



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU -BAKR BELKAID - TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Option : Catalyse et chimie fine

Présenté par

M^{elle} BENCHOUK Amina Cherifa

EPOXYDATION DU CYCLO HEXENE PAR 2% T iO₂-SiO₂

Soutenu le 30/06/2011 devant le jury d'examen composée de

Mr.	R.BACHIR	Président	Professeur	Université de Tlemcen
M ^{me} .	S.MERAD	Examineur	Maître de conférences	Université de Tlemcen
M ^{me} .	K.BENDAHOU	Examineur	Maître de conférences	Université de Tlemcen
M ^{me} .	S. EL-KORSO	Rapporteur	Maître Assistante	Université de Tlemcen

*Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique
LCSCO*



Dédicaces

Je dédie ce travail a:

Ma mère, ma très chère «Mme BENCHOUK LATÉFA » qui ma en tout temps procuré amour et tendresse et dont je lui serais toujours redevable, pour tout ses sacrifices, soins et affection, qu'elle a pris pour mon éducation, pour faire de moi ce que je suis a présents.

Mon très cher père « MR BENCHOUK ABDELILLAË », qui a toujours été près de moi, pour son soutien moral et ses encouragements durant toutes mes années d'étude.

Mon frère OTHMANE, ma sœur RADJA, mes très chères tentes : RAWIDA, HAFEDA, SORAYA, TEMA et ZAHËRA ainsi que leurs maris et leurs enfants.

Mes deux grands-mères : « BENCHOUK AOUICHA » et « BENYELLES FATIHA ».

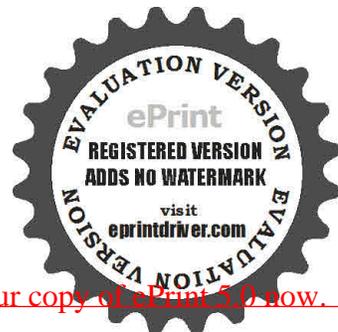
Mes oncles : AMINE, LOTFI, ILYES, MUSTAPHA, ABDELLEAË et leurs épouses ainsi que leurs enfants.

Mon amie et collaboratrice « MANSRI ASMAA » aussi ma très chère amie et sœur « MAMI MERYEM ».

Ma belle famille KORSO FECIANE toute entière.

Et enfin a tout les étudiant de ma promotion.

Cherifa Amina



Abréviations

TS-1 : Titanosilicate-1

TBHP : Hydro peroxyde de tertiobutyl

CH₃CN : Acétonitrile

TiO₂ : Oxyde de titane

SiO₂ : Oxyde de silicium

FTIR : Infrarouge à transformé de fourrier

TEOS : Tétraéthyle orthosilicate

TIPT : Tétra-isopropoxyde de titane

CPG : Chromathographie en phase gaz

n-BuOH : Butanol

D.C.M : Dichlorométhane

T.F.E : Tétrafluoroéthyle

Cl-CH₂-CH₂-Cl : Dichloroéthane

H₂O₂ : Eau oxygénée

T.O.F: Turn Over Frequency

HCl : Acide chlorhydrique

M.E.B : Microscopie électronique à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

BET : Brunauer, Emmett et Teller

Na₂S₂O₃: Thiosulfate

KI: Iodure de potassium

TPP: Triphényl phosphine



Tableau des propriétés physico-chimiques des réactifs et des produits

Nom	M (g/mol)	Densité	Pureté	Fournisseur	Toxicité	P.E (°C)	P.F (°C)
Cyclohexène	82,15	0,811	99%	Aldrich	Inflammable nocif	82,9	- 103,5
Heptane	100,21	0,684	99%	Fluka	Inflammable	97	
Acétonitrile	41,05	0,78	99,5%	Riedel-De Haen	Inflammable Toxique		
n-Pentanol	88,15	0,813-0,816		Biochem	Inflammable nocif	136,5	
Tertio-Butyl Hydroperoxyde	90,12	0,9	70%	Aldrich Chemistry	Inflammable Corrosif	96,2	-3
Tri-Phényl phosphine	262,29		99%	Sigma-Aldrich	nocif	377	79
Iodure de Potassium	166,00		99%	Biochem- Chemopharma	/		
Thiosulfate de sodium	248,17	/	99%	Rectapur-Prolabo	/		48
Acide sulfurique	98,08		95- 97%	Fluka	Corrosif		
Cyclohexanol	100,16		98%	Biochem- Chemopharma	nocif	160	25,4
Cyclohexanone	98,15	0,947	99%	Prolabo	Inflammable nocif	155,4	-31
Cyclohexenol	98,15	0,984	95%	Aldrich	Toxique	164	
Cyclohexenone	96,13		98%	Aldrich	Toxique	171	-53
Epoxyde	98,15	0,971	98%	Fluka	corrosif		
Trans-diol	116,16	/	98%	Aldrich	/		
Ethanol	47,07	0,778	99,9%	Sigma-Aldrich	Inflammable		
Acide Chlorhydrique	36,46	1,16	37%	Biochem	Corrosif		
Tétraéthyl ortho- silicate	208,33	0,934	98%	Aldrich	Nocif Inflammable		
Tétraiiso-propanolate de Titane	284,26	0,955	97%	Aldrich	Irritant		



Introduction générale

Les zéolithes TS-1 qui ont une structure MFI, ont reçu beaucoup d'attention au cours de ces dernières années en raison de leurs remarquables propriétés catalytiques.

Les atomes de titane situés dans la matrice de la zéolite sert de sites actifs pour l'oxydation de nombreux substrats organiques dans des conditions douces (phase liquide, H₂O₂ comme oxydant et à basse température).

Il a été montré que la TS-1 est capable de catalyser la réaction d'hydroxylation aromatique, l'époxydation des alcènes, l'oxydation des alcanes, etc [1,2].

Dans tous les cas, de hautes activités et sélectivités ont été obtenues. Cependant, il y a deux principaux facteurs qui limitent l'application de la TS-1 :

- 1) Sa synthèse est complexe, laborieuse et nécessite un contrôle minutieux des conditions de la réaction.
- 2) Elle est applicable uniquement aux substrats capables d'entrer dans ses pores, c'est à dire des substrats qui ont un diamètre plus petit que 7 Å [1].

Pour surmonter ces inconvénients, de nombreuses tentatives ont été faites pour remplacer ces catalyseurs à base de zéolithe par des oxydes mixtes de TiO₂-SiO₂ [3], qui ont montré des propriétés catalytique similaires tant que le titane est bien dispersé dans la silice et la porosité appropriée est présente. La dispersion homogène de titane dans une matrice de silice conduit à la formation de la liaison Ti-O-Si, généralement considérée comme centre actif pour la catalyse [4]. Les oxydes mixtes doivent également posséder une structure mésoporeuse pour faciliter la diffusion des réactifs encombrants et des produits. La technique de préparation sol-gel permet d'avoir des matériaux homogènes avec des propriétés bien contrôlées [5].

Les sites Ti -O- Si engendrant ainsi le titane tétraédrique présentent la phase active dans les réactions d'époxydation[6].

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante pour produire l'oxyde de cyclohexène. Ce produit est un composé organique intermédiaire pour produire l'acide adipique, la matière première utilisée dans la production de nylon 6,6.

L'objectif de notre travail est de préparer l'oxyde mixte 2%TiO₂-SiO₂ par la voie : selon le protocole de Klein et al [7], et d'optimiser les conditions de la réaction d'époxy du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant.



Introduction générale

Notre travail se présentera comme suit :

1. Etude bibliographique sur la réaction d'époxydation des oléfines par les catalyseurs de type titanosilicate.
2. Préparation et caractérisation du catalyseur 2% TiO₂-SiO₂.
3. Résultats et discussions des caractérisations et l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux de la réaction d'époxydation du cyclohexène.
4. Conclusion générale.



Référence :

- [1] M. Uguina, D. Serrano, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, Appl. Catal. A., 124 (1995) 391.
- [2] B. Notari, Catal. Today., 18 (1993) 163.
- [3] V. Lafond, P. Mutin, A. Vioux, J. Mol. Catal. A., 182–183 (2002) 81.
- [4] X. Gao, I.E. Wachs, Catal. Today., 51 (1999) 233.
- [5] B. Shpeizer, A. Clearfield, J. Heising, Chem. Commun., (2005) 2396.
- [6] H. Kochkar, F. Figueras, J. Catal., 171 (1997) 420.
- [7] S. Klein, S. Thorimbert, and W. F. Maier, J. Catal., 163 (1996) 476.



Chapitre I : Partie bibliographique

L'utilisation des oxydes mixtes comme catalyseurs a connu un développement conséquent ces dernières années[8]. Parmi les propriétés des oxydes mixtes, on trouve que leur surface spécifique est, généralement, supérieure à celle des oxydes simple [9]. D'autre part, les oxydes mixtes présentent une acidité de Brønsted plus forte que celle des oxydes simples par exemple l'acidité de silice-alumine est plus forte que celle d'alumine et de silice à part [10].

L'étude bibliographique montre que TiO_2 est modifié avec d'autres oxydes comme Fe_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 et MoO_3 afin de changer sa propriété structurale ou sa surface et aussi afin d'améliorer son activité [8].

1.1 Oxyde mixte TiO_2 - SiO_2 :

Les chercheurs de la compagnie Enichem ont développé la titanosilicalite (TS-1) en 1983. Ce catalyseur possède des qualités remarquables pour l'oxydation sélective des composés organiques en présence de peroxyde d'hydrogène aqueux pour des températures inférieures à 60 °C. Les exemples incluent l'oxydation des alcanes [11], des molécules aromatiques [12], des amines [13] et l'époxydation des alcènes[14,15].

Les oxydes mixtes améliorent l'activité et la sélectivité des catalyseurs au moyen de la formation des nouvelles surfaces qui peuvent provoquer la formation des sites acides [16]. Une approche, est la synthèse d'un composé précurseur d'oxyde le plus homogène possible par la méthode sol-gel [17].

1.1.1 Voie sol-gel :

a) Introduction :

L'élaboration d'une méthode efficace de préparation des oxydes mixtes homogènes avec des conditions opératoires douces était un défi pour les chercheurs [18]. En 1845, Ebelmen a décrit la première fois le procédé sol-gel [19]. Ce procédé permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique [20], l'électronique [21] et la catalyse [22].

b) Définition :

Le procédé sol-gel est une voie colloïdale de synthèse de céramique dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol ou un gel [23].



Chapitre I : Partie bibliographique

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

Un gel : est un réseau solide tridimensionnel développé à travers un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide (qui occupe une petite fraction de l'espace) est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal, s'il s'agit des macromolécules, le gel sera polymérique (**Figure I.1**).

