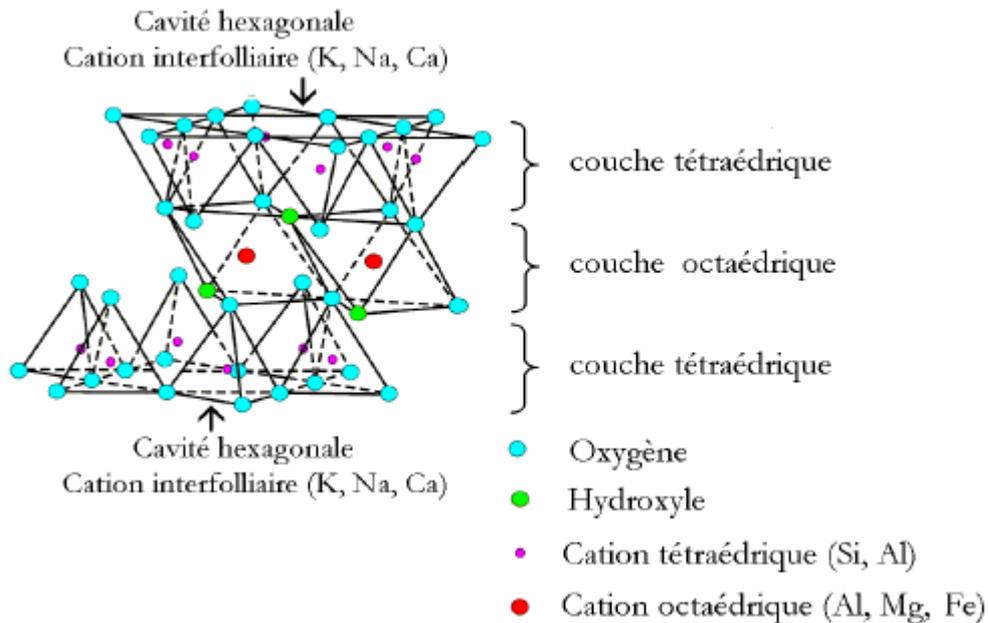
*Figure 1-a : Eléments structuraux (a, b, c) : les tétraèdres [4].*



*Figure 1-b: Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres [4].*

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [7]. Les différents groupes de minéraux argileux

se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 2.



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

✚ La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

✚ La couche octaédrique : est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions d'  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

Cet enchaînement est caractérisé par :

❖ Un caractère dioctaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations trivalents.

❖ Un caractère trioctaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents

### III) Classifications des argiles :

La classification actuellement retenue est celle donnée par Millot [8], Caillère [9], Brindley [10] et Brown [11].

#### 1- Les argiles phylliteuses :

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire  $d_{001}$ .

##### Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO) :

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et une couche d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$  dont l'épaisseur de la feuille est de 7 Å. Ces minéraux appartiennent à la famille de la Kaolinite dont la formule est :  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

##### Minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT) :

Les minéraux de ce type ont des feuillets constitués d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques de type tétra-octa-tétra comme la montmorillonite et l'illite et un espace interfoliaire contenant des molécules d'eau et ayant des distances variables suivant la direction (001).

##### Minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO) :

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques comme les chlorites.

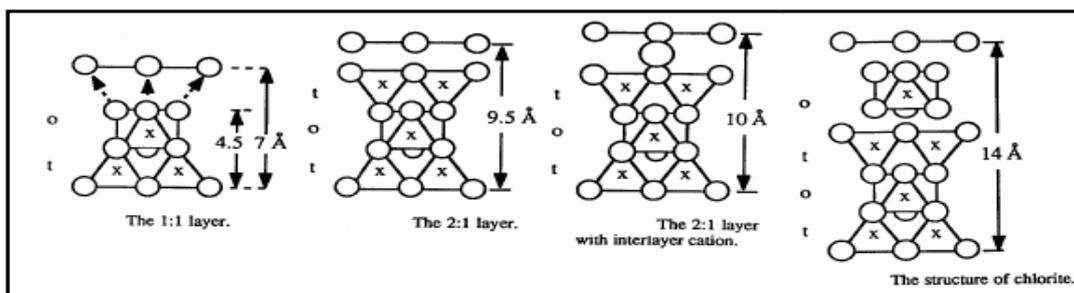


Figure 3-a : Les familles argileuses [9].

#### 2- Les minéraux argileux interstratifiés :

Ce type de minéraux est formé par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alterne de différentes manières:

- Irrégulière comme la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- Régulière comme la bravaisite (illite- montmorillonite).

### 3- Les argiles fibreuses :

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles: les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel.

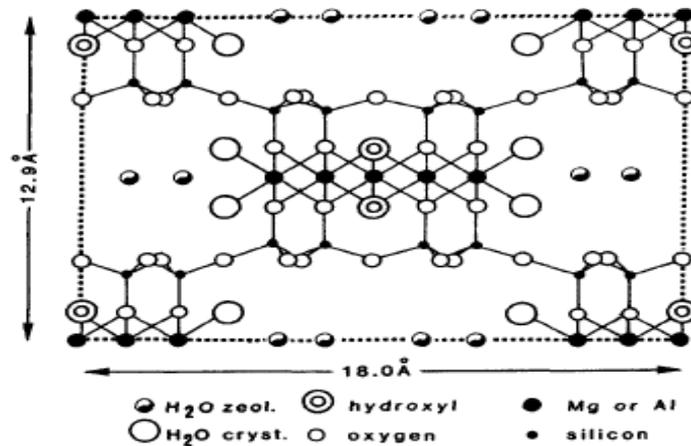


Figure 3-b : Argiles fibreuses: Exemple de la palygorskite [8]

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

*i) Kaolinite:* Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par demi-maille [12]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements des feuillets [13].

*ii) Smectites:* La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédrique sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites

octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite). Alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [14].

*iii) Illite:* Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. L'illite a une capacité d'échange cationique faible, et il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [13].

Le tableau suivant récapitule la classification des argiles.

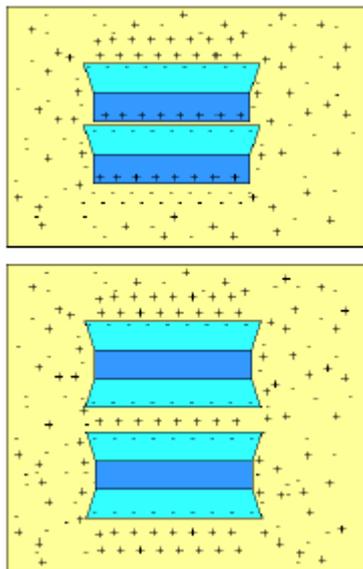
**Tableau 1 :** schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	#0	Pyrophyllite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>	Hectorite (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>y</sub> <sup>+</sup>
		Beidellite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )Al <sub>4</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>	Saponite (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> M <sub>x</sub> <sup>+</sup>
	1.2 à 1.8	Illites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sup>+</sup> <sub>x+y</sub>	Vermiculites (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub>
	MICAS		
	2	Muscovite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>	Phlogopite (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> K <sup>+</sup> <sub>2</sub>
4	Margarite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	Clintonite (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub>	

#### IV) Charge des surfaces argileuses:

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (**voir Figure 4**). Il existe deux types de charge [4] :

- Une charge permanente ou structurale liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  dans la couche tétraèdre,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche octaèdre), de signe négatif ;
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationiques ou anioniques.

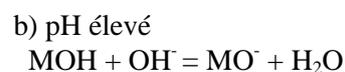
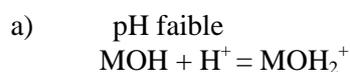
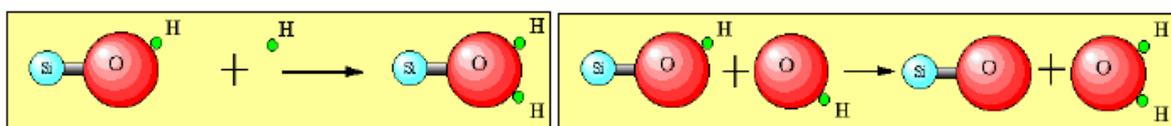


(1) *Kaolinite*

(2) *Vermiculite ou Smectite*

**Figure 4-a : Adsorption à l'équilibre et échange ionique**

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus  $\text{Si-O}$  et  $\text{Al-OH}$  le long des surfaces. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique ;  $\text{H}^+$  se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les anions  $\text{OH}^-$  se lient davantage que les cations  $\text{H}^+$  et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point zéro » (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange.



**Figure 4-b : Adsorption à l'équilibre et échange ionique**

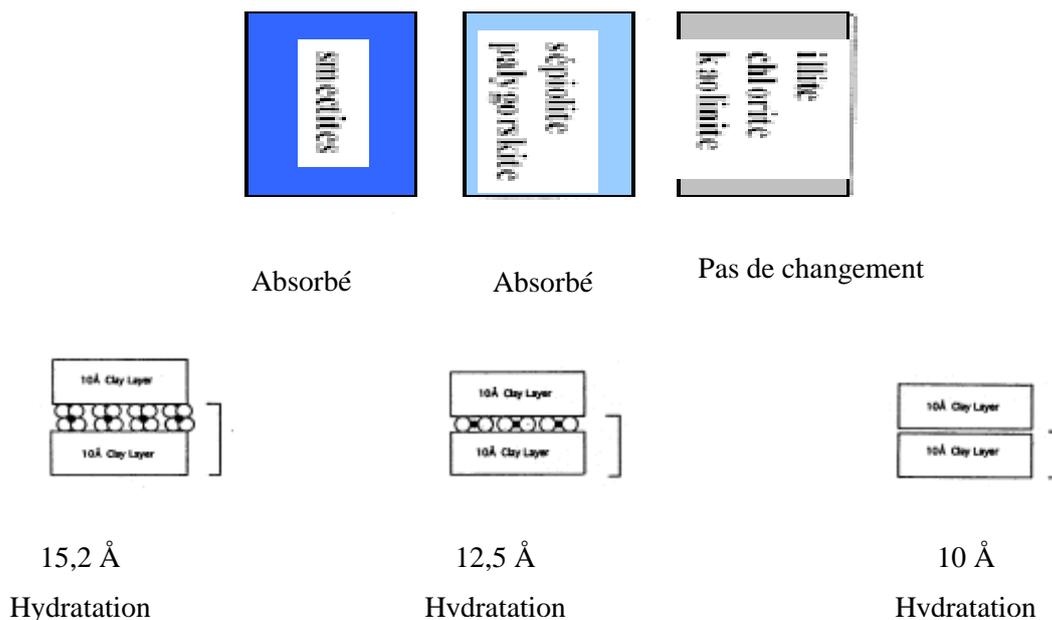
## V) Propriétés caractéristiques des argiles :

Les propriétés donnant aux argiles des spécificités bien définies sont nombreuses, elles peuvent être physiques et chimiques. Les plus importantes sont :

### 1- Propriétés de gonflement :

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau ou de cations volumineux (voir figure 5). Ces derniers modifient la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, par exemple les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés. Ils offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer d'eau. C'est Grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connue le jour.



**Figure 5 : Capacité d'adsorption de l'eau par les particules argileuses [4]**

### 2- Rôles des cations compensateurs :

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks et al. [15] sont les premiers chercheurs qui se sont intéressés à

préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Ultérieurement, des études ont montrés l'existence de deux groupes de cations compensateurs [16] :

➤ Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosicates présentent des propriétés d'hydratation. Ces cations sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ .

➤ Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) :  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

Norrish [17] a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  puis  $\text{Cs}^+$ . Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  permettent d'obtenir une dispersion maximale alors que les cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cs}^+$  ne permettent qu'une hydratation limitée. Alors que le  $\text{K}^+$  pose un problème, tantôt il se comporte comme  $\text{Na}^+$  et tantôt comme  $\text{Ca}^{2+}$ . Bien après ce travail, Faisandier et al [16] ont montré que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectites hydratés et des feuillets collapsés (distance 10 Å) De plus, d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvait diminuer le gonflement interfoliaire [18].

### 3- Propriétés colloïdales :

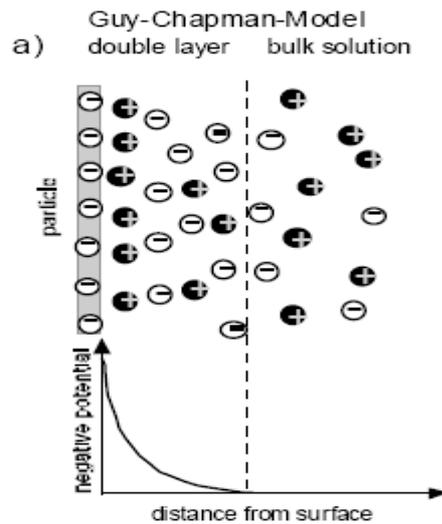
Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

#### *La notion de la double couche :*

D'après le modèle de Gouy-Chapman [19], des smectites sont mises en solution. Si la concentration en smectites est faible, ils se dispersent en formant une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques. Par contre, en solution, il y aura isolement de ces dernières ; et vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés, créant ainsi un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles, un gradient va s'établir et les cations auront tendance à diffuser vers la solution. Ce gradient de diffusion va s'amenuisant avec la distance jusqu'à l'équilibre avec la solution, créant ainsi deux couches : une couche négative à la surface, et l'autre positive juste à côté.

L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité (voir Figure 6).

Il faut noter que l'augmentation de la teneur en argiles provoquera la compression de la couche de Gouy, et la diffusion est moins prononcée. Si on l'augmente encore, l'attraction électrostatique peut permettre aux particules de s'associer, avec éventuellement floculation et sédimentation.



**Figure 6 : Schéma représentant la diffusion en double couche d'une smectite [19]**

#### 4- Capacité d'échange cationique (CEC) :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  et de la substitution de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [20].

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables ». De ce fait la localisation des cations échangeables est un facteur très important, par exemple dans la Kaolinite les cations échangeables sont localisés sur les bords des particules alors que dans les autres argiles ils sont localisés partiellement sur les bords et les faces des particules [21]. Pendant longtemps les auteurs ont admis que la totalité des cations échangeables de la montmorillonite se situait entre feuillets. Or ceci impliquerait des dimensions de particules plus grandes que celle observées, en ce basant sur ce fait d'autres localisations ont été proposées :

✚ Cations internes : ce sont des cations situés entre les feuillets, leur capacité d'échange est de l'ordre de 75 - 80 meq/100 g d'argile, l'hydratation interne permet l'échange de ces cations par les ions présents dans le milieu dispersif.

✚ Cations superficiels : ils sont localisés à la surface des particules, leur capacité d'échange est estimée à 20 %. Ils sont responsable des propriétés des suspensions (pH, viscosité...) ces cations se divisent en deux, les cations localisés sur :

➤ Les faces (plans 001) des particules argileuses de même nature que ceux situés entre feuillets mais se comportent différemment.

➤ La périphérie des feuillets sont responsables des phénomènes de rigidité des gels et de la floculation.

La capacité d'échange cationique est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre (7). Le principe de la mesure est illustré à la figure suivante ;

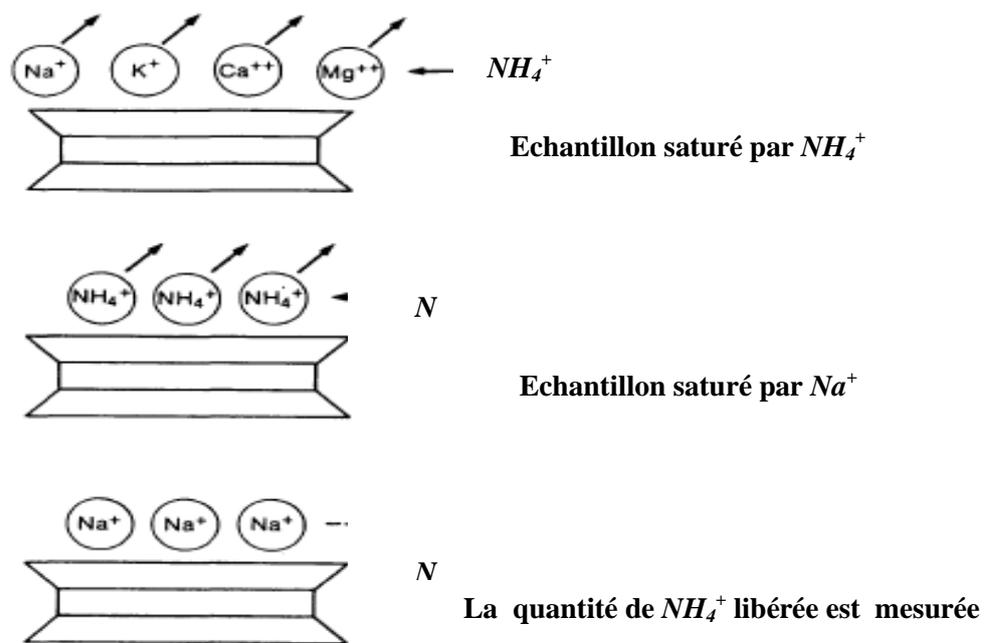


Figure 7 : Mesure de la CEC [22]

Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation. On mesure ensuite la quantité de cations libérés. Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau suivant :

**Tableau 2** : Capacité d'échange cationique pour des minéraux argileux [23].

Argiles	CEC (meq/100g)
Montmorillonite	60 - 150
Vermiculite	100 - 150
Illite	10 - 40
Kaolinite	3 - 15
Chlorite	10 - 40

## VI) Les montmorillonites :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des Smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de Bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

### 1- Structure et microstructure :

- **Structure [24] :**

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est :



Où

M représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

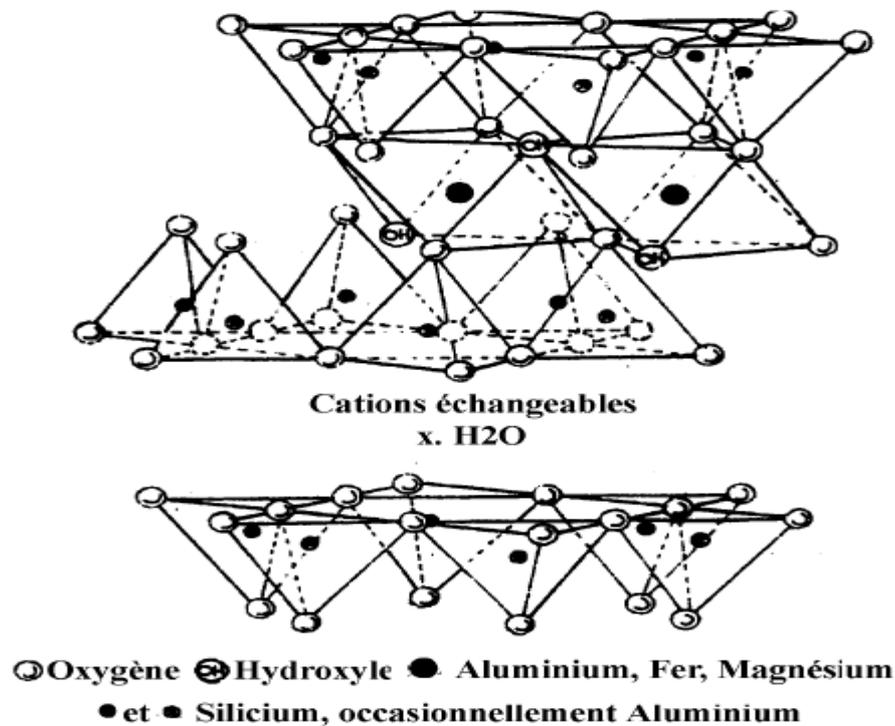
$$a = 5,2 \text{ \AA}$$

$$8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA}$$

$$95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

L'étude de la structure de la Montmorillonite a fait l'objet de plusieurs déterminations, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [25], Hendricks [26] et Marshel [27].

La Montmorillonite est un aluminosilicate phyliteux, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2 :1) séparés par des molécules d'eau (voir Figures 8).



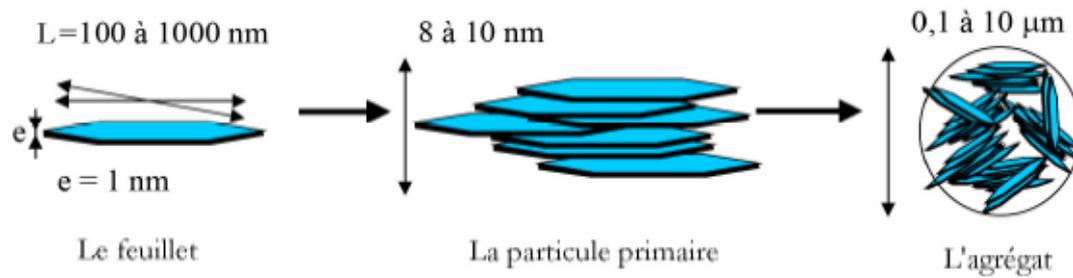
*Figure 8 : Structure de la montmorillonite [4].*

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygène.

Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles.

- **Microstructure [7]**

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents « objets » caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure suivante :



**Figure 9 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.**

*a) Le feuillet :*

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions  $x$  et  $y$ . Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante.

Dans la famille de smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et de montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations.

*b) La particule primaire :*

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan ( $x ; y$ ) mais sont tous perpendiculaires à la direction  $z$ .

c) L'agrégat :

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités interparticulaires et interagrégats.

## 2- Propriétés [23] :

La montmorillonite fait partie des phyllosilicates à 10 Å et possède deux propriétés remarquables :

- ✚ Une capacité d'échange cationique importante.
- ✚ Une aptitude à l'expansion du domaine interfoliaire appelée capacité de gonflement.

Ces deux propriétés résultent des caractéristiques structurales de cette catégorie de minéraux. La capacité d'échange cationique est due au fait des substitutions isomorphiques des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de magnésium entraînant une charge négative globale du feuillet. Elle est compensée par la présence de cations échangeables localisés dans l'espace interfoliaire. La quantité des cations échangeables, qui dépend de la charge du feuillet est appelée la capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en meq/g.

Quant au gonflement, il résulte de la pénétration dans le domaine interfoliaire de l'eau ou d'un autre liquide polaire pouvant vaincre les forces de type Van der Waals existant entre les feuillets de l'argile.

## 3- Champs d'application des montmorillonites:

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique, elles connaissent un champ d'applications très variées :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [28]:  
La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés aux acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols. Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple : les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, en notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co

où elles servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, où elles sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate éthylique à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champs d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [29, 30].
- En chromatographie comme phase stationnaire [31].
- En travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes [32].

## **B- Préparation des matériaux argileux**

### **I) Pontage des argiles :**

#### **1- Généralité :**

L'intérêt accordé ces dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métallique par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytique exceptionnelles. Depuis les années 70 une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels a connu le jour appelée « argiles pontées », semblables aux zéolites. Elle a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type Montmorillonites ou Beidellites par des polycations hydroxymétallique, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par un acide fort (ou une base forte) selon la nature du métal choisi. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants. Ils confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [33].

Notant aussi que le pontage est primordiale parce que l'utilisation de la montmorillonite comme catalyseur n'est pas évident parce qu'elle se désactive et à des hautes températures, il peut arriver un lessivage de la structure conduisant à une diminution de la surface spécifique. Le pontage se base sur trois notions :

✚ L'intercalation : C'est la première étape du pontage. C'est une insertion quasi-réversible entre les feuillets des argiles gonflantes d'espèces chimiques variées (minérales, organiques neutres ou chargées). Les distances interfoliaires  $d_{001}$  observées par diffraction des rayons X subissent une augmentation considérable parfois à cinq fois la distance initiale du feuillet isolé [34, 35].

✚ Le phénomène d'irréversibilité et de stabilité thermique : L'ouverture des feuillets ne résiste généralement pas à l'augmentation de la température, il y a risque de lessivage des éléments structuraux.

✚ La porosité : Il est évident que si tout l'espace interlamellaire est rempli et qu'aucune molécule ne peut y accéder, la notion de tamis moléculaire est perdue.

Le pontage défini par ces trois notions conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaires, traduit du terme anglais par *pillared inter-layered clays (P.I.L.C)*

La figure 10 récapitule les différentes étapes de pontage.

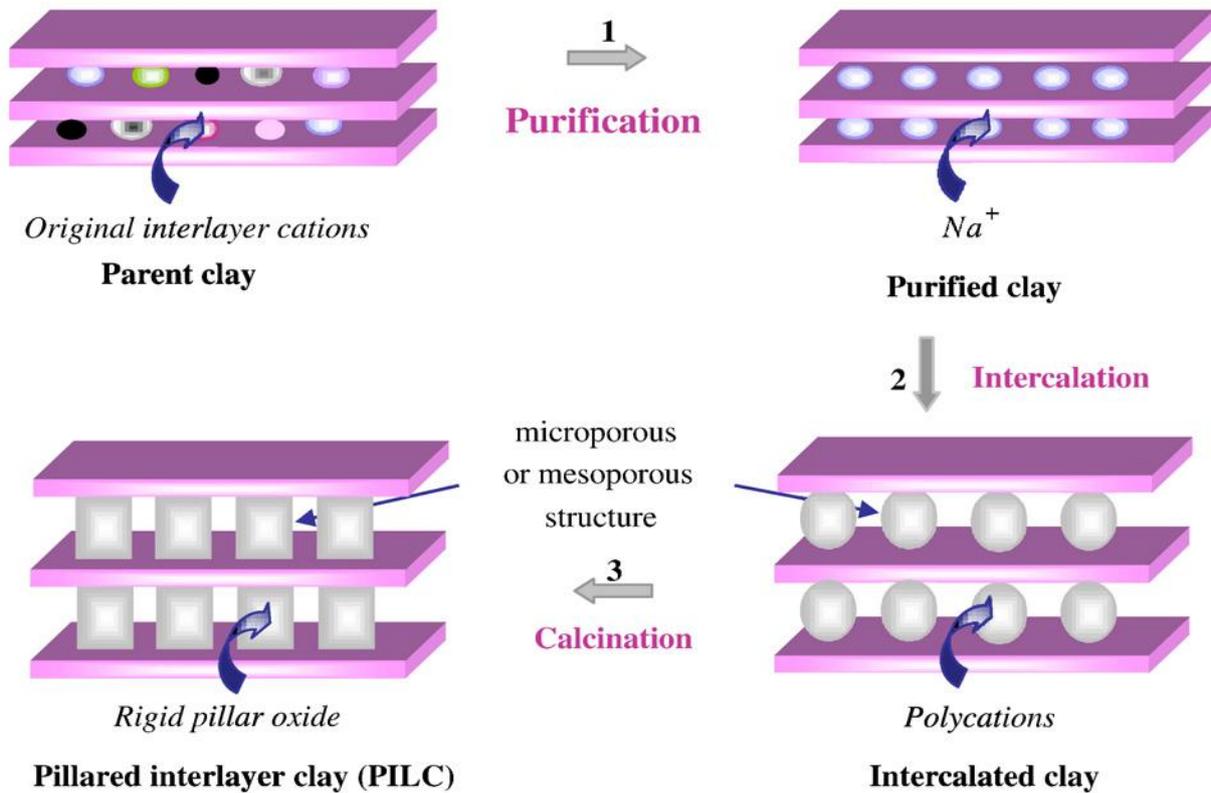


Figure 10 : Les différentes étapes du pontage [36]

## 2- Caractéristiques [34, 35]:

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes :

- Un écartement  $\Delta d$  entre les feuillets suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier ;
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle ;
- Une porosité importante ;
- Une acidité développée qui peut être de force et d'origine différente (acidité de Brönsted ou de Lewis).

### 3- Pontage au titane :

L'argile pontée au titane présente des distances interréticulaires de l'ordre de **24 – 28 Å** et des surfaces spécifique de **260 à 350 m<sup>2</sup>/g** [24].

C'est ainsi que les travaux de Sterte [37], Bernier [38], Khalfalah [39], Valverde [40] et Del castillo [41] ont porté sur l'étude des conditions de synthèse. Ils ont pu montrer que la réaction d'hydrolyse des sels de titane en présence des acides dépend de plusieurs paramètres entre autre du rapport H<sup>+</sup>/Ti, de la nature de la source de titane et de la nature de l'acide utilisé. Ils ont trouvé aussi que l'étape d'intercalation du titane est contrôlée par différents paramètres comme la température de synthèse, la vitesse d'ajout de la solution pilier à la suspension argileuse et la teneur en titane.

Les cations tétravalents de titane, à cause de leurs charges élevées, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide [38]. L'ion Ti (IV) existe à pH = 0 sous la forme  $[Ti(OH)(H_2O)_5]^{3+}$  qui est en équilibre avec le complexe  $[Ti(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$ . Peu de travaux sont reportés dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère  $[Ti_8(OH)_{12}(H_2O)_x]^{4+}$  dont la structure est peu connue [42].

