

*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*

*DALI Ahmed*

**Préparation et caractérisation des catalyseurs à base du Vanadium supportés sur la bentonite intercalée à l'Aluminium.**

**Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation du cyclohexène.**

Soutenu le 30/06 /2011 devant le jury composé de :

Président : Mme CHERIF. Leila

Professeur – U.A.B.B Tlemcen

Examineur : Mme BENABADJI -SOULIMANE. Ritha

Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen

Mme MERAD -BEDRANE . Sumeya.

Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen

Rapporteur : Mr A.CHOUKCHOU -BRAHAM

Professeur – U.A.B.B Tlemcen.



# Dédicace

*Je dédie ce travail, à mes très chers parents qui m'ont encouragé durant toutes mes années d'étude et je leur souhaite une vie pleine de joie et de bonheur.*

*A mes frères 'ZOHIR' et 'REDOUAN', ma sœur 'NADJET'.*

*-A tout les membres de laboratoire « catalyse et synthés en chimie organique »*

*DALI AHMED*



## 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 par ses encouragements et ses précieux conseils.*

*Je voudrais, aussi, remercier très sincèrement Madame CHERIF Leïla Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je remercie également Madame BENABADJI SOULIMANE Ritha Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle a bien voulu me réserver en acceptant de juger ce travail.*

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de Madame MRAD-BEDRANE Sumeya Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'offre en acceptant de juger ce travail.*

*Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) pour les bons moments passés et la bonne collaboration dans l'élaboration de ce mémoire.*

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



Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.	
<i>I. Les argiles</i> .....	2
I.1. Présentation générale.....	2
a-Définition.....	2
b-Classification des matériaux argileux.....	2
I.2. La bentonite .....	3
a-Définition.....	3
b-Structure de la montmorillonite.....	3
c-Propriétés.....	4
I.3. Les argiles pontées.....	5
a-Généralité.....	5
b-Pontage au aluminium.....	5
<i>II. Matériaux à base de vanadium</i> .....	7
II.1.Généralité.....	7
II.2. Impégnation du vanadium.....	8
<i>III. Epoxydation du cyclohexene</i> .....	8
III.1. Introduction .....	8
III.2. Les catalyseurs à base d'argile dans l'époxydation.....	9
<i>IV. Oxydation du cyclohexane</i> .....	9
IV.1. Introduction .....	9
IV.2. Les catalyseurs à base de vanadium dans l'oxydation du cyclohexane.....	10
Conclusion .....	11
Chapitre II : Partie expérimentale	
I. Préparation des supports.....	12
I.1. Purification de la Bentonite.....	12
I.2. Méthodes de modification des phyllosilicate .....	12
a- Préparation de la bentonite sodée.....	12
b- Préparation de la bentonite acidifiée.....	12
I.3. Préparation des argiles pontées à l'aluminium.....	13
a-Préparation de la solution polycations d'aluminium.....	13
b-Pontage de l'argile.....	13
II. Imprégnation de vanadium.....	14
III.Caractérisation des catalyseurs préparés.....	
III.1 Capacité d'échange cationique (CEC).....	
III.2 UV-Visible du solide .....	



## Sommaire

---

III.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	16
IV. Test catalytique.....	17
a- Test d'époxydation du cyclohexène.....	18
b- Test d'oxydation du cyclohexane.....	19

### Chapitre III : Résultats et interprétations

<i>I. Caractérisation des matériaux argileux</i> .....	21
I.1. Analyse chimique de la bentonite naturelle.....	21
I.2. Capacité d'échange cationique de la la Bentonite.....	21
I.3. Caractérisation par UV-vis solide.....	22
a- Caractérisation de la bentonite.....	22
b- Caractérisation des catalyseurs.....	23
I.4. Caractérisation par spectrométrie Infrarouge (FTIR).....	24
<i>II. Résultats des tests catalytiques</i> .....	25
II.1. L'époxydation d cyclohexène.....	25
II.2. L'oxydation du cyclohexane.....	26
Conclusion générale.....	28
Références bibliographiques.....	30



### *INTRODUCTION GENERALE*

Afin d'élargir le domaine d'application des argiles, en tant que catalyseur ou comme « piège » de matériaux polluants, il s'est avéré nécessaire de remédier au problème de la fermeture de leurs feuillets, intervenant vers 200°C. Cet inconvénient a été surmonté par le pontage : intercalation de complexe cationique, qui a donné une naissance à une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers (AP) elle a été largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse.

De nombreux travaux sur la catalyse rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi qu'une grande variété de catalyseurs à base d'argiles pontées a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, crackage, déshydrogénation, époxydation,...) [1,2].

Dans notre étude, nous avons utilisé une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, pour les propriétés intéressantes qu'elle possède : capacité d'échange cationique, surface spécifique et sa disponibilité.

