

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

MASTER

En Chimie

Option : *Catalyse et Chimie verte*

Par

ABDELLALI AMIRI

**Préparation et caractérisation du vanadium supporté sur
la bentonite activée par acide .**

Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation de cyclohexene.

Soutenu le 29/06 /2011 devant le jury composé de :

Président : Mr R.BACHIR. Professeur – U.A.B.B Tlemcen.

Examineurs : Mme L. CHERIF Professeur – U.A.B.B Tlemcen

Mme R. BENABADJI -SOULIMANE Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen

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



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père
qui aurait été fier de moi, à ma très chère mère.*

Je dédie également :

- ❖ A mes frères et mes sœurs*
- ❖ A mes amis et à tous mes collègues de la
promotion*



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 R. BACHIR Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame L. CHERIF Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur R. BENABADJI-SOULIMANE Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury.

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.



Introduction1

Chapitre I : Etude bibliographique

I-Généralités sur les ar giles et la montmorillonite de M aghnia2

I.1-Généralités et classification.....2

I.2-Structure de la montmorillonite3

I.2.1- Théories de la structure de la montmorillonite.....3

I.2.3-Composition chimique de la bentonite.....4

I.2.4- Formule chimique de la montmorillonite.....4

I.3-Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite.....4

I.3.1-Capacité d'échange cationique (CEC)4

I.3.2-Capacité de gonflement.....4

I.3.3-Colloïdalité.....5

I.4- Activation acide de la montmorillonite.....5

I.5- Domaines d'application de la Montmorillonite.....6

II-Le vanadium6

II.1-Généralité.....6

II.2-Activité catalytique de vanadium.....7

II.3- Méthodes de préparation de catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté7

II.4-Matériaux à base de vanadium.....8

III-Les réactions de test catalytique9

III.1-Oxydation de cyclohexane9

III.2- Époxydation de cyclohexène.....10

Chapitre II : Partie expérimentale

I-Préparation des matériaux argileux12

I.1-Purification de la Bentonite12

I.2-Préparations des catalyseurs12

a) Préparation de la montmorillonite activée par acide12

b) préparation de vanadium supporté sur la montmorillonite activé

II-Techniques de caracté risation

II.1-Capacité d'échange cationique (C.E.C)



II.2-Spectroscopie UV-visible Solide	13
II.3- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF	15
III -Test catalytique	16
III.1-Oxydation de cyclohexane	16
Mode opératoire	16
III.2- Epoxydation de cyclohexene	16
Mode opératoire	16
III.3-Titrage iodométrique	17
III.4- Analyse par Chromatographie en phase gaz	17
a) Principe de la CPG	18
b) Etalonnage de la CPG	19
c) Calcul des concentrations	19

Chapitre III : Résultats et Discussion

I-Caractérisation des matériaux argileux	20
I.1-Caractérisation de la Montmorillonite	20
a) Capacité d'échange cationique	20
b) Caractérisation par UV- visible à réflexion diffuse	20
I.2- Caractérisation des catalyseurs	21
a) caractérisation par UV-visible à réflexion diffuse	21
b) Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF	21
II-Test catalytique	22
II.1-Oxydation de cyclohexane	22
a) Effet de solvant	22
b) Effet du pourcentage massique du vanadium	23
c) Discussion	23
II.2- Epoxydation de cyclohexene	24
a) Effet du pourcentage massique du vanadium	24
b) Effet de la température	24
c) Discussion	24
Conclusion	24
Référence	24



Introduction



Les argiles ont été largement utilisées comme catalyseur et comme support dans plusieurs réactions organiques. Les catalyseurs à base d'argile sont souvent obtenus par des modifications avec des métaux de transitions par l'intercalation.

Le vanadium est un élément qui présente d'excellentes propriétés catalytiques dans les réactions redox. Néanmoins l'utilisation du vanadium-argile modifiée comme catalyseurs d'oxydation est plutôt rare [1].

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 activé par acide, qui est obtenue par traitement avec une solution acide minéral (HCl, H₂SO₄) suivis par une calcination.

Pour notre part, nous avons préparés des catalyseurs à base de vanadium supporté sur la Bentonite activé par acide et nous les avons testés dans les réactions d'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexene.

Dans ce travail, nous présentons une étude bibliographique regroupant une généralité sur les argiles, l'activation acide des argiles, l'activité catalytique du vanadium et finalement quelques travaux effectués sur l'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexene.

Dans la partie expérimentale nous citons les méthodes de préparation des matériaux argileux, nous abordons ensuite les résultats de caractérisation de ces matériaux (V-Mont activé par acide) par UV-visible et IR. Nous avons ainsi étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction catalytique :

- Effet de pourcentage massique du vanadium ;
- Effet de solvant ;
- Effet de la température.



Etude bibliographique



I-Généralités sur les argiles et la montmorillonite de Magnesia

I.1-Généralités et classification

La montmorillonite est une argile dioctahédrique de groupe de smectite et se compose de couches empilées d'aluminosilicate. Le tétraèdre de silice (T) (Si^{4+} dans la coordination tétraédrique avec O^{2-}) et l'octaèdre d'alumine (O) (Al^{3+} dans la coordination octaédrique avec de O^{2-}) sont reliés (par le partage de O^{2-} aux coins et aux bords du polyèdre) de telle manière qu'une feuille d'alumine octaédrique soit serrée entre deux feuilles de silice tétraédriques, de forme T-O-T (fig. 1) [2].

Une substitution partielle de Al^{3+} dans les couches octaédriques par Mg^{2+} et Fe^{2+} / Fe^{3+} , une substitution partielle de Si^{4+} dans les couches tétraédriques par Al^{3+} dans les argiles naturelles. En raison de cette substitution, les couches de T-O-T sont chargées négativement et l'espace intercalaire entre les couches de T-O-T est occupé par les cations échangeables comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} pour neutraliser la charge [2].