Selon certains chercheurs [42-45] l'espèce présente lors de l'hydrolyse de titane est  $[TiO_2(OH)_{12}(H_2O)_x]^{4+}$ , dont la structure est représentée dans la figure 11:

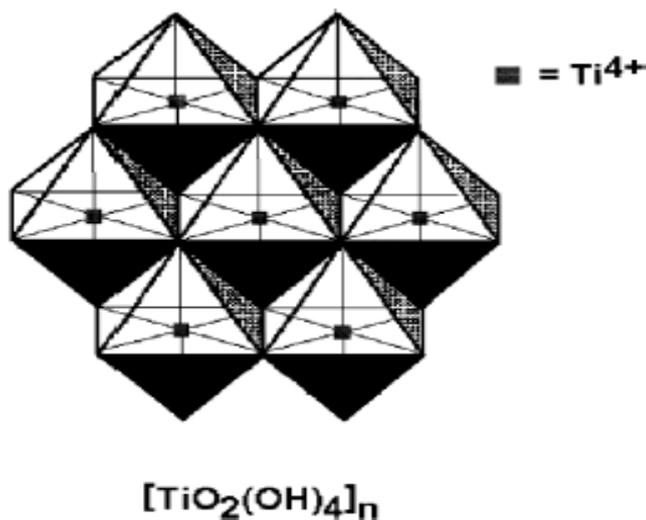


Figure 11 : Complexe du titane  $[TiO_2(OH)_4]_x$

L'étude de Khalfallah et al [39] montre la présence des sites acides de Lewis et de Bronsted, selon l'acide utilisé lors de l'hydrolyse. D'autres travaux [40] ont montré que

l'acidité des Bentonites pontées est élevée à celle des Bentonites naturelles. Ceci est dû à deux raisons :

1. le caractère acide des espèces de titane qui agissent comme piliers ;
2. l'augmentation observée de l'accessibilité à la surface spécifique interne après formation de piliers.

## II) Préparation par Imprégnation [46]:

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant ;
- le séchage du solide imprégné ;
- la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter :

- les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal) ;
- les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple) ;
- les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

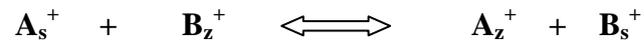
### 1- Imprégnation avec interaction :

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échange ionique, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée.

Les cations  $A_s$ , présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se

substituent aux cations de compensation du solide  $B_z$ , jusqu'à atteindre l'équilibre, selon le schéma de réaction suivant:



Où les indices s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.

## 2- Imprégnation sans interactions :

Dans l'imprégnation sans interactions, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support soit remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

### a) *Imprégnation capillaire :*

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis.

Exothermicité : Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide. Ce phénomène est souvent sans grande conséquence sur la qualité de l'imprégnation excepté dans les cas particuliers suivants:

- le précurseur a une concentration proche de celle à la saturation,
- la solution présente un mélange de plusieurs précurseurs métalliques.

La fixation du solvant (eau) à la surface du solide lors de l'emploi d'une solution ayant une concentration en précurseur voisine de la saturation conduit à la fois à une augmentation de la température et à une précipitation d'un composé mixte ayant une composition éloignée de la solution mère. Pour éviter ces phénomènes indésirables, une des solutions envisagées consiste à prétraiter le support par un courant de vapeur d'eau surchauffée (désactivation du support) à des températures inférieures à 200 °C. Cette opération conduit à la formation d'un film liquide à la surface du solide (couche adsorbée). Ainsi, lors de l'immersion du support dans la solution mère, les phénomènes de fixation du solvant à la surface du support peuvent être évités, entraînant une minimisation de l'élévation de température à l'échelle locale.

Pressions développées dans les pores et temps de pénétration par capillarité: dès la mise en contact de la solution avec le support, celle-ci est aspirée à l'intérieur des pores. Une partie de l'air présent dans la porosité va être emprisonné et comprimé dans les pores sous l'effet des

forces capillaires. La différence de pression,  $\Delta p_c$ , entre deux phases séparées par une interface courbe peut être représentée par l'équation de Laplace :

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma_{LV} \cos \alpha}{r_{pore}}$$

Où  $r_{pore}$  représente le rayon des pores,  $\alpha$  l'angle de contact,  $\gamma_{LV}$  la tension superficielle à l'interface liquide-gaz.

Si on considère que le liquide mouille parfaitement la surface, cette équation conduit à des valeurs très élevées de la tension capillaire pour des rayons de pores inférieurs à 100 Å.

Par ailleurs, le temps nécessaire à la pénétration du liquide dans les pores peut être estimé à partir de l'équation suivante, tirée du modèle du faisceau capillaire parallèle :

$$t_{cap} = \frac{2\mu x^2}{\gamma_{LV} \cos \alpha r_{pore}}$$

Où  $\mu$  est la viscosité du liquide et  $x$ , la longueur du pore équivalent au rayon de la particule multiplié par le facteur de tortuosité.

Le remplissage des pores est un phénomène rapide, mais dans la réalité il faut tenir compte de d'un phénomène parasite, l'élimination de l'air occlus. Certains auteurs ont étudié la cinétique d'imprégnation d'une solution dans deux supports, l'un microporeux caractérisé par une répartition de taille de pores monomodale et l'autre à répartition bimodale (micropores et macropores). Il en ressort que pour un solide microporeux, l'imprégnation est limitée par la cinétique de dissolution de l'air ; alors que pour un support à répartition bimodale la solution parvient très vite dans les macropores, puis s'introduit dans les micropores avoisinants en chassant l'air occlus vers les macropores.

La dissolution de l'air dans les macropores sera plus longue que dans le cas d'un solide microporeux du fait des pressions capillaires plus faibles. On peut s'affranchir de ce phénomène en réalisant une imprégnation sous vide, mais cette alternative est peu utilisée à l'échelle industrielle.

### ***b) Imprégnation diffusionnelle :***

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps l'inhibition du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va migrer lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de

migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en oeuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles.

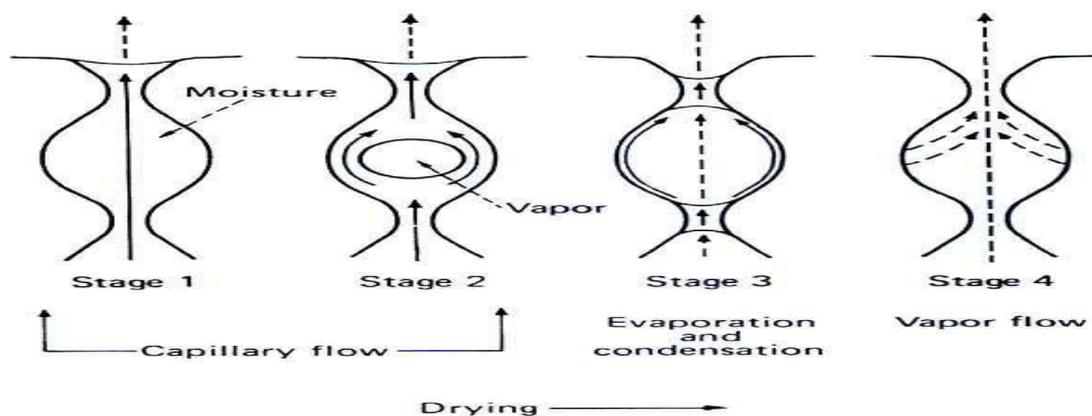
### 3- Le séchage :

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C afin d'éliminer le solvant. Il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir :

- la composition de l'atmosphère du séchoir ;
- du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière ;
- le niveau de température.

Les phénomènes mis en jeu lors du séchage sont schématisés sur la figure suivante :



*Figure 12 : les étapes du Séchage*

Initialement, les pores sont saturés en liquide de même qu'un film liquide recouvre la surface. Dans ces conditions, le séchage est localisé à la surface externe du solide, la vitesse de séchage est contrôlée par le transfert externe de chaleur et de matière, fortement conditionné par l'hydrodynamique du séchoir (étape 1). Une fois que l'eau superficielle est éliminée, l'évaporation prend place à l'intérieur des pores. La vapeur ainsi générée dans les

pores permet au liquide d'en être exclu (étape 2). Si le séchage est trop rapide, la surpression créée par une évaporation locale peut entraîner un éclatement des pores. Dans l'étape 2, l'eau évaporée est celle qui est liée à la matrice du solide par les forces capillaires (eau solvant).

Le séchage se poursuivant, le liquide fixé à la matrice du solide par les forces capillaires se vaporise et seule l'eau adsorbée et l'eau liée par liaisons chimiques resteront dans les pores (étape 3). Cette troisième étape dite « étape d'évaporation-condensation » est caractérisée par l'évaporation de l'eau dans les pores de grandes dimensions et une condensation partielle dans les pores de très faibles dimensions.

La dernière étape consiste à éliminer l'eau adsorbée jusqu'à atteindre l'humidité résiduelle souhaitée (étape 4). La teneur en eau finale du solide est le plus souvent conditionnée par la température finale du solide et l'humidité absolue du gaz présent dans le séchoir. Dans le cas d'un support présentant une microporosité, l'humidité résiduelle sera préférentiellement localisée dans les pores de plus faible taille par phénomène de capillarité.

Précisons enfin, qu'au fur et à mesure que l'évaporation du solvant progresse, la solution se concentre dans les pores jusqu'à atteindre la limite de solubilité du précurseur. Le dépôt de ce dernier va alors se produire selon la vitesse de séchage de deux manières différentes:

- si la vitesse de séchage est faible, l'évaporation se fera dans des conditions douces. Le liquide a le temps de diffuser du coeur des particules vers la surface. Le dépôt se fera sur la plus grande partie de la surface des pores. L'augmentation de la concentration se faisant de façon progressive, il en résulte un dépôt solide peu divisé ;
- si la vitesse de séchage est importante, un fort gradient de température est généré induisant la migration de la solution à l'extérieur des pores. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film.

Les sursaturations en précurseur atteintes sont importantes, le dépôt solide sera très divisé.

#### **4- La calcination :**

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400 °C à 600 °C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur ;
- modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité.

### 5- Matériaux à base de vanadium:

Peu de travaux ont été consacré sur l'imprégnation directe du vanadium sur argile, nous citons comme exemple les travaux de Narayanan et al [47] qui ont proposé l'imprégnation du vanadium sous forme d'oxyde  $V_2O_5$  qui est obtenu à partir de la calcination de métavanadate ( $NH_4VO_3$ ) à haute température (voir figure 13).

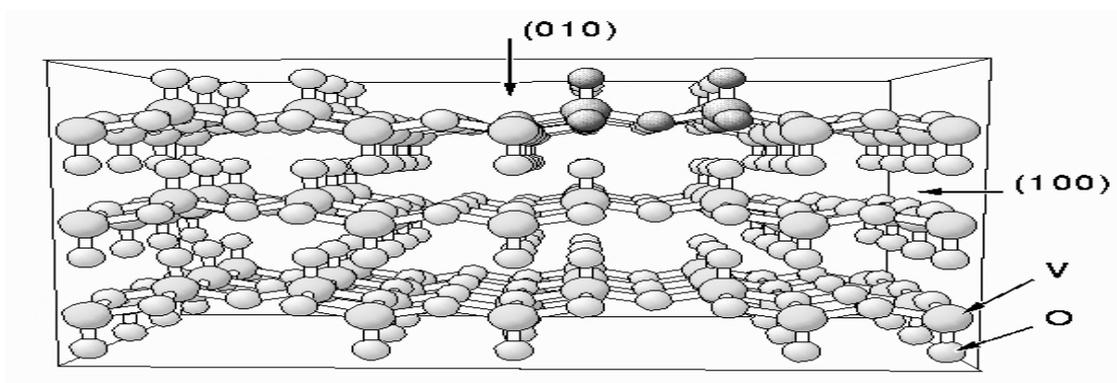


Figure 13 : Structure de  $V_2O_5$

Pour le vanadium chargé sur des argiles intercalées par le titane il y a pas mal de travaux, nous citons ici les travaux de Afraoui et al [48, 49], Chae et al [50] qui ont travaillé sur du vanadium chargé sur Ti-PILC et ils ont trouvé que l'addition du vanadium sur l'argile intercalée au titane diminue graduellement la surface spécifique selon la teneur de vanadium imprégné, ceci est due au blocage des pores (micropores) de Ti-PILC. Par une étude très approfondie les chercheurs ont déduit qu'il y a plusieurs facteurs influençant l'état des

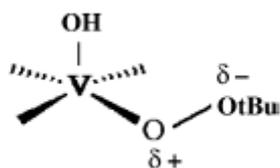
espèces de vanadium sur la surface du support notant parmi ces facteurs :

- le pH de la solution d'imprégnation ;
- les propriétés texturales de la surface de support ;
- la teneur de vanadium supporté ;
- les conditions du prétraitement.

Les espèces de vanadium existent sous forme tétraédrique et la formation du polyvanadate (V=O et V-O-V) est favorable sur Ti-PILC [50].

D'après l'étude faite par Gao et al [51], où ils ont préparé des catalyseurs à base de vanadium supporté sur une argile acidifiée. Ils les avaient testés par la suite dans l'hydroxylation du benzène en phénol. Après une étude par IR de ces matériaux argileux ils ont trouvé qu'il y a des nouveaux ponts formés de genre V-O-Al et V-O-Si dans les catalyseurs d'argile supportés et ils ont déduit aussi que ces centres V-O-Al et V-O-Si sont les centres actifs pour l'oxydation.

Un autre travail effectué par Khedher et al. [52] où ils ont caractérisé les sites de vanadium sur une argile acidifiée et ils ont étudié aussi les propriétés catalytiques pour l'oxydation des sulfites en phase liquide. L'analyse spectroscopique montre que le vanadium se trouve sous deux différents états d'oxydations, l'état tétraédrique  $V^{5+}$  et l'état octaédrique  $V^{4+}$ . Après une analyse approfondie par RMN les auteurs ont trouvé qu'il y a un intermédiaire responsable de l'oxydation qui se forme entre le vanadium et le TBHP de telle façon que cet intermédiaire rend le peroxyde d'oxygène très électrophile et favorise une attaque nucléophile par le substrat à oxydé (figure 14).



*Figure 14 : Géométrie du complexe intermédiaire*

### III) Champs d'application des matériaux argileux:

Les argiles pontées obtenues après activation présentent une bonne stabilité thermique et acidité élevée, ainsi elles sont utilisées dans divers processus industriels :

Les réactions d'Alkylation tels que les travaux de Narayanan et al [47] où ils ont travaillé sur l'alkylation de l'aniline par des catalyseurs à base de vanadium chargé sur une montmorillonite, aussi les études de Shamsudeen et al [53] où ils ont préparé du vanadium

imprégné sur une montmorillonite à piliers de Fe, pour la méthylation de l'aniline.

Les réactions de craquage et hydrocraquage tels que les travaux de Swarnakar et al [54] où ils ont préparé une montmorillonite à piliers de titane et d'aluminium pour le craquage et l'hydrocraquage du cumène.

Les réactions d'époxydation, tel que l'époxydation du cyclohexène [36, 55 - 56] où les chercheurs ont préparé des catalyseurs du vanadium chargé sur une montmorillonite à piliers de titane.

Les réactions de réduction sélective du *NO* [57].

Pour les réactions d'oxydation la majorité des études publiées sont pour l'oxydation de *H<sub>2</sub>S* [58], dans notre étude nous allons essayer à valoriser ces matériaux argileux préparés pour l'oxydation du cyclohexane.

## **C- Oxydation du Cyclohexane :**

### **I) Introduction :**

Les processus d'oxydation des alcanes en phase liquide ont un rôle important dans l'industrie pétrochimique moderne. Parmi ceux-ci on notera l'oxydation du cyclohexane qui va être l'objet de notre étude.

Le cyclohexane  $C_6H_{12}$ , est une cycloparaffine liquide insoluble dans l'eau miscible avec beaucoup de solvants organiques et qui se cristallise à 6,55 °C.

Le cyclohexane est beaucoup moins toxique que le benzène car il ne modifie pas la composition du sang même après une longue exposition. C'est un grand intermédiaire organique utilisé essentiellement dans la fabrication des nylons 6 et 6,6. Sa consommation a passé de 3 Mt en 1985 à 5 Mt en 2005. La demande en cyclohexane a atteint 6 Mt en 2010 grâce à la forte croissance économique de la Chine. Exxon Mobil et Chevron Phillips, sont les plus grands producteurs de cette matière [59].

Pour la fabrication du nylon la pureté du cyclohexane doit être supérieure à 99,8 % [60]. L'hydrogénation du benzène représente la voie la plus importante de la production du cyclohexane. Il peut être, aussi, obtenu par fractionnement de la coupe naphta du pétrole. On peut s'étonner qu'il ne soit pas principalement extrait du pétrole qui en contient entre 0,1 et 1%. Cela provient du fait que cette opération est difficile à réaliser, où le cyclohexane se sépare difficilement des corps voisins et il est obtenu seulement à 58 % de pureté. Seule une opération de distillation extractive permet d'aller jusqu'à 99 %.

La principale débouchée du cyclohexane est la production de l'acide adipique, lui même, intermédiaire pour la fabrication du nylon 6,6 [61, 62].

L'acide adipique [ $HOOC(CH_2)_4COOH$ ] c'est un solide blanc cristallin utilisé principalement dans la fabrication du nylon-6,6, polyamide. Sa production dépasse 2 billion tonnes.

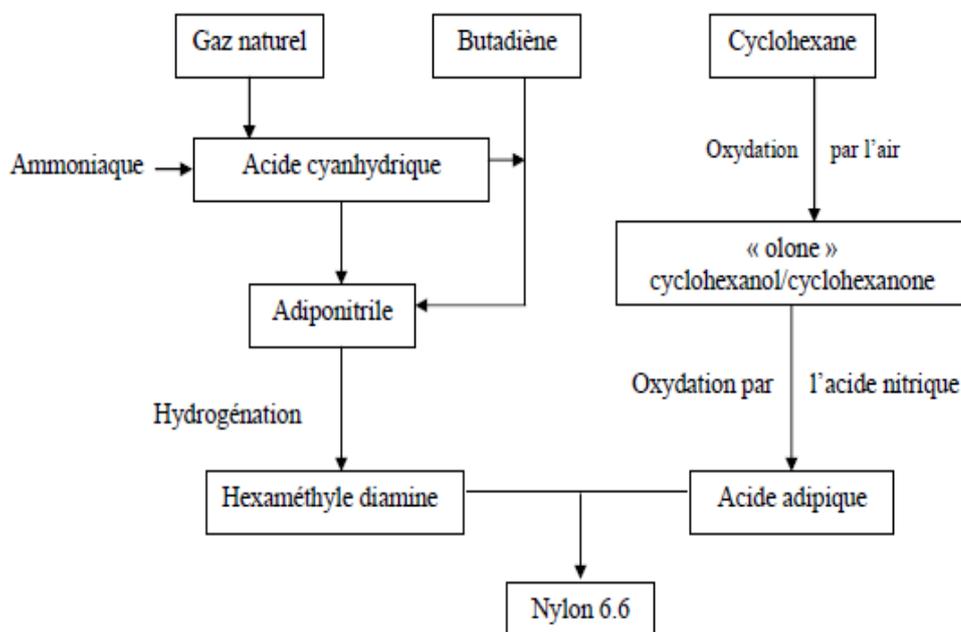
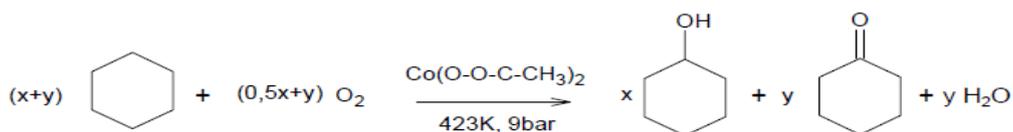


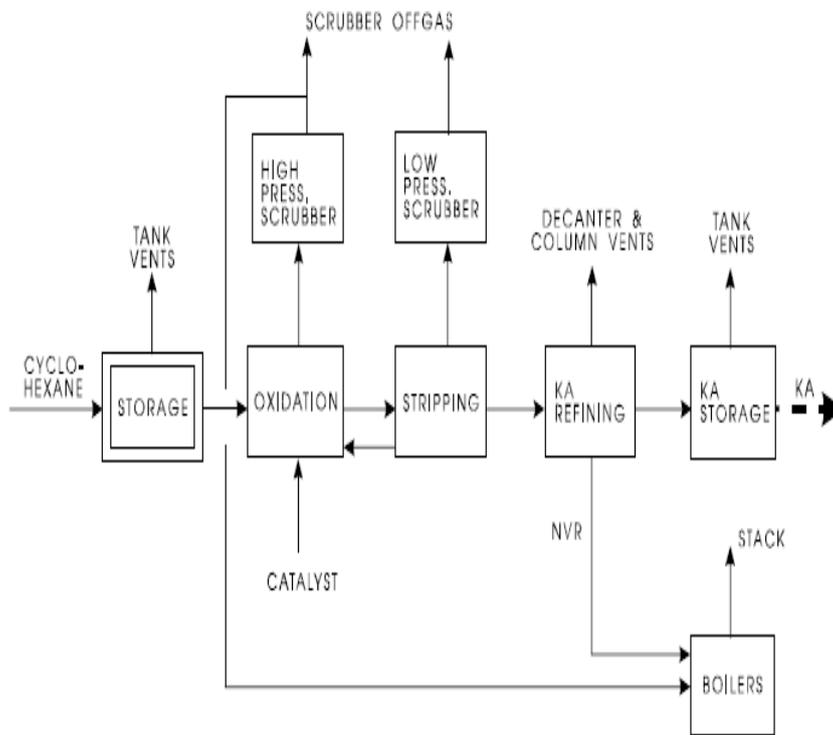
Figure 15 : Schéma de l'obtention du nylon 6,6

Le procédé industriel de l'acide adipique repose sur deux réactions d'oxydation. La première consiste à transformer le cyclohexane en mélange cyclohexanol/cyclohexanone appelé couramment « olone » voir figures 16 et 17, la réaction d'oxydation est catalysée par l'acétate de cobalt à une température de 423 K et à une pression de l'ordre de 9 bars [63]. Nous avons :



Réaction 1

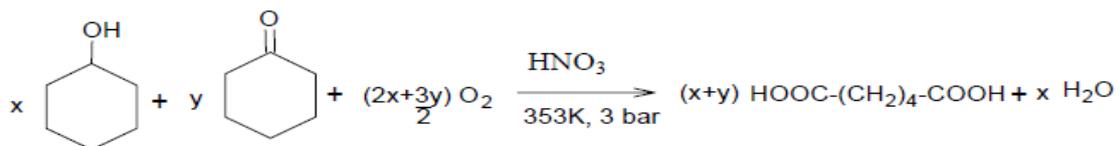
Dans cette réaction x/y peut varier de 1 à 10, le taux de conversion est voisin de 5 % et la sélectivité en cyclohexanol/cyclohexanone est de 80 %.



KA : mélange cétone -Alcool

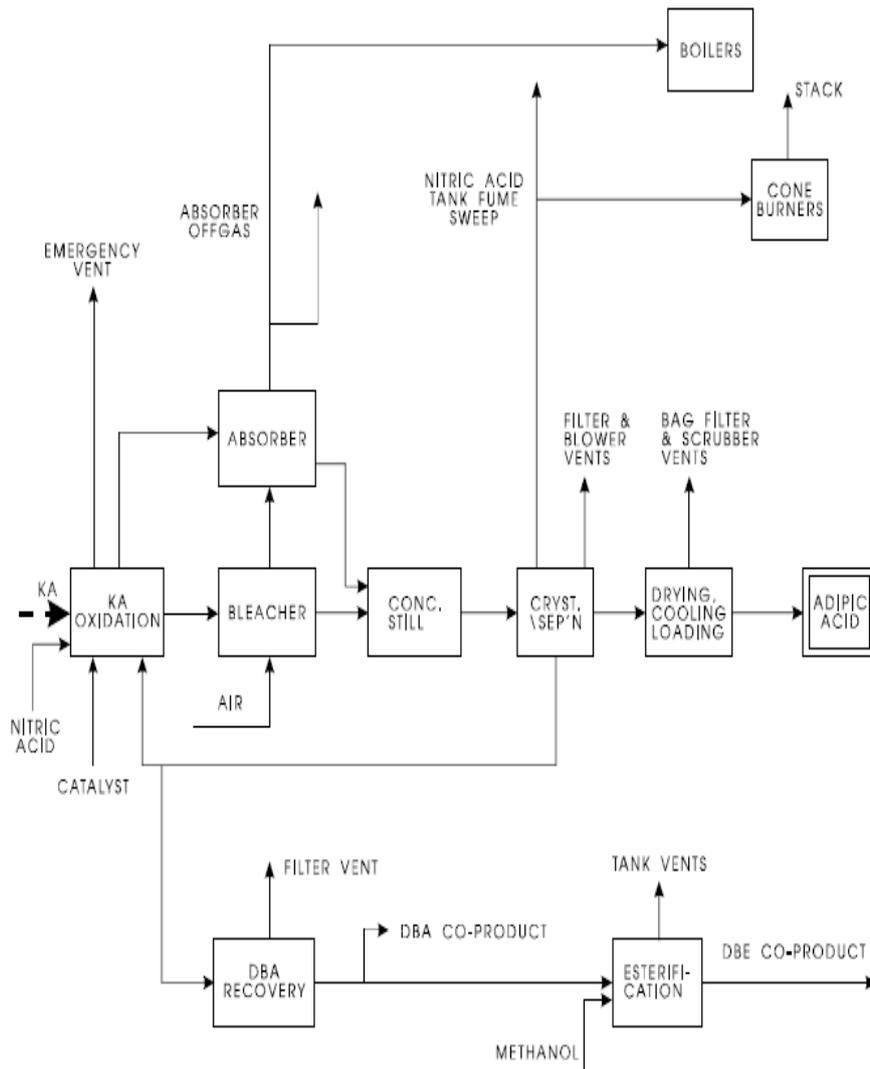
**Figure 16 : Le procédé de fabrication d'acide adipique : oxydation du cyclohexane [64]**

Le mélange « olone » subit, ensuite, une deuxième oxydation par l'acide nitrique à 50 %, la température est de l'ordre de 353 K et la pression de 3 bars, le schéma du procédé est montré dans la figure 17. La réaction est la suivante :



*Réaction 2*

Le rendement de la réaction peut atteindre 95 %, les principaux sous produits sont l'acide glutarique  $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$  et l'acide succinique  $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_2\text{-COOH}$  [65, 66].



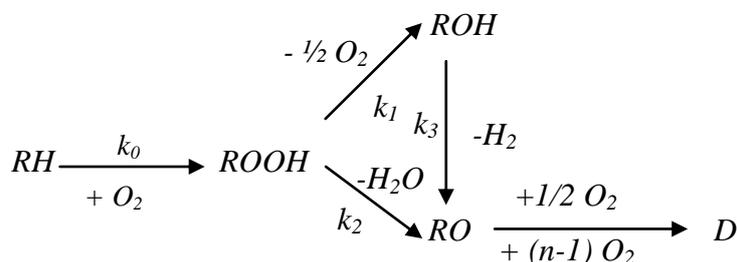
KA : mélange Cétone-Alcool  
 DBA : acide dibasique.  
 DBE : esters dibasique.

**Figure 17 : Le procédé de fabrication d'acide adipique : oxydation du mélange « olone » par l'acide nitrique [64]**

L'oxydation du cyclohexane a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Différents systèmes ont été développés afin de convertir le cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone, et cela en utilisant la catalyse hétérogène ou homogène avec différents oxydants.

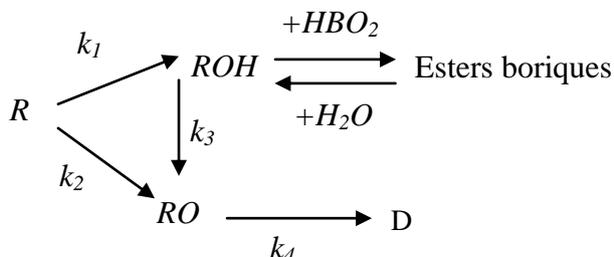
## II) Cinétique de la réaction d'oxydation :

Algay et al. [67] ont proposé le schéma réactionnel suivant :



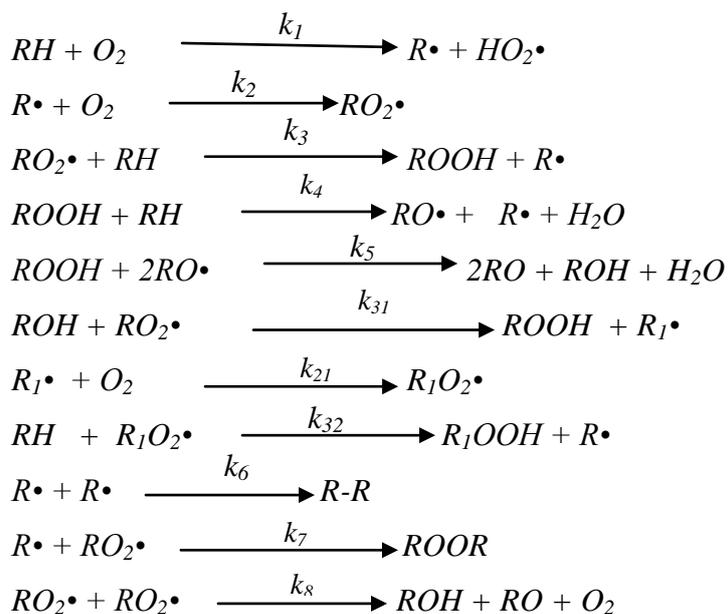
Où le D représente les co-produits de la réaction en phase liquide.