Nous l'avons utilisée comme supports catalytiques après des modifications chimiques dans le but d'obtenir une Bentonite intercalée qui s'est réalisée par l'intercalation d'un complexe cationique de grande taille suivie par une calcination. Nous notons que le polycation intercalé augmente la distance interfoliaire de la Bentonite et après traitement thermique il se transforme en piliers d'oxydes [3-4].

L'objectif de notre travail est de préparer des catalyseurs à base de Vanadium supportés sur la Bentonite intercalée en utilisant comme métal de transition l'Aluminium et nous les avons testés dans les réactions d'époxydation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane.

Ces dernières années, Ces réactions ont fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertibutyle et l'eau oxygénée.

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

Pour notre part nous avons préparé les matériaux 5V/Al-PILC (13,5 %), 5V/Al-PILC (27%), 5V/Al-PAAC (13,5 %). que nous avons caractérisés par Uv- visible et IR. Nous les avons testés par la suite dans : l'époxydation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane.



## I – Les argiles

### I.1 Présentation générale

#### a) Définitions:

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) en général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ ), des poudres possédant, essentiellement, des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates. Toutefois une définition plus minéralogique qui consiste à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition précise, certains composés que nous considérons comme des argiles (le talc par exemple) ne sont pas forcément considérés par tous les minéralogistes comme des argiles [5].

#### b) classification des matériaux argileux:

Par convention, les phyllosilicates sont classés par rapport au type de feuillet TO (1 : 1) ou TOT (2 : 1), à la charge du feuillet par formule unitaire et le type des éléments contenus dans le niveau interfoliaire. D'autres subdivisions sont faites à partir de la nature des couches octaédriques (dioctaédrique ou trioctaédrique) et de la composition chimique des minéraux.

Un schéma de la classification est donné dans le tableau I.1 : les noms utilisés pour les groupes, les sous-groupes et les espèces sont ceux définis par le comité de nomenclature l'AIPEA.

**Tableau I. 1:** Classification des phyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1 [6].

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



## 1.2. La Bentonite

### a) Définition:

La bentonite qui fait l'objet de notre travail est une argile dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle est considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %), ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonite sont d'origine volcanique et hydrothermale.

En raison de l'adsorption d'eau et d'ions de hautes capacités d'échange, la bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, par exemple, comme catalyseurs dans les procédés chimiques et dans l'industrie du pétrole (forages pétroliers) ainsi que dans les opérations d'adsorption, pharmacie, cosmétique, génie civil, agroalimentaire et aussi pour la plastification et la manipulation de la viscosité des pâtes céramiques [7].

### b) Structure de la montmorillonite :

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman [8], K. Endel [9] et Marshal [10]. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2: 1) selon la représentation schématique suivante:

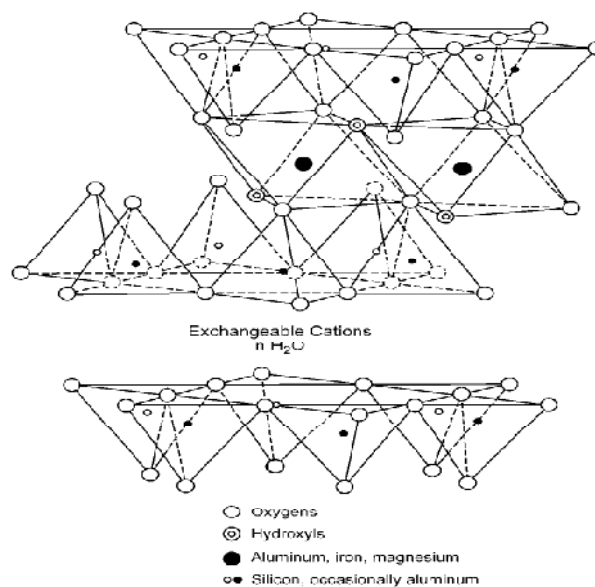


Figure I. 1 : Structure de la montmorillonite [11].





Une partie des ions  $Al^{3+}$  de la couche octaédrique est remplacée par  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  qui ont une charge inférieure, donc pour que le cristal soit neutre, une compensation par les cations de sodium s'avère indispensable.

La montmorillonite, qui forme des cristaux de deux microns de diamètre ou moins, a comme formule structurale idéale:  $(Na, K, Ca, Mg)_{0,33} (Al_{1,67} Mg_{0,33}) Si_4 O_{10} (OH)_2$ .

L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. L'eau adsorbée qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faible quantité et peut être éliminée après chauffage à 80- 90 °C. L'eau qui est associée à la structure géométrique autour d'un cation se trouve entre les feuillets de la smectite et peut être éliminée après chauffage entre 100 et 200°C. L'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets est fortement liée à la structure et une température de plus de 500 °C est nécessaire pour l'éliminer.