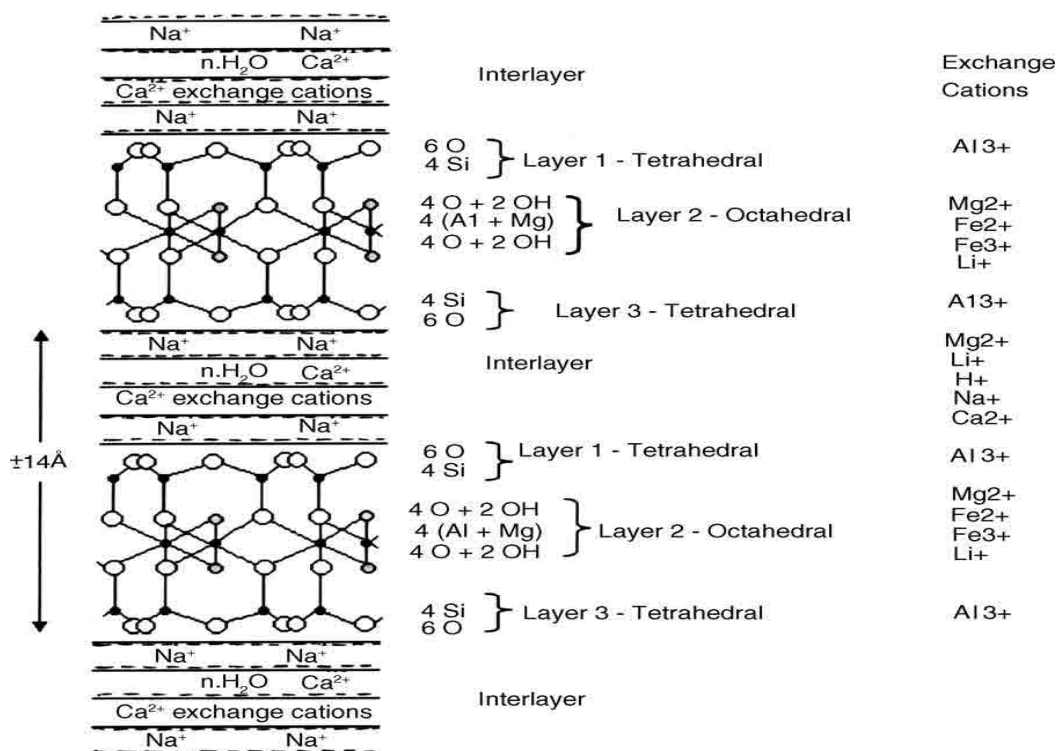


Figure -1- Structure de la montmorillonite

La classification des argiles phylliteuses est basée sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire d_{001} [3].



Minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO) :

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par une structure comprenant une couche de tétraèdres 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.

I.2-Structure de la montmorillonite

I.2.1- Théories de la structure de la montmorillonite

L'établissement de sa structure a fait l'objet de nombreuses études. La plus connue est celle de Hofmann, Endel et Wilm.

Structure selon Hofmann, Endel et Wilm

La montmorillonite est composée d'unités constituées de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central ainsi qu'aux atomes d'oxygène des octaèdres par liaisons covalentes. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique placée directement en dessous des cavités hexagonales du réseau d'oxygène de la couche tétraédrique [4].



I.2.3-Composition chimique de la bentonite

La bentonite est le terme commercial de montmorillonite. Cette dernière représente plus de 80% de la totalité du minéral, le reste ce sont des impuretés. Le tableau I.1 représente l'analyse de notre échantillon de bentonite.

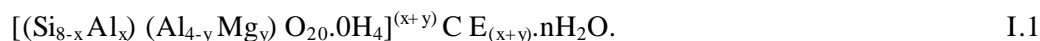
Tableau 1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids) [5].

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	6,44

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
ppm)	210	160	20	35	70	270	810

I.2.4- Formule chimique de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire.



$[(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}\cdot 0\text{H}_4]$: Macroanion qui compose le feuillet.

Y/8 : Proportion de Si substituée par Al tétraédrique.

X/4 : Proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

CE(x, y) : Cations échangeables dans l'espace inter-foliaire [6].

I.3-Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite

I.3.1-Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution iso-morphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg²⁺ et Fe³⁺ et de la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [7].

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 » [8].

I.3.2-Capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Le gor



des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. [9]

I.3.3-Colloïdalité

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. [10]

I.4- Activation acide de la montmorillonite

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl , H_2SO_4), dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface [11]. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile de $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ à $500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique [12].

Le processus d'activation acide détruit une partie de la structure d'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure 3). Les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d' Al^{3+} et de H^+ [12].

La destruction de la feuille octaédrique augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, de la température et du temps de contact, mais aussi avec du taux de magnésium dans la couche octaédrique.

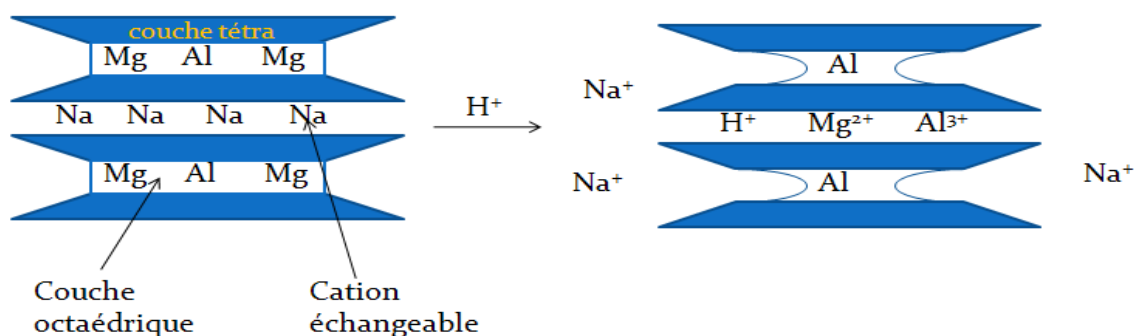


Figure 2 : Représentation de l'effet de l'activation acide [12].

D'après l'étude J.Ravichandran et al. [13] où ils ont traité la montmorillonite par HCl avec différentes concentrations, ils ont montré que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M. Pour des concentrations supérieures, la surface spécifique commence à diminuer.



Un autre travail effectué par B. Tyagi et al [2] où ils ont traité la montmorillonite par H_2SO_4 avec différentes concentrations, ils ont montré que la destruction de la couche octaédrique à faible concentration. Plus de 3M la couche tétraédrique commence à se détruire.

I.5- Domaines d'application de la Montmorillonite

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés :

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [14]:

La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans nombreuses réactions tels que la dimérisation des acides gras insaturés en 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, nous notant aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui 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, 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 champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [15, 16].