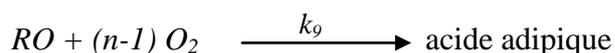
Algay et al. [68] ont présenté un modèle cinétique en négligeant le stade de formation de l'hydroperoxyde :



Où le D représente les co-produits de la réaction en phase liquide.

Un mécanisme radicalaire modifié pour la réaction d'oxydation du cyclohexane a été proposé par Bhattacharya et al. [69]. Ils ont travaillé sur la modélisation de la réaction d'oxydation en phase liquide :





Il faut noter que  $R_1\cdot$  c'est un radical généré du cyclohexanol ( $ROH$ ), c-à-d que  $R_1\cdot$  c'est  $RO\cdot$

### III) Systèmes catalytique cités dans la littérature :

La législation environnementale s'est vue durcir, en particulier l'industrie chimique qui utilisait dans le cas de l'oxydation des substrats organiques des méthodes traditionnelles impliquant des réactifs toxiques en quantité stœchiométrique et générant des effluents indésirables qui accompagne le produit ciblé. Ainsi s'est imposé le développement des systèmes catalytiques [70].

Au début des années 90 Barton et al. [71,72] ont développé de nouveaux systèmes, appelés « système de GIF », qui permettent l'oxydation et la fonctionnalisation des hydrocarbures saturés sous les conditions de réaction douces (température ambiante, pression atmosphérique, et pH neutre).

D'autres travaux de Schuchardt [73] et ceux de Barton [74, 75] ont prouvé que le comportement singulier des systèmes GIF est perdu quand la pyridine est substituée par d'autres solvants. Guerreiro et al. [76], pensent que le processus d'oxydation de GIF possède une étape importante: l'insertion de l'oxygène singulet dans la liaison métal carbone pour former un intermédiaire métal alkyl peroxy, étape de réaction probablement possible en pyridine mais l'utilisation de ce solvant est prohibé.

Par la suite nous passons en revue les résultats importants pour l'oxydation du cyclohexane avec différents oxydants.

#### 1- L'oxygène moléculaire comme oxydant :

Les oxydations en phase gazeuse se produisent habituellement sous des conditions extrêmes où il est difficile de commander la sélectivité des produits pour les réactions catalytiques ou non catalytiques. Ainsi, les transformations d'hydrocarbures en phases liquides sont préférées en raison de la facilité d'emploi sous des conditions douces [77].

Dans des conditions de pression extrêmes [78] le taux de coupure de la liaison C-H est élevé, ce qui favorise la formation des quantités significatives de CHHP (Hydroperoxyde de cyclohexyl), qui se décompose en cyclohexanol et cyclohexanone et produit également des acides carboxyliques comme sous produits à la fin du processus [65, 66]. Cependant, il a été observé dans d'autres processus radicalaires que la sélectivité diminue avec des conversions plus élevées. Par conséquent, le processus industriel exige une commande rigide de la

conversion afin de maintenir des valeurs raisonnables. Il n'y a pas de doute que l'oxygène est un oxydant bon marché et propre, cependant, la technologie avec laquelle le cyclohexane est oxydé par l'oxygène pour produire le cyclohexanol et la cyclohexanone reste à développer [79].

Récemment, beaucoup de systèmes ont été développés pour l'oxydation du cyclohexane avec  $O_2$  comme oxydant. Plusieurs catalyseurs hétérogènes ont été élaborés [79-86] qui sont active dans des conditions modérées, impliquant une facilité de séparer le catalyseur après réaction. De plus, ces systèmes présentent des coûts énergétiques faibles, et une stabilité plus élevée de l'espèce catalytique. D'autre part, on continue à s'intéresser à des catalyseurs homogènes [87-89] qui sont plus actifs et plus sélectifs.

L'utilisation d'un fluide supercritique  $CO_2$  comme solvant a été étudié par Olsen et al [90]. Les conditions utilisées permettent au processus d'être plus propre et prolongent la durée de vie du catalyseur.

Kishore et al. [91] ont préparé un complexe à base de cobalt et de vanadium supporté sur alumine pour l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'oxygène moléculaire sous pression et à un intervalle de température de 348 à 473 K. La présence du catalyseur apporte une conversion de 20 % avec une sélectivité en cyclohexanone considérable ainsi que l'apparition de produits non identifiés. Les auteurs ont suggéré que la réaction s'effectue selon un mécanisme avec ligand centré où le catalyseur forme avec le cyclohexane un intermédiaire ion radicalaire. De plus, pour montrer que la réaction ne suit pas un mécanisme de radicaux libres ils ont effectué la réaction en présence d'un radical libre comme initiateur, ce dernier n'a présenté aucun effet sur les résultats obtenus.

Tian et al. [92] ont étudié la cinétique de la réaction avec  $O_2$  comme oxydant initié par l'hydroperoxyde de tertio butyle. Ils ont conclu que la conversion du cyclohexane et la sélectivité en cyclohexanone augmente avec le temps de réaction qui est de 3 heures. Ils montrent, aussi, que le rapport ol/one diminue avec le temps, ceci peut être expliqué par le fait que le cyclohexanol est plus facile à oxyder que le cyclohexane.

La formation des radicaux libres dans le processus d'auto oxydation peut être également réalisée par induction photochimique. En présence de l'espèce photosensible qui est irradiée avec une longueur d'onde appropriée, les composés peuvent transférer des électrons à l'oxygène produisant des espèces réduites qui peuvent soustraire l'hydrogène à l'hydrocarbure. Teramura et al. [93] ont utilisé ce système avec un catalyseur  $V_2O_5/Al_2O_3$  en présence d'oxygène moléculaire, la réaction est effectuée sous les conditions douces, et sans

solvant, la caractéristique de ce système est la grande sélectivité au mélange olone avec 87 %. La longueur d'onde est maintenue à 300 nm afin d'inhiber la formation des sous produits tel que  $CO_2$ .

Li et al. [94] ont montré que la photo oxydation du cyclohexane sur un catalyseur à base de baryum sur zéolithe Y utilisant  $O_2$  est plus sélective en cyclohexanone. Celle-ci est moins sélective pour l'oxydation du cyclohexène sous des conditions comparable. Cette diminution de sélectivité est attribuée à la présence de deux centres actifs ( $\alpha$ -H, et la liaison C=C).

L'utilisation sous les conditions douces d'une photo catalyseur semi conducteur comme  $TiO_2$  a été testé par Shimizu et al. [95]. Mais,  $TiO_2$  nécessite une grande énergie de photo activation d'où la possibilité d'oxydation complètes des produits organiques.

Récemment Sreevardhan Reddy et al. [96] ont encapsulé le cobalt dans la structure de SBA-15, l'analyse par DRX montre que la structure de SBA-15 reste intacte après l'incorporation du cobalt. L'étude faite par TPR montre la présence des espèces de cobalt hautement stable. Ce catalyseur avec 2 % de Cobalt montre un TON élevé de  $1000\ h^{-1}$  et un rendement de 9,4 % envers la formation du cyclohexanone sous une pression modérée d'oxygène de 1 MPa et à une température de 433 K.

Zhou et al. [97] ont étudié l'oxydation du cyclohexane avec les métallo-deuteroporphyrins [ $M(DPDME)$ ] où  $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$  ou  $Zn(II)$ . Ces complexes ont montré leur efficacité pour l'oxydation du cyclohexane avec l'oxygène moléculaire à une température supérieur de 110 °C et une pression supérieure à 0,4 MPa, les résultats montrent que la réaction est influencée par le métal central, le temps de réaction et la température. Les auteurs ont déduit que le cobalt a une activité supérieure à celle des autres métaux. L'alcool et la cétone sont formés avec une sélectivité de 84,63 % pour une conversion de 18,58 % en cyclohexane.

Yuang et al. [98] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur des métaux de transition supportés sur ZSM-5 sous 1 bar d'oxygène et sans solvant et à une température de l'ordre de 393 K. Le système donne une conversion de 10 % avec une sélectivité de 97 % pour le mélange olone. L'étude de ce système a montré que la température et la pression exercent un effet considérable sur l'oxydation.

Les catalyseurs hétérogènes peuvent être des oxydes, des cations, ou des complexes métalliques incorporés dans les matrices inorganiques telles que la silice, l'alumine, l'oxyde de zirconium, le charbon, les zéolithes, ou les aluminophosphates. L'activation de ces catalyseurs est principalement basée sur le bon choix du solvant qui détermine la polarité du

milieu et la taille du substrat qui doit être adsorbé sur la surface catalytique. Le caractère hydrophobe de quelques supports fait adsorber d'avantage le cyclohexane impliquant l'expulsion des produits du site actif dès qu'ils sont formés. Ainsi, la suroxydation des produits est réduite et des sélectivités élevées sont obtenues [99].

**Tableau 3: L'effet du TBHP comme initiateur sur l'activité des catalyseurs M/ZSM-5 (calcinés) [98]**

catalyseurs	Conversion (%)	Rendement (%)				Rapport
		one	ol	CHHP	diacides	
Co /ZsM-5	9,30	4,17	4,78	0,00	0,35	0,78
Fe /ZSM-5	5,67	2,18	2,65	0,51	0,33	0,82
Mn /ZSM-5	8,98	3,75	3,79	0,36	1,09	0,99
Cu /ZSM	4,79	2,02	1,90	0,68	0,18	1,06
Ni /ZSM	7,67	2,84	3,38	0,80	0,65	0,84
Cr /ZSM	6,41	2,44	2,50	0,78	0,70	0,98

**Conditions de réaction :** température, 373 K; pression, 1,0 MPa O<sub>2</sub>; temps, 4 h; quantité de catalyseur, 0,2 mg; TBHP, 0,2 g; -one, cyclohexanone; -ol, cyclohexanol; CHHP, hydroperoxyde de cyclohexyl; diacides, acide succinique, acide glutarique acide adipique.

Maldolti et al. [100] ont déposé un catalyseur homogène à base de tungstène sur la MCM41 qui lui offre une bonne dispersion. Les auteurs ont remarqué que l'activité catalytique du catalyseur ne diminue pas en présence du catalyseur sous la forme hétérogène.

En catalyse homogène le complexe cluster  $CoMn_2(O)$  exhibe une grande activité catalytique d'oxydation du cyclohexane en acide adipique sans utiliser l'acide nitrique. Chavan et al. [101] obtiennent, sous une température de 363 K et sous pression d'air, une conversion de 51,6 % avec une sélectivité de 36 % en acide adipique, 3,7 % en cyclohexanol, et 1,3 % en cyclohexanone.

## 2- Le peroxyde d'hydrogène comme oxydant :

L'oxydation en phase liquide par le peroxyde d'hydrogène comme oxydant sur des catalyseurs hétérogènes est un domaine très développé, particulièrement après la découverte de silicate de titane TS-1 par les chercheurs d'Enchim en 1983 [102, 103]. Le silicate de titane TS-1 qui a la structure de type MFI avec une petite fraction d'atomes de titane. Le TS-1 catalyse une grande variété de réactions d'oxydation en utilisant le peroxyde d'hydrogène ou

des peroxydes organiques comme oxydant [104]. Depuis lors beaucoup d'efforts ont été effectués pour incorporer d'autres métaux de transition dans les cavités des tamis moléculaires pour former ce qu'on appelle les tamis moléculaire redox [105].

L'oxydation des alcanes catalysée par TS-1 a été étudiée particulièrement par Clerici [106], qui a montré que TS-1 est un catalyseur actif et peut distinguer entre les alcanes linéaires, ramifiés, ou cycliques.

Zahedi et al. [107] ont synthétisé des aluminophosphates de titane qui sont avérés actives pour l'oxofonctionnalisation du cyclohexane et d'autres substrats. Cette activité catalytique, selon Zahedi, est due au titane incorporé. Cependant ces aluminophosphates de titane sont moins actifs que les silicates de titane TS-1 qui présentent une grande surface BET.

Ti-MMM-1 (matériaux mésoporeux microporeux) est un matériau à phase mixte qui contient à la fois des méso et des micropores a été synthétisé par l'équipe de Poladi [108] afin de le tester sur l'oxydation de quelques alcanes notamment le cyclohexane. Les résultats se sont avérés intéressants puisque le Ti-MMM-1 est plus sélectif que leur Ti-MCM-41 ou Ti-MFI. Ce catalyseur a une activité comparable à celle de TS-1 qui peut avoir un grand nombre de sites accessibles due à sa large surface.

Spinacé et al. [109] quant à eux, ont incorporé du chrome (III) dans l'oxyde mixte silicate alumine SAPO37, et l'on testé par la suite sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant le peroxyde d'hydrogène et l'hydroperoxyde de tertio butyle comme oxydants. D'après ces auteurs, le chrome (III) est le seul site actif pour l'oxydation. En revanche, le SAPO37 offre une stabilité au catalyseur dans les conditions opératoires utilisées.

D'autre part, beaucoup de travaux ont été effectués sur l'oxydation du cyclohexane par  $H_2O_2$  en présence de catalyseurs homogènes [110, 111]. Cependant, et malgré que le peroxyde d'hydrogène soit parmi les oxydants les plus attractifs de point de vue environnemental et économique, il présente l'inconvénient de se décomposer en présence de catalyseurs sous les conditions des réactions en oxygène moléculaire et en eau. Ce processus peut être accéléré par la présence de complexes de métaux [112].

Les anions de type Keggin et leurs dérivés ont été utilisés comme catalyseurs pour plusieurs réactions d'oxydations. Cela est dû surtout à leurs stabilités thermique et chimique, et aux larges possibilités de modifications sans affecter leur structure [113]. Dans ce contexte, Mizuno et al. [114] ont utilisé des complexes de type Keggin de fer pour l'oxygénation du cyclohexane ainsi que d'autres alcanes en phase homogène avec l'eau oxygénée comme source d'oxygène. L'efficacité de l'activité du peroxyde d'hydrogène dépend particulièrement

des centres de fer [115]. Ces auteurs ont suggéré que la performance catalytique remarquable peut être comparée au catalyseur méthane monooxygénase [116]. Il est à noter que le complexe polyoxométallate est stable sous les conditions utilisées et  $H_2O_2$  n'est pas décomposé.

Les complexes de manganèse sont, aussi, connus pour la catalyse des réactions d'oxydations. Shul'pin et al [117] ont étudié le système « peroxyde d'hydrogène- complexe de manganèse (IV)-acide carboxylique » pour plusieurs substrats. Ils ont montré que l'activité du catalyseur augmente si l'acide carboxylique est ajouté au mélange réactionnel. Ils expliquent que sans l'acide carboxylique le complexe catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène dans l'acétonitrile à température ambiante.

Récemment Adam et al. [118] ont incorporé le chrome et le 4-(methylamino) acide Benzoïque *MBA* dans la silice extrait du riz notés *RH-Cr* et *RH-Cr-A* respectivement. Ces deux catalyseurs ont montré une activité catalytique supérieure pour l'oxydation du cyclohexane arrivant à 100 % de conversion en 6 h ajoutant aussi que leur utilisation ne nécessite pas une calcination.

Yao et al. [119] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par le Cobalt supporté sur l'oxyde de titane mésoporeux en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Les auteurs ont étudié l'effet de solvant sur la conversion du cyclohexane et ils ont trouvé que en utilisant l'acide acétique comme solvant on aboutira à une conversion de 100 % et une sélectivité de 93,5%.

Bellifa et al. [120] ont préparé le 20 %  $V_2O_5-TiO_2$  par voie sol-gel, les auteurs ont étudié l'effet de plusieurs paramètres tels que effet de solvant, initiateur et ils ont trouvé que l'utilisation de l'acide acétique comme solvant et l'acétonitrile en tant que initiateur présente une conversion de 8 % et une sélectivité de 76 % en cyclohexanol.

Dapurkar et al [121] ont préparé le *VMCM-41* par voie sol-gel avec différents rapports *Si/V*, ce catalyseur a prouvé qu'il est très efficace pour l'oxydation du cyclohexane sous des conditions douces où il a montré une sélectivité élevée parmi plusieurs oxydant utilisés le  $H_2O_2$  s'est trouvé très adéquat pour donner une conversion élevée du substrat et une formation sélective du cyclohexanol.

### 3- L'hydro peroxyde de tertio butyle comme oxydant :

Klein et al. [122] ont rapporté que les oxydes mixtes amorphes microporeux homogènes (AMM) à base de Ti, Fe, Zr, Mo, Co, Cr, Cu ou de V incorporés dans la silice peuvent être

préparés par un procédé catalytique acide sol-gel catalysent l'oxydation du cyclohexane avec de l'hydro peroxyde de tertio butyle. Les résultats de l'oxydation sélective à 353 K employant le TBHP comme oxydant sont récapitulés dans le tableau suivant.

**Tableau -4 :** Oxydation de cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio butyle catalysée par les métallo-silicates [123]

Catalyseur	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O (mmol)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH (mmol)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OOH (mmol)	Conversion (%)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,19	0,80	0,07	1,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,97	0,26	0,26	1,6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,99	0,47	0,47	2,2
ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	0,17	0,02	0,02	2,9
CuO-SiO <sub>2</sub>	2,70	0,20	0,20	3,9
Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,30	0,32	0,30	4,4
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	2,37	0,52	0,52	5,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	4,60	0,42	0,20	5,5

*C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 95 mmol, TBHP = 9,5 mmol, catalyseur = 100 mg, T = 348 K, t = 24 h*

AMM-Ti-Si est un catalyseur actif remarquable et ne souffre pas de désactivation. Comparé à d'autres matériaux contenant le titane tels que Ti-MCM-41, Ti-bêta ou TS-1, des conversions de plus de 18,5 % et une sélectivité en acide adipique de 32,1 % sont trouvées [123].

Parton et al. [124] et Vankelom et al. [125] ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température ambiante en utilisant le TBHP et les polycyanines du fer introduit dans la zéolithe Y (FePc-Y) comme catalyseurs. Une conversion du cyclohexane supérieur à 25 % avec une sélectivité en cyclohexanone de 95 % ont été trouvées. Les activités observées sont de manière significative plus élevées que celles obtenues avec les complexes homogènes de FePc. Langhendries et al [126] ont montré que l'activité catalytique de la phtalocynine du fer dépend fortement de la polarité du support. La concentration des réactifs près des sites actifs du catalyseur, et par conséquent les taux de réaction sont essentiellement commandés par l'équilibre d'adsorption sur le support solide.

De nouveaux catalyseurs d'oxydation ont été récemment étudiés, comme les polyoxométalates de métaux de transition, et ayant des structures de type « sandwich ». Par

exemple le polyoxométalate de ruthénium  $[(WZn-Ru^{III}_2)(ZnW_9O_{34})_2]^{11-}$  et le polyoxométalate de palladium  $[(WZnPd^{II}_2)(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ . Ces complexes montrent une activité élevée dans l'oxydation des alcanes avec de l'hydro peroxyde de tertio butyle [127].

Le mécanisme catalytique en utilisant l'hydro peroxyde de tertio butyle a été étudié par Lee et al. [127] et Ganshpure et al. [128] qui ont étudié l'effet de ligands sur le catalyseur ( $\mu$ -oxo) ( $\mu$ -carboxylato) di-fer et la variation du ligand en pont du catalyseur de  $Fe_2O(TPA)_2$  (TPA : Tris (2-pyridylméthyl) amine). La réactivité augmente avec le caractère nucléophile du ligand. Ils expliquent que le TBHP réagit avec le catalyseur par deux mécanismes distincts :

(1) un processus hétérolytique, où une espèce fer-oxo à nombre de valence élevée est responsable de la formation de la cyclohexanone et du cyclohexanol ;

(2) une voie homolytique qui produit des radicaux  $t-BuO^\bullet$  et  $t-BuOO^\bullet$  qui sont responsables de la formation de  $t-BuOOCy$ .

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Pires et al. [129] où un rapport constant one/ol égal à un est trouvé lorsque la réaction est catalysée par la zéolithe Y échangée au cérium et en présence d'une quantité variable de TBHP (4-24 mmol) sou air.

Ces résultats prouvent que des radicaux alkyliques sont formés dans la réaction et peuvent être attaqués par  $O_2$ . Un comportement semblable est observé quand un des complexes phosphotungstiques de Ru (II) ou ses sels de tétrafluoroborate sont employés comme catalyseurs et le diméthylsulfoxyde comme solvant [130].

Récemment Wang et al. [131] ont étudié l'oxydation du cyclohexane avec le TBHP par TS-1 dans le liquide ionique qui remplace le solvant moléculaire. Les auteurs ont étudié l'effet du temps de réaction, la température, l'effet de rapport TBHP/cyclohexane sur la conversion du cyclohexane, la sélectivité et le rendement du cyclohexanol /cyclohexanone. Ils ont aboutis à une conversion de 13,2 % et une sélectivité en cyclohexanol/cyclohexanone de 97 % à une température de réaction de 90 °C, aussi ils ont conclus que le TBHP montre une conversion meilleure avec le liquide ionique en comparaison avec celle de l'eau oxygénée avec le liquide ionique.

Schuchardt et al. [132, 133] ont synthétisé et examiné des silicates contenant des métaux  $M-SiO_2$  ( $M = Ce, Cr, Cu$ ). Ces matériaux ont été préparés par la méthode sol-gel et sont testés dans l'oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme oxydant.  $Cu-SiO_2$  [132] et  $Cr-SiO_2$  [133], ont été étudiés sous les mêmes conditions de réaction à 343 K, ont montré leur activité dans l'oxydation du cyclohexane par le TBHP. Pour  $Cu-SiO_2$ , la conversion est de l'ordre de 4,4 % après 24 h, avec une sélectivité de 84 % en cyclohexanone

(one) et cyclohexanol (ol). Pour  $Cr-SiO_2$ , une conversion de 5,6 % a été obtenue après 24 h, avec une sélectivité de 87 % en mélange olone. Il a été observé que la réaction favorise au départ la formation du cyclohexanol qui, plus tard, est converti en cyclohexanone. Le CHHP et les autres produits, en particulier l'acide adipique, montrent de faibles concentrations.

Les matériaux  $Ce-SiO_2$  sont également actifs pour l'oxydation du cyclohexane par le TBHP [134]. Ces catalyseurs ont été préparés par différentes procédures : sol gel, synthèse hydrothermique, ainsi que d'autres techniques de préparation. Les meilleurs résultats de la réaction d'oxydation ont été obtenus à 343 K, dans l'acétone, avec les matériaux issus de la synthèse hydrothermique, où la conversion est supérieure à 12 %.

#### 4- Oxydation du cyclohexane par d'autres oxydants :

D'autres oxydants ont fait l'objet d'études sur l'oxydation du cyclohexane, et qui ont montré des résultats encourageants.

##### a) L'ozone :

L'ozone réagit directement avec les alcènes pour donner des alcools, des cétones, et des acides carboxyliques [135, 136]. Cependant, dans le cas des alcanes l'activité est très faible. Alors, l'oxydation catalytique par l'ozone (ozonation catalytique) a été appliquée pour la décomposition des composés organiques volatiles en phase gaz [137]. Dans le processus de l'ozonation catalytique, l'ozone se décompose pour former des espèces oxygénées actives de grande réactivité qui peuvent oxyder les composés organiques [138].

Plusieurs métaux ont été employés comme catalyseurs par Einaga et al. [139] sur l'oxydation du cyclohexane tel que Fe, Co, Ni, Mn, et Cu supportés sur alumine. Mais, seul le Mn a présenté une activité.

##### b) L'iodosylbenzène :

L'iodosylbenzène (*PhIO*) est utilisé généralement comme oxydant sur les réactions d'oxydation des alcanes en présence de catalyseurs homogènes ou homo-supportés comme les complexes porphyriniques de métaux de transition, Ru [140], Mn [141], Fe [142]. Il est préparé à partir de l'iodobenzène diacétate et la soude [143].

Les composés inorganiques comme le gel de silice, les argiles et les zéolithes ont été très sollicités afin d'être utilisés comme matrice pour l'immobilisation des métalloporphyrines [144]. Ces matériaux présentent une grande stabilité pour certaines réactions d'oxydation. En

effet, leur utilisation pour le processus d'oxydation est inspirée pour imiter le cycle catalytique du cytochrome P450, de plus, la structure de la matrice peut apporter une meilleure sélectivité pour l'approche des substrats aux sites actifs des métallocomplexes immobilisés [145].

Il s'est avéré que les complexes Fe (III) porphyrines sont des catalyseurs variés et robustes pour l'oxydation du cyclohexane utilisant *PhIO*, ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène par Nakagaki et al. [146], qui donne une faible conversion comparée à *PhIO* et dans les mêmes conditions. D'après l'auteur, cela est dû probablement à la dismutation de  $H_2O_2$ .

D'autre part Nakagaki et al. [147], ont immobilisé des complexes de fer porphyrine sur la surface du glycinatate intercalé avec l'hydroxyde d'aluminium et de magnésium, pour être testés sur l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'iodosylbenzène comme oxydant. Ils ont observé que la production du mélange olone augmente avec le temps jusqu'à 6 heures pour tous les catalyseurs utilisés. D'un autre côté, l'activité diminue avec l'augmentation de la quantité de l'oxydant. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une grande quantité de *PhIO* peut bloquer l'accès des réactifs au fer et/ou provoque la destruction du catalyseur.

Plusieurs systèmes en catalyse hétérogène sont basés sur l'immobilisation des métalloporphyrine à l'intérieur des pores du support ou dans les espaces intercalaires des argiles, dans le cas des réactions d'oxydation, les donneurs de l'atome d'oxygène comme *PhIO* ou les peroxydes organiques ont une diffusion faible dans ces supports, gênant l'accès de ces réactifs aux sites métal-porphyrine. Pour cette raison, les catalyseurs immobilisés sur la surface des matrices inorganique peuvent être la solution de ce problème imposé par le support [148].

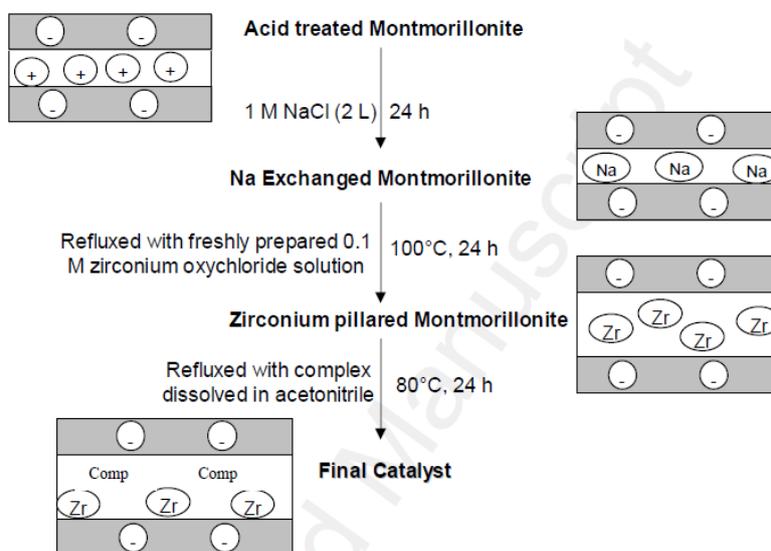
Différent catalyseurs fer-porphyrines ont été étudiés par Moreira et al. [142] supportés sur la silice ou encapsulés dans une matrice de silice pour l'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexène. Les meilleurs résultats sont obtenus avec les catalyseurs supportés sur la surface de silice, il est à noter aussi qu'une grande sélectivité est obtenue pour le cyclohexanol.

Le complexe Fer III porphyrine (5, 10, 15, 20 Tetra phenyl porphyrine fer III chlorure) greffé sur une membrane polymérique présente une efficacité excellente pour l'oxydation du cyclohexane d'après Gotardo et al. [149], à condition que le substrat soit dilué. Ce complexe n'est pas actif pour l'oxydation du cyclohexane en système homogènes, et sous les mêmes conditions. Cela est dû à la faible concentration du cyclohexane et le faible rapport

substrat/oxydant qui favorise d'autres réactions compétitives comme l'oxydation du solvant et la disproportion de l'iodosylbenzène.