### *c) Propriétés:*

Les propriétés de la bentonite sont directement liées à la configuration des feuillets de silicates et à leur surface de contact particulièrement importante. Les bentonites sont caractérisées par plusieurs propriétés dont la composition minéralogique, la granulométrie, la teneur en eau, la capacité d'hydratation, le gonflement libre et sous pression, la capacité d'absorption d'eau et la perméabilité à l'eau.

#### ➤ *Capacité d'échange cationique (CEC):*

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est son pouvoir d'échanger des cations par d'autres présents dans la même solution. Marshall en 1935 [10] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilité d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible.

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe.

Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.



### I.3 Les argiles pontées

#### a) Généralité :

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires proposent de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée, une structure rigide et une grande acidité, avec un grand espacement interfoliaire.

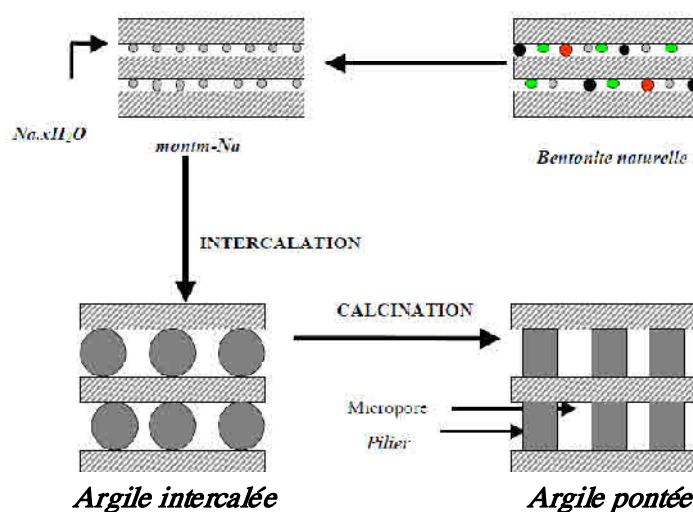


Figure J.2 : Méthode de préparation des argiles pontées [11].

#### b) Pontage au l'aluminium :

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations Hydroxy aluminiques de structure  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , noté Al<sub>13</sub>. Le succès dans la préparation de ces solides peut être considéré comme conséquence logique de deux faits :

- 🚧 D'abord, les premiers résultats publiés sur les argiles sont apparus bien avant, au début des années 1960.
  - 🚧 En second lieu, l'aluminium a été de loin, le cation le plus utilisé, en raison de la connaissance du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium.
- La Préparation des argiles pontées à l'aluminium se fait en deux étapes :



a) *Préparation de la solution à pilier qui est basé sur :*

- Le rapport  $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$
- Le temps de Vieillessement (tv).

a) *pontage de l'argile purifié qui mit en jeu:*

La quantité de cation introduite (Al/argile) et le traitement thermique de l'argile intercalée.

**Tableau .I.2 :** Préparation des catalyseurs a base d'argiles intercalées à l'aluminium.

	<i>I. Mrad et coll (1997) [12]</i>	<i>S. Narayanan, K. Deshpande (2000) [13]</i>	<i>M.A Vicente et coll (2003) [3]</i>	<i>F.Tomulet S.Balci (2009) [14]</i>
mélange	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH
Rapport molaire $\text{OH}^- / \text{Al}^{3+}$	2	2	2,2	2,4
Temps de vieillissement	24 h	15 h	24 h	14 jours
Rapport Al/ argile mmol/g	5	10	5	3
T° calcination	500 °C	400 °C	500 °C	500 et 300 °C
Résultats	$d_{001}=19,72\text{Å}$ Sp =204 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=16,72\text{Å}$ Sp =237 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=17,72\text{Å}$ Sp =249 m <sup>2</sup> /g	$d_{001}=17,3$ et $17,7 \text{Å}$ Sp =206 et 211 m <sup>2</sup> /g



## II. Matériaux à base de vanadium m

### II.1 Généralité:

Le vanadium est un élément très dispersé qui se trouve dans environ 65 minéraux à de faibles concentrations. Il représente environ 0,014 % de la croûte terrestre, il est le cinquième métal de transition le plus abondant. Il peut être trouvé dans des dépôts de minerais d'autres métaux, en particulier avec les minerais de magnétite, de fer, de titane et d'uranium. Des concentrations relativement élevées se trouvent dans l'huile et certains gisements de charbon et par conséquent, ils présentent un risque de pollution significative lorsque ces dépôts sont exploités. On le trouve aussi à des concentrations relativement élevées dans certaines eaux douces il est considéré comme un métal de préoccupation par l'agence de protection de l'environnement.

Les états d'oxydation les plus communs du vanadium sont +2, +3, +4 et +5, même si les états d'oxydation +1, 0 et -1 sont bien connus. Les états d'oxydation +3 à +5 peuvent être maintenus en solution aqueuse. Jusqu'à récemment, probablement le meilleur état d'oxydation du vanadium le V(V). Cette situation a changé avec l'avènement du haut champ de résonance magnétique nucléaire (RMN) spectromètres, qui a fourni les moyens d'obtenir une compréhension détaillée de l'état d'oxydation V(IV) [15].