II-Le vanadium

II.1 -Généralité

Le vanadium a été découvert en 1801 au Mexique par le minéralogiste espagnol A.M. del Rio, dans le minerai de plomb. Il l'a appelé erythronium. Cependant, le chimiste français H.V. Collet-Descotils a déclaré inexactement que ce nouvel élément était seulement le chrome impur. Plus tard, en 1830, le chimiste suédois N.G. Sefström a redécouvert l'élément et l'a appelé Vanadis. Dans 1831, vanadium a été clairement identifié comme élément à l'origine appelé d'erythronium de del Rio et le minerai de plomb est maintenant connu comme vanadinite ($Pb_5 (VO_4)_3Cl$) [17].



II.2-Activité catalytique de vanadium

L'utilisation non-métallurgique la plus dominante du vanadium est dans la catalyse, qui représente environ 5% de la production annuelle du vanadium. L'importance du vanadium (oxyde de métal supporté) dans la catalyse est récapitulée par fig.3. [17]

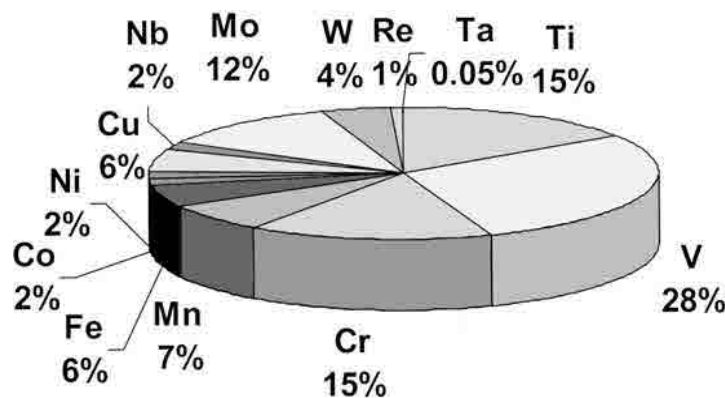


Figure 3 : L'importance de vanadium (oxyde de métal supporté) dans la catalyse. Les nombres sont basés sur une recherche de la littérature ouverte étendue dans la période 1967 -2000.

Les catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté présentent un large éventail d'applications catalytiques, disponible dans la littérature :

- Réactions redox
- Réduction sélective des NOx
- Oxydation sélective des alcanes et des alcènes
- Synthèse de 2,6-diméthylphénol à partir de méthanol et de cyclohexanone
- Conversion directe de méthane en composés aromatiques

II.3- Méthodes de préparation de catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté

Des catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté peuvent être préparés par plusieurs méthodes. L'imprégnation est la technique de préparation la plus simple et largement la plus répandue pour faire les catalyseurs d'oxyde de vanadium supporté. Le terme imprégnation dénote un procédé par lequel un certain volume d'une solution aqueuse ou non aqueuse contenant un composé de vanadium soit adsorbé dans les pores d'un oxyde inorganique.

Deux procédures d'imprégnation peuvent être distinguées :

- **L'imprégnation humide** : le support est plongé dans une quantité excessive de s
- **L'imprégnation sèche** : imprégnation de volume de pore ou l'imprégnation n d'humidité, un contrôle plus précis du chargement d'oxyde de vanadium.



Le support entré alors en contact avec une solution de concentration appropriée, correspondant dans la quantité à tout le volume connu de pore du support. Ceci permet la commande précise de la concentration de l'oxyde actif de vanadium contenue dans le support. Cependant, le maximum du chargement disponible dans une imprégnation simple est limité par la solubilité du réactif et au besoin du multiple des étapes d'imprégnation devraient être appliquées. V_2O_5 a une basse solubilité dans les solutions aqueuses et non aqueuses et donc, beaucoup d'auteurs préparent les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés en imprégnant le support avec un soluté, par exemple NH_4VO_3 ou NH_4VO_3 dissous dans l'acide oxalique aqueux. Le processus d'imprégnation est suivi par une étape de séchage et de calcination dans laquelle l'oxyde de vanadium V_2O_5 est chimiquement ancré sur le support. Ceci est illustré dans figure 4. [17]



Figure 4 : Le processus d'imprégnation de vanadium

II.4-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 [18] 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 5).

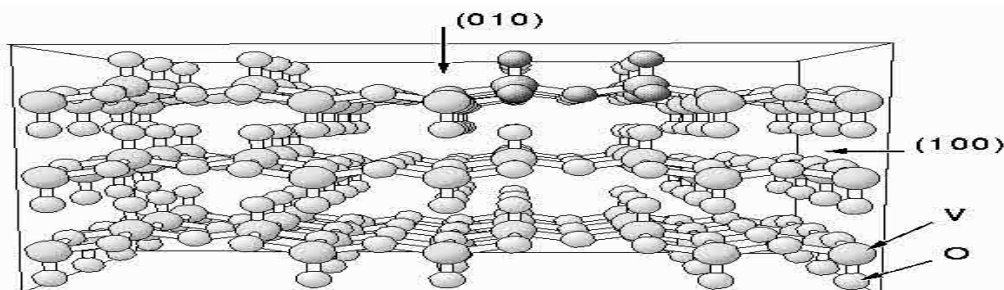


Figure 5 : Structure de V_2O_5



Un autre travail effectué par Khedher et al [1] qui 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 6).

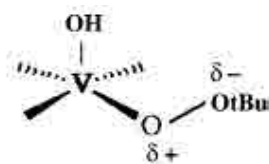


Figure 6 : Géométrie du complexe intermédiaire

D'après l'étude faite par Gao et al [19] 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.

III - Les réactions de test catalytique

III.1 - Oxydation de cyclohexane

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 $6,55\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le cyclohexane est beaucoup moins toxique que le benzène car il ne modifie pas la composition du sang même après une longue exposition. La principale débouchée du cyclohexane est la production de l'acide adipique, lui même, intermédiaire pour la fabrication du nylon 6,6 [20].



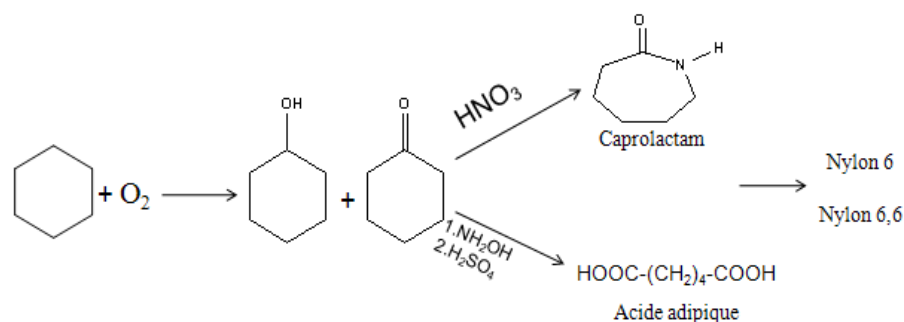


Figure 7 : réaction d'oxydation de cyclohexane

Bellifa et al. [21] ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température $58^\circ C$ pour 8 heures en utilisant le H_2O_2 comme oxydant, Acide acétique comme solvant et $20\% V_2O_5-TiO_2$ comme catalyseurs. Une conversion du cyclohexane 8 % avec une sélectivité en cyclohexanol de 76 % ont été trouvées.