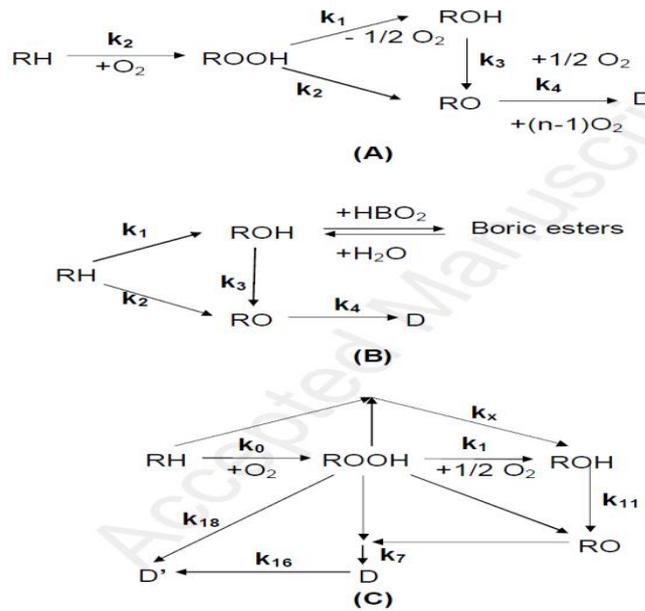
### 5- Oxydation du cyclohexane par des matériaux à base d'argile :

Anisia et Kumar [150] ont préparé un complexe bimétallique cuivre-fer hétéronucléaire macrocyclique  $FeCuL(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  [ $L = (CH_3C_6H_2CH_2O(CH_2)_3N)_2$ ] ensuite il a été supporté sur une montmorillonite à piliers de zircon, le schéma suivant montre les étapes de préparation :



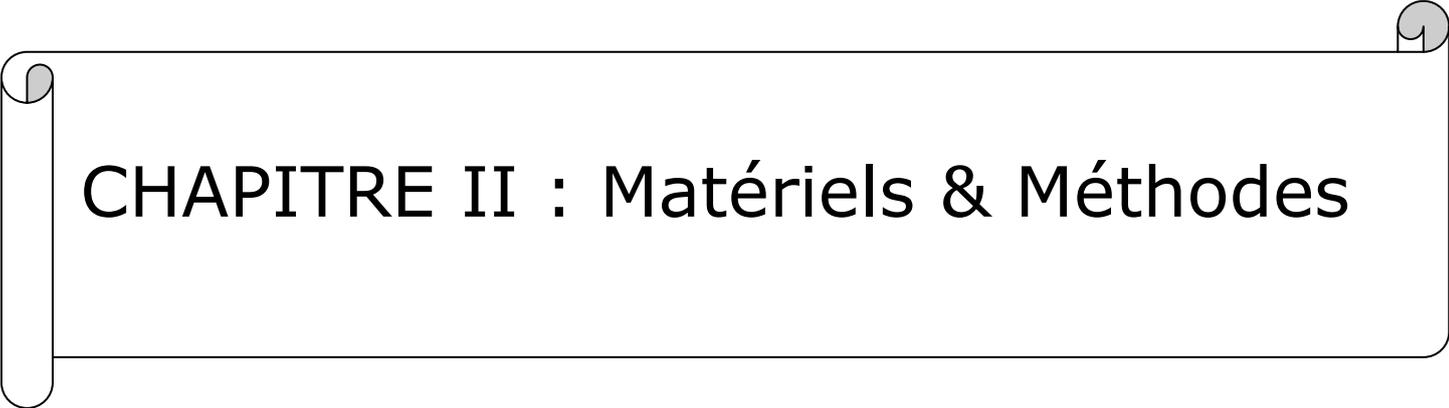
**Figure 18 : Schéma de préparation du catalyseur**

L'oxydation du cyclohexane avec de l'oxygène moléculaire en présence de ce catalyseur conduit à la formation du cyclohexanone et d'autres produits secondaires. La réaction est faite dans un réacteur en acier à haute pression, pour une température de 190 °C la conversion du cyclohexane a atteint 14,2 % et le cyclohexanone est formé avec une sélectivité de 87,4 %. Les mécanismes réactionnels proposés par les auteurs sont représentés dans la figure suivante :



**Figure 19 : Modèles Cinétiques de la réaction d'oxydation du cyclohexane**

Anisia et Kumar sont les seuls chercheurs qui ont travaillé sur l'oxydation du cyclohexane par un matériau argileux. Ce travail a montré l'efficacité de ce type de matériaux et vu les résultats intéressants que les chercheurs ont trouvé, nous avons voulu de faire une étude semblable par l'utilisation d'un matériau argileux à base de titane et vanadium, ce catalyseur a été caractérisé et testé, les résultats obtenus sont montrés dans les deux chapitres suivants.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

## CHAPITRE II : Matériels & Méthodes

**I) Réactifs utilisés:**

Nous sommes tous conscients des dangers, plus ou moins élevés que présentent plusieurs produits chimiques pour la santé humaine ; ce qui nous rend très curieux de connaître le degré de toxicité de chaque produit ou réactif utilisé dans notre travail. Ainsi l'exposition prolongée ou répétée nous amène à prendre beaucoup de précautions et à se protéger contre les produits toxiques.

Les produits sont généralement utilisés sans traitement préalable. Leurs puretés, leurs origines ainsi que leurs toxicités sont données dans les tableaux ci-dessous :

**Tableau 1 : Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans la préparation du catalyseur**

Composé	Toxicité	Origine	Pureté
Isopropoxyde de titane : $Ti(OC_3H_7)_4$	Substance nocive ou irritante	ALDRICH	97 %
Acide chlorhydrique : $HCl$	Substance corrosive	Biochem chemopharm	37 %
Métavanadate d'ammonium: $NH_4VO_3$	Substance toxique	Strem Chemicals	99 %
Acide oxalique : $HOOC-COOH$	Il provoque des irritations locales importantes, aussi il provoque des graves brûlures. Ingestion toxique	-	-

**Tableau 2:** Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans le test catalytique.

Composé	Toxicité	Origine	Pureté
Cyclohexane : $C_6H_{12}$	Facilement inflammable ; Irritant pour la peau ; Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	LABOSI	99 %
Cyclohexanol : $C_6H_{12}O$	Nocif par inhalation, irritant pour les voies respiratoires et la peau.	Biochem Chemopharm	98 %
Cyclohexanone : $C_6H_{10}O$	Inflammable, nocif par inhalation, possibilité d'effets irréversibles.	Biochem Chemopharm	99,5 %
L'hydroperoxyde de tertiobutyl : $(CH_3)_3COOH$	Corrosif et oxydant en contact avec matériaux ; Combustible peut causer du feu ; Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion ; Cancérogène.	ALDRICH	70 %
n-Pentanol : $C_5H_{11}OH$	Inflammable ; Nocif par inhalation.	Biochem Chemopharm	-
Acétonitrile : $CH_3CN$	Facilement inflammable ; Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion.	SIGMA ALDRICH	99 - 100 %
Acide acétique : $CH_3COOH$	Inflammable, et corrosif ; Provoque de grave brûlure.	Biochem Chemopharm	99,5 %
Decane : $C_{10}H_{22}$	Nocif	ALDRICH	99 %
Acide Sulfurique ; $H_2SO_4$	Corrosif	FLUKA	95 - 97 %

## II) Préparation des matériaux argileux :

### 1- Purification de La Bentonite:

#### a) *Prélèvement de l'échantillon :*

L'échantillon est prélevé du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel).

#### b) *Concassage, séchage et broyage :*

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier ;
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ( $T = 65^{\circ}\text{C}$ ) ;
- broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de  $100\ \mu\text{m}$ ).

#### c) *Protocole de purification [151] :*

Pour la purification de la Bentonite, 120 g de Bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2M) à  $\text{pH} = 7,3$ .

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de  $75\ ^{\circ}\text{C}$  pendant 20 minutes. On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  est ajoutée, soit 15 g.

Le mélange refroidi est centrifugé à 5300 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de Bentonite est lavé deux fois par  $\text{HCl}$  0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, la Bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$  : 10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à  $70\ ^{\circ}\text{C}$  pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de  $\text{Fe}^{+2}$  pourrait être réoxydée en  $\text{Fe}^{+3}$ ).

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution  $\text{NaCl}$  (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la Bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau permutée (3 fois). La turbidité des eaux de lavage mesurée à l'aide d'un turbidimètre diminue en fonction du nombre de lavages. Un test à  $\text{AgNO}_3$  confirme l'absence des ions  $\text{Cl}^-$ .

La fraction de Bentonite dont la taille des particules est inférieure à  $2\ \mu\text{m}$  est recueillie par sédimentation au bout de huit heures. La Bentonite- $\text{Na}^+$  recueillie est séchée à  $60\ ^{\circ}\text{C}$  à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

## 2- Préparation du catalyseur:

### a- Préparation de la montmorillonite à piliers de titane par l'hydrolyse du $Ti(OC_3H_7)_4$ : [48, 152]

La solution à piliers est préparée en ajoutant goutte à goutte le  $Ti(OC_3H_7)_4$  à une solution de  $HCl$  (6M) sous agitation forte. A ce mélange on ajoute de l'eau distillée de manière à obtenir une concentration finale en titane de 0,25 et de 1 M en  $HCl$ , un rapport  $H^+/Ti = 4$  est ainsi obtenu. Cette solution à piliers est laissée vieillir durant 1h, ensuite elle est ajoutée goutte à goutte sur une suspension argileuse de 500 mL contenant 4 g d'argile. Pour ces quantités le rapport final Ti/argile obtenu est 10 mmol/g, après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par centrifugation, ensuite lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions  $Cl^-$ , séché à une température de 100 °C. La montmorillonite à piliers est calcinée à 300 °C pendant 3 h avec une montée de la température de 3 °C/min.

### b- Préparation du vanadium supporté sur une montmorillonite intercalée par le titane : [48,152]

Le matériau contenant 3 % du vanadium est préparé à la température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de la montmorillonite intercalée par le titane en tant que support avec la quantité appropriée du métavanadate d'ammonium  $NH_4VO_3$  dissoute dans l'acide oxalique (0,1 M), en laissant en contact pendant 24 h. L'échantillon est séché à 80 °C pendant 20 h ensuite calciné à 500 °C avec une montée de 3 °C/min pendant 5 h sous flux d'air.

## II) Techniques de caractérisation :

### 1- Analyse Volumétrique :

#### a) Calcul du volume poreux (mésoporeux) [153]

Le volume poreux ( $V_p$ ) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote en mesurant le volume gazeux  $V_{ads}$  obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). (Figure 1)

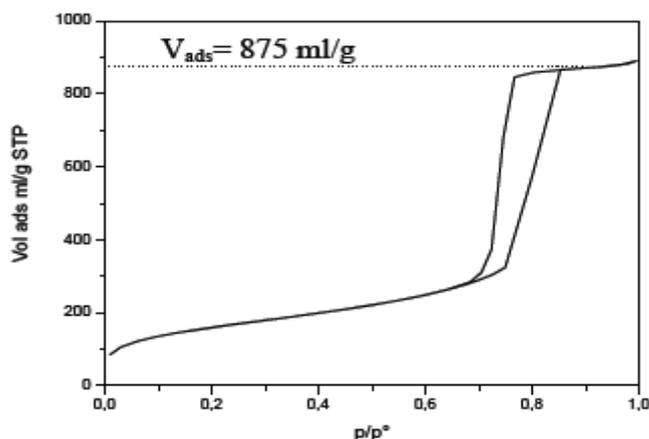


Figure 1 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (mL/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux ( $V_p$ ) à partir du volume gazeux ( $V_{ads}$ ) est :

$$V_p \text{ (mL/g)} = V_{ads} * \left( \frac{\rho_g}{\rho_L} \right)$$

Ou  $V_p \text{ (mL/g)} = V_{ads} / 646,8$

Où  $\rho_g$  et  $\rho_l$  sont les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77 K  $\rho_g / \rho_l = 1,547.10^{-3}$ . La valeur 646,8 étant le rapport entre le volume de l'azote liquide et le volume de l'azote gazeux avec :

$$\rho_{N_2 \text{ Liq}} = 0,808$$

$$\rho_{N_2 \text{ Gaz}} = M_{N_2} / 22,414$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux ( $V_m$ ).

#### b) Calcul de la surface spécifique par la méthode de B.E.T : [154]

Les trois savants (Brunauer, Emmet et Teller) proposent une théorie qui admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules. Un niveau forme une couche multimoléculaire. Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche multimoléculaire. L'adsorption à plusieurs couches est traitée comme une condensation liquide vapeur en se superposant à l'adsorption de la première couche.

Ces trois auteurs ont généralisé l'équation de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était tout seul. La relation proposée est de la forme :

$$\frac{X}{V - X} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot X$$

Avec :

$C$  : une constante reliée à l'énergie d'adsorption

$X$  : la pression relative ( $\frac{P}{P_0}$ ),  $P_0$  la pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

$V$  : le volume de gaz adsorbé (en  $\text{cm}^3$ ).

$V_m$  : le volume gazeux (en  $\text{cm}^3$ ) nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche.

La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à  $1/V_m$ . le volume de la monocouche  $V_m$ , nous permet d'avoir le nombre de molécules nécessaires pour la constituer ( $N_m$ ). Il est alors possible, en connaissant la surface occupée par une molécule de calculer la surface totale de l'adsorbant :

$$S_{BET} = N_m \cdot \sigma_0$$

Pour la molécule d'azote, sa surface moléculaire d'encombrement ( $\sigma_0$ ) est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et  $N_m$  correspond aux nombres de molécules d'azote déterminées par l'équation :

$$N_m = \frac{V_m}{22400} \cdot N$$

L'équation BET n'est applicable que pour un domaine de pression relative comprise entre 0,05 et 0,35. Brunauer et Emmet ont montré que le début de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption à basse température, correspondait au recouvrement de la surface de l'adsorbant par une monocouche complète de gaz. Au-delà, l'adsorption est réalisée en multicouches et intervient également le phénomène de condensation capillaire, dont la théorie B.E.T ne tient pas compte.

L'appareil BET par injection d'azote notamment l'azote à 77 K peut nous donner plusieurs informations sur la morphologie des argiles intercalée au titane et vanadium et selon plusieurs théories et corrélations on peut tirer une diversité d'informations.

La figure suivante montre la forme classique de l'isotherme d'adsorption de gaz, à des régions de faible pressions allant de  $P/P_0 = 0$  à 0,2 l'adsorption déroulera sur la surface

externe des particules et sur la surface des micropores, si un tel pore existait (diamètre entre 0 et 2 nm). A des pressions relatives grandes ( $0,4 < P/P_0 < 0,95$ ), l'adsorption de la deuxième et la troisième couches déroulera, accompagné par condensation dans les mésopores (4 – 40 nm). Finalement, à des pressions relatives  $> 0,95$  la condensation dans les macropores ( $> 40$  nm) aura lieu [155].

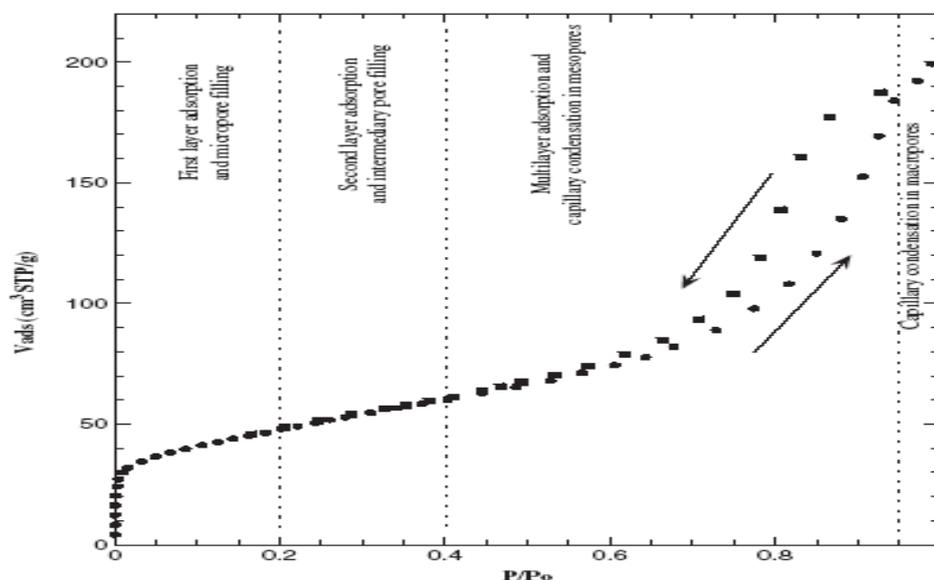


Figure 2 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77K [155]

c) *Calcul de la surface courbe- t* [153]:

Cette courbe consiste à porter le volume de gaz en fonction de l'épaisseur moyenne de la multicouche d'azote (notée  $t$ , thickness en anglais) :  $V_{ads} \text{ (mL/g STP)} = f(t(\text{Å}))$

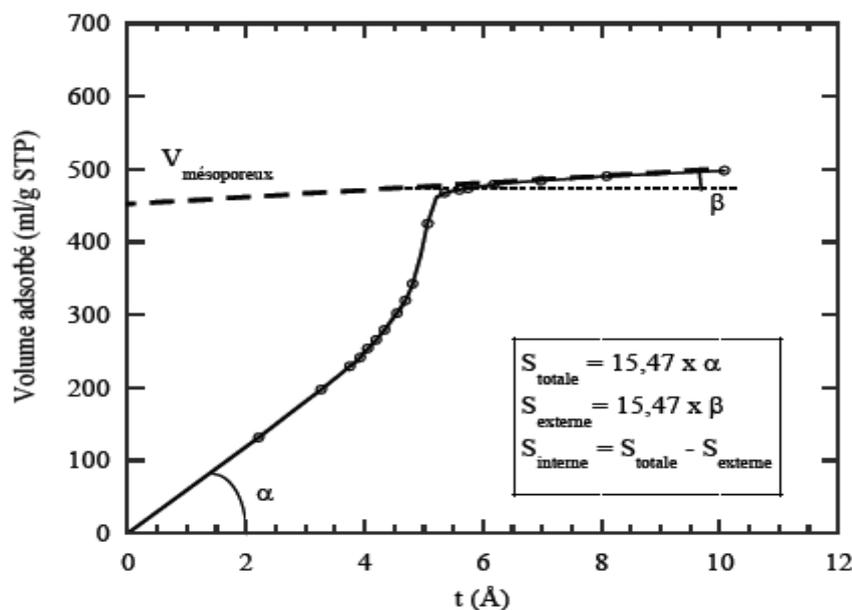


Figure 3 : Courbe  $t$  typique d'un MTS mésoporeux.

Sur la Figure est présentée la courbe  $t$  typique d'un MTS silicique mésoporeux. Aux faibles valeurs de  $t$ , la courbe est linéaire et passe par l'origine, montrant ainsi l'absence de microporosité. Les évolutions linéaires pour de faibles et de grandes valeurs de  $t$  correspondent à une adsorption multicouche sans phénomène de condensation capillaire. Le volume adsorbé est proportionnel à l'épaisseur d'azote et à la surface recouverte. La surface mise en jeu est proportionnelle à la pente de la courbe moyennant une constante permettant la correction de la densité de l'azote entre l'état gazeux et condensé. On obtient ainsi la surface totale pour des faibles valeurs de  $t$  par  $S_{\text{totale}} = 15,47 \alpha$  et la surface externe après la condensation capillaire par  $S_{\text{externe}} = 15,47 \beta$ . L'extrapolation de la droite donnant la surface externe à  $t=0$  permet de connaître le volume mésoporeux exact, en éliminant la contribution du volume d'azote adsorbé sur la surface externe pour les faibles valeurs de  $t$ . Si le solide est microporeux où présente une microporosité associé à une mésoporosité, la courbe  $t$  ne passe pas par l'origine. L'extrapolation de cette droite à  $t = 0$  permet cette fois de connaître le volume microporeux.

L'avantage du tracé de la courbe  $t$  est qu'elle permet de distinguer la surface externe de la surface interne et de mettre en évidence la présence de microporosité. Si nous ne sommes pas certains que les solides analysés par adsorption/désorption d'azote à 77K soient uniquement mésoporeux, le tracé de la courbe  $t$  nous permettra de justifier ou non le calcul de la surface effectuée par la théorie BET.

Le tracé d'une courbe  $t$  nécessite une courbe de référence pour effectuer la transformation de la pression relative en épaisseur d'azote. Cette courbe de référence peut être théorique ou expérimentale. De ce fait, toute la difficulté réside dans l'obtention d'une fonction permettant à partir des données expérimentales ou théoriques de convertir  $P/P_0$  en  $t$  en tenant compte de la surface étudiée.

### ***c-1) Isotherme de référence expérimentale pour le tracé de la courbe $t$***

Afin de rendre compte des interactions entre l'azote (adsorbat) et le support (adsorbant) pour le calcul de l'épaisseur de la couche d'azote en fonction de la pression relative, les chercheurs utilisent des solides de référence. Au laboratoire, la plupart des analyses effectuées en adsorption/désorption d'azote à 77 K se font sur des surfaces siliciques. De ce fait, quoi de plus naturel que de choisir une silice non poreuse comme solide de référence. Cependant dans la littérature, il existe déjà des références. En effet plusieurs auteurs proposent d'utiliser un solide silicique afin d'estimer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la pression relative.

**c-2) Courbe de référence théorique pour le tracé de la courbe t**

La modélisation de l'épaisseur de la couche d'azote peut être obtenue par différentes équations :

Le modèle Harkins et Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,34 - \log \left( \frac{p}{p^0} \right)}}$$

Le modèle de Halsey :

$$t = 3,54 \left( \frac{-5}{\ln \left( \frac{p}{p^0} \right)} \right)$$

Le modèle Frankel, Halsey et Hill (FHH) :

$$t = 3,54 \left( \frac{-b}{\ln \left( \frac{p}{p^0} \right)} \right)^{1/s}$$

On constate que le modèle de Halsey est un cas particulier du modèle FHH dans lequel b représente le paramètre énergétique pour l'adsorption de la monocouche et s l'indice de surface de valeur comprise entre 2 et 3 ou plus bas pour des surfaces non polaires.

**c-3) Utilisation de la courbe t :**

Dans notre étude l'utilisation de la courbe t est faite pour confirmer la présence de microporosité dans nos matériaux et généralement en théorie la surface spécifique calculée par la théorie BET est valable pour des matériaux présentant une isotherme de type IV. Lorsque les solides présentent des isothermes de type I dont la porosité est à la limite de la mésoporosité, il sera intéressant de savoir si la surface accessible est une surface provenant d'une microporosité ou bien une surface externe.

Les analyses sont faites sur un appareil Quantachrome NOVA 1000°, dont on peut tirer plusieurs résultats tels que la taille des pores, volume poreux en utilisant différents méthodes telles que BJH, t-plot,  $\alpha$ -plot et d'autres méthodes.

**2- Diffraction des Rayons X (DRX) [156]:**

La diffraction des rayons X est une méthode classique de caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence l'écartement entre les feuillets des argiles et de détecter la présence éventuelle d'autres phases. Du fait du caractère bidimensionnel du réseau de la montmorillonite on

n'observe sur les diffractogrammes de rayons X que les raies (hk0), (0k0) et (001), qui sont les raies les plus intenses et qui correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans de feuillets et sont donc représentatives des distance réticulaire  $d_{001}$  (faible angle). Les distances réticulaires déduites de la position des raies permettent en soustrayant l'épaisseur des feuillets d'accéder aux distances interfoliaires qui augmentent lors de l'intercalation. Les raies correspondant aux plans (hk0) et (0k0) sont représentatives de la structure du feuillet de l'argile et peuvent être exploitées afin d'évaluer la stabilité du réseau lors des traitements thermiques.

Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où :

$\theta$  (°) : angle de diffraction de rayons se traduisant par une raie d'intensité I.

$d_{hkl}$  (nm) : distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl)

$\lambda$  (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé.

n (nombre entier) : ordre de diffraction.

Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées :

Méthode des plaquettes orientées : une suspension argileuse est évaporée sur une plaquette en verre à température ambiante, on obtient ainsi une orientation préférentielle des particules selon les plans (001) des feuillets. Ces raies apparaissent plus intenses que dans le cas des poudres.

Méthodes des poudres : par cette technique, aucune direction particulière n'est privilégiée, ce qui permet de mettre en évidence le désordre des feuillets les uns par rapport aux autres.

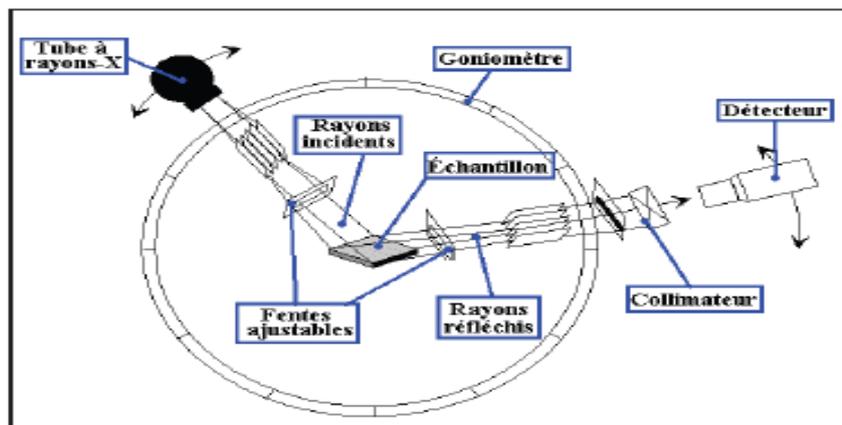


Figure 4 : Schéma de l'installation de l'appareillage DR-X [151]

Appareillage :

Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type PW.1830.Philips, avec une anticathode Cu ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ).

### 3- Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [156]:

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées.

Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage.

Appareillage :

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Spectrometer à transformier de Fourier avec un accessoire ATR.

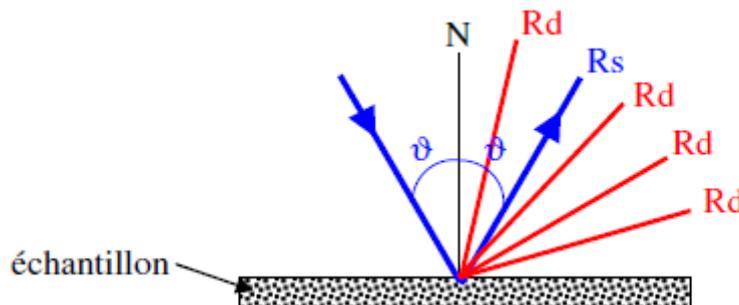
### 4- Spectroscopie UV-visible Solide [156]:

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituées de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire ( $R_s$ ) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse ( $R_d$ ) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

**les deux composantes de réflexion :spéculaire ( $R_s$ ) et diffuse ( $R_d$ )**

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus Chemin optique de la mante religieuse :



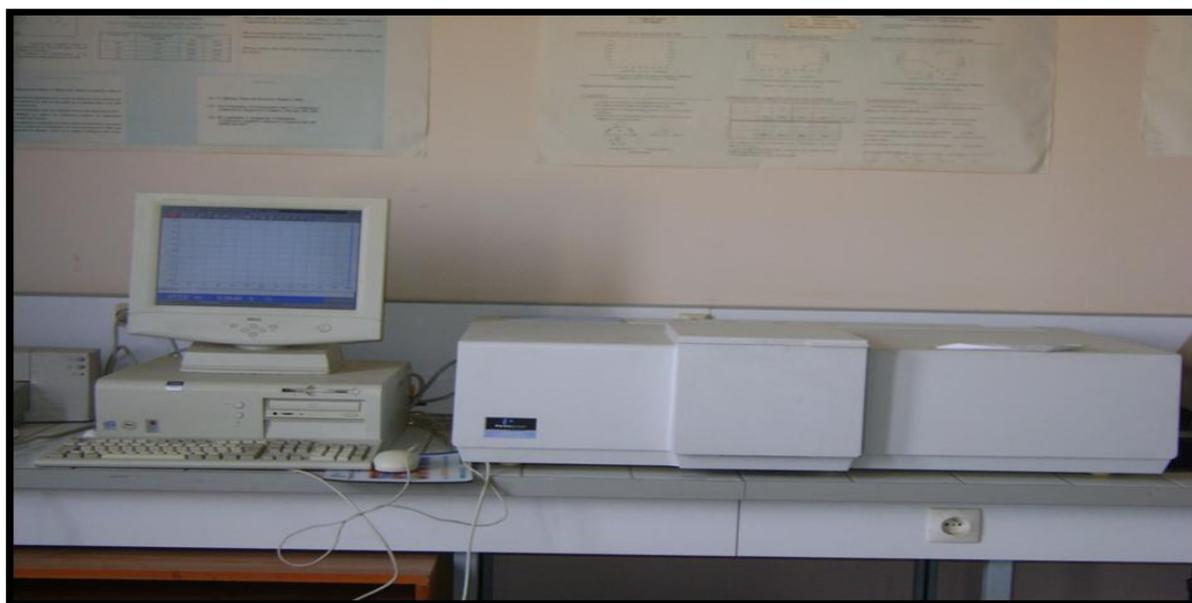
*Figure 5: Schéma du système utilisant la réflexion diffuse*

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 réfléchi  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectrometer.



*Figure 6: Appareil de l'Ultraviolet-visible*

#### **5- Capacité d'échange cationique [157, 158] :**

La détermination de la CEC de la Bentonite de Maghnia a été effectuée par échange des cations de Barium  $Ba^{2+}$  par la méthode conductimétrique.