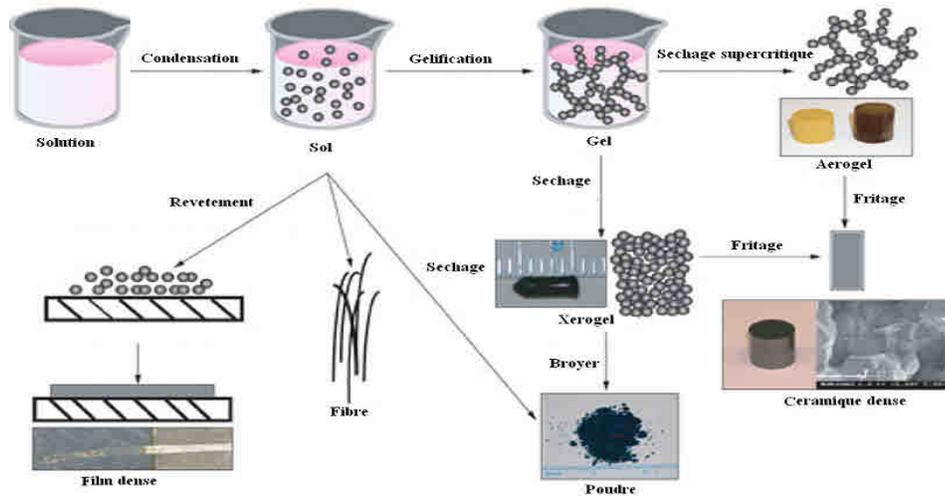


Figure I.1 : Schéma général du procédé sol-gel

c) Principes physico-chimiques :

La solution de départ est constituée en général d'un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel dépendent de ces dosages. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier est le composé central de la solution.

c.1- Précurseurs :

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) . Ils doivent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alkoxydes ont été largement étudiés [24].



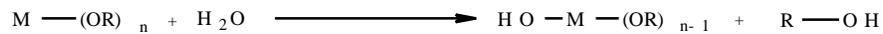
Chapitre I : Partie bibliographique

c.2- Mécanismes réactionnels :

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Les réactions de condensation, d'hydrolyse et de complexation des atomes en solution aqueuse et organique sont les phénomènes impliqués dans la formation du solide par voie sol-gel [18, 25]. La méthode sol-gel avec les alkoxydes métalliques peut être décrite en deux types d'étape de réaction :

➤ Hydrolyse :

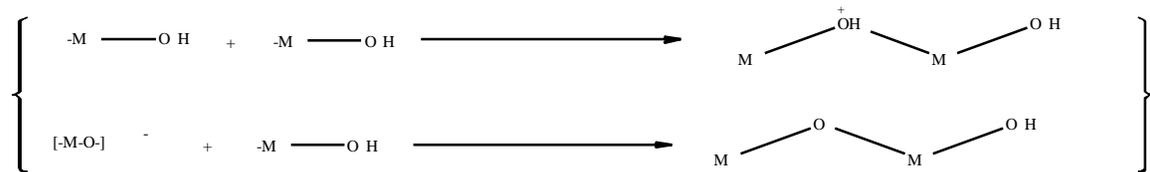
Pour que les alkoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements -OR est la première étape du processus réactionnel. Celle-ci est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles -OH :



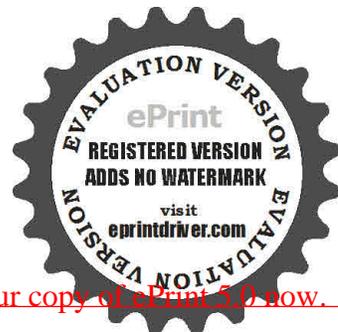
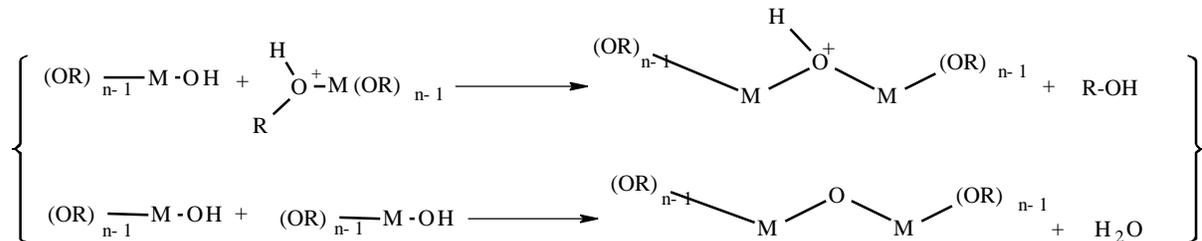
➤ Condensation :

Dès qu'une espèce hydroxylée apparaît en solution, la condensation peut intervenir entraînant la formation des ponts oxygènes entre les cations.

Cas général :



Cas en présence des alkoxydes :



Chapitre I : Partie bibliographique

d) Applications du procédé sol-gel en catalyse :

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

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

Réaction	Catalyseur
[26] Nitroxydation des alcènes	PbO-ZrO ₂ , PbO-Al ₂ O ₃
[27] Hydrotraitement de fragment de pétrole	Ni-Mo/TiO ₂ -ZrO ₂
[24] Réduction sélective catalytique de NO par NH ₃	V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ -TiO ₂
[28] Isomérisation sélective d'oxyde α -pinène	Fe ₂ O ₃ -TiO ₂
[29] Epoxydation des alcènes	TiO ₂ -SiO ₂
[30] Oxydation du cyclohexène	CrO ₃ -SiO ₂
[31] Déshydrogénation oxydative de n-butane	V ₂ O ₅ -SiO ₂

e) Avantages et les inconvénients du procédé sol-gel :

Ce procédé présente plusieurs avantages, et inconvénients quelques exemples sont présentés dans le **Tableau I. 2** ci-dessous[32] :

Tableau I. 2 : Les avantages et inconvénients du procédé sol-gel.

Les avantages	Les inconvénients
La préparation des matériaux à basse température	Le coût élevé pour la majorité des précurseurs alkoxydes
Le contrôle facile de la cinétique des processus (donc de la structure et de la composition)	Le temps du procédé est long
La haute pureté	La production est volatile
L'homogénéité des produits finaux (car les réactifs sont mélangés aux niveaux moléculaires)	/
La fabrication des matériaux à différentes formes physiques	/



Chapitre I : Partie bibliographique

I.2 Epoxydation du cyclohexène :

I.2.1 Introduction :

L'époxydation des oléfines est une réaction importante en synthèse organique. Les époxydes sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des diverses substances organiques importantes (**Figure I.2**). En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduire ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, parfumerie, plastique, agents phytosanitaires et l'industrie pharmaceutique [33,34].

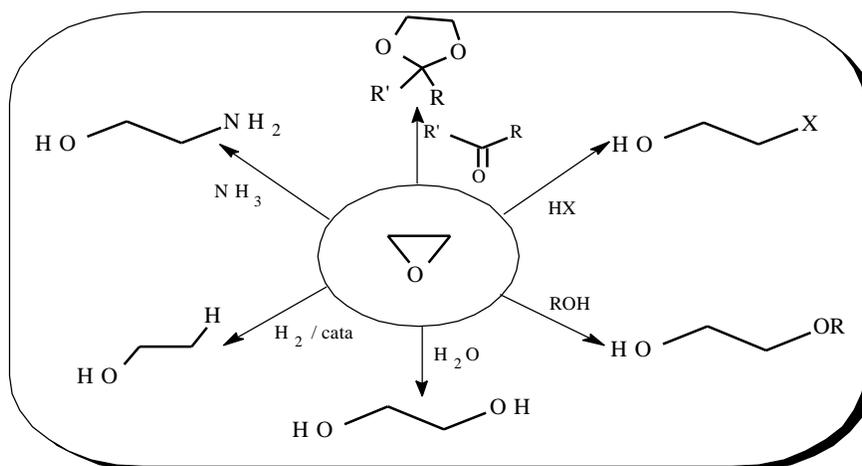


Figure I.2 : Divers produits obtenus par ouverture d'époxyde.

I.2.2 Voies d'époxydations :

Les époxydes sont des substances chimiques comportant un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Les méthodes de synthèse des époxydes peuvent être classées de différentes façons. Dans notre cas, nous répertorions les méthodes de synthèse en fonction de la nature de la réaction. Cette réaction peut être :

- non catalytique.
- catalysée de façon homogène.
- catalysée de façon hétérogène

a) Epoxydation non catalytique :

a.1- Epoxydation par les peracides :

Les peracides, en particulier l'acide peracétique, c'est le réactif le plus couramment utilisé pour l'époxydation des alcènes en chimie fine sans catalyseur. Le premier réactif peut être produit in situ à partir de l'acide carboxylique et de H_2O_2 diluée.



Chapitre I : Partie bibliographique

Dans tous les cas, le mécanisme de la réaction fait intervenir une attaque électrophile d'un des atomes d'oxygène sur la double liaison de l'oléfine (**Figure I.3**) [35].

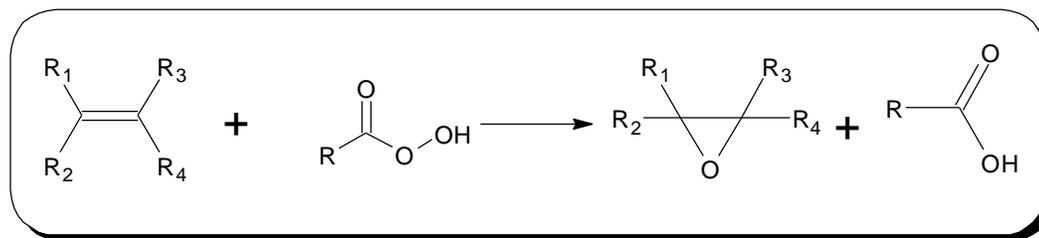


Figure I.3 : Epoxydation par les peracides

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



a.2- Epoxydation par la Chlorhydrine :

Ce procédé, repose sur la déshydrohalogénéation des chlorhydrines formées par action de l'acide hypochloreux sur le propène. La chlorhydrine d'éthylène est transformée en oxyde d'éthylène par chauffage avec une solution aqueuse basique (**Figure I.4**).

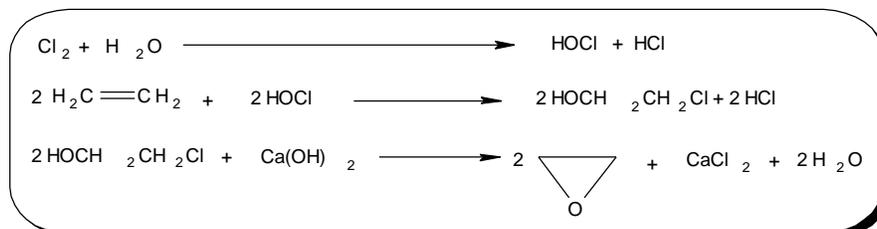


Figure I.4 : Epoxydation par les Chlorhydrines

La sélectivité en oxyde d'éthylène est de 80 % par rapport à l'éthylène (C₂H₄), ce qui est satisfaisant [36].

a.3- Epoxydation dans un réacteur ultrason :

Ping et al. [37] ont étudié l'époxydation du cyclohexène dans un nouveau type de réacteur ultrason (le réacteur de boucle de transport aérien). Les influences de l'intensité d'ultrason, du rapport molaire de l'isobutyraldéhyde sur cyclohexène et le débit de l'oxygène sur la conversion du cyclohexène et la sélectivité de l'oxyde de cyclohexène ont été étudiés et discutés. 95.2% de conversion du cyclohexène et 90.7% de sélectivité de l'oxyde de cyclohexène sont trouvées avec un débit d'oxygène de 1,15 cm/s, l'irradiation de l'ultra



Chapitre I : Partie bibliographique

3heures à 40 MHz et un rapport molaire cyclohexène/ isobutyraldéhyde de 1/2,5.