J. Zhao et al. [22] ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température $60^\circ C$ pour 24 heures en utilisant le H_2O_2 comme oxydant, l'acetonitrile comme solvant et le complexe de vanadium supporté sur MCM-41 comme catalyseur. Une conversion du cyclohexane de 45,5 % avec une sélectivité en cyclohexanol de 51,9% et en cyclohexanone de 48,1 % sont notées.

III.2- Époxydation de cyclohexène

L'époxydation des alcènes a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété de catalyseurs, en présence de divers oxydants pour former les époxydes qui sont des intermédiaires importants. L'époxydation du cyclohexène a été étudiée extensivement en utilisant tous les deux catalyseurs homogène et hétérogène [23].

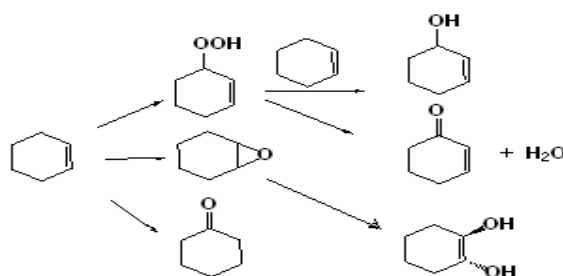


Figure 8 : réaction d'époxydation de cyclohexene



K.M. Parida et al. [23] ont traité l'époxydation du cyclohexène par H_2O_2 à température ambiante sous agitation pendant 8 h, en utilisant acetonitrile comme solvant, sur le catalyseur complexe de vanadium supporté sur MCM-41 qui donne une conversion de 84 % et une sélectivité de 94 % en époxyde de cyclohexène.

M. Salavati-Niasari et al. [24] ont traité l'époxydation du cyclohexène par TBHP sous agitation pendant 8 h, sur complexe de Cu (II) intercalé dans une montmorillonite commerciale (K10) activée par acide qui donne une conversion de 30,1 % et une sélectivité de 61,2 % en époxyde de cyclohexane.



Partie expérimentale



I-Préparation des matériaux argileux :

I.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 ($T = 65\text{ °C}$) ;
- broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $56\text{ }\mu\text{m}$).

c) *Protocole de purification :*

L'argile naturelle a été purifiée par sédimentation pour enlever des impuretés et les grosses particules avant son utilisation. Typiquement, 10 g d'argile naturelle ont été vigoureusement remués par agitation dans 1 L d'eau distillée pendant 3 heures et alors gardés pour la sédimentation pour 24 h dans une éprouvette de 1 L. La fraction correspondant au 2/3 de la partie supérieure des particules en suspensions a été séparée et séchée en atmosphère pendant 2 jours; le résidu sec a été saupoudré. La taille des particules obtenues est inférieure à $2\text{ }\mu\text{m}$.

I.2-Préparations des catalyseurs :

a) **Préparation de la montmorillonite activée par acide**

La montmorillonite activée par acide a été obtenue par chauffage de 4 g de la montmorillonite purifiée à reflux avec une solution de HCl de concentration (1 M) à température 80 °C sous agitation pendant 4 heures. Après refroidissement, le résidu a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillé pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d' AgNO_3). Il a été, ensuite, séché à 80 °C et calciné à 250 °C sous air pendant 2 heures avec une montée de la température de 10 °C/min .

b) **préparation de vanadium supporté sur la montmorillonite activée :**

Le matériau contenant 5 % en vanadium (V_2O_5) est préparé à la température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide. La montmorillonite activée par acide en tant que support est imprégnée avec une quantité appropriée de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 préalablement dissoute dans l'acide oxalique ($0,1\text{ M}$) et laissée en contact pendant 24 h. L'échantillon est séché à 80 °C pendant 20 h et est calciné à 500 °C pendant 5 h sous flux d'air après une montée de 10 °C/min .



II-Techniques de caractérisation :

II.1-Capacité d'échange cationique (C.E.C) :

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres ; plus ils sont chargés, plus l'échange d'ions sera total dès le premier contact. Cette propriété est quantifiée par la C.E.C, caractéristique de chaque type d'argile, elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeable rapporté à 100 g d'argile. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobaltihexamine ($\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3)_6$], un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472 nm ; en se référant à une solution étalon de 0,05 N.

Mode opératoire :

- La solution étalon de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence $A = 472_e$
- 2 g d'argile séchée est ajoutée à 40 mL de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N)
- Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A = 472_{af}$
- la **Capacité d'échange cationique** C.E.C est calculée comme suite :

$$\text{CEC}_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V/m * 100$$

Où $A472_e$ et $A472_{af}$ correspondant respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (=50 meq l^{-1}) de cobaltihexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté à l'argile (0,04 L), m : masse d'argile utilisée (2 g)

II.2-Spectroscopie UV -visible Solide [25]:

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 p échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (position horizontale du porte échantillo



La réflexion est constituée 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.

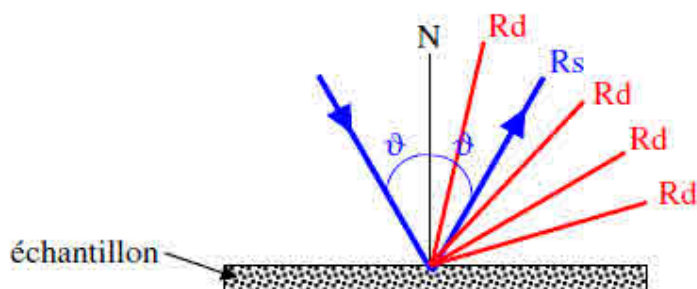


Figure 1 : Les deux composantes de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

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 2 : 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 varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie 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 Spectrometer





Figure 3: *Appareil de l'Ultraviolet-visible*

II.3- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF : [5]

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

Principe : dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Appareillage : Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformateur de Fourier (*IR-FT ; AVATAR320 FT-IR, THERMO-NICOLET*).