Mode opératoire :

On met en suspension 1 g d'argile séchée dans 100 mL d'eau distillée pendant 20 min, on ajoute à la suspension 150 mL d'une solution  $BaCl_2$  (1M) tamponnée à pH = 8,2 par le triethanolamine, le mélange est maintenu sous agitation et à une température de 343 K pendant 4 heures, on répète cette opération 4 fois afin d'assurer la saturation complète de l'échantillon ce dernier est lavée jusqu'au test négatif de nitrate d'argent  $AgNO_3$  et séché à 333 K, on obtient ainsi l'échantillon Mont-Ba

0,5 g de Mont-Ba est dispersé dans 50 mL d'eau distillée. On procède à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de Magnésium.

**6- Caractérisation physico-chimique [151] :****a) *Mesure de la colloïdalité :***

Les argiles humides ou en suspension concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle « micelles » pour les composés colloïdaux.

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées, se répartissant selon une double couche :

1. Une couche fixe de faibles épaisseurs liées au solide
2. Une couche diffuse et mobile, formant une sorte de nuage

Par exemple, dans le cas de la montmorillonite, la charge est due à la dissociation des groupes hydroxyles de bordures et d'autre part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique provoquant un déficit en charge.

**Mode opératoire**

La première opération est la mise en suspension de 4 g d'argile séchée préalablement à 105 °C dans 100 mL d'eau distillée avec 0,2 g d'oxyde de magnésium. La suspension obtenue est agitée pendant 15 min puis abandonnée au repos pendant 24 heures. On note le volume surnageant et la colloïdalité sera déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

C : colloïdalité %

V : volume d'eau surnageant en mL

Remarque :

L'oxyde de magnésium est utilisé comme défloculant, ce qui provoque la stabilité de la suspension. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats.

**b) *Mesure de pH de la suspension argileuse:***

L'acidité de l'argile est mesurée en utilisant un pH-mètre à électrode de verre. Pour ce faire une masse de 1 g d'argile est introduite dans 100 mL d'eau distillée déminéralisée, la solution est agitée d'une manière continue pendant 24 heures, puis filtrée. Le pH est mesuré au repos sur le filtrat.

**c) *Mesure de l'humidité :***

Procédure :

- Peser 10 g de Bentonite sur un verre à montre.
- Sécher à l'étuve à une température de 105 °C, suivre l'évolution de la masse

pendant le temps jusqu'à un poids constant.

$$\% H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} * 100$$

$H$  : humidité.

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage.

$m_2$  : masse de l'échantillon avant séchage.

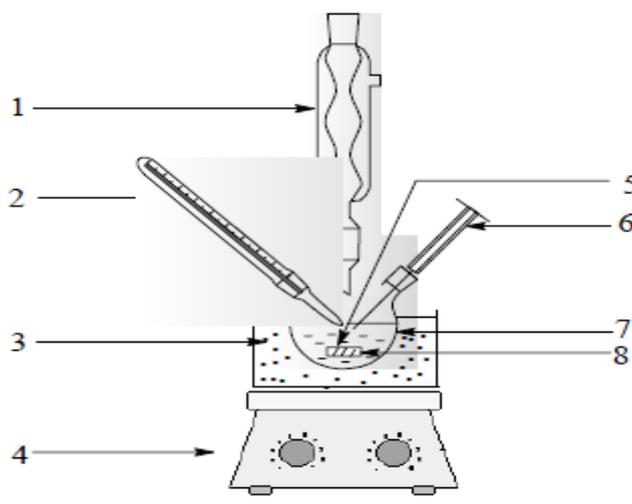
### III) Test catalytique :

L'activité catalytique du catalyseur préparé a été testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio butyle. A titre comparatif, nous avons même testé la réaction à blanc (sans catalyseur) et dans les mêmes conditions pour constater l'effet du catalyseur.

#### 1- Mode opératoire :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons le cyclohexane 6,5 mL (60 mmol) avec la quantité approprié de TBHP pendant 24 h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Dans un ballon tri-col équipé d'un réfrigérant (Figure 7) nous introduisons 0,04 g de catalyseur, une quantité de solvant, et la phase organique du (TBHP + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Le mélange est mis sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain marie.



- 1 : Réfrigérant.      2 : Thermomètre.      3 : Bain marie.  
4 : Plaque chauffante agitatrice.      5 : Entré de gaz.      6 : Seringue.  
7 : Ballon tri col.      8 : Barreau magnétique

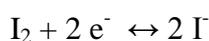
**Figure 7: Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane**

**2- Dosage Iodométrique:**

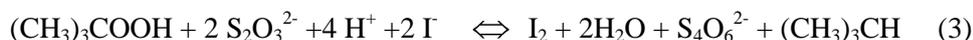
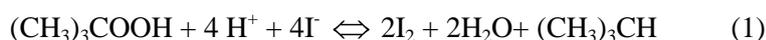
On prélève 0,5 mL de la phase aqueuse ou du mélange réactionnel, on ajoute 10 mL d'eau distillée, on acidifié le milieu par 5 mL d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 95 – 97 %) dilué dans 10 mL d'eau distillée. A l'aide d'une micro-burette, 0,5 mL de ce mélange est versé sur 1 g d'iodure de potassium ( $KI$ ) dilué dans 10 mL d'eau distillée. On agite pendant 10 min puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) 0,1 M.

## 1) Principe de la méthode :

La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur des phénomènes d'oxydoréduction, liés à la transformation de l'iode élémentaire en ion  $I^-$  ou inversement :



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions  $I^-$  en iode  $I_2$  (en milieu acide) (Eq 1) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Eq 2) ; l'équation 3 représente l'équation générale du dosage.



## 2) Méthode calcul:

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction à l'instant t. En examinant l'équation (3), on remarque qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de  $Na_2S_2O_3$ .

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

$$n = C_a * \frac{V_a}{2}$$

$C_a$  : étant la concentration de  $Na_2S_2O_3$  (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction d'oxydation à l'instant t est :

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

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

### 3- Analyse par Chromatographie en phase gaz :

On prélève 0,1 mL de la phase organique, à l'instant t, et on ajoute 0,04 mL de pentanol (étalon interne) et 0,5 mL de triphénylphosphine pour la décomposition du hydroperoxyde de cyclohexyl et du TBHP restant pour ne pas abimer la colonne, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,3  $\mu$ L de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

#### a) Principe de la CPG :

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure 8 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

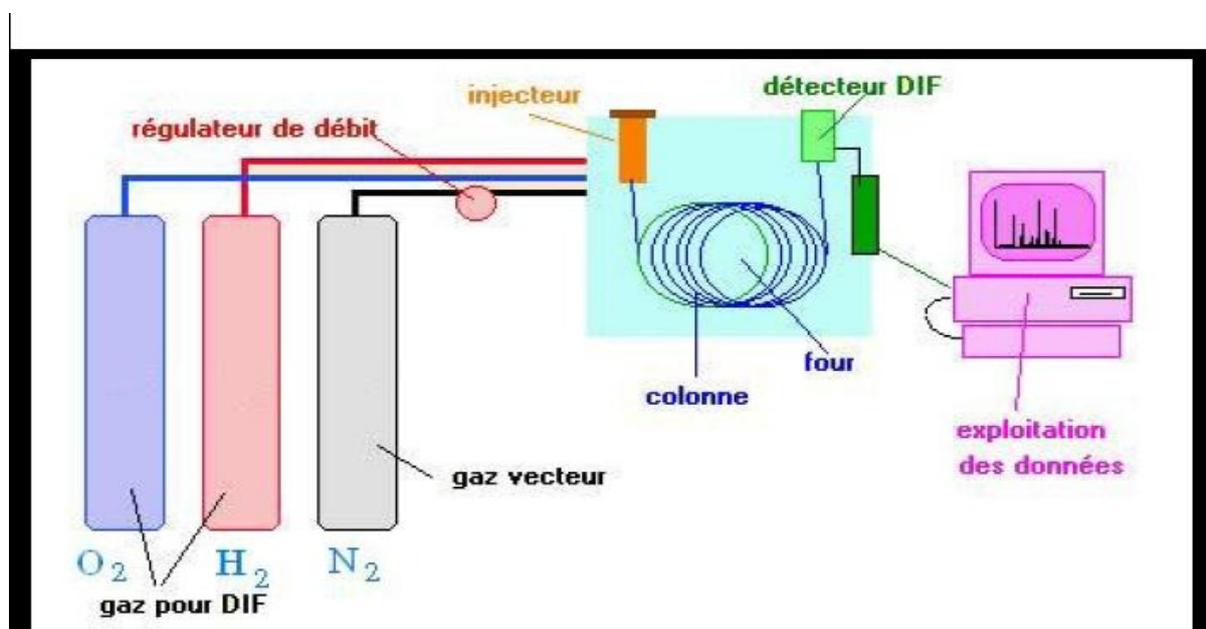


Figure 8 : Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

**b) Condition d'utilisation de la CPG :**

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Carbowax solgel » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

- Pressions :
  1. P (N<sub>2</sub>) = 120 KPa
  2. P (O<sub>2</sub>) = 20 KPa
  3. P (H<sub>2</sub>) = 40 KPa

Température du four : de 40 à 150°C par une montée de 5°C/min

**c) Etalonnage de la CPG**

Des mélanges de compositions différentes et connues des substances dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas il s'agit d'un mélange cyclohexane, cyclohexanol, cyclohexanone et l'étalon interne (le 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 soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

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

$n_x$  et  $n_{et}$  sont respectivement, le nombre de mole du cyclohexanol, cyclohexanone, cyclohexane et de l'étalon interne.

$A_x$  et  $A_{et}$  sont respectivement, les aires du pic chromatographique de cyclohexane ou cyclohexanol ou le cyclohexanone et de l'étalon interne.

En traçant  $n_x/n_{et} = f(A_x/A_{et})$  (voir figure) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse  $\lambda_x/\lambda_{et}$ .

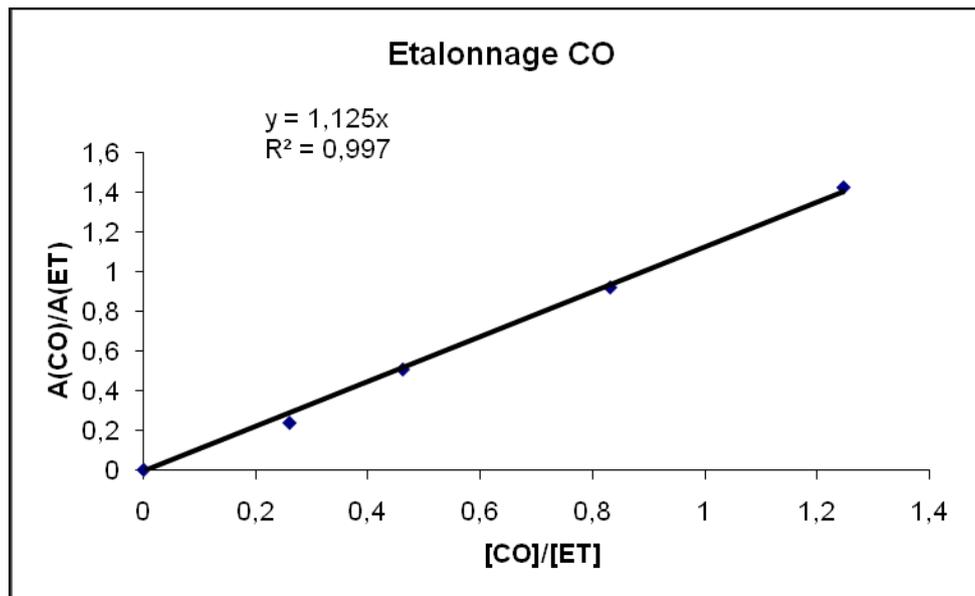


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du cyclohexanone

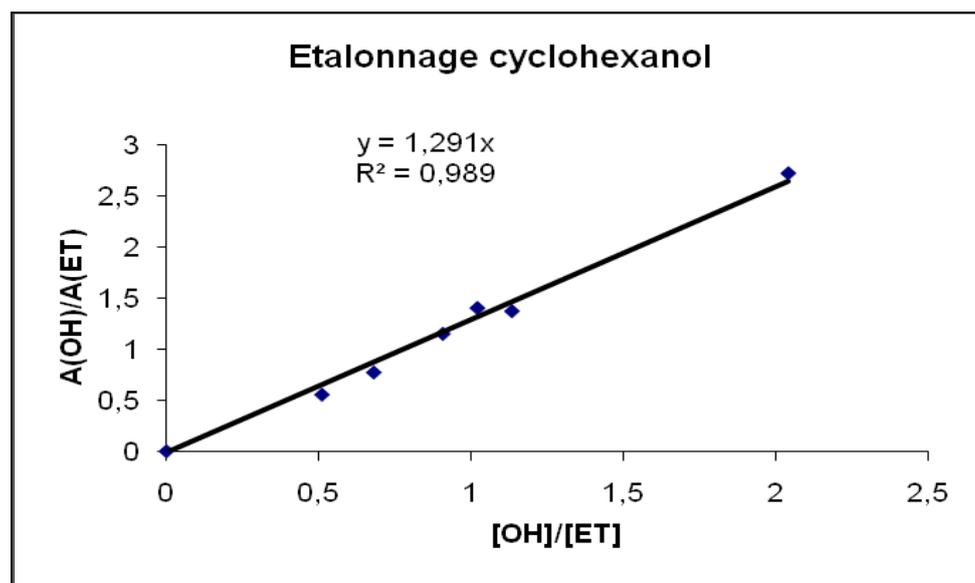


Figure 10: Courbe d'étalonnage du cyclohexanol

d) *Calcul des concentrations :*

Le principe de calcul des résultats de la CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C * \lambda$$

Où A : surface du pic

C : concentration du produit

$\lambda$  : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on

établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement.

Ainsi on peut déterminer  $\lambda_x/\lambda_{et}$ , et par suite on calcul la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

$$C_x = A_x / A_{et} * \lambda_{et} / \lambda_x * C_{et}$$

Le rendement du mélange olone est calculé par la relation suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{Cyclohexanol} + \text{cyclohexanone}}{\text{cyclohexane}_{initial}} * 100$$

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

## CHAPITRE III : Résultats & discussion

**I) Caractérisation des matériaux argileux :**

**1- Caractérisation de la Bentonite:**

*a) Analyse chimique :*

Le tableau 1 montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de Bentonite de Hammam Bouhrara (carrière de Roussel) à l'état naturel.

**Tableau 1 : Analyse chimique de la Bentonite naturelle [151]**

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O et autres	Total
<b>Roussel (%)</b>	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	100,01

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO <sub>4</sub>
<b>Roussel (ppm)</b>	210	160	20	35	70	270	810

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>) et 4,8 (substitution maximale de l'ion Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup>). Pour évaluer le degré de pureté de notre Bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif. Ce rapport pour la Bentonite de Roussel à l'état brut est de 6,44.

*b) Analyse minéralogique [151] :*

L'échantillon de Bentonite brute est analysé par diffraction des rayons X pour déterminer la composition minéralogique.

Le diffractogramme révèle la présence de plusieurs autres pics de faible intensité. Cependant, ces pics peuvent être groupés pour coïncider avec les diffractogrammes standard de plusieurs autres minéraux qui sont normalement rencontrés dans la Bentonite tels que la chlorite, l'illite, ...etc. Le tableau suivant montre le résultat de cette analyse.

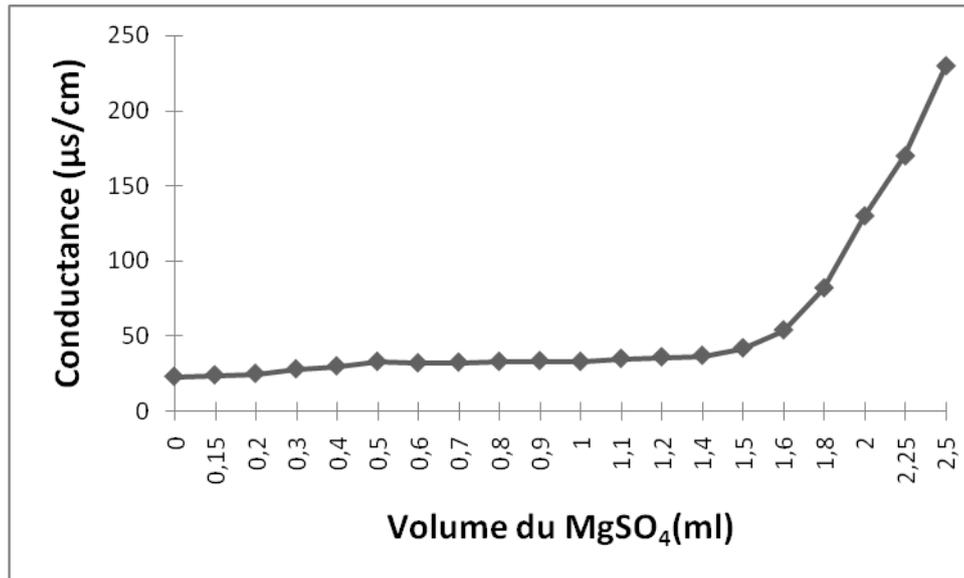
**Tableau 2. Répartition des minéraux contenus dans la Bentonite [151].**

Minéraux	Roussel (%)
Montmorillonite	75 - 80
Quartz	05 - 10
Feldspaths	3 - 5
Gypse	Tr
Anhydrite	Tr
Illite	1 - 2
Carbonates	1 - 2
Biotite	1 - 2
Verre volcanique	< 1
Rutile	-
Zircon	Tr
Zéolite	Tr

D'après ce résultat, nous remarquons que la Bentonite de Roussel renferme un taux élevé de montmorillonite (75 – 80 %) et une faible teneur en quartz libre (5 – 10 %). Nous notons aussi, qu'elle présente une teneur très faible en verre volcanique qui lui est très nuisible à sa qualité.

**c) Capacité d'échange cationique :**

Sur la figure 1, nous présentons la variation de la conductivité électrique en fonction du volume de  $MgSO_4$  additionné à la Bentonite naturelle échangée au Ba. Le point équivalent est déterminé par l'intersection des deux demi-droites. Le volume de sulfate de magnésium de formule  $MgSO_4, 7H_2O$  et de concentration de 0,116 M représentant l'abscisse de ce point équivalent est  $V = 1,5$  mL.



**Figure 1: Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de MgSO<sub>4</sub> sur la Bentonite naturelle**

La relation donnant la capacité d'échange cationique est:

$$CEC = 0,116 \times 2 \times V \times 200$$

Soit : CEC = 69,6 meq/100g d'argile.

**d) Analyse Texturale :**

Les valeurs de la surface spécifique de la Bentonite naturelle et purifiée sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 3 : Surface spécifique du Bentonite.**

Argile de Roussel	Bentonite naturelle	Bentonite Na <sup>+</sup>
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	45,6	80,7

**e) Analyse physico-chimique :**

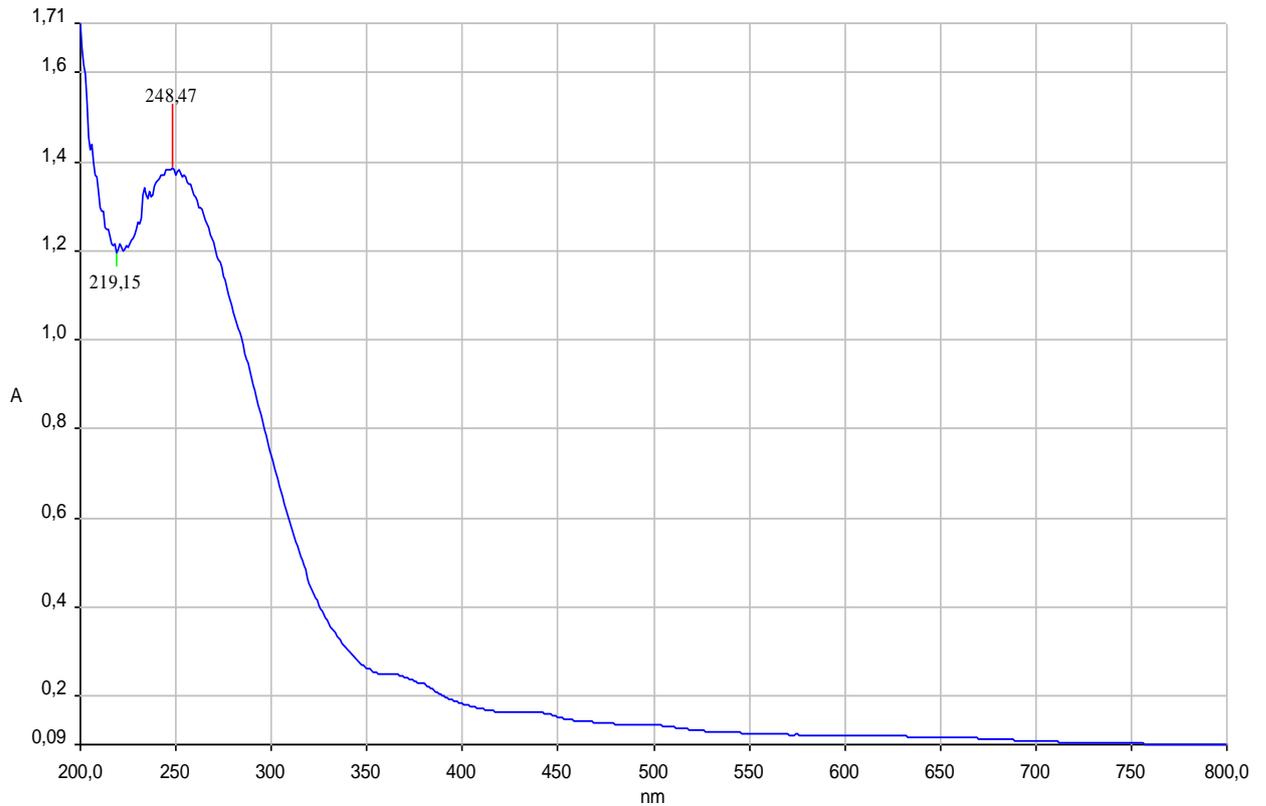
Les analyses effectuées sur la bentonite naturelle sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la Bentonite naturelle.**

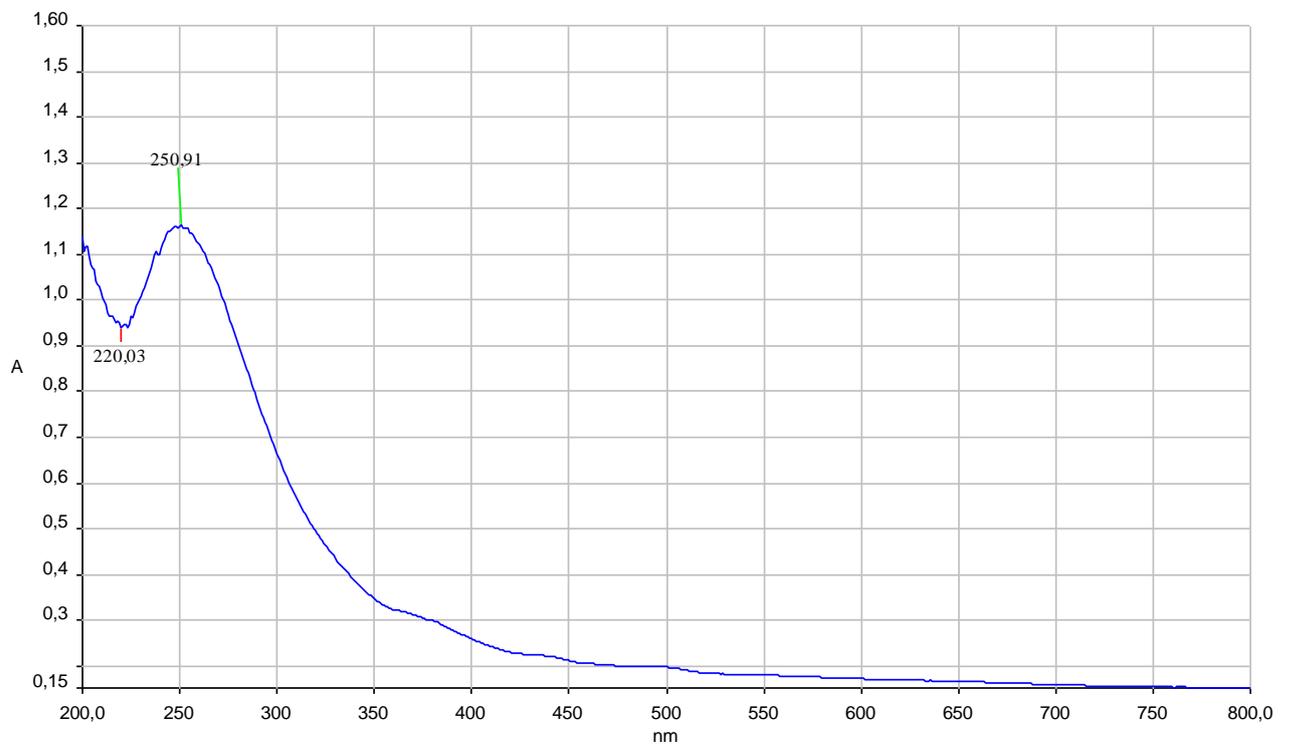
Paramètres	pH	Colloïdalié	Humidité
Echantillon : Roussel	7,55	69 %	19 %

**f) Caractérisation par UV- visible Solide :**

Les figures 2 et 3 représentent les spectres UV-vis de la Bentonite naturelle et purifiée.