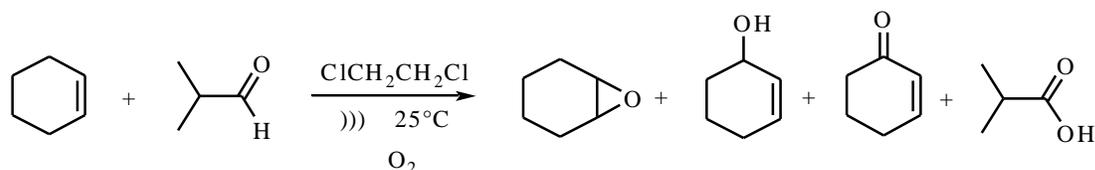


Figure I.5: Epoxydation du cyclohexène dans un réacteur ultrason

b) Epoxydation en catalyse homogène :

L'époxydation est généralement effectuée dans des solvants chlorés tels que le CH₂Cl₂, mais il a été montré que l'eau est l'un des choix en tant que milieu d'époxydation des oléfines.

L'utilisation de H₂O₂ aqueux a attiré l'attention de plusieurs études récentes [38,39]. Le groupe Mizuno a signalé des voies efficaces pour l'époxydation des oléfines et des alcools allyliques avec H₂O₂ catalysée par un silicotungstate [nBu₄N]₄ [γ-SiW₁₀O₃₄ (H₂O)₂] [40] et une peroxotungstate [W= (O) (O₂)₂ (H₂O)]₂ (μ-O)]²⁻ [41,42]. Ce procédé est valable pour diverses oléfines, y compris les cycles encombrants tels que le cyclooctène, ces oléfines ont été époxydés dans 30% de H₂O₂ et avec 84 à 99% de rendement et une sélectivité ≥ 99% [40], comme indique la Figure I.6.

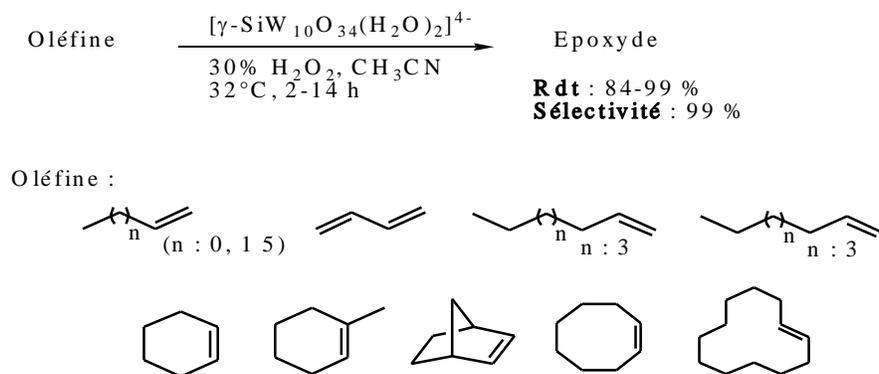
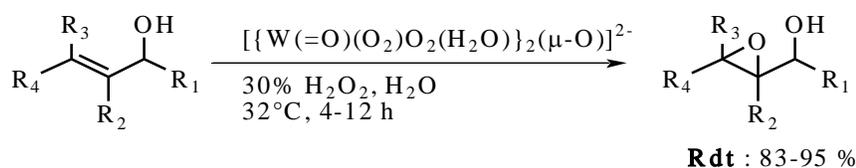


Figure I.6: Epoxydation des oléfines par un complexe à base de tungstène

Les alcools allyliques sont facilement oxydables par un équivalent de 30% de H₂O₂ et un sel peroxotungstate et un très bon rendement a été obtenu et des T.O.F élevés (594^{h-1}) comme c'est indiqué la Figure I.7 [43].



Chapitre I : Partie bibliographique



Alcool Allylique :

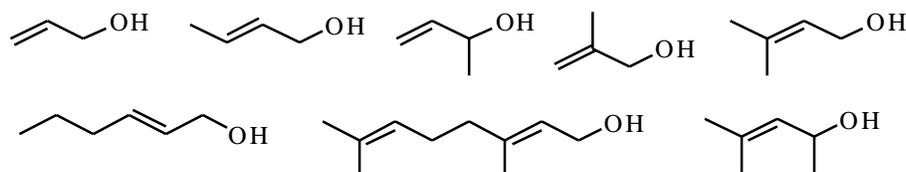


Figure I.7 : *Epoxydation des alcools allyliques par un sel de peroxotungstate*

Garcia et al. [44] ont élaboré une stratégie verte qui a été explorée pour l'époxydation d'oléfine qui combine les dissolvants régénérables (dérivés du glycérol), du peroxyde d'hydrogène aqueux, et de la réutilisation de catalyseur (un dérivé d'acide séléninique) suite au mécanisme suivant :

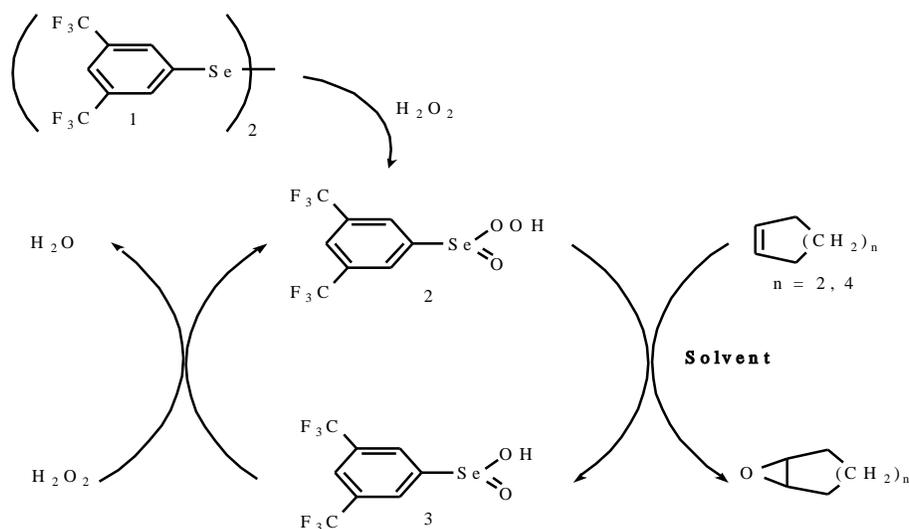


Figure I.8 : *Mécanisme de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec l'acide séléninique.*

L'utilisation du glycérol fluoré et ces dérivés permet la bonne activité catalytique dans l'époxydation du cyclohexène avec le peroxyde d'hydrogène aqueux. En outre, la réutilisation catalytique de la phase active est possible par la distillation de l'oxyde de cyclohexène du mélange de la réaction.



Chapitre I : Partie bibliographique

Solvant : TFE, CH₂Cl₂, n-BuOH

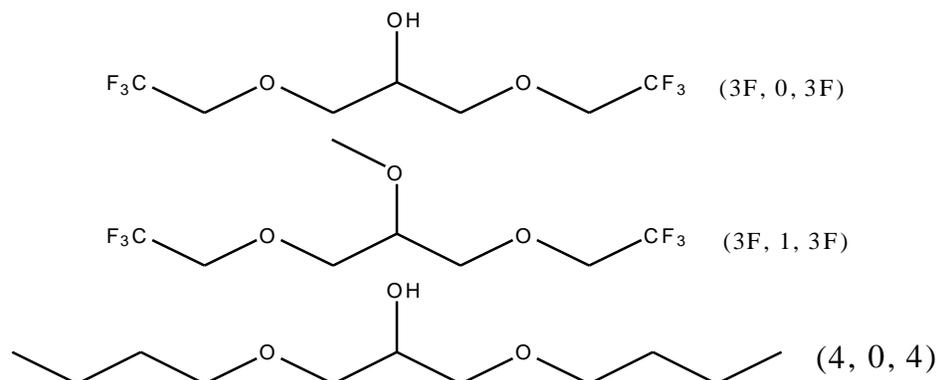


Figure I.9 : Structure des solvants régénérables

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

Tableau I-3 : Activité et sélectivité de différents solvants régénérables pour l'oxydation du cyclohexène.

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

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

(a) : TOF₀ (h⁻¹)

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

(c) : Sélectivité en époxyde (mmol)

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

c) Epoxydation en catalyse hétérogène:

L'oxydation des substrats organiques représente l'une des plus importantes réactions chimiques industrielles [45], expliquant l'importance des efforts investis dans la recherche et le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes avec l'accroissement des activités



Chapitre I : Partie bibliographique

des sélectivités dans ces types de réactions. En particulier, l'époxydation des alcènes qui est l'une des principaux objectifs dans ce domaine [46,47].

Samantary et al. [48] ont mis le point sur l'hydrophobicité des catalyseurs titanosilicatés. Ils ont synthétisé des oxydes mixtes par voie sol-gel à différentes teneurs de titane, puis les ont testés dans l'époxydation de cyclohexène à différents rapports de H₂O₂/TBHP afin d'estimer l'effet d'hydrophobicité de ces matériaux. Cette propriété est mesurée par adsorption de l'eau et de l'hexane. Les résultats de l'époxydation ont montré que la conversion diminue en présence d'eau avec les catalyseurs hydrophiles. Ceci est expliqué par la rétention des molécules d'eau sur la surface du catalyseur provoquant le blocage des sites acides du titane, ce qui engendre des limitations par diffusion externe. Aussi, l'hydrolyse de l'époxyde a lieu par les molécules d'eau, alors que cet effet n'est pas observé pour les catalyseurs hydrophobes.

Martinez et al. [49] ont étudié l'activité catalytique et la sélectivité du TiO₂ supportée sur la silice vers les réactions d'oxydation du 1-hexène, cyclohexène et le cyclohexane en présence de l'oxygène moléculaire et TBHP comme agent oxydant, sans solvant. Les résultats des tests sont regroupés dans le tableau I-4.

Tableau I-4 : Activité et sélectivité des catalyseurs TiO₂/SiO₂ pour l'oxydation du cyclohexane, cyclohexène et de l'hexène.