(a)

(b)

Figure 4 : (a) *Appareil de l'infrarouge*, (b) *Pastilleuse*.



III-Test catalytique :

L'activité catalytique du catalyseur préparé a été testée sur les réactions d'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexene par l'hydro peroxyde de tertio butyle.

III.1-Oxydation de cyclohexane :

Mode opératoire :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons le cyclohexane 6,5 mL (60 mmol) avec l'hydroperoxyde de tertio butyle (TBHP) (120 mmol) sous agitation 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 5) nous introduisons 0,1 g de catalyseur, une quantité de solvant, et la phase organique du (TBHP + C₆H₁₂). Le mélange est mis sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain marie.

III.2- Epoxydation de cyclohexene :

Mode opératoire :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons le n-heptane (20 mL) avec le TBHP (5,5 mL) sous agitation 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 10) nous introduisons 0,1 g de catalyseur, 3 mL de cyclohexene (29 mmol) et la phase organique du (TBHP + n-heptane). 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 : Entrée de mélange.
6 : Barreau magnétique

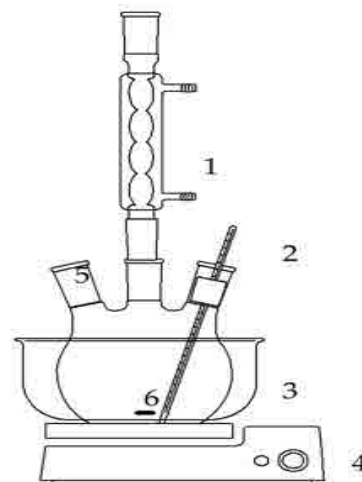
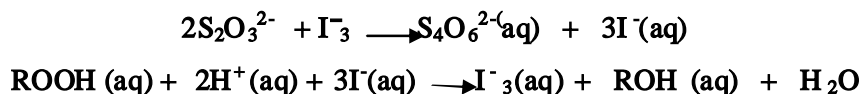


Figure 5 : Montage de la réaction



III.3-Titrage iodométrique :**III.3.1-Principe :**

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

**III.3.2-Préparation des échantillons à doser :****a) Phase aqueuse**

On met 1 mL de la phase aqueuse dans une éprouvette et on complète avec l'eau distillé à 10 mL. On prélève par la suite 1 mL de cette solution et on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 %) et 1 g d'iodure de potassium (*KI*) dilué dans 20 mL d'eau distillée. On Laisse le mélange sous agitation pendant 30 min à 40°C, puis on titre le mélange avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0,1 M).

b) Phase organique

Dans un erlenmeyer, on introduit 1 mL de la phase organique, on ajoute 0,5 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 98%) et 1 g d'iodure de potassium (*KI*) dilué dans 20 mL d'eau distillée. On laisse le mélange sous agitation pendant 30 min à 40°C, puis on titre le mélange avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0.1M).

III.3.3-Méthode calcul:

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le *TBHP* dans le mélange à t_0 et t_f . En examinant les équations précédentes, 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 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 est :

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

n_0 est le nombre de *TBHP* à l'instant t_0 .

III.4-Analyse par Chromatographie en phase gaz :

On prélève 0,9 mL de mélange à t_0 et à t_f , et on ajoute 1 mL de heptane et (triphénylphosphine pour décomposer l'hydroperoxyde de cyclohexyle formé et du restant pour ne pas abimer la colonne et 0,22 mL de pentanol (étalon interne), puis on i



l'aide d'une micro seringue 0,5 μL 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 6 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

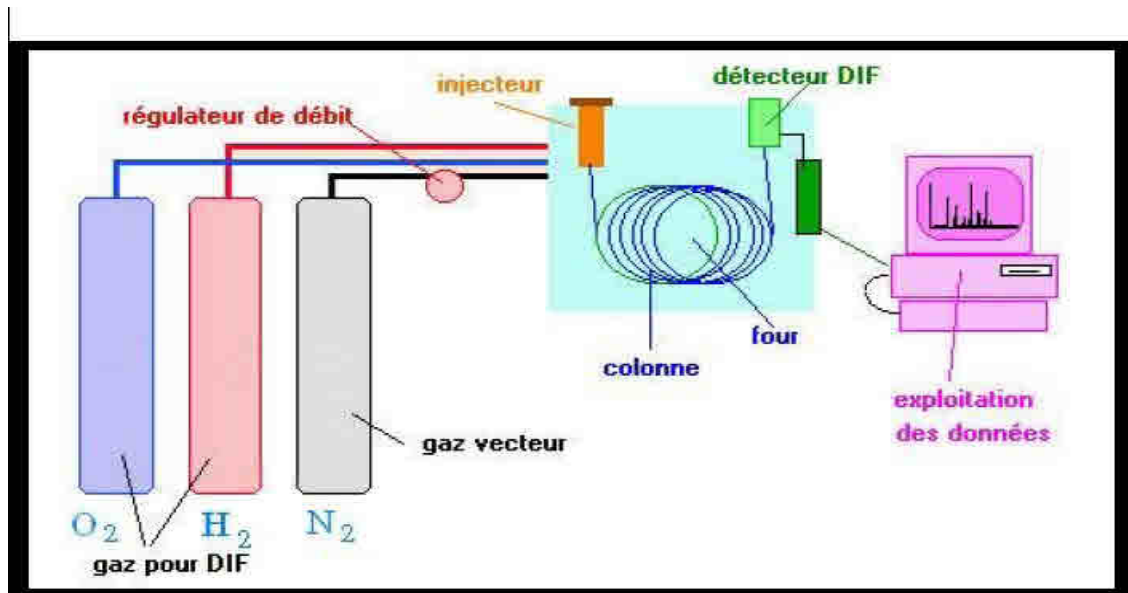


Figure 6 : Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire HP-FAP 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. $P(\text{N}_2) = 25 \text{ KPa}$
2. $P(\text{O}_2) = 20 \text{ KPa}$
3. $P(\text{H}_2) = 40 \text{ KPa}$



Température du four : de 80 °C (4 min), une montée de 10 °C/ min à 120°C (12 min).

b) 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 λ_x/λ_{et} .

c) 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

λ : 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 λ_x/λ_{et} , et par suite on calcul la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

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

La conversion est calculée par la relation suivante :

$$Conv(\%) = [(n_0 - n)/n_0] \cdot 100$$

La sélectivité est calculée par la relation suivante :

$$sel(\%) = n_i(\text{produit}) / \sum n_i(\text{produits})$$



Résultats et discussions



I- Caractérisation des matériaux argileux :