**Figure 2: Spectre UV-vis de la Bentonite naturelle**

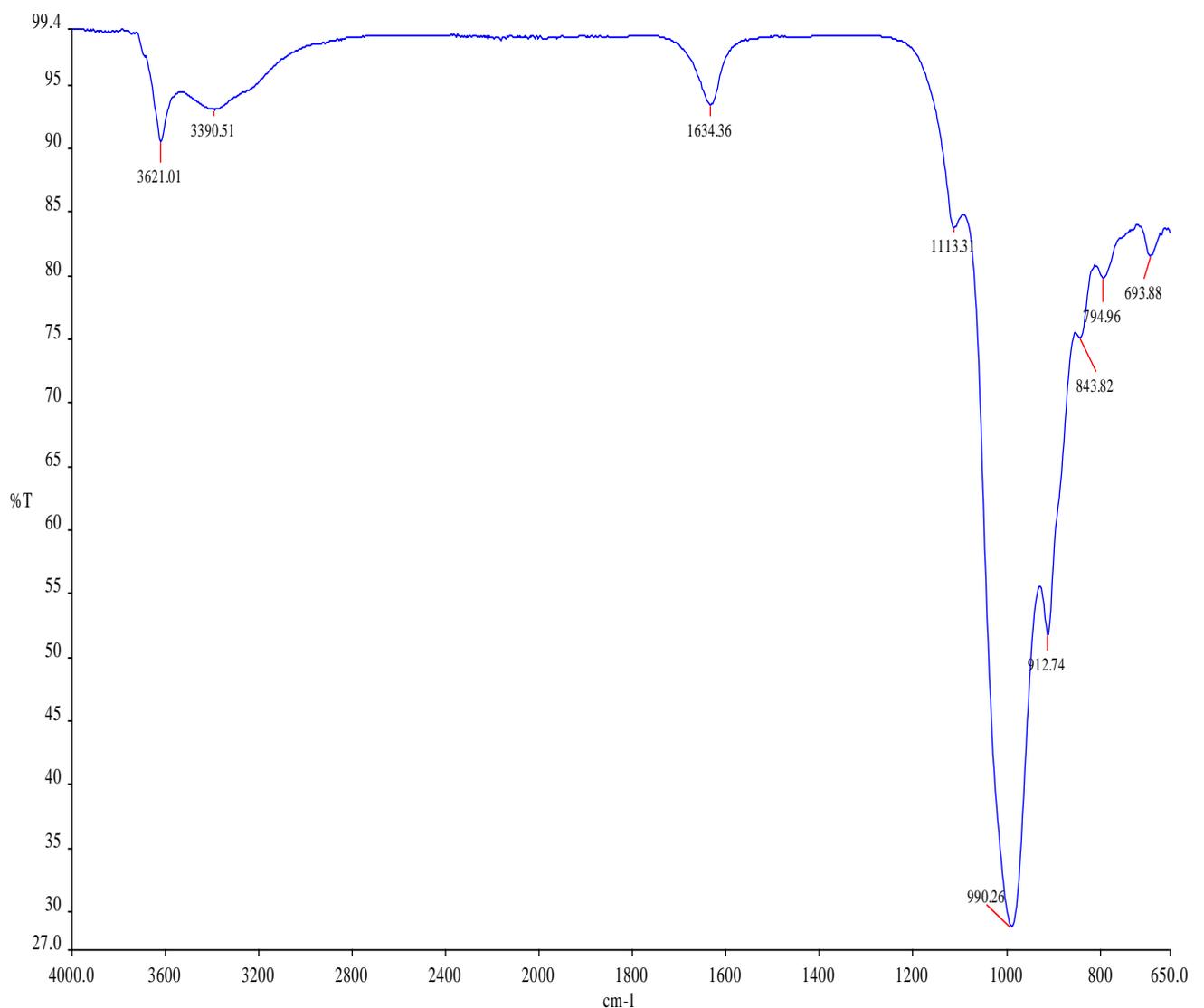


**Figure 3 : Spectre UV-vis de la Bentonite Purifiée**

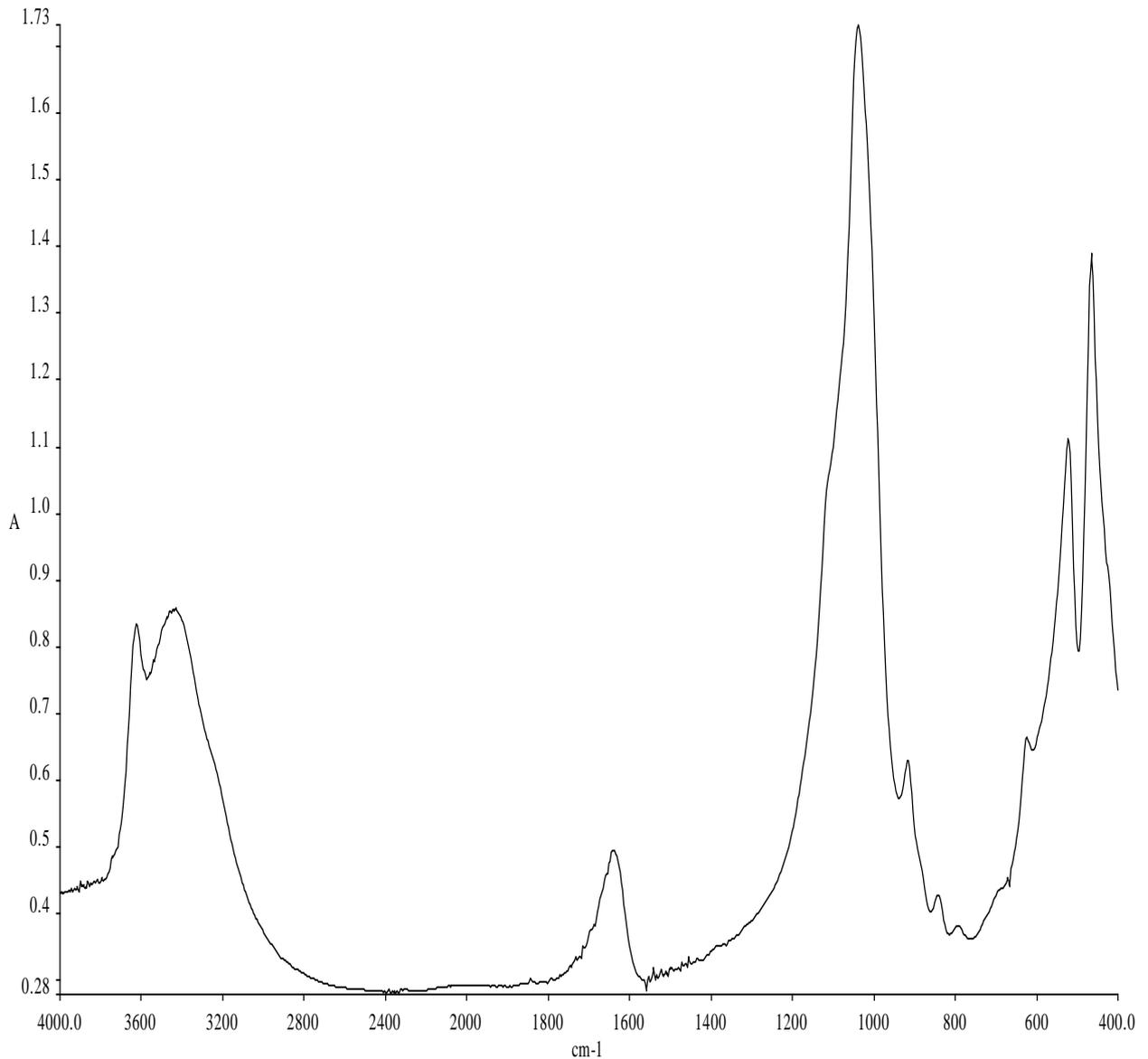
La montmorillonite naturelle et celle échangée au sodium montrent la présence d'une bande large centrée à environ 250 nm qui est assignée à ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$  ou  $OH_2 \longrightarrow Fe^{3+}$ ) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite [159]. Nous remarquons aussi que l'absorbance de cette bande diminue après purification.

**g) Caractérisation par spectrométrie Infrarouge (IRTF) :**

Les figures 4 et 5 représentent les spectres infrarouges de la Bentonite naturelle et purifiée. Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.



**Figure 4 : Spectre Infrarouge de la Bentonite naturelle**



**Figure 5 : Spectre Infrarouge de la Bentonite purifiée**

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation. L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau suivant:

**Tableau 5:** Les fréquences IR des vibrations des liaisons de la Bentonite Brute

	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): OH	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O-Al <sup>VI</sup>	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Al <sup>VI</sup> -OH
<i>Argile de Roussel</i>	3621, 1634	990,16	692	912

• **Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :**

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

- **Liaisons O-H**

Le spectre de la Bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [152].

La bande située dans l'intervalle 3200 - 3800  $\text{cm}^{-1}$ , avec des pics intenses à 3620 - 3640  $\text{cm}^{-1}$  et à 3400  $\text{cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620 - 3640  $\text{cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640  $\text{cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium (3620  $\text{cm}^{-1}$ ) [152]. Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3621  $\text{cm}^{-1}$  et révèle ainsi la présence du magnésium dans la structure des Bentonites analysées.

- **Liaisons Si-O**

Le spectre enregistré de la Bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 990,26  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents (Al<sup>3+</sup>) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

- **Liaisons Si-O-M<sup>VI</sup>**

La notation M<sup>VI</sup> désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400 - 550  $\text{cm}^{-1}$  [151].

### Liaisons $M^{VI}-OH$ ( $M^{VI} = Al, Mg$ et $Fe$ )

Dans les montmorillonites, les vibrations  $Al^{VI}-OH$  se manifestent à  $920\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $815 - 915\text{ cm}^{-1}$  [151], c'est le cas de l'échantillon analysé de la Bentonite brute qui présente un pic à  $912\text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées

#### h) Caractérisation par Diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la Bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la Bentonite brute de Roussel est montré sur la figure suivante :

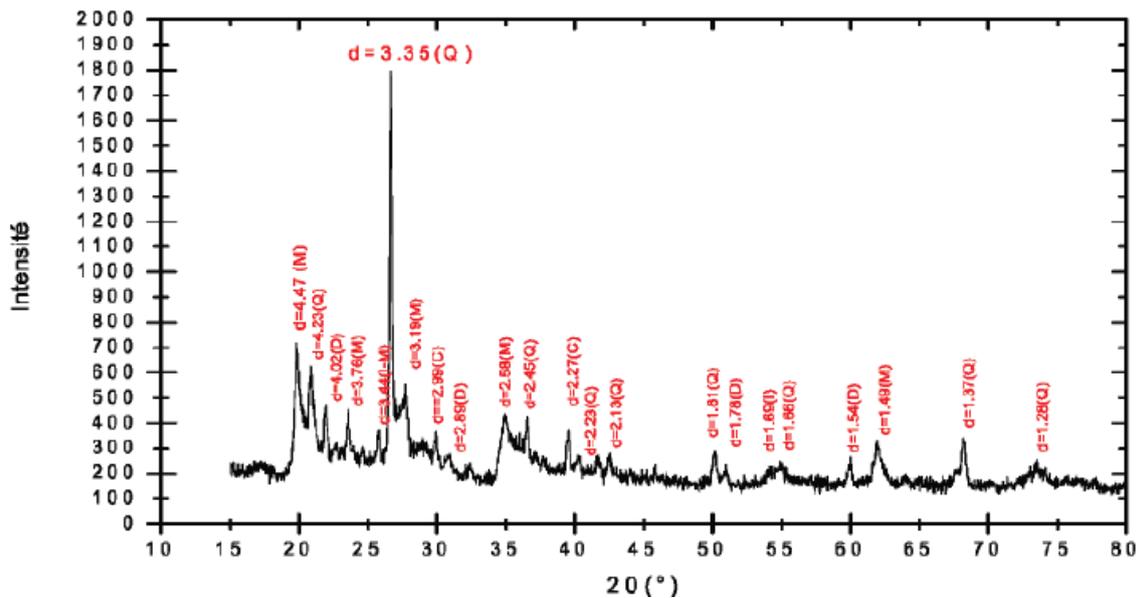


Figure 6 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la Bentonite brute [151]

#### Traitement du spectre et identification des minéraux argileux :

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Dans ce spectre, on peut convertir les valeurs angulaires en espace basal d (en Angströms) en appliquant la Loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident. L'utilisation des normes ASTM, nous a permis d'identifier les phases argileuses et les impuretés composant la Bentonite brute. L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

**Tableau 6 : Identification des différents minéraux argileux [151]**

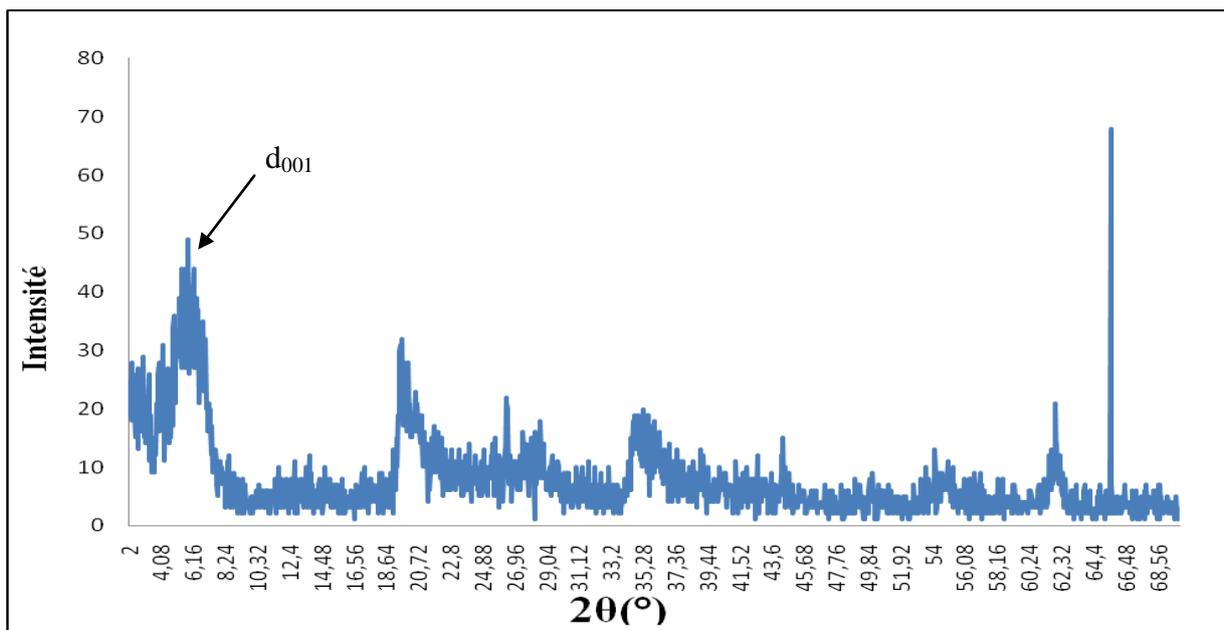
N° Pic	2θ(°) exp	d <sub>hkl</sub> exp	d <sub>hkl</sub> ASTM	Plans hkl	Nature des phases
<b>1</b>	19,8391	4,47	4,50	110 / 020	M
			4,46	110 / 020	I-M
<b>2</b>	20,9798	4,23	4,23	320 / 221	Q
<b>3</b>	22,1068	4,02	4,00	420 / 403	Q
			4,03	101	D
<b>4</b>	23,6283	3,76	3,77	200	M
<b>5</b>	25,9107	3,44	3,33	431 / 333	Q
			3,33	005	I-M
<b>6</b>	26,5910	3,35	3,34	101	O
			3,35	066	I
<b>7</b>	27,8858	3,19	3,21	114	M
<b>8</b>	29,9780	2,99	3,02	005	M
			3,03	104	C
<b>9</b>	30,9290	2,89	2,90	113	I
			2,89	104	D
<b>10</b>	34,6525	2,58	2,58	006	M
			2,58	100	I
<b>11</b>	36,5545	2,45	2,45	117'	Q
<b>12</b>	39,5830	2,27	2,27	040	I
			2,28	113	C
<b>13</b>	40,3438	2,23	2,23	111	Q
<b>14</b>	41,6752	2,16	2,15	007	M
<b>15</b>	42,4359	2,13	2,127	200	Q
			2,14	202	I
<b>16</b>	45,8559	1,97	1,97	201	Q
<b>17</b>	50,2780	1,81	1,81	112	Q
			1,80	018	D
<b>18</b>	51,2289	1,78	1,78	116	D
<b>19</b>	54,0819	1,69	1,70	009	M
			1,69	133'	I
<b>20</b>	55,2231	1,66	1,659	103	Q
			1,66	442	I
<b>21</b>	59,9780	1,54	1,54	211	Q
			1,54	122 / 027	D
<b>22</b>	62,0702	1,49	1,493	060	M
			1,50	119	C
			1,48	426	I
<b>23</b>	63,9722	1,45	1,45	113	Q
<b>24</b>	68,3467	1,37	1,37	203	Q
<b>25</b>	73,6722	1,28	1,28	104	Q

Les distances réticulaires  $d$  (hkl) mesurées, peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape, l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature. Le tableau 6 montre les angles de diffraction et les distances réticulaires de chaque composant. D'après ces résultats, les phases cristallines majeures contenues dans la Bentonite brute sont les minéraux suivants: la montmorillonite, quartz et l'illite.

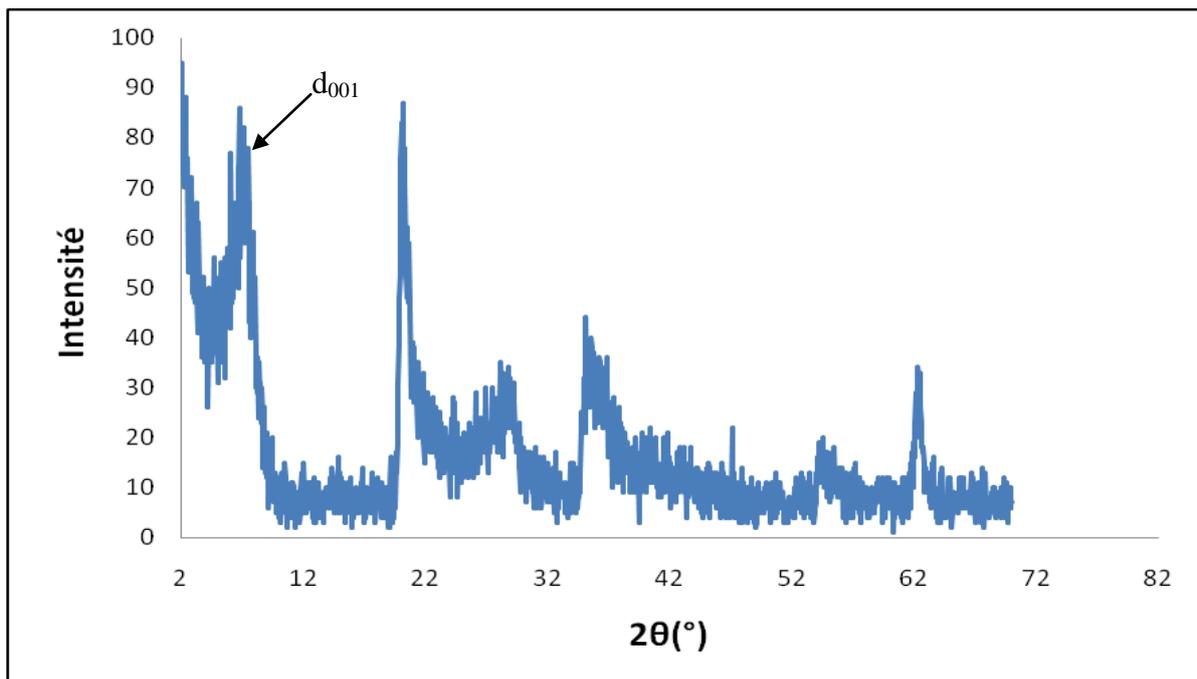
Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite. L'examen du diffractogramme d'un échantillon de Bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ( $d = 4,47 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 19,84^\circ$ ), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la Bentonite. Par contre les pics à ( $d = 2,58 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 34,65^\circ$ ) et à ( $d = 1,69 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 54,08^\circ$ ) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ( $d = 3,35 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 26,53^\circ$ ) et à ( $d = 4,23 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 20,89^\circ$ ) comme impureté majeure dans la Bentonite brute. La calcite à ( $d = 2,99 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 29,97^\circ$ ) et ( $d = 2,27 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 39,58^\circ$ ) montre l'existence en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ( $d = 4,02 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 22,10^\circ$ ) et à ( $d = 2,89 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 30,92^\circ$ ) sur le spectre montrent la présence de dolomite.

L'analyse par diffraction des rayons-X de l'échantillon provenant du gisement Roussel et celui purifié sont représentés sur les figures suivantes :



**Figure 7: Spectre de diffraction des rayons-X de la Bentonite naturelle**



*Figure 8: Spectre de diffraction des rayons-X de la Bentonite purifiée*

Nous remarquons que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 16 Å dans la Bentonite naturelle à 13,06 Å dans la Bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$ , remplacés par  $\text{Na}^+$  de rayon atomique plus petit.

## 2- Caractérisation du catalyseur :

### a) Analyse texturale :

La surface spécifique des matériaux argileux est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (- 195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

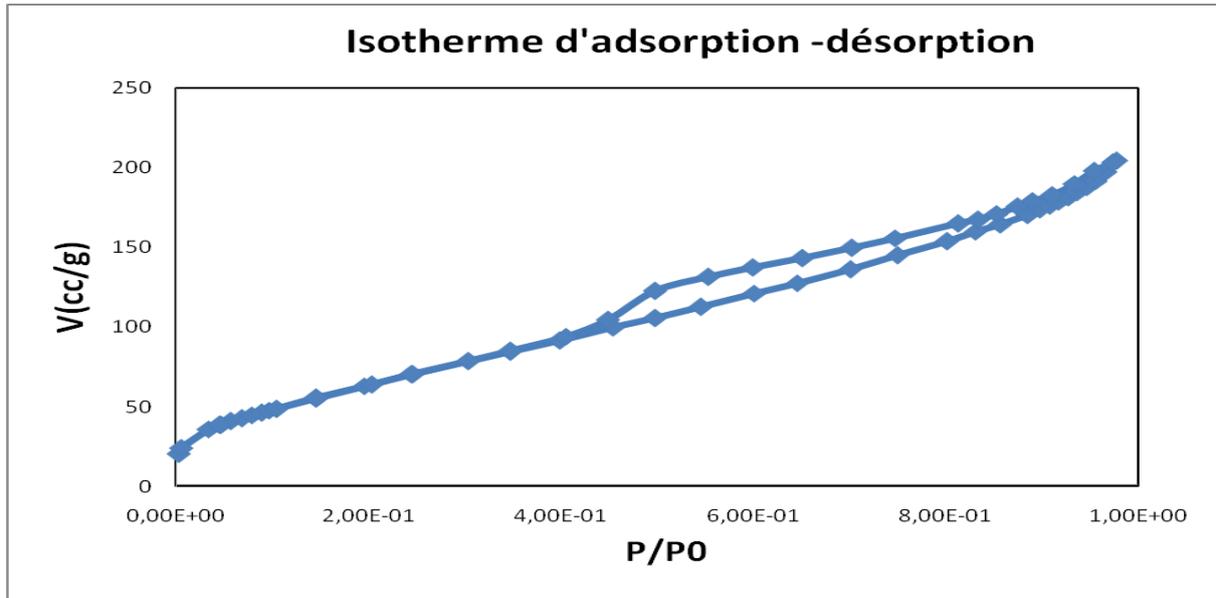
Les échantillons sont soumis au préalable à une désorption sous flux d'azote, à une température égale à 200 °C pendant 2 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide (- 195 °C).

Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot [160, 161].

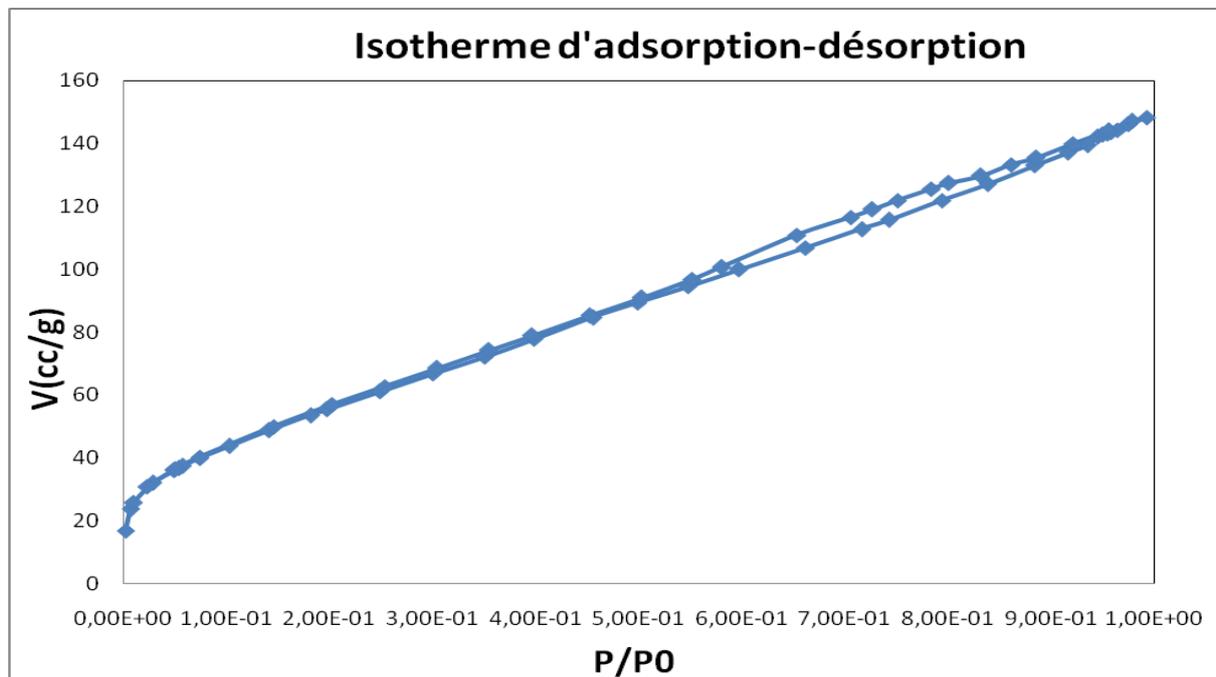
La différence entre la surface spécifique BET et la surface spécifique externe est

désignée comme étant la surface spécifique des micropores. La taille des pores est déterminée à partir de la phase d'adsorption de l'isotherme d'adsorption de l'azote (méthode BJH).

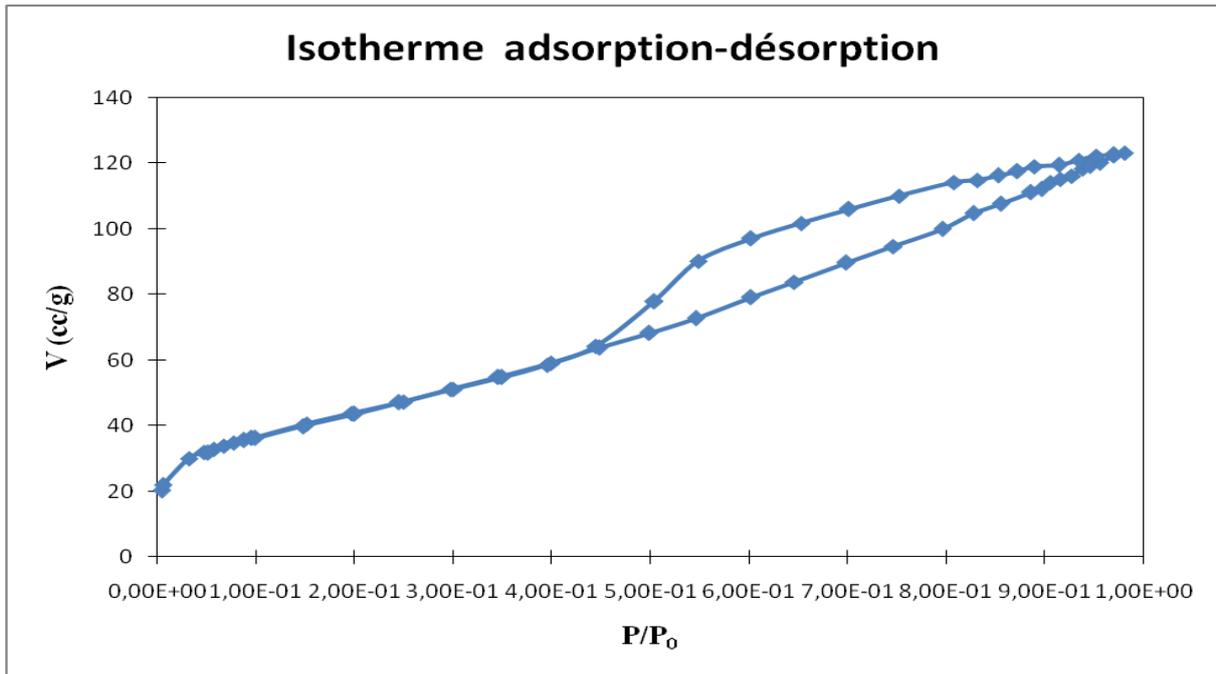
Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote des échantillons de titane intercalé dans l'argile avant et après calcination et aussi du vanadium supporté sur la Bentonite intercalé par le titane sont présentées sur les figures, 9,10 et 11.



*Figure 9 : Isotherme d'adsorption-désorption du Ti-PILC non calciné*



*Figure 10: Isotherme d'adsorption -désorption du Ti-PILC calciné*



*Figure 11 : Isotherme d'adsorption-désorption du 3V/Ti-PILC*

Nous remarquons que les matériaux préparés présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme montre la présence des micropores dans la structure de nos matériaux.

Le tableau 7 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes. Nous remarquons une augmentation importante de la surface spécifique de la Bentonite après l'intercalation du titane où il est passé de 80 à 230 m<sup>2</sup>/g avant traitement thermique, après calcination la surface spécifique diminue mais reste autour 200 m<sup>2</sup>/g, ce qui indique la formation des piliers d'oxyde de titane dans l'espace interfoliaire. Cette surface élevée favorise une bonne dispersion du vanadium sur la Bentonite intercalée par le titane.

Après imprégnation du vanadium dans la Bentonite intercalée par le titane, la surface spécifique diminue de façon significative, on notera aussi une diminution du volume poreux et microporeux ce qui peut être expliqué par le blocage de quelques pores par les espèces de vanadium. Ce phénomène a été observé par Afraoui et al [48].