### II.2 Imprégnation du vanadium :

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 est adsorbé dans les pores d'un oxyde inorganique [16].

Deux procédures d'imprégnation peuvent être distinguées :

- **L'imprégnation humide.**
- **L'imprégnation sèche.**

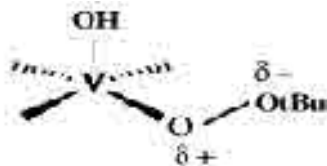
Pour leur part, *M.A. Vicente et coll (2003)* [3], ont préparé des Catalyseurs à base de Vanadium imprégné sur Al-Mont avec la solution de  $\text{Na}_2\text{VO}_3$  aqueuse, ils ont conclu que :

- ✚ l'imprégnation du vanadium a préservé la structure du support mais avec diminution forte de la Sp et le volume spécifique des pores.
- ✚ La dispersion du  $\text{NaV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{AlVO}_4$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  sont les espèces présentes dans les solides imprégnés et calciné à 500 °C.
- ✚ Ces phases ont été réduites par  $\text{H}_2$  à V(III) pour une température 450 -750 °C.

De leur côté, *Khelder et coll 2006* [17], ont caractérisé les sites de vanadium sur une arçile acidifiée et ont étudié aussi les propriétés catalytiques pour l'oxydation des sulfites en liquide. L'analyse spectroscopique montre que le vanadium se trouve sous deux dif états d'oxydations : l'état tétraédrique  $\text{V}^{5+}$  et l'état octaédrique  $\text{V}^{4+}$ . Après une a



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.



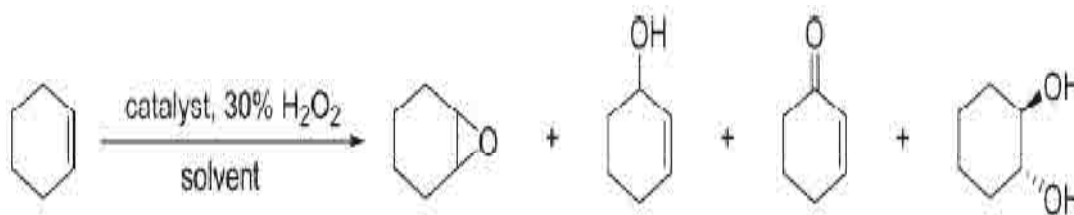
*Figure I.3 : Géométrie du complexe intermédiaire [17].*

*Xiaohan Gao, Jie Xu (2006)* [18], ont préparé des Catalyseurs à base de Vanadium supporté sur une argile acidifiée par l'imprégnation directe de l'oxyde de vanadium à partir de la solution de métavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), après les avoir testés dans l'hydroxylation du benzène en phénol; l'étude par IR de ces matériaux argileux a prouvé la formation de nouveaux ponts (V-O-Al et V-O-Si) qui sont les centres actifs pour cette réaction.

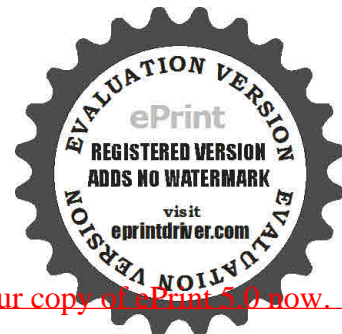
### III. L'époxydation du cyclohexène :

#### III.1 Introduction :

Ces dernières années, Cette réaction a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertio-butyle et l'eau oxygénée. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexenol, la cyclohexenone, le cyclohexane diol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires importants qui montrent des applications répandues dans l'industrie chimique, agrochimique et pharmaceutique.



*Figure I.4 : Les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène [19].*



### III. 2 Les catalyseurs à base d'argile dans l'époxydation:

Les paramètres intervenant dans cette réaction sont :

- L'agent oxydant.
- La température de la réaction.
- Le temps de la réaction.
- Le solvant.
- Le catalyseur (la quantité, la taille et la nature de support).