I.1- Caractérisation de la Montmorillonite :

a) Capacité d'échange cationique :

La relation donnant la capacité d'échange cationique est :

$$CEC_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V/m * 100$$

Les valeurs de la capacité d'échange cationique de la Montmorillonite purifiée et activée par acide sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1 : capacité d'échange cationique de la Montmorillonite

Montmorillonite	Montmorillonite purifiée	Montmorillonite activé par acide
CEC (meq/100g d'argile)	89,27	34

b) Caractérisation par UV - visible à réflexion diffuse :

La figure 1 représente les spectres UV-vis de la Montmorillonite purifiée et activé par acide :

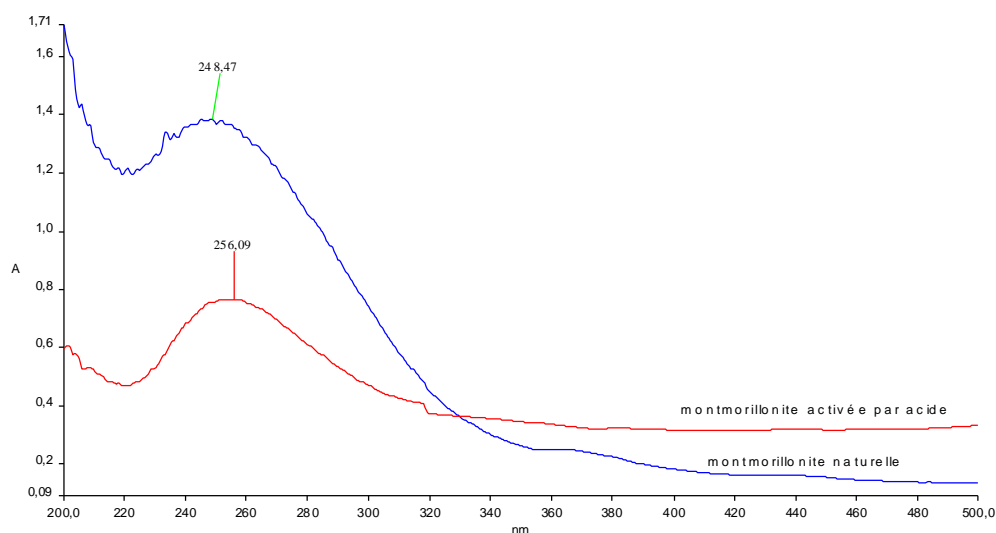


Figure 1 : UV-vis de la Montmorillonite purifiée et activé par acide

La montmorillonite purifiée et celle activée par acide montrent la présence d'une bande large centrée à environ 250 nm qui est assignée au $(O^{2-}, OH^{-} \text{ ou } OH_2 \longrightarrow Fe^{3+})$ une t



transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite [26]. Nous remarquons aussi que l'absorbance de cette bande diminue après activation par acide.

I.2- Caractérisation des catalyseurs :

a) caractérisation par UV -visible à réflexion diffuse :

La figure 2 représente les spectres UV-vis des catalyseurs 5V/H-Mont et 10V/H-Mont :

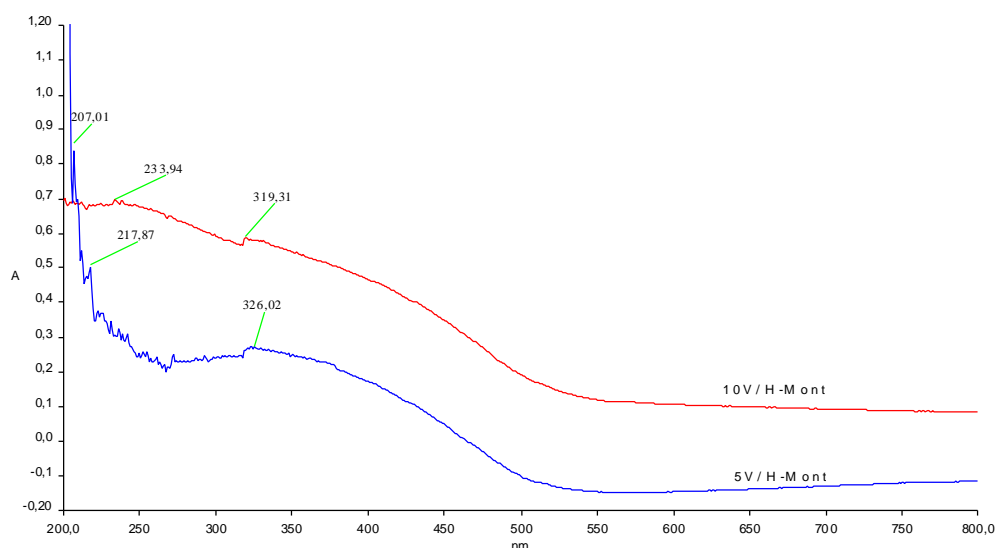


Figure 2 : les spectres UV-vis des catalyseurs 5V/H-Mont et 10V/H-Mont

Les spectres UV-vis de 5V/H-Mont et 10V/H-Mont montre un pic autour 320 nm, ceci peut être attribué aux faibles chaînes de vanadium polymérisé, et au vanadium tétraédrique aussi à la configuration pyramidale à base carrée [27].

b) Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF :

La figure 3 montre le spectre IR de 5V/H-Mont



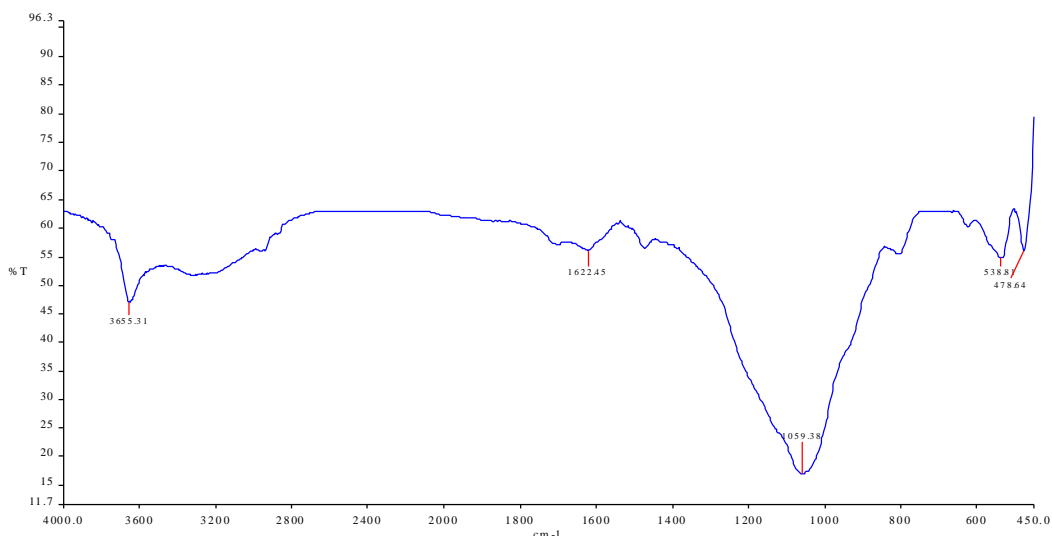


Figure 3 : le spectre IR de 5V/H-Mont

Les échantillons de catalyseur ont été caractérisés par IRTF pour comprendre l'interaction entre le vanadium et l'argile. La figure 3 montre le spectre IR de l'échantillon entre 4000 et 450 cm^{-1} . La bande 3655 cm^{-1} est assignée à la vibration de la liaison (V-)O-H [28]. La bande 1622 cm^{-1} est attribuée à la vibration 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 [29]. La bande 1059 cm^{-1} est assignée à la vibration d'allongement de V=O. La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît environ 604 cm^{-1} , a lorsque la bande de la liaison Al-O dans le pont V-O-Al se déplace vers 538 cm^{-1} [19]. La bande de la liaison Si-O apparaît à 472 cm^{-1} , dans notre catalyseur apparaît à 478 cm^{-1} [19].

II-Test catalytique :

II.1-Oxydation de cyclohexane :

a) Effet de solvant :

Les solvants étudiés pour l'oxydation du cyclohexane sont choisis selon leur polarité. Nous avons travaillé avec les solvants polaires tels que l'acide acétique, l'acétonitrile et 2-propanol. Pour cela, nous avons pris 8 mL de cyclohexane, 17 mL de TBHP, 20 mL de solvant et 0,1 g de 5V/H-mont. La température de réaction étant de 70 °C.

La conversion de cyclohexane et la sélectivité en cyclohexanol et en cyclohexanone sont rapportées dans le tableau suivant :



Tableau 2 : résultats obtenus pour différents solvants

Solvant	Conversion(%)	Sélectivité(%)			Consommation en TBHP(%)
		Cyclohexanone	Cyclohexanol	autre	
Acide acétique	28,8	42,7	33,1	24,2	86,6
acétonitrile	/	/	/	/	/
2-propanol	/	/	/	/	/

Conditions : C₆H₁₂: 74 mmol, TBHP : 120 mmol, m cata : 0,1 g, T : 70°C, solvant : 20 mL, t_r: 6 h.

b) Effet du pourcentage massique du vanadium :

Pour évaluer l'activité de notre catalyseur, nous avons étudié l'effet du pourcentage du vanadium pour le solvant d'acide acétique, les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : résultats obtenus pour différents pourcentage du vanadium

Catalyseur	Conversion(%)	Sélectivité(%)			Consommation en TBHP(%)
		cyclohexanone	cyclohexanol	autre	
5V/H-Mont	28,8	42,7	33,1	24,2	86,6
10V/H-Mont	45,1	11,7	15,8	72,4	94,8

Conditions : C₆H₁₂: 74 mmol, TBHP : 120 mmol, m cata : 0,1 g, T : 70°C, solvant : 20 mL, t_r: 6 h.

c) Discussion :

L'utilisation de l'acide acétique comme solvant favorise un milieu acide de la réaction ce qui permet d'augmenter le potentiel redox du couple V(V)-V(IV) [30]. Notant que l'acide acétique joue le rôle d'un co-catalyseur par la formation d'un peracide [31]. Dans le cas des solvants (acétonitrile et 2-propanol) notre catalyseur a montré une inactivité vis-à-vis l'oxydation de cyclohexane.

L'étude faite avec différent pourcentage en vanadium montre que le 10V/H-Mont donne une meilleure conversion par rapport au 5V/H-Mont, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de nombre des intermédiaires formés entre vanadium et TBHP [1]. Ce résultat peut être aussi expliqué par l'augmentation des centres actifs V-O-Al montré par IR [19]. Contrairement à la conversion nous avons remarqué une diminution de la sélectivité vers la formation du mélange olone.



II.2- Epoxydation de cyclohexene :

a) Effet du pourcentage massique du vanadium :

Nous avons étudié l'effet du pourcentage massique du vanadium supporté sur la Montmorillonite activé par acide, en utilisant l'acide acétique comme solvant, les résultats obtenus sont récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau 4 : résultats obtenus pour différents pourcentage du vanadium

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation en TBHP (%)
		époxyde	one	ol	énol	énone	diol	
H-Mont	/	/	/	/	/	/	/	7,9
5V/H-Mont	42,0	64,9	11,3	/	4,2	10,3	9,3	51,1
10V/H-Mont	34,7	48,8	13,6	/	5,7	11,4	20,5	56,3

Conditions : C₆H₁₀ : 29 mmol, TBHP : 39 mmol, m cata : 0,1 g, T : 70°C, n-heptane : 20 mL, t_r : 6 h.

b) Effet de la température :

La température est un facteur important dans l'oxydation du cyclohexene, pour cela Nous avons étudié son effet sur la conversion et la sélectivité de la réaction et ceci pour n-heptane. Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour différentes quantités d'oxydant sont regroupé dans le tableau suivant :

Tableau 5 : résultats obtenus pour différents température

Température (°C)	Conversion(%)	Sélectivité(%)						Consommation en TBHP (%)
		époxyde	one	ol	énol	énone	diol	
70	34,7	48,8	13,6	/	5,7	11,4	20,5	56,3
55	33.1	81,5	4,4	/	8,3	5,7	/	34,7
40	21	78,0	/	/	13,6	8,4	/	34,3

Conditions : C₆H₁₀ : 29 mmol, TBHP : 39mmol, m cata 10V/H-Mont : 0,1 g, n-heptane : 20 mL, t_r : 6 h.

c) Discussion :

Nous remarquons que H-Mont est inactif vis-à-vis l'époxydation de cyclohexene avec une consommation très faible en TBHP. Nous pouvons donc constaté que les sites acides (Bronsted et Lewis) de support seul ne favorisent pas l'époxydation de cyclohexene.