Catalyseur	Substrat	TOF (h ⁻¹)	Sélect (époxy)	Sélect (alcool)	Sélect (cétone)	Conv (%)
TiO ₂ /SiO ₂ (1,8)	1-hexène	54	100	/	/	77,5%
TiO ₂ /SiO ₂ (1,8)	cyclohexène	51,5	100	/	/	68,4%
TiO ₂ /SiO ₂ (1,8)	cyclohexane	22,2	/	57,4	42,5	19,2%

Conditions de la réaction: 100mg catalyseur ; 2mL substrat ; 1mL TBHP ; 80°C ; 6h de réaction.

Le catalyseur TiO₂/SiO₂ est 100% sélective vers la production de l'époxyde quand l'hexène et le cyclohexène sont utilisés comme réactifs.

Khaldi au sein de notre laboratoire [50] a synthétisé le 2% TiO₂-SiO₂ par voie sol-gel calciné à 250°C selon le protocole de Klein et al. [7]. le meilleur rendement en époxyde de 14,26%. Le rendement en époxyde augmente avec l'augmentation des sites de



Chapitre I : Partie bibliographique

tétraédrique ; le catalyseur hydrophile montre une bonne activité catalytique avec le TBHP et citons aussi que cette réaction aboutit à un bon rendement sans solvant qui atteint 43,70% après 8h de réaction.

Das et col. [51] ont préparé du titane greffé sur une silice mésoporeuse par voie sol-gel (post-synthèse), en variant le pourcentage en masse de titane (2, 4, 8, 10 et 15% w.t) et ont examiné leurs performances en tant que catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant, le toluène comme solvant. La TS-8 (8% w.t) a montré la meilleure sélectivité en époxyde (87,5%) et une conversion du cyclohexène (72,5%).



Chapitre II : Techniques Expérimentales

L'oxydation du cyclohexène 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 et l'hydroperoxyde de tertibutyle (TBHP). Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde, le cyclohexénol et la cyclohexénone. La revue de littérature rapportée sur l'époxydation des oléfines a permis de mettre la lumière sur les grands axes de recherches concernant ce sujet. En révisant la partie bibliographique, deux catégories de paramètres peuvent influencer la réaction d'époxydation :

- ◆ Les paramètres liés à la préparation du catalyseur.
- ◆ Les paramètres liés aux conditions de réaction du test catalytique.

Notre étude sera consacrée à la préparation du 2% TiO₂-SiO₂ par la méthode sol-gel et sur lequel on va effectuer la réaction d'époxydation du cyclohexène.

II.1 Préparation des titanosilicates par voie sol-gel :

La procédure de préparation des titanosilicates que nous avons choisis, est la méthode de Klein et al [7]. Celle-ci présente la réalisation, l'efficacité du catalyseur obtenu et répond aux produits et matériels disponibles dans notre laboratoire.

Les précurseurs utilisés sont le tétraéthyle ortho silicate (TEOS) (Aldrich 98%) qui est le précurseur du silicium et le tétraisopropoxyde du titane (TIPT) (Aldrich 97%) qui est le précurseur du titane. L'éthanol est utilisé comme solvant et l'acide chlorhydrique aqueux comme catalyseur. La préparation de 2% TiO₂-SiO₂ suit les étapes suivantes :

3,62 ml de TEOS est dissout dans 2,88ml d'éthanol dans un bêcher, puis 0,08ml de TIPT est ajouté (l'ajout du TIPT est avec une seringue). La solution obtenue est agitée pendant 5minutes. Une autre solution acide est préparée dans un autre bêcher par la dilution de 0,62ml de HCl à (37%) dans 0,38 ml d'eau distillée. Cette solution est agitée aussi pendant 5minutes. Après l'agitation, la solution acide est additionnée goutte à goutte par une seringue sur la première solution. Le mélange est agité fortement pendant 24heures à la température ambiante. La solution initialement transparente vire vers le jaune. Le sol obtenu est transféré sous la haute (le bêcher étant couvert de para film afin de réduire la vitesse de vaporisation). Ce sol subit 5 jours de vieillissement et calciné à 250°C dans un four tubulaire pendant 5h sous air avec une montée de température de 2°C/min.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

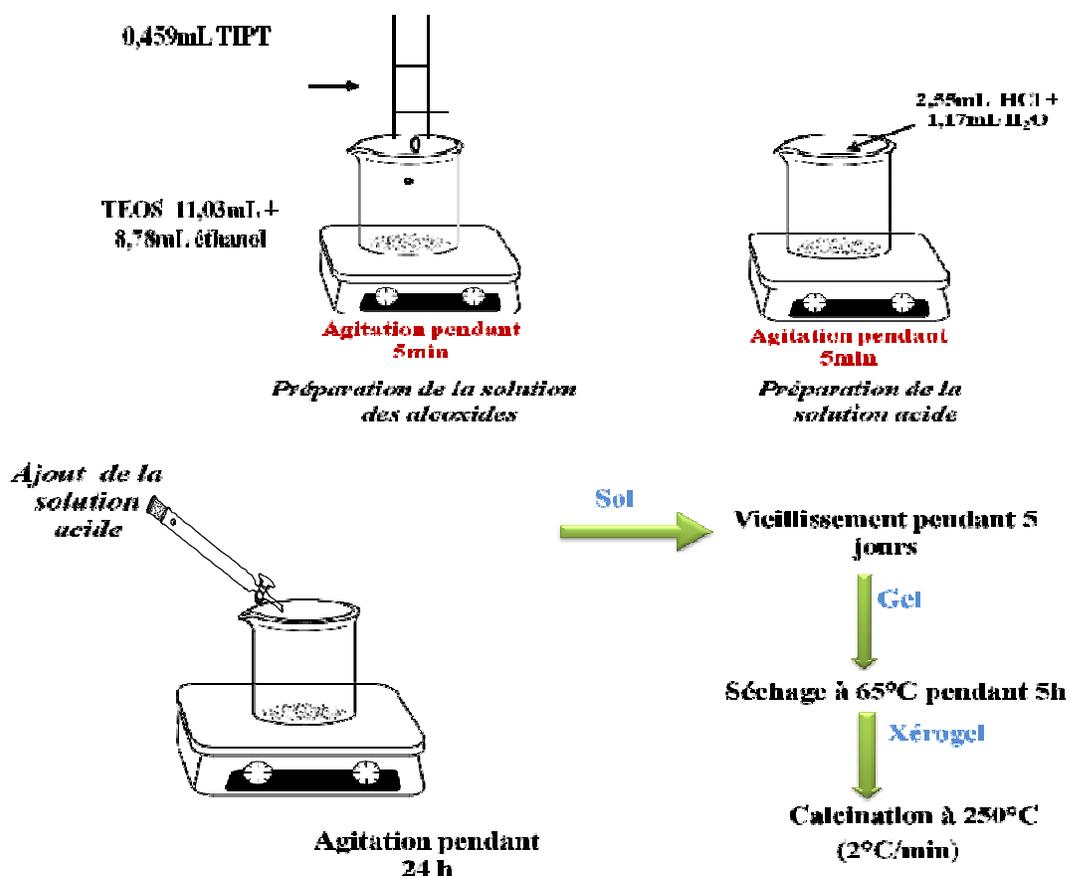


Figure II.1 : Schéma du mode opératoire de la préparation des oxydes mixtes

II.2 Caractérisation des catalyseurs :

La caractérisation des titanosilicates est nécessaire pour déterminer si les catalyseurs synthétisés possèdent les caractéristiques physicochimiques souhaitées. Les différentes méthodes utilisées donnent d'importantes informations sur la nature des catalyseurs préparés.

II.2.1 Spectroscopie d'UV-visible :

L'absorption dans les domaines visible (400 - 800 nm) et ultraviolet (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances.

La spectroscopie par UV-visible est une méthode simple et efficace pour déterminer la présence de titane dans le réseau silicique et de titane hors réseau. Selon la littérature, la bande qui apparaît à 210-215 nm est attribuée au titane tétraédrique [52]. La deuxième bande à 260 nm correspond au titane octaédrique [53] et la dernière bande à 320-360 nm correspond au titane polymérique [54]. Les spectres d'UV-visible ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre *Perkin-Elmer Lambda 800*.

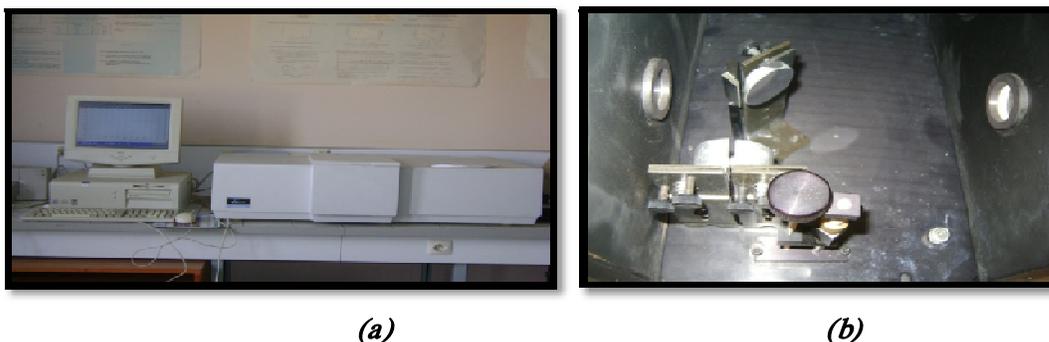


Figure II.2 : (a) Appareil de l'Ultraviolet-visible, (b) Schéma du système utilisant la réflexion diffuse.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie par Infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. En catalyse, cette technique permet d'identifier les groupes structuraux à la surface des titanosilicates et de déterminer les propriétés des sites catalytiques. De plus, cette technique permet l'étude en direct d'une réaction catalytique sur la surface de ces matériaux. Ainsi, il est possible d'identifier les différents intermédiaires pendant la réaction. Ses longueurs d'ondes n'affectent pas la configuration électronique des atomes, mais elles peuvent être absorbées par les molécules. Si la fréquence du rayonnement infrarouge concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, la molécule absorbera le rayonnement. Cela crée une fluctuation dans l'amplitude de vibration de la molécule ce qui entraîne un changement dans le moment dipolaire de la molécule. De même, les molécules asymétriques tournent autour de leur centre de gravité, ce qui provoque un changement périodique du dipôle. Les molécules qui subissent un changement dans leur moment dipolaire peuvent absorber les rayonnements infrarouges.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

Les montrent une bande d'absorption caractéristique située à 960 cm^{-1} [17, 55, 56]. Cette bande est universellement rapportée et elle est utilisée comme empreinte digitale pour les titanosilicates. L'intensité de cette bande est directement proportionnelle à la teneur en titane intra réseau [57]. Cette technique permet aussi d'évaluer la teneur en Ti-O-Si dans les catalyseurs [56]. Ces analyses étaient faites par un appareil de *Perkin-Elmer*.