**Tableau. I. 3 :** utilisation des catalyseurs a base d'argile dans l'époxydation du cyclohexène.

	Catalyseur	Oxydant	Température (°C)	Temps (heurs)	Conversion (%)	Sélectivité en époxyde
<i>J. Arfaoui et coll. (2006) [20]</i>	V/Ti-PILC	TBHP	65	5	43	89
<i>M.S.Niasari et coll. (2007)[19]</i>	complexe du cuivre intercalé sur Montmorillonite(K10)	TBHP	/	8	40,6	56,7
<i>H. Mao et coll. (2010)[21]</i>	Ti/Si-PILC	TBHP	60	5	58,2	72,1
<i>K.M. Parida et coll. (2010)[22]</i>	complexe du titane intercalé sur argile de type LDH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	6	95	84

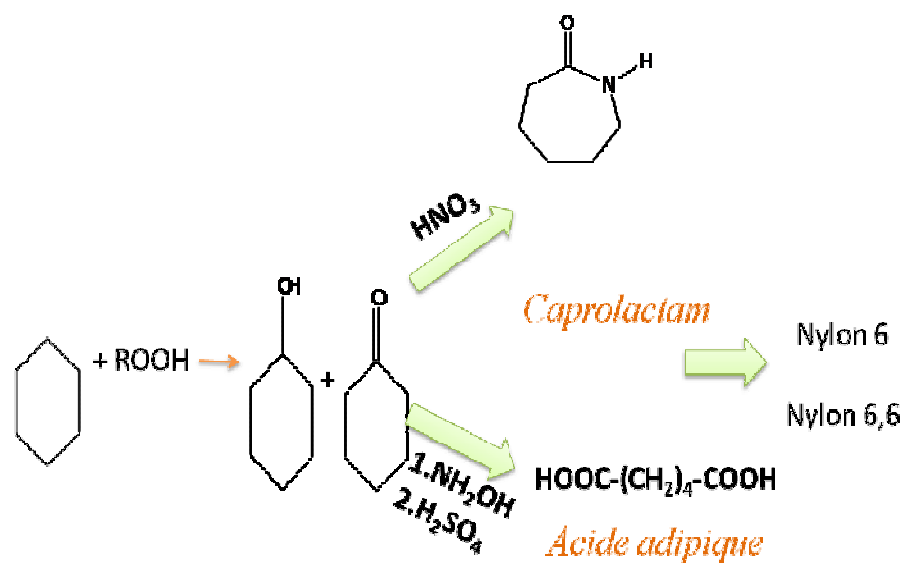
## IV. L'oxydation du cyclohexane

### IV.1. Introduction :

L'oxydation partielle du cyclohexane en cyclohexanone et cyclohexanol en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertibutyle et l'eau oxygénée, est l'une des réactions industrielles importantes pour la synthèse des polymères.

La cyclohexanone est utilisée dans la fabrication de caprolactame ; ce dernier sert à la production de nylon-6, tandis que le cyclohexanol est transformé en acide adipique pour la fabrication du nylon-6,6 [23].





**Figure I. 5 :** Les produits de la réaction d'oxydation de cyclohexane [23].

#### **IV.2. Les catalyseurs à base de Vanadium dans l'oxydation de cyclohexane :**

Bellifa et al [24], ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température  $58\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour 8 heures en utilisant le  $H_2O_2$  comme oxydant, l'acide acétique comme solvant et  $20\% V_2O_5-TiO_2$  comme catalyseurs. Une conversion du cyclohexane à  $8\%$  avec une sélectivité en cyclohexanol de  $76\%$  ont été trouvées.

J. Zhao et al [25], ont étudié l'oxydation du cyclohexane à la température  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour 24 heures en utilisant le  $H_2O_2$  comme oxydant, l'acétonitrile 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  $48,1\%$  ont été enregistrées.



***Conclusion :***

D'après cette étude bibliographique, on constate que les argiles renferment des propriétés intéressantes telle que : la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, son aspect environnemental et sa disponibilité.

Pour la préparation des argiles pontées à l'Aluminium, on a choisi la méthode décrite par M.A. Vicente et coll (2003) [3], I. Mrad et coll (1997) [13], pour les bons résultats qu'ils ont obtenus. Dans notre préparation nous avons modifiant le temps de Vieillessement (tv).

Notons que nous n'avons pas retrouvé dans la littérature des travaux concernant l'époxydation du cyclohexène et l'oxydation de cyclohexane en présence des catalyseurs à base de Vanadium supporté sur une argile intercalée à l'Aluminium.





L'objectif de cette partie est de traiter une argile de type Bentonite en modifiant sa structure par intercalation d'un polycation hydroxy-aluminium afin d'espacer le plus possible les feuillets de l'argile, d'augmenter leur surface spécifique et de créer une structure microporeuse pour son utilisation comme support catalytique. En dernier, les catalyseurs préparés seront testés dans les réactions d'époxydation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane.

## **I. Préparation des supports**

### **I.1. Purification de la bentonite** : [7]

Notre échantillon a été prélevé au niveau du gisement bentonitique de Hammam Bouhrara, carrière de Roussel. Pour sa purification nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Concassage des roches de Bentonite (B) en morceaux au moyen d'un pilon.
2. Broyage de l'argile dans le broyeur.
3. Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de  $50\mu\text{m}$ ).
4. Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

Dans le but d'obtenir une bentonite de diamètre inférieur à  $2\mu\text{m}$ , nous avons effectué la sédimentation, qui consiste à mélanger 10 g d'argile (B) avec 1 L d'eau distillée dans un bêcher sous une agitation pendant 2 heures ; ensuite nous avons versé le mélange dans une éprouvette (1 L) que nous avons laissé se décanter pendant une nuit.