La réaction d'époxydation de cyclohexene a donné une conversion de l'ordre de 42 % avec une sélectivité de 65 % en époxyde. Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage du vanadium diminue la conversion de cyclohexene et la sélectivité en époxyde. Ce

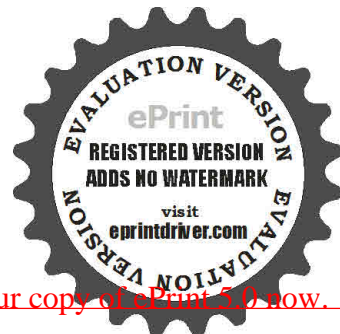


être expliqué par l'augmentation de vanadium polymérique dans 10V/H-Mont, qui moins réactif que vanadium monomérique [32].

Pour évaluer l'activité catalytique de 10V/H-Mont, nous avons étudié l'effet de la température. Nous avons remarqué que la conversion de cyclohexene diminue avec la diminution de la température, ce qui est en accord avec l'équation d'Arrhenius. Mais nous remarquons une amélioration considérable de la sélectivité vers la formation de l'époxyde.



Conclusion



Notre étude avait pour but la préparation des catalyseurs à base de vanadium supporté sur Montmorillonite activé par acide. Ces matériaux sont caractérisés par UV-vis et IR, ils sont testés ensuite dans l'oxydation du cyclohexane et l'époxydation du cyclohexene.

L'analyse par UV-vis à réflexion diffuse du catalyseur V/H-Mont montre un pic autour 320 nm attribué à l'espèce du vanadium tétraédrique. La caractérisation par IR montre la présence des ponts entre le support et le vanadium V-O-Al et des liaisons V=O de configuration pyramidale à base carrée.

Pour évaluer l'activité de notre catalyseur dans l'oxydation de cyclohexane nous avons étudié l'effet de solvant et l'effet du pourcentage en vanadium. Cette étude nous a montré que l'utilisation de l'acide acétique comme solvant donne un bon résultat contrairement à l'acétonitrile et le 2-propanol qui ont montré un comportement inactif vis-à-vis l'oxydation de cyclohexane. L'augmentation du pourcentage en vanadium augmente la conversion et oriente la réaction vers la formation des sous produits.

L'époxydation du cyclohexene en présence de 5V/H-Mont donne une conversion de l'ordre de 42 % avec une sélectivité de 65 % en époxyde. Avec le catalyseur 10V/H-Mont nous avons remarqué une diminution de conversion, mais la formation de l'époxyde est toujours majoritaire. L'étude effectuée avec différentes températures nous a montré que la conversion de cyclohexene diminue avec la diminution de la température, nous notons toujours que l'époxyde est le produit majoritaire de la réaction. Signalons que le support n'a montré aucune activité, ce qui confirme que le site actif présente la fonction acide et oxydo/réductrice.

Ces résultats s'avèrent intéressante et exigent une étude approfondie par le biais de caractérisation des ces matériaux préparés avec d'autres techniques telles que DR-X, BET, mesure de l'acidité, TPR...etc. Aussi que l'étude d'autres paramètres tels que : le taux d'activation par acide, pourcentage du vanadium, l'effet de la quantité d'oxydant...etc. Pour que nous puissions donner des explications à tous ces résultats.



- [1] I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral., J. Mol. Catal. A- Chem, 255 (2006) 92.
- [2] B. Tyagi , Chintan D. Chudasama, Raksh V. Jasra. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 273.
- [3] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2^{ème} édition, Masson, Paris (1982).
- [4] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, Kristallstruktur and Quellung von Montmorillonit, Zeolit. Krist. 861, 340, 1933.
- [5] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2008).
- [6] M. Boutehala, Thèse de magister, Université de Sétif, Alger, (1992).
- [7] A. Ruellan, J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstom, Paris (1997).
- [8] J. Mering, gonflement, dispersion et hydratation des argiles, Ints-Nations, de recherche chimiques appliquée, France, bull. Gr. Fr. Argiles, 14 (1978) 115.
- [9] M. EI-Batouti, O.M.Sadek et F.F.Assaad, Colloid and Interface Science 259(2003)223.
- [10] N. Belaidi, thèse magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [11] Hand book of clay science vol 1. Édition EL SEVIER (2006).
- [12] F. Wypych and K. Gundappa Satyanarayana. Clay Surfaces Fundamentals and Applications. Édition ELSEVIER(2004).
- [13] J. Ravichandran and B. Sivasankar, clays and clays minerals, Vol. 45, No. 6, 854-858, 1997.
- [14] H.H. Murray, « APPLIED CLAY MINERALOGY: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays», chapter 6, Elsevier. Edition 2007.
- [15] Y.H. Shen, Water Research, 36 (2002) 1107.
- [16] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.



- [17] M. Bert, Weckhuysen, E. Daphne, Keller. *Cata Today* 78 (2003) 25.
- [18] S. Narayanan, K. Deshpande, B P. Prasad., *J. Mol. Catal*, 88 (1994) L271.
- [19] X. Gao, J. Xu. *Applied Clay Science* 33 (2006)1.
- [20] J.E. Backvall, O. S. Andell, *Organometallics*, 5 (1986) 2350.
- [21] A. Bellifa, D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham. R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 1.
- [22] J. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, *J Inorg Organomet Polym* (2008) 18:441–447.
- [23] K.M. Parida, Sudarshan Singha, P.C. Sahoo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 325 (2010) 40.
- [24] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, *Applied Clay Science* 38 (2007) 9.
- [25] A.Z. Bouyakoub, *Mémoire Magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen*, 2001.
- [26] G.R. Rao, B.G. Mishra, *Mater., Chem. Phy*, 89 (2005) 110.
- [27] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay., *Catal. Today*, (2008).
- [28] E. Daphne, Keller, T. Visser, F. Soulimani, C. Diek, Koningsberger, M. Bert, Weckhuysen. *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 140–151.
- [29] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC. Chimie : Chem*, 4 (2001) 67.
- [30] T. Hirao, *Chemical Reviews*, (1997) 97, No. 8.
- [31] A. Sakthivel, P. Selvam., *J. Catal*, 211 (1) (2002) 134.
- [32] Y. Lin, C. Chang, C. Chen, J. Jehng, S. Shyu. *Cata Comm* 9 (2008) 675.