Figure II.3 : (a) schéma de l'appareil Infrarouge, (b) pastilleuse

II.2.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX:

Cette technique consiste à envoyer un faisceau accéléré (1 à 40 keV) d'électrons sur l'échantillon. Ce faisceau peut balayer suivant deux directions la surface de l'objet. Le signal détecté est transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. Le signal détecté est en fait produit par des électrons qui interagissent avec la matière. La surface de l'échantillon est rendue conductrice par le dépôt d'une mince couche d'or. Les expériences ont été réalisées sur un microscope HITACHI TM-1000. L'analyse EDX permet d'identifier les espèces atomiques présentes dans un matériau par l'énergie des photons X caractéristiques émis lors de l'interaction avec les électrons du faisceau incident.



Figure II.4 : Microscopie électronique à balayage couplée avec EDX.



II.3 Tests catalytiques :

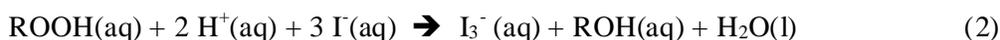
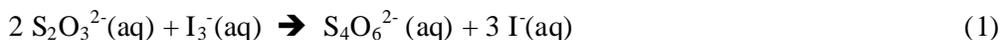
L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70% en masse. Aussi, il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, 7,6mL d'heptane sont mélangés à 3,6mL de TBHP (35,54 m.mole) en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24heures. La phase organique est par la suite séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter.

- ✚ La quantité de TBHP qui se trouve dans la phase aqueuse et organique, est quantifiée par la méthode de dosage iodométrique.

II.3.1 Titrage iodométrique :

a) 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^-



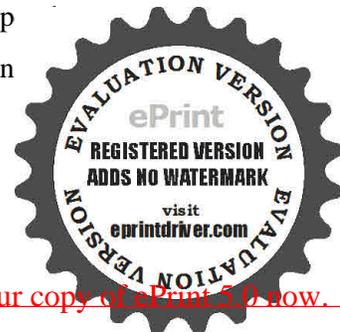
Il faut un excès de I^- et de H^+ ; prendre $n(I^-)/n(ROOH) > 4$ et $n(H^+)/n(ROOH) > 10$

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

b) Préparation des échantillons à doser :

➤ Phase aqueuse :

Dans un bécher 1 mL de la solution de TBHP en phase aqueuse, est diluée dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 1g de KI est dissout dans 20mL d'eau contenant 0,5mL d'acide sulfurique, 1mL de la solution de la phase aqueuse diluée est ajoutée au mélange (KI-acide). La solution devient jaunâtre par formation d' I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation p 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ à 0,1M. La quan TBHP restante est déterminée par l'équation suivante :



Chapitre II : Techniques Expérimentales

$$n_{\text{(TBHP)}} = [V_{\text{(Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * V_{\text{(Phase aqueuse)}}]/2$$

➤ Phase organique :

Dans un erlenmeyer, 1,00 mL de solution de TBHP en phase organique est additionnée à 2g d'iodure de potassium KI préalablement dissout dans 10 mL d'eau, 0.5 mL d'acide sulfurique est dissout dans 10 mL d'eau. La solution devient jaunâtre par formation de I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. La quantité de TBHP restante est déterminée par l'équation suivante :

$$n_{\text{(TBHP)}} = [C_{\text{(Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * V_{\text{(Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * V_{\text{(Phase organique)}}]/2$$

✚ La phase organique récupérée après décantation du mélange TBHP-Heptane, est utilisée pour les tests catalytiques de la réaction d'époxydation du cyclohexène. Ces tests sont effectués dans un ballon monocol équipé d'un réfrigérant (**Figure II.5**), 8ml (35,54 m.mole) de cyclohexène est introduite dans la phase organique. Après avoir maintenu le mélange à 65°C, 150mg de catalyseur est additionné dans le mélange.



Figure II .5: Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène

Les produits de la réaction d'époxydation montrée dans la **Figure II .6**, sont suivis par une analyse de la chromatographie en phase gazeuse. Pour cela des prélèvements de 0,9 mL sont effectués.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

par la seringue à partir du mélange réactionnel : avant ajout de catalyseur (t_0), et après 6 h (t_f) de réaction.

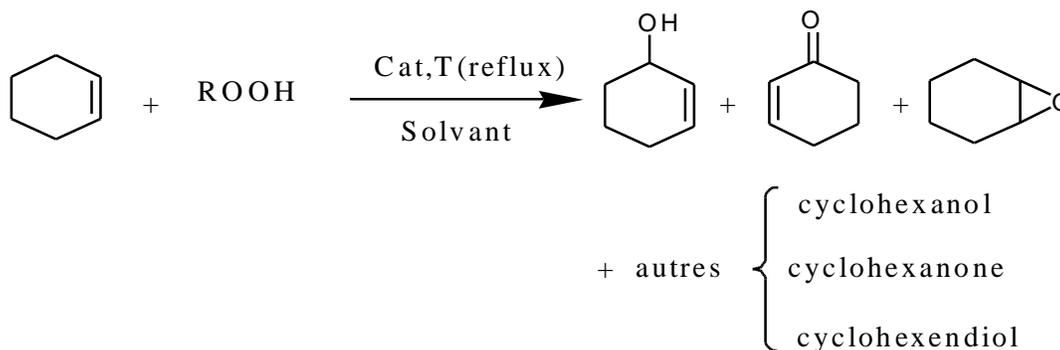


Figure II.6 : Schéma de la réaction d'époxydation du cyclohexène

Le TBHP étant un oxydant fort, peut détruire la colonne de chromatographie. Pour éviter cette réaction, la triphénylphosphine (TPP) est utilisée afin de le transformer en alcool (**Figure II. 8**). Après chaque prélèvement de 0,9 mL du mélange réactionnel, 0,1g de TPP et 1mL d'heptane sont ajoutés. La TPP va réagir avec le TBHP pour former le tertiobutanol (TB) ((CH_3)₃COH) ; il faut environ 30 minutes pour que la réaction entre TPP et TBHP se fasse tout en mélangeant à l'aide d'un agitateur mécanique.

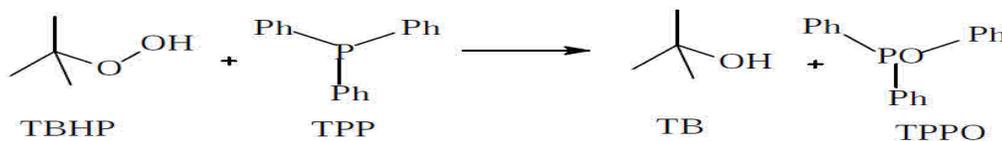


Figure II. 7 : Formation du tertiobutanol à partir du TBHP et la TPP

Enfin 0,5 μL de la solution (prélèvement+ solution de $\text{P}(\text{Ph})_3$ + 0,22mL étalon interne) est injecté dans la chromatographie en phase gaz pour l'analyse.

II.3.2 Analyse par CPG :

Les résultats de la réaction d'époxydation sont suivis par chromatographie en phase gaz (CPG), qui est disponible au sein de notre laboratoire, et la décomposition de TBHP par dosage iodométrique décrit précédemment.

a) Principe de la technique :

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



Chapitre II : Techniques Expérimentales

En chromatographie en phase gaz, un gaz vecteur est alimenté et 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 inégales par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange le traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La **Figure II.8** représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe en phase gaz.

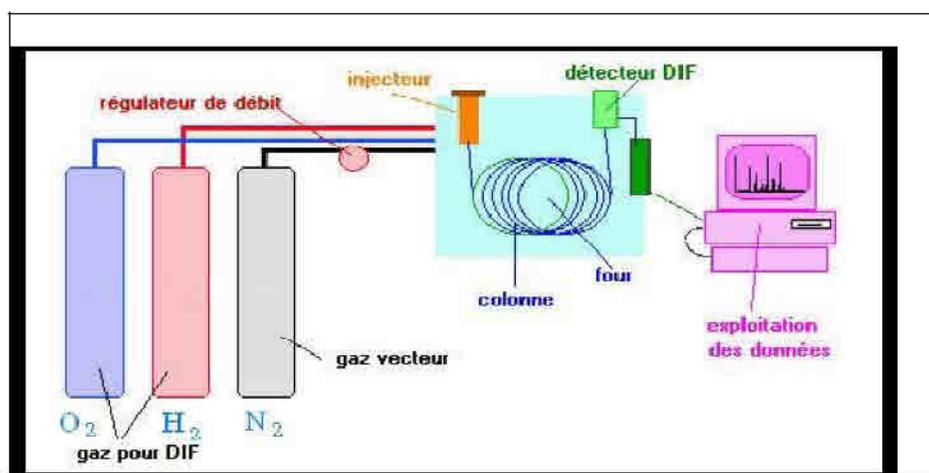


Figure II .8 : schéma simplifié d'un chromatographe en phase gaz

b) Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC14-B, équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A, débit de split 200 mL/min. Les analyses sont effectuées pendant 20min dans les conditions suivantes :

- Pressions :
 - _ $P(N_2)=28\text{KPa}$
 - _ $P(O_2)=20\text{KPa}$
 - _ $P(H_2)= 40\text{KPa}$
- Température de la colonne : (4min) à 80°C (montée de $10^\circ\text{C}/\text{min}$)] 120°C (reste 12min) puis on lance l'analyse.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

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 cyclohexène, produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène, solvant et l'étalon interne (pentanol). Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous pouvons déterminer les surfaces de chaque constituant à l'aide d'un chromatogramme obtenu dans la (**Figure II.9**). Une formule simple nous permet de calculer le facteur de réponse λ_x de chaque constituant par rapport à un étalon interne (pentanol).

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

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

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

En traçant $n_x/n_{et} = f(A_x/A_{et})$ (**Figure II.10**) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse λ_x/λ_{et} .

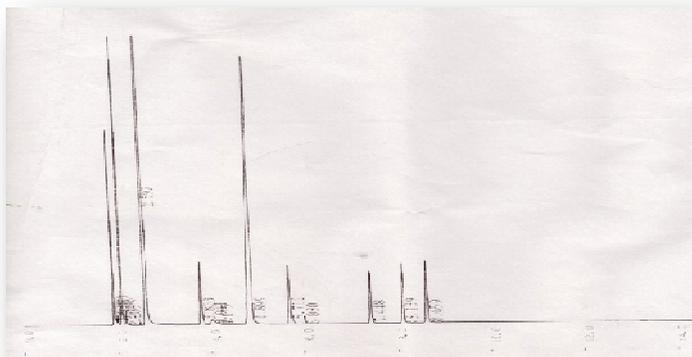


Figure II.9 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse.