### **I.2. Méthodes de modification des phyllosilicates** :

La méthode de modification que nous avons utilisée est l'échange cationique celle qui est la plus couramment mise en œuvre. Néanmoins, d'autres méthodes originales et intéressantes ont été développées, comme le greffage des d'organosilanes et l'utilisation d'ionomères ou des copolymères à blocs.

#### **a) Préparation de la bentonite sodée ( $B\text{-Na}^+$ ) :**

La bentonite, une fois purifiée et lavée quatre fois avec une solution de NaCl (1,5M) pendant 4 h et par échange d'ions, nous obtenons la bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (3 fois) et testés avec  $\text{AgNO}_3$  pour confirmer ou infirmer leur absence dans le mélange.

La bentonite- $\text{Na}^+$  ( $B\text{-Na}^+$ ) recueillie est séchée à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  dans l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

#### **b) Préparation de la bentonite acidifiée ( $B\text{-H}^+$ ) :**

L'activation par acide de la bentonite a pour effet de rendre celle-ci plus acide po surface spécifique plus grande ; cela est du essentiellement au remplacement des cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...) par le  $\text{H}^+$ .



Le protocole de préparation de l'argile acidifiée est le suivant : Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, une quantité d'acide chlorhydrique HCl (1M) et d'eau distillée sont chauffées à 80 °C pendant 4h ; à cette température l'argile brute est ajoutée et laissée pendant 24 h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (élimination des Cl<sup>-</sup>) et après séchage dans l'étuve, l'argile acidifiée est calcinée à 250 °C pendant 2 h.

### *1.3. Préparation des argiles pontées à l'aluminium :*

#### *a) préparation de la solution polycations d'Aluminium :*

Pour la préparation de cette solution, nous avons utilisé le même procédé décrit dans la bibliographie [3-13], qui consiste à titrer une solution de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,2M) par une solution de bicarbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,2M) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage l'homogénéisation de la solution est réalisée par une agitation rapide.

**Tableau. II. 1.** Conditions pour la préparation de la solution à piliers.

Rapport molaire	OH/Al <sup>3+</sup> =2
Temps de vieillissement	1h
Température	Ambiante

#### *b) Pontage de l'argile :*

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi par un traitement thermique. Des suspensions de montmorillonite (B-Na<sup>+</sup> ou B-H<sup>+</sup>), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrées goutte à goutte à l'aide d'une burette, par la solution pontante d'hydroxyl-aluminium sous agitation rapide et permanente.

A la fin du titrage, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant 24 h à température ambiante dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures, les complexes sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 h, puis calcinés à 500 °C pendant 4 h (5 °C/min).



## II. Imprégnation du vanadium : [21-27]

Les matériaux contenant 5 % de vanadium ( $V_2O_5$ ) sont préparés à température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voie humide de la bentonite intercalée à l'aluminium en tant que support avec la quantité appropriée du métavanadate d'ammonium  $NH_4VO_3$  dissout dans l'acide oxalique (0,1 M), en laissant le mélange en contact pendant 24 h. Les échantillons sont séchés à 80 °C pendant 24 h ensuite calcinés à 500 °C pendant 5 h sous air (10°C/min). Les catalyseurs obtenus sont notés comme suit :

5%V/Al-PILC (13,5 % et 27 % en poids).

5%V/Al-PAAC (27 %).

## III. Caractérisation des catalyseurs préparés

### III.1. Capacité d'échange cationique (C.E.C) : [28]

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables 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, qui s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeables rapportés à 100 g d'argile. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobaltihexamine ( $Cl_3CO(NH_3)_6$ ), sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472 nm en référence 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 1h, 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 :

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

Où  $A472_e$  et  $A472_{af}$  correspondant respectivement aux absorbances de la solution (0,05 N) 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).



### III.2. Spectroscopie UV-visible (Solide) : [29-30]

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.

*Appareillage* : Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau). Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre (figure. II.1).

(a)



(b)

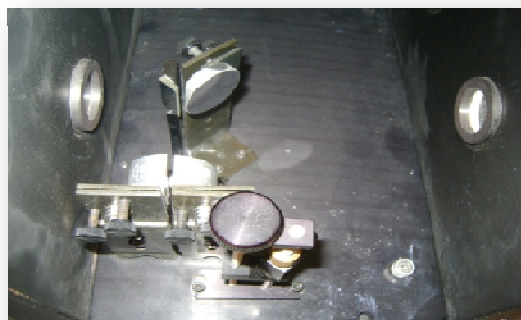


Figure . II.1 : (a) Appareil de l'Ultraviolet-visible, (b) Schéma du système utilisant la réflexion diffuse

### III.3. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) : [29]



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  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformateur de Fourier (*IR-FT, AVATAR320 FTIR, THERMONICOLET*).