**Tableau -7:** Adsorption d'azote sur les matériaux argileux

Caractéristiques	Grandeurs	Ti-PILC (nc)	Ti-PILC (c)	3V/Ti-PILC
Surface (m <sup>2</sup> /g)	Surface spécifique à P/P <sub>0</sub> = 0,2466	230,794	200	154,682
	Surface spécifique BET	255,706	215,015	160
	Surface spécifique Langmuir	329,714	281,786	211,275
	Surface spécifique externe	166,866	106,181	99,366
	Surface des micropores	88,84	108,835	60,887
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	128,984	114,117	85,071
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	170,255	116,664	131,753
Volume (cc/g)	Volume total des pores (<1014,7 Å à P/P <sup>o</sup> = 0,9806)	0,316	0,23	0,191
	Volume des micropores par t-plot	0,043	0,056	0,037
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	0,24	0,171	0,142
	Volume des pores cumulé par désorption BJH des pores	0,256	0,17	0,165
Taille des Pores (Å)	Diamètre moyen des pores	3,67	3,05	3,675
	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	34,275	30,549	34,058
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	38,15	30,584	43,185

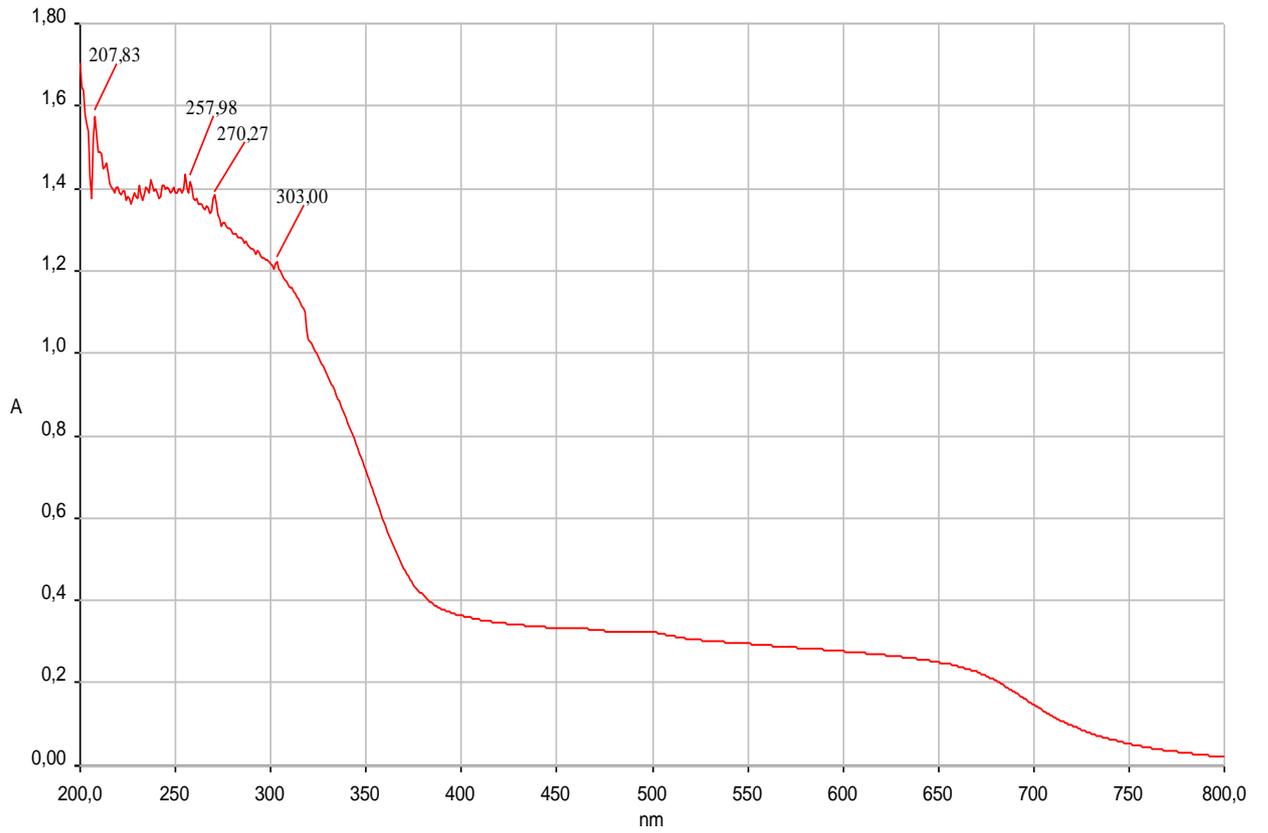
**Note :**

*nc : non calciné*

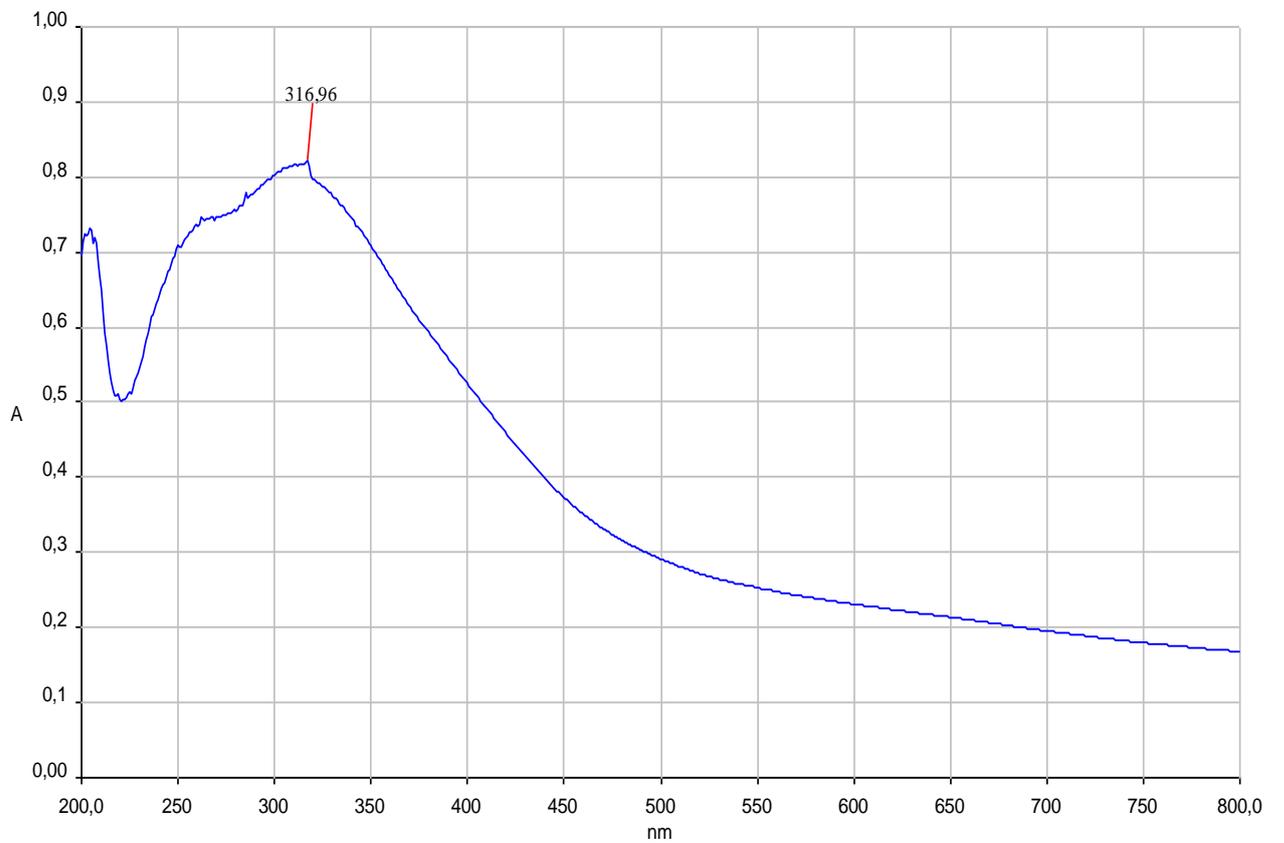
*c : calciné*

**b) Caractérisation par UV-vis solide:**

Les spectres d'analyse par UV-vis du titane intercalée dans la Bentonite et de notre catalyseur 3V/Ti-PILC sont représentés sur les figures 12 et 13.



*Figure 12: Spectre UV-vis du Ti-PILC (calciné)*



*Figure 13 : Spectre UV-vis du 3V/Ti-PILC*

Le spectre du titane intercalé dans la Bentonite montre deux pics situés autour 260 et 310 nm qui peuvent être attribués aux espèces Ti octaédrique isolées et à la forme cristal « anatase », on note aussi un pic faible autour de 210 nm qui peut être attribué aux espèces Ti tétraédrique isolées [162].

Le spectre de 3V/Ti-PILC montre un pic autour 320 nm, ceci peut être attribué aux faibles chaînes de vanadium polymérisé, aussi au vanadium tétraédrique et à la configuration pyramidale à base carrée [162].

La déposition par imprégnation du vanadium sur Ti-PILC cause une diminution partielle de l'intensité d'absorption principale qui se résulte de l'interruption de la chaîne Ti-O-Ti par l'incorporation des espèces de vanadium [162].

c) *Caractérisation par Diffraction des rayons-X:*

Le spectre de diffraction des rayons-X de la Bentonite à piliers de titane est présenté sur la figure 14.

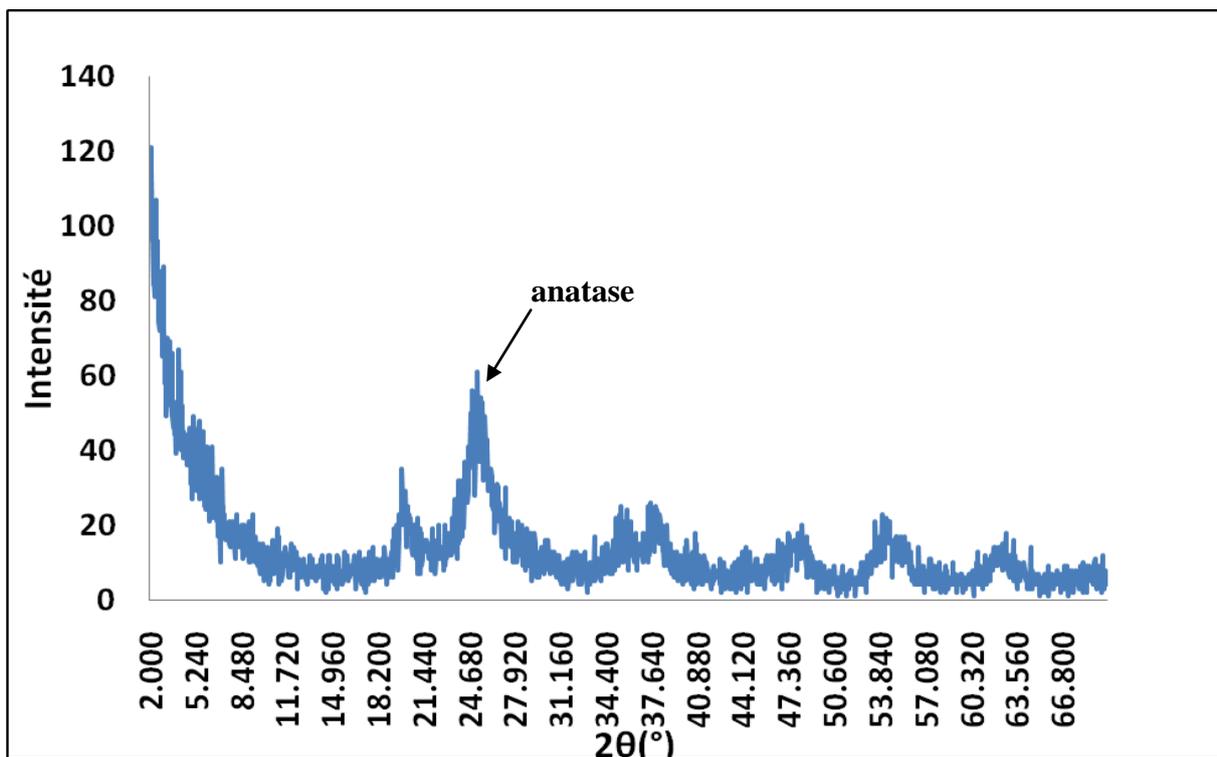


Figure 14: Spectre de diffraction des rayons-X du Ti-PILC

Le spectre montre une Bentonite à piliers délaminiées qui ne présente pas une réflexion (001). Elle montre des diamètres de pores plus grands que ceux d'une Bentonite à piliers laminée. Le pic  $2\theta$  (19 - 20°) représente la somme des indices  $hk$  (02) et (11) et celui à 35° représente quant à lui la somme des indices  $hk$  (13) et (20). Le pic  $2\theta = 25,3^\circ$  correspond à  $\text{TiO}_2$  anatase. [163].

Le spectre de diffraction des rayons-X de notre catalyseur 3V/Ti-PILC est montré sur la figure 15.

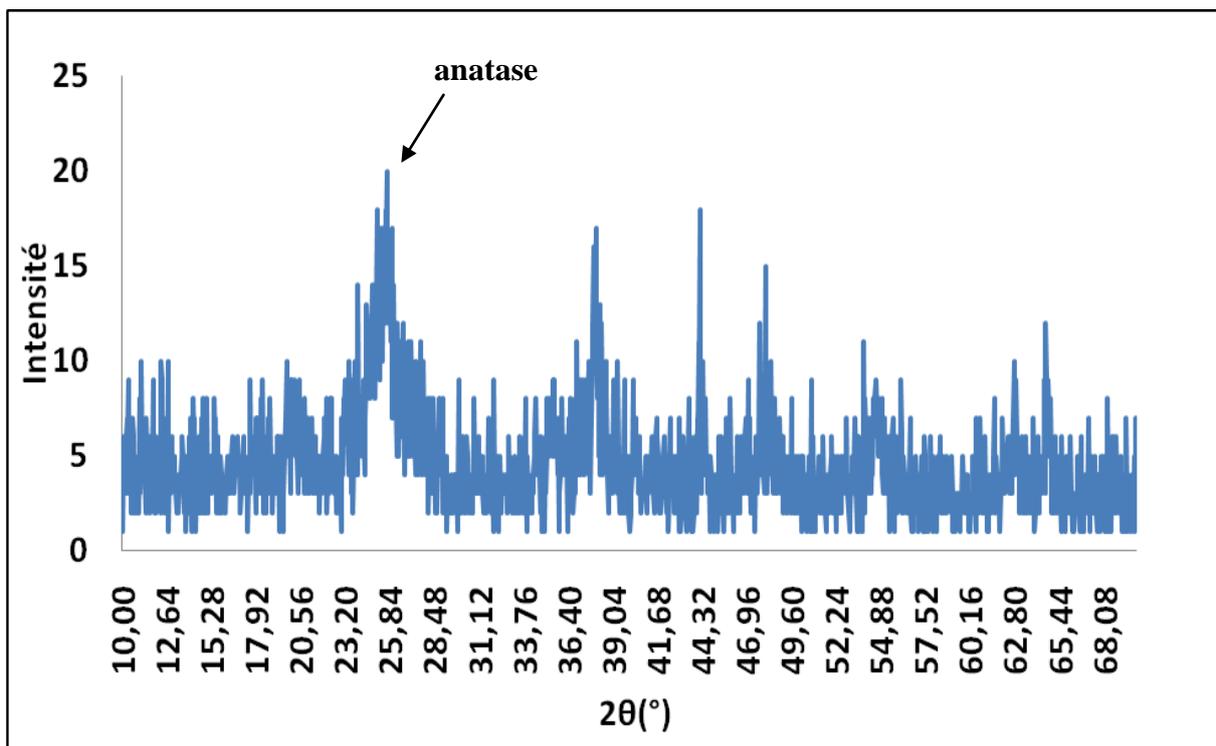


Figure 15: Spectre de diffraction des rayons-X du 3V/Ti-PILC

Le spectre du 3V/Ti-PILC est similaire à celui du Ti-PILC. Aucun pic représentant l'oxyde de vanadium n'est observé et selon plusieurs auteurs [163] ce dernier apparaît pour des pourcentages en vanadium supérieurs à 15 %.

## II) Test catalytique : Oxydation du cyclohexane

### 1- Tests préliminaires :

Nous avons réalisé quelques tests préliminaires de l'oxydation catalytique du cyclohexane sans utiliser de solvant:

- Dans le premier test nous avons pris un mélange équimolaire de cyclohexane et de TBHP (1 : 1) 60 mmol et sans utiliser de catalyseur à une température de réaction de 70 °C. Après 6 h de réaction aucun produit n'est formé.
- Dans le deuxième test nous avons pris 60 mmol de cyclohexane (6,5 mL), 60 mmol de TBHP (8,5 mL) et 0,04 g de Na-mont à une température de 70 °C. Aucun produit de réaction n'est formé après 6 h de réaction.
- Dans le troisième test nous avons repris les mêmes conditions que les précédents tests sauf que nous avons changé le catalyseur. Nous avons pris, cette fois-ci, le Ti-PILC ; nous avons fait le même constat, avec l'absence de produits de réaction.
- Dans le dernier test sans solvant, nous avons testé le 3V/Ti-PILC dans les mêmes conditions précédentes. Après 6 h de réaction nous avons aboutis au résultat suivant : 6,2 mmol en cyclohexanol ont été formé correspondait à un rendement de 10,5 %. En parallèle nous avons dosé la quantité de TBHP restante (Tableau 8).

**Tableau 8:** Dosage iodométrique du TBHP avant et après réaction

Quantité du TBHP initialement Introduite (mmol)	Quantité du TBHP restante (mmol)	Pourcentage du TBHP consommés (%)
<b>37,7</b>	<b>30,8</b>	<b>18,4</b>

Nous constatons que la majorité du TBHP consommé (6,9 mmol) a servi à produire le cyclohexanol (6,2 mmol).

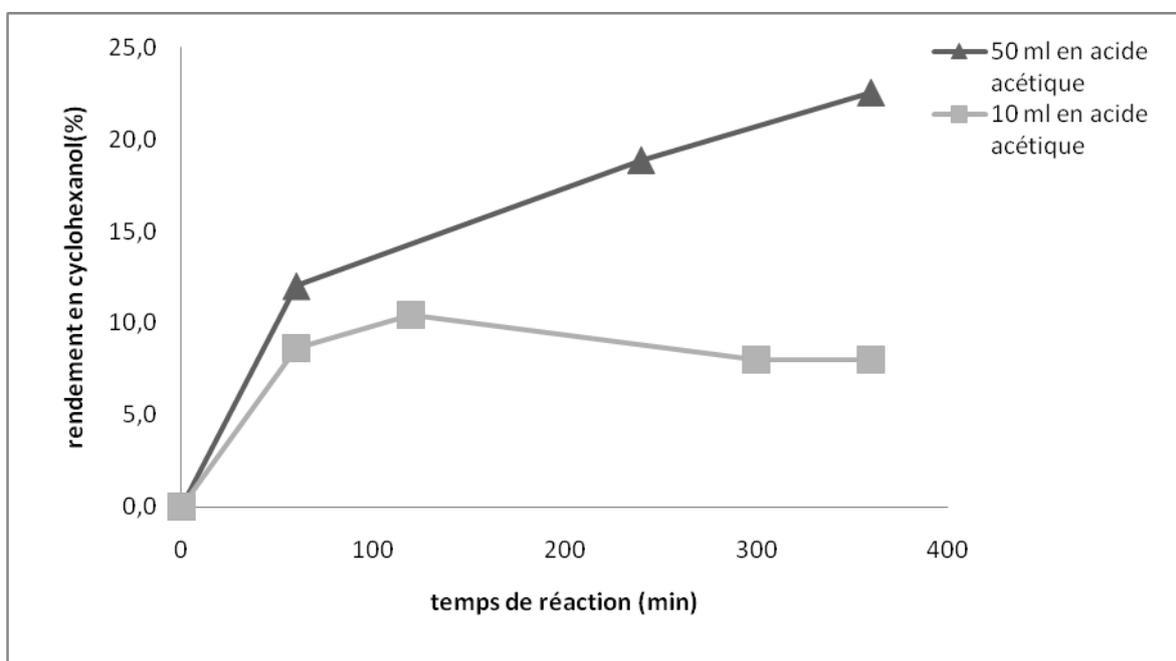
### 2- Effet de solvant :

Les solvants étudiés pour l'oxydation du cyclohexane sont choisis selon leur polarité, et leur propriété protique et aprotique, dont nous avons travaillé avec les solvants polaires

tels que l'acide acétique et l'acétonitrile, pour les solvants apolaires nous avons choisis le décane. Nous signalons que les quantités initiales substrat/oxydant étaient mole à mole ainsi que le catalyseur utilisé est 3V/T-PILC avec une quantité théorique de 1,2 mg d'oxyde de vanadium supportée sur la Bentonite à piliers de titane pour 40 mg de catalyseur.

➤ **a) Acide acétique :**

L'utilisation de l'acide acétique comme dans les conditions citées plus haut nous donne le cyclohexanol comme seul produit caractérisé. Les rendements de la réaction pour différentes quantités de l'acide acétique sont rapportés sur la figure suivante :



**Figure 16 : Evolution du rendement en cyclohexanol en fonction du temps dans**

$C_6H_{12} = 60$  mmol (6,5 mL), TBHP = 60 mmol (8,5 mL)

Catalyseur = 0,04 g, T = 343 K

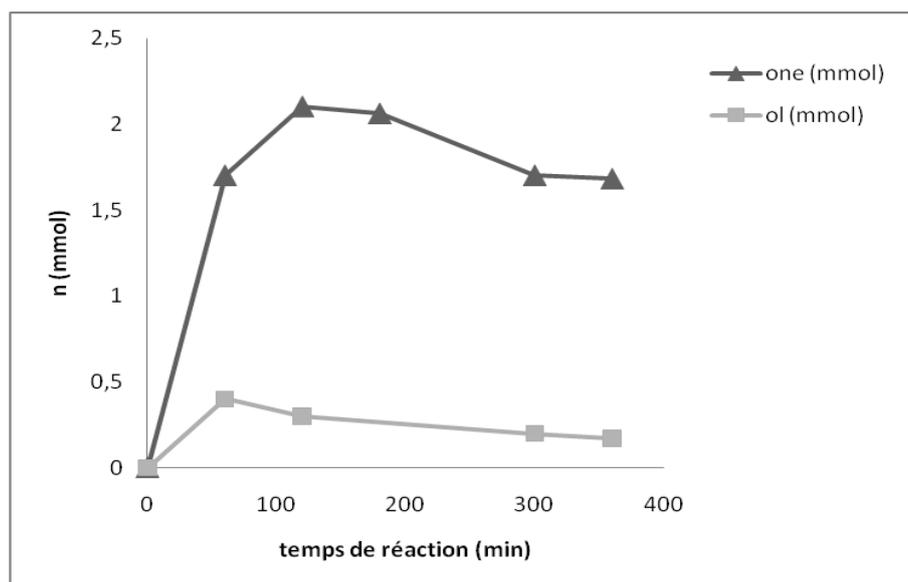
Nous remarquons que lorsque nous avons augmenté la quantité de solvant, le rendement en cyclohexanol (seul produit de réaction) est doublé, ce qui montre que l'acide acétique joue un rôle de co-catalyseur par la formation du peracide [164]. Le tableau suivant montre que la consommation en TBHP est augmentée de façon significative avec l'augmentation de la quantité de solvant.

**Tableau 9: Résultats du dosage Iodométrique**

Volume d'acide acétique (mL)	Q du TBHP réelle (mmol)	Q du TBHP restante après 6h de réaction (mmol)	Pourcentage du TBHP consommés (%)
10	46	35	21
50	44,8	9,85	78

➤ **b) Acétonitrile :**

La figure suivante montre l'évolution de la production du cyclohexanol et du cyclohexanone en fonction du temps pour un volume de 10 mL en acétonitrile.



**Figure 17: Production du cyclohexanol et du cyclohexanone en fonction du temps dans 10 mL d'acétonitrile**

$C_6H_{12} = 60$  mmol (6,5 mL), TBHP=60 mmol (8,5 mL), Catalyseur = 0,04 g, T = 343 K

Par la suite nous avons effectué deux tests catalytique l'un avec 20 mL en acétonitrile et l'autre avec 50 mL, les résultats obtenus après 6 h de réaction sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 10: Résultats des tests catalytiques**

solvant	Quantité (mL)	TBHP consommé (mmol)	Produit formé (mmol)	Rendement (%)	Sélectivité(%)	
					ol	on
Acétonitrile	10	2,7	2	3,3	1	87
	20	39,97	1,8	2,8	0	10
	50	37,55	0	0	-	-

$C_6H_{12} = 60 \text{ mmol (6,5 mL)}$ ,  $TBHP = 60 \text{ mmol (8,5 mL)}$ ,  $m = 0,04 \text{ g}$ ,  $T = 343 \text{ K}$

Dans le premier test catalytique avec 10 mL en acétonitrile, notre catalyseur a montré un rendement de 3,3 % en mélange olone avec une sélectivité de 87 % en cyclohexanone et 13 % en cyclohexanol. Nous remarquons que lorsque nous avons doublé la quantité de solvant le rendement en mélange « olone » augmente mais contrairement à l'acide acétique quand on a utilisé 50 mL de solvant le catalyseur n'a pas donné de produits. Ceci peut être dû à l'adsorption forte de l'acétonitrile sur le catalyseur ce qui empêche l'adsorption du cyclohexane sur les sites d'intermédiaires formés entre le TBHP et l'oxyde de vanadium [52].

➤ **c) Décane:**

Le tableau suivant montre les résultats du test catalytique obtenu avec le décane comme solvant après 6 h de réaction:

**Tableau 11 : Résultats des tests catalytiques**

solvant	Quantité (mL)	TBHP consommé (mmol)	Produit formé (mmol)	Rendement (%)	Sélectivité(%)	
					ol	on
Décane	10	24,65	2,2	3,5	0	100
	20	13,44	0,5	0,8	0	100

$C_6H_{12} = 60 \text{ mmol (6,5 mL)}$ ,  $TBHP = 60 \text{ mmol (8,5 mL)}$ ,  $m = 0,04 \text{ g}$ ,  $T = 343 \text{ K}$

Contrairement à l'acide acétique et l'acétonitrile, l'augmentation de la quantité de décane diminue le rendement de la formation du cyclohexanone. Nous remarquons aussi que la quantité de TBHP consommé diminue lorsque nous avons augmenté la quantité du solvant.

### 3- Effet de la quantité d'oxydant (TBHP) :

La quantité d'oxydant est un facteur important dans l'oxydation du cyclohexane, pour cela Nous avons étudié son effet sur le rendement et la sélectivité de la réaction et ceci pour l'acide acétique et l'acétonitrile. Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour différentes quantités d'oxydant sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 12 : Résultats des tests catalytiques pour différentes quantités de TBHP**

Effet de la quantité d'oxydant		TBHP consommé (mmol)	Produit formé (mmol)	Rendement (%)	Sélectivité (%)	
Solvant	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>				ol	one
Acide acétique (50 mL)	1	34,95	12	23	100	0
	1,5	53,7	18	30	100	0
	2	70,49	14	24	96,8	3,2
	3	89,9	35	60,2	100	0
Acétonitrile (10 mL)	1	2,7	2	3,3	13	87
	1,5	51,92	5,5	9,5	0	100
	2	43,01	7,2	11,5	2,8	97,2
	3	64	-	0	-	-

$C_6H_{12} = 60 \text{ mmol}$  (6,5 mL),  $m = 0,04 \text{ g}$ ,  $T = 343 \text{ K}$

Lorsque nous avons utilisé une quantité de TBHP de 90 mmol, nous avons remarqué que le rendement en cyclohexanol augmente avec l'acide acétique et il atteint 30 % après 6 h de réaction. Aussi le rendement en cyclohexanone augmente lorsque nous avons utilisé l'acétonitrile comme solvant et il atteint 9,5 % après 6 h de réaction.

Lorsque nous avons doublé la quantité du TBHP, en utilisant l'acide acétique comme solvant nous avons signalé une augmentation du rendement à environs 45 % après une heure de réaction avec une formation de 25 mmol en cyclohexanol et une faible quantité en cyclohexanone inférieur à 0,5 mmol. Nous remarquons ensuite une diminution de la quantité

produite en mélange olone où il atteint 13 mmol après 6 h de réaction qui correspondait à un rendement de 24 %.

En utilisant l'acétonitrile avec une quantité de 120 mmol en TBHP, le rendement augmente en mélange « olone » où nous avons abouti après 6 h de réaction à un rendement de 11,5 % en mélange olone avec une sélectivité de 97,2 % en cyclohexanone.

Lorsque nous avons triplé la quantité d'oxydant en utilisant l'acide acétique comme solvant nous avons remarqué une augmentation importante du cyclohexanol formé à environs 35 mmol avec un rendement de 60,2 %, contrairement à l'acétonitrile où le catalyseur se montre inactif vis-à-vis l'oxydation du cyclohexane malgré qu'il y a une consommation de TBHP.

#### 4- Effet de la quantité du catalyseur :

Pour évaluer l'activité de notre catalyseur, nous avons étudié l'effet de la quantité du catalyseur pour les deux solvants l'acide acétique et l'acétonitrile, les résultats obtenus sont récapitulés dans les tableaux suivants :

*Tableau 13 : Résultats obtenus pour l'acide acétique*

Masse du catalyseur (g)	Temps de réaction (min)	Rendement (%)	Sélectivité (%)		TBHP consommé (mmol)
			ol	one	
0,04	60	45	97,4	2,6	70,49
	120	38	98	2	
	240	32	97,5	2,5	
	360	23	96,8	3,2	
0,1	60	80	58,35	41,65	51,4
	240	70,5	67,24	32,76	
	360	40	34,20	65,80	

$C_6H_{12} = 60 \text{ mmol (6,5 mL)}$ ,  $TBHP = 120 \text{ mmol (17 mL)}$ ,  $\text{Acide acétique} : 50 \text{ mL}$ ,  $T = 343 \text{ K}$

Lorsque nous avons augmenté la quantité du catalyseur à 0,1 g avec une quantité doublé en TBHP, le rendement de la réaction atteint un maximum de 80 % après 1h de

réaction puis se diminue au fur et à mesure jusqu'il arrive à 40 % au bout de 6 h de réaction mais il reste toujours élevé.

Ce qui à noter par rapport à la réaction effectuée auparavant avec une quantité de 0,04 g de catalyseur où nous avons remarqué une sélectivité totale vers la formation du cyclohexanol, qu'il y a une sélectivité vers la formation du cyclohexanol et du cyclohexanone.