Chapitre II : Techniques Expérimentales

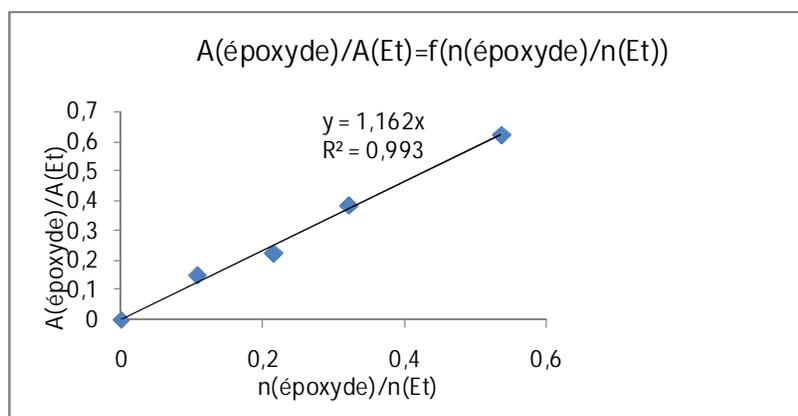


Figure II.10 : Courbe d'étalonnage de l'époxyde

Tableau II .1 : Temps de rétention et coefficient λ de chaque constituant

Composé	Temps de rétention	Coefficient λ_x
cyclohexène	2,643	1,673
cyclohexanone	6,639	1,0364
cyclohexanol	8,3	1,2727
cyclohexénone	9,193	1,045
cyclohexénol	9,668	1,1833
Epoxyde	4,681	1,1622
pentanol	5,69	/

L'aire de chaque pic permet d'avoir une analyse quantitative grâce à l'aire de pics de référence (courbes d'étalonnage). Ainsi l'activité (conversion du cyclohexène) et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évalués comme suit :

$$\text{Conversion} = [n_{\text{Cyclohexène}}(t_0) - n_{\text{Cyclohexène}}(t_f) / n_{\text{Cyclohexène}}] * 100$$

$$\text{Sélectivité} = [n_i(t_f) / \sum n_i(t_f)] * 100$$

$$\text{Rendement} = [n_i(t_f) / n_{\text{cyclohexène}}(t_0)] * 100$$



Chapitre II : Techniques Expérimentales

Où

$n_{\text{Cyclohexène}}(t=0)$ est la quantité de cyclohexène injecté,

$n_{\text{Cyclohexène}}(t)$ est la quantité de cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'as pas réagi),

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



III.1 Caractérisations du catalyseur :

Le $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ préparé par voie sol-gel calciné à 250°C est caractérisé via plusieurs méthodes d'analyses. Cet échantillon est destiné à être évalué en époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle dans des conditions douces.

III.1.1 Spectroscopie d'UV-visible :

La Figure III.1 représente le spectre UV-Visible du catalyseur 2% $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

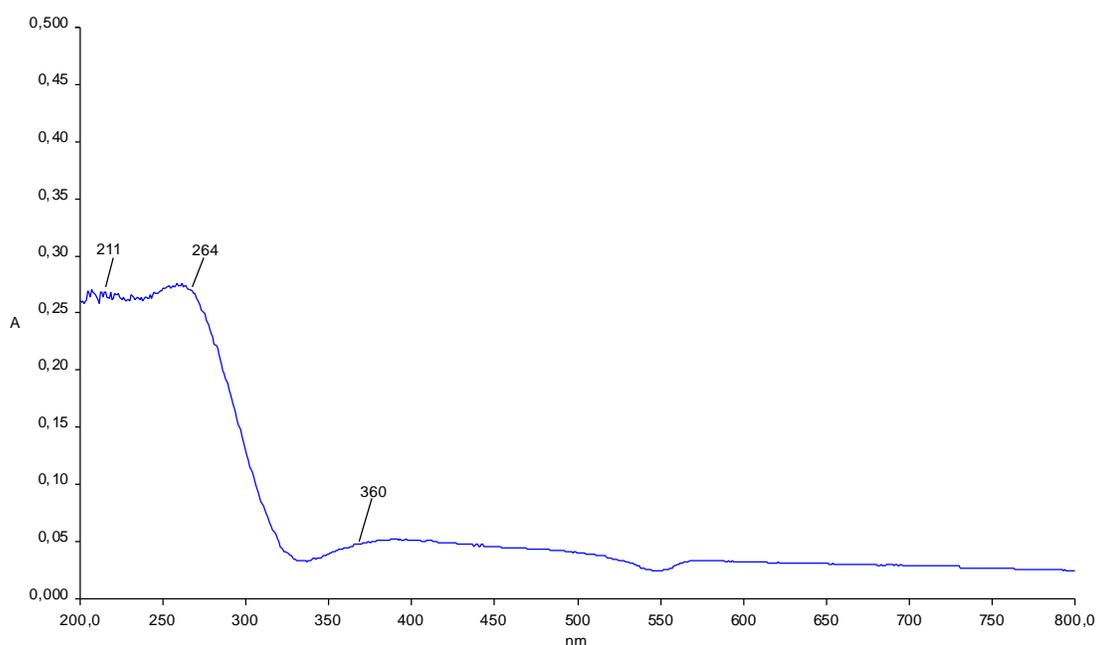


Figure III .1 : Spectre d'UV-Visible du catalyseur

D'après le spectre, les trois bandes d'absorption caractéristiques apparaissent à 210, 264 et 360 nm. La première bande est attribuée au titane tétraédrique qui engendre la formation des liaisons Ti-O-Si dans la matrice de silice [6,17]. La deuxième prouve l'existence du titane octaédrique partiellement isolé (cette forme est dû à la coordination molécules d'eau au titane) [6, 17] et la dernière correspond au titane octaédrique mais polymérique [50].



III.1.2 Spectroscopie infrarouge :

La figure III.2 montre les résultats de la caractérisation FTIR du catalyseur préparé.

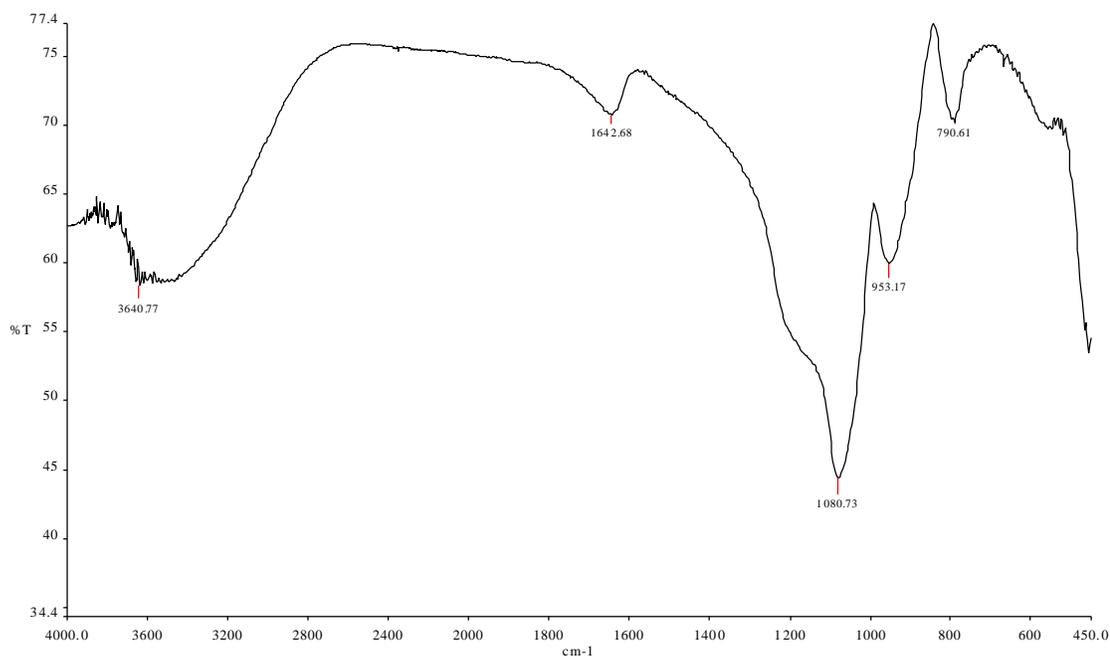


Figure III .2 : Spectre FTIR du catalyseur

L'analyse FTIR a montré plusieurs bandes d'absorption :

- 800 cm⁻¹ : cette bande est associée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si [58, 50].
- 960 cm⁻¹ : cette bande est due à l'incorporation du titane dans la matrice de silice, d'où la formation de la liaison Ti-O-Si [17, 6, 59].
- 1080 cm⁻¹ : cette bande est associée à la vibration asymétrique de la liaison Si-O-Si [17, 59].
- 1642 cm⁻¹ : cette bande est caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction OH [58].
- 3650cm⁻¹ :cette bande correspond à la vibration de la fonction OH [6].



III.1.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX:

La morphologie de notre catalyseur est montrée à partir de l'image obtenue par analyse microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX (**Figure III.3**).

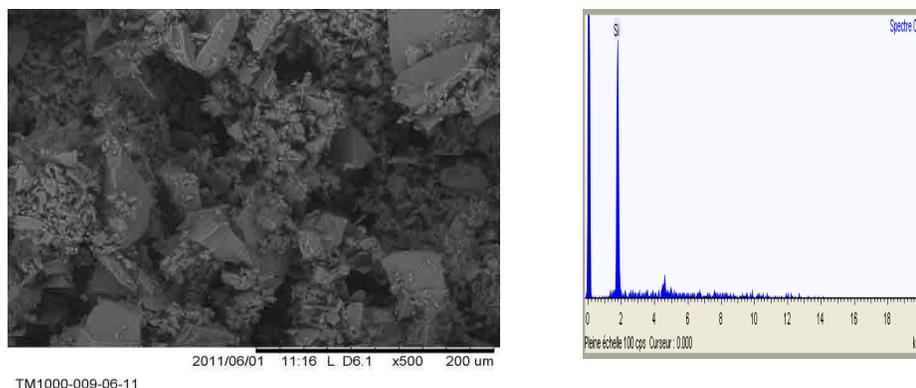


Figure III.3 : (a) Image du MEB (b) Spectre EDX du catalyseur

L'image microscopique du catalyseur montre une distribution hétérogène des particules. Nous observons l'existence de grosses particules, leurs tailles varient entre (100 et 45 μ m) de forme géométrique homogène et d'autres très petites, leurs tailles varient entre (18 et 2 μ m).

D'autre part, nous observons des pores inter-granulaires, représentés en fond noir sur l'image.

L'EDX n'a pas détecté le titane à cause de sa faible teneur. Ceci est conforme avec la quantité d'isopropoxyde de titane (TIPT) introduite lors de la préparation [59].



Chapitre III : Résultats et discussions

III.2 Test catalytique :

III.2.1 Mise au point de la réaction :

Avant d'étudier l'influence des différents paramètres sur la réaction d'époxydation du cyclohexène, nous avons réalisé une première étude visant à définir les conditions opératoires.