*Figure. II .2* : Appareil de l'infrarouge (*IR-FT, AVATAR320 FTIR, THERMONICOLET*).

#### *IV. Tests catalytiques*



L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydro peroxyde de tertio butyle (TBHP). A titre comparatif, nous avons testé ces catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane dans les mêmes conditions pour constater l'effet du catalyseur.

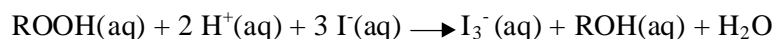
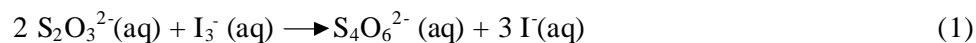
Quelques propriétés des produits utilisés dans notre manipulation sont données dans le tableau ci-dessous :

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

Réactif	Toxicité	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène	Facilement inflammable Irritant pour la peau Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	Aldrich	99
Hydroperoxyde de tertio butyle	Corrosif et oxydant En contact avec matériaux combustible peut causer du feu Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion Cancérogène	Aldrich Chemistry	70 dans l'eau
Triphenylphosphine	Nocif	Sigma-Aldrich	99
Heptane	Inflammable Nocif par inhalation	Fluka	99
Acétonitrile : $CH_3CN$	Facilement inflammable ; Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion.	SIGMA ALDRICH	99 – 100

L'hydroperoxyde de tertio butyle (TBHP) qui est utilisé comme oxydant, est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse ; il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, nous avons laissé le mélange (d'heptane + TBHP) sous l'agitation dans un erlenmeyer pendant 24 h. A l'aide d'une ampoule à décanter la phase organique est séparée de la phase aqueuse.

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP, nous avons utilisé la méthode iodométrique de titrage volumétrique qui est basée sur des réactions d'oxydo réduction, liées à la réduction des ions tri-iodure  $I_3^-$  en ion iodure  $I^-$ .



➤ *Mode opératoire de dosage iodométrique:*

**a) Phase aqueuse :**

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est diluée dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 1 g de KI est dissout dans 20 mL d'eau contenant 0,5 mL d'acide sulfurique, ensuite 1 mL de la solution de la phase aqueuse diluée est ajoutée au mélange KI acide. La solution devient jaunâtre par formation des ions  $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis titré avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

**b) Phase organique :**

Dans un erlenmeyer, on mélange 1 mL de la phase organique, 2 g d'iodure de potassium KI (1,2.10<sup>-2</sup> mol) préalablement dissout dans 10 mL d'eau et 0,5 mL d'acide sulfurique dissout dans 10 mL d'eau. La solution devient jaunâtre par formation d' $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis titré avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

**a) Méthode de 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 l'instant (t) est donc :

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

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

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

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

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

➤ *Mode opératoire de s tests catalytiques:*

Les tests catalytiques d'époxydation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane sont effectués comme suit :

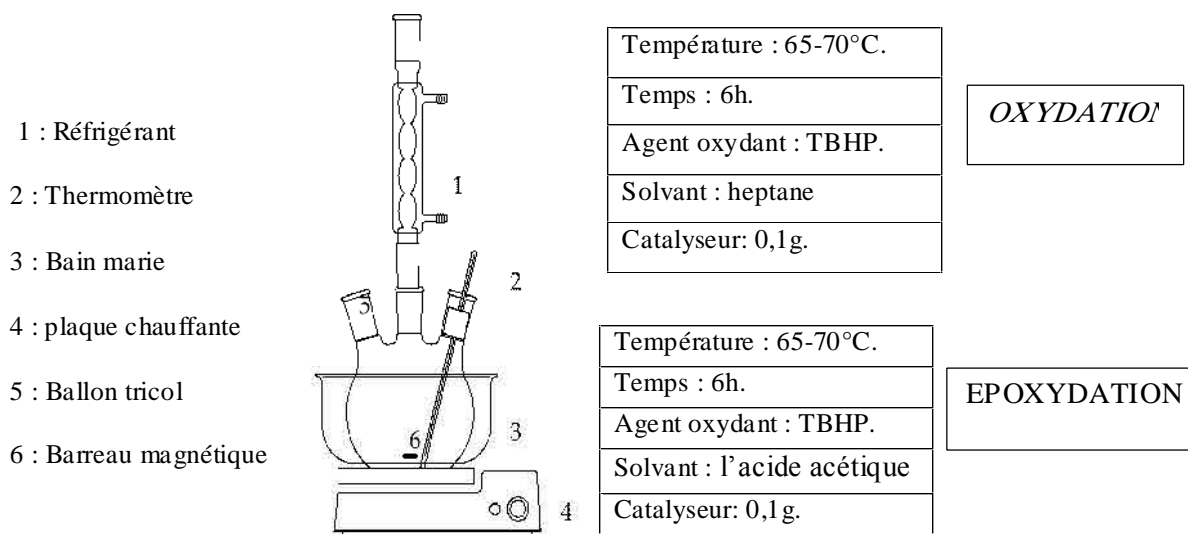
**a) Test d'époxydation du cyclohexène :**

Dans un ballon monocol muni d'un réfrigérant (*Figure.3*), nous introduisons le mélange heptane-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique) et 3 mL de cyclohexène. Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux nous additionnons 0,1 g de catalyseur. A cet instant, nous considérons le temps  $t_0$ .