**Tableau 14** : Résultats obtenus pour l'acétonitrile

Masse du catalyseur (g)	Temps de réaction (min)	Rendement (%)	Sélectivité (%)		TBHP consommé (mmol)
			one	ol	
0,04	60	7	95,8	4,2	43,01
	120	12,5	96,15	3,85	
	240	16	98,03	1,97	
	360	11,2	97,2	2,8	
0,1	60	41	100	0	81,1
	180	70	100	0	
	240	15	100	0	

$C_6H_{12} = 60 \text{ mmol}$  (6,5 mL), TBHP = 120 mmol (17 mL), Acétonitrile ; 10 mL,  $T = 343 \text{ K}$

L'augmentation de la quantité du catalyseur à une masse de 0,1 g avec une quantité doublé en TBHP a montré une augmentation importante du rendement en cyclohexanone qui atteindre un maximum de 70 % après 3 h de réaction puis il commence à diminué jusqu'il atteint 15 %, avec une sélectivité total en cyclohexanone.

### 5- Discussion :

L'étude faite avec différentes quantités d'oxydant nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Les tests catalytiques effectués avec l'acide acétique montrent une augmentation de la quantité de cyclohexanol formé au fur et à mesure que la quantité d'oxydant augmente, cela

peut être expliqué par le rôle du co-catalyseur jouer par le solvant, et aussi à l'augmentation de la quantité du complexe intermédiaire formé entre le TBHP et l'oxyde de vanadium [52]. Avec l'acétonitrile nous avons remarqué une sélectivité presque total vers la formation du cyclohexanone qui peut être dû à l'effet aprotique du solvant, cette quantité augmente avec l'augmentation de la quantité d'oxydant jusqu'une valeur de 120 mmol en TBHP, cela peut être expliqué par l'augmentation du nombre du complexe intermédiaire formé entre l'oxydant et l'oxyde de vanadium [52]. Avec une quantité triple en TBHP nous avons noté une consommation élevée en oxydant sans qu'il y a formation de produit, nous pouvons dire que l'oxydant se décompose sans réagir avec le cyclohexane.

Lorsque nous avons augmenté la quantité du catalyseur en utilisant l'acide acétique ou l'acétonitrile comme solvant avec une quantité de 120 mmol en TBHP, nous avons remarqué une augmentation du rendement envers la formation du mélange olone pour l'acide acétique et envers la formation du cyclohexanone pour l'acétonitrile. Cela peut être dû à l'augmentation de la quantité du complexe intermédiaire formé entre le TBHP et l'oxyde de vanadium, montré par Khedher et al [52], aussi à l'augmentation des centres actifs pour l'oxydation qui sont montrés par Gao et al [51].



## Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Notre étude a pour but la valorisation de la Bentonite en tant que catalyseur elle-même ou support de catalyseur en vu des caractéristiques qu'elle présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique...etc. Pour cela nous avons établis un chemin de travail en se basant sur la littérature pour le choix des métaux de transitions convenables à la réaction d'oxydation et aussi pour le choix des méthodes de préparation de ces catalyseurs. La préparation de notre matériau a été faite par l'intercalation du titane sous forme de piliers d'oxyde dans l'espace interfoliaire de l'argile, puis nous avons pris ce matériau comme support de l'oxyde de vanadium [V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti-PILC].

Les matériaux préparés sont essentiellement caractérisés par DR-X, UV-vis et BET. L'analyse texturale de nos matériaux montre que la formation des piliers d'oxyde de titane après traitement thermique dans l'espace interfoliaire augmente la surface spécifique de l'argile où elle passe de 80 à 230 m<sup>2</sup>/g avant traitement puis elle atteint 200 m<sup>2</sup>/g après traitement thermique. L'imprégnation du Ti-PILC par le vanadium diminue sa surface spécifique et passe de 215 à 160 m<sup>2</sup>/g. Le volume microporeux passe de 0,056 à 0,037 cc/g, cette baisse peut être due au blocage des pores par les espèces de vanadium. Les spectres DR-X du Ti-PILC et 3V/Ti-PILC montrent la disparition du plan (001), notant aussi que le TiO<sub>2</sub> se trouve sous forme anatase à un angle  $2\theta = 25,3^\circ$ . L'analyse par UV-vis à réflexion diffuse du Ti-PILC montre deux pics autour 260 et 310 nm qui peuvent être attribués aux espèces Ti octaédrique isolées et à la forme cristal « anatase », le spectre correspondant au 3V/Ti-PILC montre que le vanadium se trouve à l'état tétraédrique.

Après des tests préliminaires nous avons remarqué que le 3V/Ti-PILC donne des résultats intéressants. Pour cela nous avons fixé l'objectif de travail pour l'étude de l'influence de la nature et la quantité de solvant, la quantité d'oxydant et la quantité du catalyseur.

L'utilisation de l'acide acétique comme solvant polaire apporte un meilleur rendement par rapport aux autres solvants. Notant aussi que l'augmentation de la quantité de l'acide acétique améliore le rendement ce qui n'est pas le cas pour l'acétonitrile où nous avons remarqué l'absence de produits de réactions, pour un volume de 50 mL. En revanche le solvant apolaire montre un faible rendement, ceci nous a emmené à l'éliminer dans la suite de notre étude.

## Conclusion générale

---

L'augmentation de la quantité d'oxydant en utilisant l'acide acétique comme solvant conduit à un rendement environ 60 % envers la formation du cyclohexanol pour une quantité triplé en oxydant. Dans l'acétonitrile la réaction passe par un maximum de rendement de 18 % quand on double la quantité d'oxydant. L'excès de ce même oxydant inhibe la réaction.

L'étude effectuée pour voir l'influence de la quantité du catalyseur nous a montré que l'augmentation de la quantité de catalyseur en présence de l'acide acétique améliore le rendement en mélange « olone » où il est de 40 % après 6 h de réaction. Dans le cas de l'acétonitrile nous avons aboutis à des rendements meilleurs que ceux obtenus avec une masse de 0,04 g en 3V/Ti-PILC, et avec une sélectivité totale en cyclohexanone.

L'activité élevée du vanadium supporté sur une argile intercalée par le titane dans la réaction d'oxydation n'est qu'une preuve du bon choix des éléments de transition (Ti et V) et de la Bentonite qui a joué un rôle très important par le biais des caractéristiques qu'elle présente.

Ces résultats s'avèrent d'être intéressantes et exigent une étude approfondie par voie d'étude de l'influence de d'autres paramètres tels que le rapport  $H^+/Ti$ , le pourcentage de vanadium déposé sur l'argile intercalé...etc. Ce qui nous permettons ultérieurement de donner des explications à toutes ces conclusions et d'enrichir notre travail.



## Références Bibliographiques

## Références Bibliographiques

---

- [1] R.C. Mackenzie, *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner, Pergamon Press, (1963) 11.
- [2] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees., *Clays and Clay Miner*, 43 (2), (1995) 255.
- [3] S.W. Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Miner*, 28 (1980) 73.
- [4] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1<sup>ère</sup> édition, Masson, Paris, 1963.
- [5] Hanawalt, Rinn, Frevel. *Ind. Eng., Chem. Anal*, t.10, (1938) 456
- [6] R. Stevens, *Géologie-surv.*, Bull, 950 (1945) 101.
- [7] L. LE Pluart, « Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux », thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2002).
- [8] G. Millot, « Géologie des argiles », Masson, Paris (1954).
- [9] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2<sup>ème</sup> édition, Masson, Paris (1982).
- [10] G.W. Brindley, *Min. Soc, Great Britain Monograph*, Londres, (1951) 345.
- [11] C. Brown. *Min.Soc Londres*, (1961) 544.
- [12] G. Pédro, *Les minéraux argileux–Pédologie (2– Constituants et propriétés du sol)*. Eds. Duchaufour Ph. Et Southier B. Masson, Paris, 665 (1994) 47.
- [13] N. Jozja, *Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité*, thèse de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- [14] H. Viallis-Terrisse, *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*, thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- [15] S.B. Hendricks, R.A. Nelson, L.T. Alexander., *J. Am. Chem. Soci*, (1940) 62.
- [16] K. Faisandier, C.H. Pons, F. Thomas., *Clays and Clay Miner*, 46 (1998) 636.
- [17] K. Norrish, *The swelling of montmorillonite*, Discussion of Faraday Society, (1954) 18.
- [18] G. Bereket, A.Z. Arog, M.Z. Ozel., *J. Coll. Interf. Sci*, 187 (1997) 338.
- [19] J. Berger, « Hydratation des argiles gonflantes et influence des bactéries : Etude expérimentales de la réaction in situ », thèse doctorat, Université Louis Pasteur (2008).
- [20] A. Ruellan, J. Deletang, *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*, Orstorm, Paris (1997).
- [21] J. Mering, gonflement, dispersion et hydratation des argiles, *Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles*, 14 (1978) 115.
- [22] G. Millot, *relation entre la structure et la genèse des roches sédimentaires argileuses.*, *Geol. Appl. Prosp. Mines*, 2 (1949) 352.

## Références Bibliographiques

---

- [23] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, « Handbook of layered Materials », Marcel Dekker, Inc, New York, (2004) 23.
- [24] F. Mokhtari-Belkhadem, « Insertion des piliers mixtes Al-M (M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique : Alkylation du toluène par le chlorure de Benzyle », thèse doctorat, Université d'Oran, 2006.
- [25] H. Hoffman, K. Endel, D. Wiln, Z. Krist., 86 (1933) 340.
- [26] S.B. Hendricks., J. Geol, 50 (1942) 276.
- [27] C.E. Marshal, Z. Krist., 91 (1935) 433.
- [28] H.H. Murray, « APPLIED CLAY MINERALOGY: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [29] Y.H. Shen., Water Research, 36 (2002) 1107.
- [30] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [31] P. Meunier, Vineta., Bull. Soc. Chim. Biol, 25 (1943) 327.
- [32] J. Ambroise, these de doctorat, Université de Lyon (1984).
- [33] R.A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas., Pure Appl. Chem, 71 (1999) 2367.
- [34] G. Kahr, F.T. Madsen., Appl. Clay. Sci, London, 2 (1995) 327.
- [35] G. Sposito, C.T. Jhonson., Clays and Clay Miner, 40 (1992) 722.
- [36] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel., Appl. Clay. Sci, 48 (2010) 171.
- [37] J. Sterte., Clays and Clay Miner, 34 (1986) 658.
- [38] A. Bernier, L.F. Adamaiai, P. Grange., Appl. Catal, 77 (1991) 269.
- [39] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D.Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras., Micropor. Mater, 2 (1994) 525.
- [40] J.L. Valverde, P. Sanchez, F. Dorado, C.B. Molina, A. Romero., Micropor. Mesopor. Mater, 54 (2002) 155.
- [41] H.L. Del Castillo, A. Gil, P. Grange., J. Phy. Chem. Solid, Vol 58, No.7 (1997) 1053.
- [42] H.L. Del. Castillo, P. Grange., Appl. Catal. A- Gen, 103 (1993) 23.
- [43] P. Malla, S. Yamanka., S. Komarneni., Solid State Ionics, 32/33 (1989) 354.
- [44] E.M. Fanfan-Torres, E. Sham., P. Grange., Catal. Today, 15 (1992) 515.
- [45] H. Yoneyama, S. Hega, S. Yamanaka., J. Phys. Chem, 93 (1989) 4833.
- [46] S. Desportes, « Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés », thèse doctorat, Institut national polytechnique Toulouse, 2005.
- [47] S. Narayanan, K. Deshpande, B P. Prasad., J. Mol. Catal, 88 (1994) L271.
- [48] J. Afraoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel. Catal. Commun, 7 (2006) 86 .
- [49] J. Afraoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay. J. Phy. Chem. Solid, 69 (2008) 1121.
- [50] H.J. Chae, I.S. Nam, S. Ham, S. B. Hong., Appl. Catal. B- Environ, 53 (2004) 117.
- [51] X. Gao, J. Xu., Appl. Clay. Sci, 33 (2006) 1.
- [52] I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral., J. Mol. Catal. A- Chem, 255 (2006) 92.

## Références Bibliographiques

---

- [53] R.K. Shamsudeen, K. Nisha, S. Sugunan., *React. Kinet. Catal. Lett*, Vol 81, No. 2, (2004) 341.
- [54] R. Swarnakar, K.B. Brandt, R. A. Kydd., *Appl. Catal. A- Gen*, 142 (1996) 61.
- [55] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour., *Appl. Clay. Sci*, 38 (2007) 9.
- [56] J. Jiang, K. Ma, Y. Zhen, S. Cai, R. Li, J. Ma., *Catal. Lett*, 131 (2009) 105.
- [57] R.Q. Long, R.T. Yang., *Appl. Catal. B- Environ*, 24 (2000) 13.
- [58] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park., *Catal. Commun*, 9 (2008) 2040.
- [59] S. Davis, SRI Consulting, *Chem. Ind. Newslett*, September (2006) 56.
- [60] R. Pohorecki, J. Badyga, W. Moniuk, W. Podgorska, A. Zdrojkowski, P.T. Wierzchowski., *Chem. Eng. Sci*, 56 (2001) 1285.
- [61] J.E. Backvall, O. S. Andell., *Organometallics*, 5 (1986) 2350 .
- [62] W.C. Seidel, C.A. Tolman, N.Y. Ann., *Acad. Sci*, 415 (1983) 201.
- [63] R.P. O'Connor, L.D. Schmidt., *J. Catal*, 191 (2000) 245.
- [64] *Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume I: Stationary Point and Area Sources*, chapter 6; *Organic Chemical Process Industry*, AP-42 Fifth Edition Office of Air Quality Planning and Standards Office of Air and Radiation, U.S. Environmental Protection Agency, January 1995.
- [65] A. Sakthivel, P. Selvam., *J. Catal*, 211 (2002) 134.
- [66] C.B. Almquist, P. Biswas., *Appl. Catal. A- Gen*, 214 (2001) 259.
- [67] J. Alagy, F. Defoor, S. Franckowiak, Progrès récents réalisés dans l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 19 (1964) 1380.
- [68] J. Alagy, P. Trombouze, H. Van Landeghem, Designing cyclohexane oxidation reactor. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, 13 (1974) 317.
- [69] A. Bhattacharya, A. Mungikar, *The Canadian Journal of Engineering*, 81 (2003).
- [70] T. Punniyamurthy, S. Velusamy., J. Iqbal, *Chem. Rev*, 105 (2005) 2329.
- [71] D.H.R. Barton, K.W. Lee, W. Mehl, N. Ozbalik, L. Zhang., *Tetrahedron. Lett*, 46 (1990) 3753.
- [72] D.H.R. Barton, D. Doller, Y.U. Geleti, E. Csuhai., *Tetrahedron. Lett*, 47 (1991) 6561.
- [73] U. Schuchardt, E.Z. Krahembuhl, W.A. Carvalho., *New. J. Chem*, 155 (1995) 955.
- [74] D.H.R. Barton, S.D. Bevier, W. Chavasiri, E. Csuhai, D. Doller, W.G. Liu, *J. Am. Chem. Soc*, 114 (1992) 2147.
- [75] D.H.R. Barton, F. Launay., *Tetrahedron. Lett*, 54 (1998) 3379.
- [76] M.C. Guerreiro, U. Schuchardt, D.T. Richens, Cyclohexane oxidation by the GoAgg system under nitrogen monoxide atmosphere, in: *Proceedings of the 11th international Symposium on Homogeneous catalysis*, St. Andrews, (1998).
- [77] Y. Wen, O.E. Potter, T. Sridhar., *Chem. Eng. Sci*, (1997) 4593.
- [78] R.P. O'Connor, L.D. Schmidt., *J. Catal*, 191 (2000) 245.
- [79] R. Zhang, Z. Qin, M. Dong, G. Wang, J. Wang., *Catal. Today*, 110 (2005) 351.
- [80] B. Modén, B.Z. Zhan, J. Dakka, J.G. Santiesteban, E. Iglesia., *J. Catal*, 239 (2006) 390.
- [81] I. Hermansa, P.A. Jacobs, J. Peeters., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 251 (2006) 221.

## Références Bibliographiques

---

- [82] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su., *Appl. Catal. A- Gen*, 304 (2006) 178.
- [83] C.G. Sun, L. Tao, H.J. Liang, C.J. Huang, H.S. Zhai, Z.S. Chao., *Mater. Lett*, 60 (2006) 2115.
- [84] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li., *Appl. Catal. A- Gen*, 292 (2005) 223.
- [85] J. Tong, Z. Li, C. Xia., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 231 (2005) 197.
- [86] G.S. Mishra, A.J.L. Pombeiro., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 239 (2005) 96.
- [87] M. Bonchio, M. Carraro, A. Sartorel, G. Scorrano, U. Kortz., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 251 (2006) 93.
- [88] L. Vieille-Petit, M.J.L. Tschan, G. Süss-Fink, G. Laurency, C.M. Hagen, R.G. Finke, F. Geneste, C. Moinet., *Polyhedron*, 24 (2005) 1961.
- [89] F.S. Vinhado, M.E.F. Gandini, Y. Iamamoto, A.M.G. Silva, M.M.Q. Simoes, M.G.P.M.S. Neves, A.C. Tome, S.L.H. Rebelo, A.M.V.M. Pereira, J.A.S. Cavaleiro., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 239 (2005) 138.
- [90] M.H.N. Olsena, G.C. Salomao, V. Dragob, C. Fernandesc, A. Horn, L.C. Filhod, O.A.C. Antunesa., *J. of Supercritical Fluids*, 34 (2005) 119.
- [91] M.J.L. Kishore, G.S. Mishra, A. Kumar., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 230 (2005) 35.
- [92] P. Tian, Z. Liu, Z. Wu, L. Xu, Y. He., *Catal. Today*, 93 – 95 (2004) 735.
- [93] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 208 (2004) 299.
- [94] G. Li, M. Xu, S.C. Larsen, V.H. Grassian., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 194 (2003) 169.
- [95] K.I. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodamab, H. Yoshida, Y. Kitayama., *Appl. Catal. A- Gen*, 225 (2002) 185.
- [96] S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, A.H. Padmasri, P.K. Sai Prakash, K.S. Rama Rao., *Catal. Today*, 141 (2009) 61.
- [97] W. Zhou, B. Hu, Z. Liu., *Appl. Catal. A- Gen*, 358 (2009) 136.
- [98] H.X. Yuang, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su., *Appl. Catal. A- Gen*, 304 (2006) 178.
- [99] B. Fan, W. Fan, R. Li., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 201 (2003) 137.
- [100] A. Maldotti, A. Molinari, G. Varani, M. Lenarda, L. Storaro, F. Bigi, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori., *J. Catal*, 209 (2002) 210.
- [101] S.A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy., *J. Catal*, 212 (2002) 39.
- [102] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 28 (1986) 129.
- [103] B. Notari., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 37 (1988) 413.
- [104] G. Bellussi, V. Flottore., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 69 (1991) 79.
- [105] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew., Chem. In. Ed Engl*, 36 (1997) 1144.
- [106] M.G. Clerici., *Appl. Catal*, 68 (1991) 249.
- [107] M.H. Zahedi-Niaki, M.P. Kapoor, S. Kaliaguine., *J. Catal*, 177 (1998) 231.

## Références Bibliographiques

---

- [108] R.H.P. Poladi, C.C. Landry, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 52 (2002) 11.
- [109] E.V. Spinacé, U. Schuchardt, D. Cardoso., *Appl. Catal. A- Gen*, 185 (1999) L193.
- [110] M.N. Kopylovich, A.M. Kirillov, A.K. Baev, A.J.L. Pombeiro., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 206 (2003) 163.
- [111] S. Tanase, C. Foltz, R. de Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk., *J. Mol. Catal. A Chem*, 225 (2005) 161.
- [112] M.M.Q. Simoes, C.M.M. Conceic, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M.V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, A.J.V. Ferrer-Correia, R.A.W. Johnstone., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 144 (1999) 461.
- [113] M.M.Q. Simoes, I.C.M.S. Santos, M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, A.M.V. Cavaleiro, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro., *Catal. Today*, 91–92 (2004) 211.
- [114] N. Mizuno, C. Nozaki, I. Kiyoto, M. Misono., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 9267.
- [115] N. Mizuno, I. Kiyoto, C. Nozaki, M. Misono., *J. Catal.*, 181 (1999) 171.
- [116] M. Valentine, S.J. Lippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, (1997) 3925.
- [117] G.B. Shul'pin, G. Süss-Fink, L.S. Shul'pina., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 170 (2001) 17.
- [118] F. Adam, P. Retnam, A. Iqbal., *Appl. Catal. A- Gen*, 357 (2009) 93.
- [119] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang, Z. Yan., *Catal. Commun.*, 7 (2006) 387.
- [120] A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein., *Appl. Catal. A- Gen*, 350 (2006)1.
- [121] S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 223 (2004) 241.
- [122] S. Keilen, J.A. Martens, R. Parton, K. Vercruysse, P.A. Jacobs., *W.F. Mater. Catal. Lett*, 38 (1996) 457.
- [123] R.S. da Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kumar., *Stud. Surf. Sci. Catal*, 130 (2000) 1037.
- [124] R.F. Parton, G.J. Peer, P.E. Neys, R. Claessens, G.V. Baron, P.A. Jacobs., *J. Mol. Catal. A- Chem*. 113 (1996) 445.
- [125] I.F.J. Vankelecom, R.F. Parton, M.J.A. Casselman, J.B. Uytterhoeven, P.A. Jacobs, *J. Catal.*, 163 (1996) 457.
- [126] G. Langhendries, G.V. Baron, P.E. Neys, P.A. Jacobs., *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 3563.
- [127] W.A. Lee, T.C. Bruice., *J. Am. Soc.*, 107 (1985) 513.
- [128] P.A. Ganshpure, G.L. Tembe, S. Satish., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 113 (1996) L423.
- [129] E.L. Pires, J.C. Magalhaes, U. Schuchardt., *Appl. Catal.*, 203 (2000) 231.
- [130] M. Bressan, A. Morville, G. Romanello., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 77 (1992) 283.
- [131] J. Wang, H. Zhao, X. Zhang, R. LIU, Y. Hu., *Chinese. J. Chem. Eng.*, 16 (3) (2008) 373.
- [132] R.S. da Cruz, J.M. Silva, U. Arnold, M.S. Sercheli, U. Schuchardt., *J. Chem. Soc.*, 13 (2002) 170.
- [133] R.S. da Cruz, J.M. Silva, U. Arnold, U. Schuchardt., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 171 (2001) 215.
- [134] E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 169 (2001) 157.
- [135] P.S. Bailey., *Chem. Rev.*, 58 (1958) 925.

## Références Bibliographiques

---

- [136] R. Atkinson, W.P.L. Carter., *Chem. Rev*, 84 (1984) 437.
- [137] A. Naydenov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 98 (1995) 9.
- [138] W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama., *J. Am. Chem. Soc*, 120 (1998) 9041.
- [139] H. Einaga, S. Futamura., *Appl. Catal. B- Environ*, 60 (2005) 49.
- [140] G.S. Nunes, I. Mayer, H.E. Toma, K. Araki., *J. Catal*, 236 (2005) 55.
- [141] E. do Nascimento, G.D.F. Silva, F.A. Caetano, M.A.M. Fernandes, D.C. da Silva, M.E.M.D. de Carvalho, J.M. Pernaut, J.S. Rebouc, Y.M. Idemori., *J. Inorg. Biochem*, 99 (2005) 1193.
- [142] M.S.M. Moreira, P.R. Martins, R.B. Curi, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto. *J. Mol. Catal. A- Chem*, 233 (2005) 73.
- [143] J.G. Sharefkin, H. Saltzmann. *Org. Synth*, 43 (1963) 62.
- [144] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 185 (2002) 203.
- [145] F. Bedioui, *Coord., Chem. Rev*, 144 (1995) 39.
- [146] S. Nakagaki, F.L. Benedito, F. Wypych., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 217 (2004) 121.
- [147] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G. Guadalupe C. Arízaga, F. Wypych., *J. Coll. Interf. Sci*, 281 (2005) 417.
- [148] Z. Li, C. Xia, X. Zhang., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 185 (2002) 47.
- [149] M.C.A.F. Gotardo, A.A. Guedes, M.A. Schiavon, N.M. Jose, I.V.P. Yoshida, M.D. Assis., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 229 (2005) 137.
- [150] K.S. Anisia, A. Kumar., *J. Mol. Catal. A- Chem*, 271 (2007) 164.
- [151] B. Makhoukhi, «Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles », thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008.
- [152] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie : Chem*, 4 (2001) 67.
- [153] U. Lafont, «Oxydes de titane mésoporeux: Synthèse, caractérisation et modification de surface», thèse doctorat, Université Montpellier II, Décembre 2003.
- [154] E. Koller, «Aide mémoire Génie Chimique», Partie 18, Adsorption, Editions Dunod, Paris 2001.
- [155] L.J. Michot, F. Villie Ras, « Surface area and porosity », *Handbook of clay science. Vol 1. Chapter 12.9*, 2006.
- [156] A.Z. Bouyakoub, « Caractérisation de la bentonite intercalée au chrome (III) et au cuivre (II). Application au traitement des eaux usées », mémoire magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2001.
- [157] S. Touati, « synthèse et caractérisation d'une argile de Maghnia intercalées par des espèces mixtes d'Aluminium-chrome. Application catalytique : alkylation du toluène le chlorure de Benzène », mémoire de magister, Université d'Oran, 2005.
- [158] Y.C. Chiu, L.N. Huang, C.M. Uang, J.F. Huang., *Coll. Surf*, 46 (1990) 327.

## Références Bibliographiques

---

- [159] G.R. Rao, B.G. Mishra, Mater., Chem. Phy, 89 (2005) 110.
- [160] C.E. Chitour, Physico-chimie des Surfaces: l'adsorption gaz–solide et liquide–solide. Tome II, 2<sup>ème</sup> édition, OPU, Alger (2004).
- [161] A. Pall Webb, O. Clyde, Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Nocrass, GA–USA.
- [162] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel , G. Delahay ., Catal. Today, (2008).
- [163] R. Q. Long, R. T. Yang., J. Catal, 196 (2000) 73.
- [164] A. Sakthivel, P. Selvam., J. Catal, 211 (1) (2002) 134.

## Résumé ;

Notre travail porte sur la préparation d'une argile intercalée au titane, synthétisée par insertion dans le domaine interfoliaire des espèces cationiques obtenue par hydrolyse de  $Ti(OC_3H_7)_4$  avec HCl. Cette argile pontée a été ensuite prise comme support pour l'imprégnation du vanadium sous forme d'oxyde. L'analyse texturale montre que la formation des piliers d'oxyde améliore la surface spécifique. Après imprégnation par le vanadium, le volume poreux et la surface spécifique sont diminués. Cette diminution peut être expliquée par le blocage des pores par les espèces de vanadium. L'analyse par DR-X et UV-vis à réflexion diffuse montre la présence de  $TiO_2$  sous forme anatase, nous avons remarqué aussi l'absence du plan (001) dans le spectre de DR-X.

La performance de notre catalyseur dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide par l'hydroperoxyde de tertio-butyl a été étudiée. L'activité catalytique selon la polarité de solvant est donnée dans l'ordre suivant : acide acétique > acétonitrile > décane. L'augmentation de la quantité d'oxydant et de la quantité de catalyseur améliore le rendement et la sélectivité en mélange olone.

Mots clés : argile pontée, titane, vanadium, oxydation du cyclohexane, hydroperoxyde de tertio-butyl.

## Abstract ;

The present work is relative to the preparation of vanadia-doped titania-pillared clay (V/Ti-PILC). Ti-Pillared montmorillonite was prepared by intercalating polymeric Ti cations formed by partial hydrolysis of  $Ti(OC_3H_7)_4$  with HCl. BET analysis revealed that the formation of pillars enhancing specific area of initial clay. XRD and UV-vis analysis revealed the presence of titania anatase peak without any evidence of 001 plan.

V/Ti-PILC showed a very good catalytic performance towards cyclohexane oxidation with tertio-butyl hydroperoxide. The catalytic activity varies according to the solvent polarity and the yield increases in the following order: acetic acid > acetonitrile > decane. The yield and selectivity of «olone» mixture increased with increasing of oxidant and catalyst amount.

Keys Words: Pillared clay, titania, vanadia, cyclohexane oxidation, tertio-butyl hydroperoxide.

## ملخص :

يختص هذا العمل في تحضير محفز من فيناديوم المحمل على طين ذو أعمدة من تيتان عن طريق هيدروليز جزئي لازوبروبوكسيد دو تيتان بحمض كلوريك. تحاليل بيوت أظهرت زيادة في مساحة خاصة للطين صودي بعد تكون أعمدة تيتان. التشخيص بالأشعة السينية و ما فوق بنفسجي- مرئي للمواد صلبة أظهر وجود تيتان في شكل انتاز و غياب السطح 001. المحفز المحضر أظهر كفاءة في أكسدة سيكلوهكزان بترسيوبيبتيل هيدروبروكسيد. قطبية المحلول تؤثر في فعالية التحفيزية. المرودود يزداد بالترتيب التالي حمض الخل < اسيتونيتريل > ديكان. المرودود و الاختيارية للخليط أولون تزداد بازدياد كمية المؤكسد و كمية المحفز.

الكلمات المفتاحية : طين ذو أعمدة , تيتان , فيناديوم , أكسدة سيكلوهكزان , ترسيوبيبتيل هيدروبروكسيد