Cependant, nous avons adopté les mêmes conditions qu'avait suivi « Mr khaldi », qui sont indiqués comme suit : [3,8 ml d'heptane, 1,8 ml de TBHP (**12,6 m.moles**), 4 ml de cyclohexène (**39 m.moles**) et 150 mg de catalyseur], après 6heures de réaction et à 65°C nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau (III.1) :

Tableau III.1 : Résultat du test catalytique effectué dans les mêmes conditions de Mr Khaldi [50]

Perte (%)	Conversion (TBHP)	Conversion (Cyclohexène)	Sélectivité (époxyde)	Sélectivité (anone)	Sélectivité (énol)	Sélectivité (énone)
11	62,98	9,88	33,95	13,69	35,99	16,35

La réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de 2% TiO₂-SiO₂ calciné à 250°C et l'heptane comme solvant a permis d'avoir une sélectivité en époxyde de 33,95% après 6 heures de réaction avec 10% de conversion en oléfine et 63% de conversion en oxydant.

En comparant nos résultats (rendement en époxyde 2,95%) avec ceux de « Mr Khaldi » [50] (rendement en époxyde 13,98%), ce dernier a obtenu un meilleur rendement.

Cette différence est due probablement à la manière d'ajouter l'oxydant : l'utilisation du perfuseur où le TBHP est pris à son état commercial, c'est-à-dire qu'il n'y avait pas eu une séparation entre la phase organique et la phase aqueuse.

D'autre part, en pratique la séparation des deux phases était difficile car les volumes sont très petits.



Chapitre III : Résultats et discussions

Pour cela nous avons pensé à doubler les volumes décrits précédemment, en gardant la même masse du catalyseur. Nous avons obtenu les résultats regroupés dans le tableau (III.2).

Tableau III.2 : Résultat du test catalytique en doublant les volumes des réactifs

Perte (%)	Conversion (TBHP)	Conversion (Cyclohexène)	Sélectivité (époxyde)	Sélectivité (énol)
1,2	77,82	72,62	67,74	32,26

Ce test a permis d'avoir de bonne quantité de réactif pour pouvoir les doser et déterminer leur teneur dans le milieu réactionnel, une bonne sélectivité en produit désiré c'est-à-dire l'époxyde est obtenu qui vaut 67,74%, une conversion en oxydant de 77,82% et une conversion de 72,62% en cyclohexène.

Cette activité catalytique est due essentiellement à la présence des sites Ti-O-Si montrés par l'analyse UV-Visible et l'analyse FTIR, qui engendrent le titane tétraédrique. Ces sites sont considérés comme l'espèce active pour la réaction d'époxydation des alcènes [6,17].

Un changement de couleur a été remarqué lors de tous les tests où le catalyseur passe de la couleur blanche à la couleur jaune. Sensarma et col. [59], Sreethawong et col.[60] ont expliqué que ce changement est attribué à la formation des espèces Ti-OOR.

Notons que nous avons testé la réaction d'époxydation à blanc c'est-à-dire sans catalyseur. Ce test n'aboutit à aucun résultat après six heures de réaction [50].



D'après ces résultats, nous proposons le mécanisme suivant :

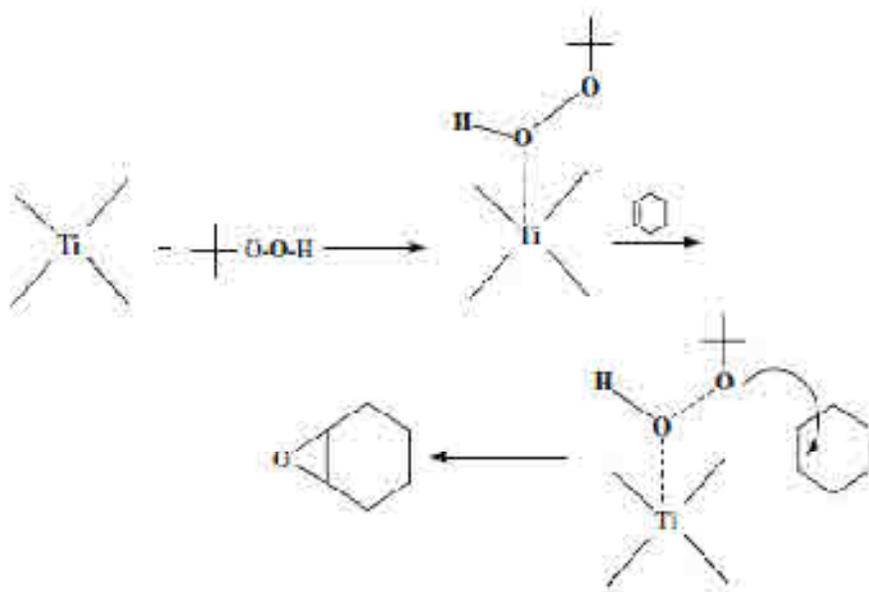


Figure III.4 : Mécanisme proposé pour la formation de l'époxyde à partir du cyclohexène par le 2% TiO₂-SiO₂.

Afin d'élargir notre domaine d'étude nous avons essayé de varier un certain nombre de paramètres pour essayer d'optimiser les conditions de la réaction pour obtenir le maximum de sélectivité en produit désiré, alors nous avons étudié :

- ✓ L'influence du solvant.
- ✓ L'influence de la quantité d'oxydant.
- ✓ L'influence de la masse du catalyseur.



Chapitre III : Résultats et discussions

III.2.2 Effet de solvant :

L'effet du solvant sur la conversion et sur la sélectivité joue un rôle essentiel dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec 2% TiO₂-SiO₂ [61].

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'effet de différents solvants sur l'activité catalytique de notre catalyseur, en utilisant les conditions suivantes : 7,6 ml de solvant, 8 ml de cyclohexène, 3,6 ml de TBHP et 150 mg de catalyseur et à la température de reflux 65°C .

Pour cela on fait varier différents type de solvants :

- ✓ Heptane : solvant aprotique, apolaire.
- ✓ Acétonitile : solvant aprotique, polaire (moment dipolaire= 3,92).
- ✓ Acide acétique : solvant protique, polaire (moment dipolaire= 1,70).

Les résultats obtenus de ces tests après 6 heures de réaction sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tableau III. 3 : L'influence de différents solvants sur la conversion et la sélectivité en époxyde

Solvant	Conversion (TBHP)	Conversion (Cyclohexène)	Sélectivité (époxyde)	Sélectivité (anone)	Sélectivité (énol)	Sélectivité (énone)
Sans	74,74	7	72,96	6,40	20,08	0,55
Heptane	77,82	72,62	68,98	/	31,02	/
Acétonitrile	63	0,94	41,18	29,72	29,69	/
Acide acétique	56	40,94	0	66,15	33,85	/

En absence du solvant, nous avons obtenu une conversion de 7% en cyclohexène et une sélectivité en époxyde est de l'ordre de 73%.

En présence du solvant, la conversion a diminué avec l'augmentation de la polarité (moment dipolaire) [62]. En effet, dans le cas de l'acétonitrile elle diminue drastiquement ce qui est due à son moment dipolaire élevé [63].

Les solvants aprotiques favorisent la formation de l'époxyde dans le 2% TiO₂-Si [62].



Chapitre III : Résultats et discussions

La meilleure conversion est obtenue dans un solvant apolaire aprotique, plutôt que dans un solvant protique [58].

Dans l'acide acétique une bonne conversion a été obtenue, mais on n'a pas obtenu de produits désiré ; ce solvant favorise l'oxydation plutôt que l'époxydation avec notre oxyde mixte [6].

Comme l'heptane aboutit aux meilleurs résultats de conversion et de sélectivité, nous optons pour utiliser ce dernier comme solvant pour la suite de nos tests dans les mêmes conditions précédentes, tout en variant d'autres paramètres (effet d'oxydant et effet de masse).

III.2.3 Effet de la quantité d'oxydant :

Nous avons voulu voir l'influence de la quantité d'oxydant sur le déroulement de la réaction ainsi pour voir l'influence du rapport ($[\text{TBHP}]_{\text{oxydant}} / [\text{Cyclohexène}]_{\text{oléfine}}$). Pour cela nous avons essayé les rapports molaires ($n_{\text{TBHP}} / n_{\text{Cyclohexène}}$) suivants :

- rapport molaire 1 :1
- rapport 1 :2
- rapport 1 :3
- rapport 2 :1

Les résultats de ces tests sont reportés dans le tableau (III.4) décrit ci-dessous.

Tableau III. 4 : Résultats des tests en variant plusieurs rapports oxydant/ oléfine

(T=65°C, t= 6heures)

Rapport (TBHP/ cyclohexène)	Conversion (TBHP)	Conversion (Cyclohexène)	Sélectivité (époxyde)	Sélectivité (énol)	Sélectivité (énone)
1 :1	63	14,12	/	81,32	18,67
1 :2	62	43,28	25,13	61,5	13,36
1 :3	77,82	72,62	68,98	31,02	/
2 :1	74,81	18,12	98,88	1,10	/



Chapitre III : Résultats et discussions

D'après les résultats montrés dans le tableau (III. 4), le rapport [oxydant] / [oléfine] a une influence cruciale sur la sélectivité de la réaction d'époxydation du cyclohexène [61].

Pour le rapport 1 :1 seulement 14,12% de conversion de l'oléfine est obtenue après 6 heures de réaction, mais une sélectivité en époxyde nulle.

Pour la conversion de l'oxydant, nous remarquons que les valeurs de tout les tests varient entre 60 et 75%. Donc la conversion de l'oxydant est satisfaisante pour chaque cas.

Arfaoui et col. [64], ont montré que le catalyseur à base de titane pour un rapport 1 :1 est inactif vis-à-vis la formation de l'époxyde dans la réaction d'époxydation après 6 heures de réaction.

Hutter et col. [65], ont montré que pour un rapport 1 :1 une conversion de 20% et une sélectivité de 70% en époxyde sont obtenues après 18 heures de réaction.

Hutter et col. [65], ont montré que pour un rapport (oxydant/oléfine) = 1 :3, la sélectivité en époxyde est de 90% ainsi que la sélectivité en oxydant est de 76%.

III.2.4 : Effet de la masse du catalyseur :

Nous nous sommes intéressés à évaluer l'impact de la masse du catalyseur sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'époxydation du cyclohexène. Nous avons ainsi testé le 2% TiO_2 - SiO_2 avec trois masses distinctes : 0,3g ; 0,15g et 0,075g en présence de l'heptane.



Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.5 : Evolution des produits d'époxydation du cyclohexène dans l'heptane en fonction de la masse du catalyseur

(T=65°C, t= 6heures)

Masse du cata. (g)	Conversion (TBHP)	Conversion (Cyclohexène)	Sélectivité (époxyde)	Sélectivité (énol)	Sélectivité (énone)
0,075	70,74	34,54	12,36	40,98	46,64
0,150	77,82	72,62	68,98	31,02	/
0,300	74,89	9,04	94,71	5,28	/

Nous pouvons ainsi noter du tableau III.5, que la réaction d'époxydation du cyclohexène catalysée avec 0,075 g de TiO₂-SiO₂ aboutit à une conversion de l'oléfine (34,54%) et donne 12,36% de sélectivité en époxyde. En utilisant la masse de 0,150g, nous observons une augmentation de la conversion de l'oléfine (72,62%) et de la sélectivité en époxyde (68,98%).

Lorsque la quantité du catalyseur est doublée, on remarque que la conversion diminue et que la sélectivité en époxyde augmente.

A faible masse de catalyseur, la phase active du catalyseur est réduite, elle ne parvient à produire que (12,36%) en époxyde.

Sreethawong et col. [66], ont essayé d'optimiser la quantité de catalyseur tout en maintenant la température de la réaction à 60°C. La quantité du catalyseur a été élevée de 10 mg jusqu'à 50 mg, la conversion du cyclohexène augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre son maximum à 30mg, ensuite cette dernière diminue progressivement.

Cette diminution est due à l'agrégation des particules, entraînant une diminution de l'accessibilité des réactifs dans les mésopores.



Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de préparer 2% TiO₂-SiO₂ par voie sol-gel et caractériser via différentes méthodes d'analyses, puis l'optimiser dans les conditions de la réaction d'époxydation du cyclohexène avec Tertio butyl hydroperoxyde comme oxydant.

Les méthodes de caractérisations nous ont permis de tirer les propriétés du catalyseur titanosilicates 2 %TiO₂-SiO₂ calciné à 250 °C, qui sont les suivantes:

- Le spectre UV-Visible montre la bande caractéristique du titane tétraédrique qui est considérée comme étant actif pour la réaction d'époxydation du cyclohexène.
- Le spectre infrarouge prouve l'incorporation du titane dans la matrice de silice.
- L'image du MEB montre des particules bien cristallisées de forme géométriques homogènes et l'EDX n'a pas détecté le titane à cause de la faible teneur de ce dernier introduite dans l'échantillon.

L'évaluation des tests catalytiques après 6 heures de la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP comme oxydant à la température de reflux 60°C est résumé comme suit :

- La réaction d'époxydation ne peut pas être effectuée sans catalyseur.
En présence du catalyseur, la conversion en cyclohexène est de 72,6 et une sélectivité en époxyde est de 67,7%
- La réaction d'époxydation est favorisée dans des solvants aprotiques, apolaires : l'heptane dans notre cas.
- En absence de solvant, nous avons obtenu une faible conversion en oléfine mais une sélectivité élevée en époxyde.
- En variant différents rapports ([oxydant]/[oléfine]), la meilleur conversion est obtenue pour le rapport 1 :3, mais la sélectivité atteint son maximum pour le rapport 2 :1.
- En variant différentes masses de catalyseur, nous avons remarqué que la masse de 150 mg est la masse optimale pour une bonne conversion 72,7% de l'oléfine et 300 mg est la masse optimale pour une sélectivité élevée, qui atteint les 95%.
- Notons que pour chaque la conversion de l'oxydant varie entre 60 et 75%.

Les conditions optimales de la réaction d'époxydation du cyclohexène sont :

150 mg de catalyseur, rapport (oxydant/oléfine)= 1 :3, heptane comme solvant .



Référence :

- [1] M. Uguina, D. Serrano, G. Ovejero, R. Van Grieken, M. Camacho, *Appl. Catal. A.*, 124 (1995) 391.
- [2] B. Notari, *Catal. Today.*, 18 (1993) 163.
- [3] V. Lafond, P. Mutin, A. Vioux, *J. Mol. Catal. A.*, 182–183 (2002) 81.
- [4] X. Gao, I.E. Wachs, *Catal. Today.*, 51 (1999) 233.
- [5] B. Shpeizer, A. Clearfield, J. Heising, *Chem. Commun.*, (2005) 2396.
- [6] H. Kochkar, F. Figueras, *J. Catal.*, 171 (1997) 420.
- [7] S. Klein, S. Thorimbert, and W. F. Maier, *J. Catal.*, 163 (1996) 476.
- [8] D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak, P. Pichat, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 62 (2-3) (2004) 423.
- [9] K. Y. Jung, S. B. Park, *Mat. Lett.*, 58 (22-23) (2004) 2897.
- [10] C. Lahousse. *Thesis*, Université de Caen, Caen, FRANCE, (1994).
- [11] J. Wang, H. Zhao, X. Zhang, R. Liu, Y. Hu, *Chin. J. Chem. Eng.*, 16 (3) (2008) 373.
- [12] L. V. Pirutko, A. K. Uriarte, V. S. Chernyavsky, A. S. Kharitonov, G. I. Panov, *Micro. Meso. Mater.*, 48 (1-3) (2001) 345.
- [13] S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal. A: Gen.*, 118 (2) (1994) 173.
- [14] M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies, W. Grünert, *J. Catal.*, 269 (2) (2010) 367.
- [15] C. E. Ramachandran, Q. Zhao, A. Zikanova, M. Kocirik, L. J. Broadbelt, R. Q. Snurr, *Catal. Comm.*, 7 (12) (2006) 936.
- [16] H. Kwon, J. H. Kim, I. S. Jung, H. Shin, K. H. Yoon, *Ceram. Inter.*, 29 (8) (2003) 851.
- [17] H. Nur, *Mater. Sci. Eng.: B*, 133 (1-3) (2006) 49.
- [18] J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerduk, *Sol Gel Mat.: Chem. App, Breack Science Publishers, Amsterdam.*, (2001) 2688.
- [19] S. Sallard, *Thèse de Doctorat*, France, (2004) 1.
- [20] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.-P. Boilot, Y. Levy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, *Optical Materials Materials , Physics and Devices for Molecular Electronics and Photonics.*, 9 (1-4) (1998) 265.
- [21] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabynec, G. M. Whitesides, *App. Phys. Lett.*, 80 (12) (2002) 2222.
- [22] X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Z. Zhang, *Catal. Lett.*, 130 (1-2) (2009) 235.



- [23] A. C. Pierre, *Introduction au Procédés Sol-Gel*. Septima Paris ed. ;(1992); 'Vol.'199.
- [24] J. Livage, *Catal. Tod.*, 41 (1-3) (1998) 3.
- [25] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *sol-gel the Physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. ACADEMIC PRESS, INC ed.; (1990); 'Vol.' p 881.
- [26] R. Tleimat-Manzalji, T. Manzalji, G. M. Pajonk, *Journal of Non-Crystalline Solids. Advanced Materials from Gels, Proceedings of the Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels.*, 147 (1992) 744.
- [27] J. G. Weissman, E. I. Koô, S. Kaytal, *Appl. Catal. A: Gen.*, 94 (1) (1993) 45.
- [28] G. Neri, G. Rizzo, S. Galvagno, G. Loiacono, A. Donato, M. G. Musolino, R. Pietropaolo, E. Rombi, *App. Catal., A: Gen.*, 274 (1-2) (2004) 243.
- [29] S. Lu, H. Zhang, C. Zhao, X. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101 (2) (2006) 1075.
- [30] R. S. Cruz, J. M. de Souza e Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 171 (1-2) (2001) 251.
- [31] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi, E. L. Sham, *Appl. Catal., A: Gen.*, 312 (2006) 134.
- [32] G.Ertl, H.Knözinger, F.Schüth, J. Weitkamp, *HandBook of Heterogeneous Catalysis: Second, completely Revised and Enlarged Edition*. WILEY-VCH ed.; 2008; 'Vol.' 1, p 3867.
- [33] K. M. Parida, S. Mallick, *Catal. Com.*, 11 (1) (2009) 51.
- [34] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, *Appl. Catal. A: Gen.*, 245 (2) (2003) 363.
- [35] A. J. Jensen, K. Luthman, *Tetra. Lett.*, 39 (20) (1998) 3213.
- [36] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft mbH ed.; VCH Publishers, Inc, New York, NY (USA): (1997); 'Vol.' p 144.
- [37] Z. Ping, Y. Mei, L. Xiaoping, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15 (2) (2007).
- [38] B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.*, 103 (2003) 2457.
- [39] G. Griporopoulou, J. H. Clark, J. A. Elings, *Green. Chem.*, 5 (2003) 1.
- [40] K. Kamata, K. Yonehara, Y. Sumida, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Science*, 300 (2003) 964.
- [41] K. Kamata, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Adv. synth. Catal.*, 345 (2003) 1193.
- [42] K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004) 4728.
- [43] S. Liu, J. Xiao, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 270 (2007) 1.



- [44] H. Garcia-Marin, J. C. Van Der Toorn, J. A. Mayoral, J. I. Garcia, I. W. C. E. Arends, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 334 (2011) 83.
- [45] R.A. Sheldon, R. Ugo, *Aspects of Homogeneous Catalysis* vol. 4, D. Reidel, Dordrecht (1981) 3.
- [46] K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, 89 (1989) 431.
- [47] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 42 (2) (2000) 213.
- [48] S. K. Samantary, K. Parida, *Catal. Com.*, 6 (2005) 578.
- [49] S. Martinez-Mendez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'Ornelas, H. Krentzien, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 252 (2006) 226.
- [50] Khaldi Ilyes "mémoire magister", Université Abou Bekr Belkaid (2008).
- [51] D. P. Das, K. M. Parida, *Catal. Lett.*, 128 (2009) 111.
- [52] G. Callya, R. Van Grieken, R. Garcia, J. A. Mclero, J. Iglesias, *J. Mol. Catal. A:*, 215 (2002) 182.
- [53] A. J. H. P. Vanderpol, A. J. Verduyn, J. H. C. Van Hoof, *Appl. Catal. A: Gen.*, 16 (1992) 92.
- [54] Y. Qihua, W. Suli, L. Jiping, X. Guang, F. Zhaochi, X. Qin, L. Can, *Appl. Catal. A: General*, 194 (2000) 507.
- [55] W. Suli, Y. Qihua, W. Zili, L. Meijun, L. Jiping, T. Zhongyin, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 172 (2001) 219.
- [56] F. Romilda, C. Dilson, *Catal. Tod.*, 107 (2005) 844.
- [57] O. Trong, D. Bonneviot, L. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.*, 74 (1992) 233.
- [58] M. A. Holland, D. M. Pickup, G. Mountjoy, E. S. C. Tsang, G. W. Wallidge, R. J. Newport, M. E. Smith, J. Mater, *Chem.*, 10 (2000) 2495.
- [59] S. Sensarma, B.A. Omar, S.L. Scout, H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 203 (2002) 145.



- [60] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 241 (2005) 23.
- [61] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki, S. Tichy, *Catal. Com.*, 8 (2007) 950.
- [62] W. Fan, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 256 (2008) 62.
- [63] M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocana, J. M. Gomez, *Micro. Meso. Mater.*, 111 (2008) 243.
- [64] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, *Catal. Com.*, 7 (2006) 86.
- [65] R. Hutter, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 157 (1995) 665.
- [66] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kolayashi, S. Yoshikawa, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 248 (2006) 226.