**b) Test d'oxydation du cyclohexane :**



Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant (*Figure.3*), nous introduisons le mélange TBHP et cyclohexane (phase organique) et 20 mL de l'acide acétique. Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux nous additionnons 0,1 g de catalyseur. A cet instant, nous considérons le temps  $t_0$ .



*Figure . II.3 : Montage de teste catalytique*

➤ **Analyse des produits :**

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gaz (CPG). Cette technique permet la séparation des composés gazeux et l'analyse des mélanges.

Nos résultats ont été donnés par un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « HPF-FFAP » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Des prélèvements ont été effectués : tout juste après ajout du catalyseur ( $t_0$ ) et à la fin de la réaction ( $t_f = 6$  h).

Le tableau ci-dessous représente la composition de mélange à injecté :

Test de l'époxydation	Test de l'oxydation
0,1 g de triphénylphosphin	0,1 g de triphénylphosphin
0,9 mL de mélange réactionnel	0,8 mL de mélange réactionnel
1 mL de l'heptane	1 mL d'Acétonitrile : $CH_3CN$

Les analyses ont été effectuées dans les conditions notées dans le tableau ci-dessous.





**Tableau II.3:** conditions d'analyse en CPG

Temps initial	4 min
Temps final	12 min
Montée du température	10
Température initiale	80°C
Température finale	120°C
Débit de split	100 mL/min
Pression de N <sub>2</sub>	28
Pression de H <sub>2</sub>	40
Pression de O <sub>2</sub>	20

➤ **Calcul de conversion et de sélectivité :**

-La conversion est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Conversion}(\%) = 100 * (n_0 - n_1 / n_0)$$

Où

$n_0$  : Le nombre de mole initiale du cyclohexène (ou le cyclohexane).

$n_1$  : Le nombre de mole finale du cyclohexène (ou le cyclohexane).

-La sélectivité est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Sélectivité} (\%) = 100 * S_i / \sum S_i$$

Avec  $S_i$ : la surface du produit  $i$ .



## I- Caractérisation des matériaux argileux

### I.1. Analyse chimique de la Bentonite naturelle :

Le tableau III.1 montre les résultats de l'analyse chimique de notre échantillon.

**Tableau III . 1.** Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids) [7].

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

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

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60%). Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>) et 4,8 (substitution maximale d'Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup>). Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la maghémite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO<sub>3</sub>, et de dolomite, MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse ou d'anhydride.

### I.2. Capacité d'échange cationique :

La relation donnant la capacité d'échange cationique [8] est :

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



Les valeurs de la capacité d'échange cationique de la Bentonite purifiée, sodée (B-Na<sup>+</sup>) et activée par acide (B-H<sup>+</sup>) sont données dans le tableau suivant :

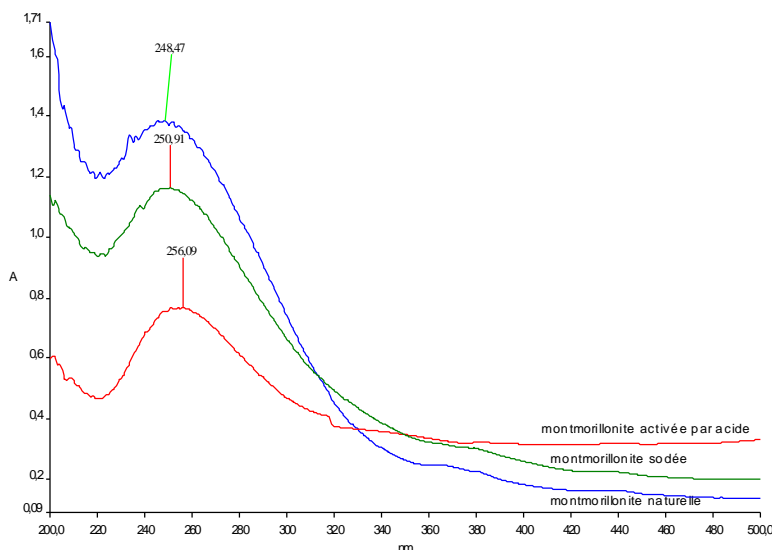
**Tableau III .2 :** capacité d'échange cationique de la Montmorillonite

Echantillon	C.E.C (meq/100g d'argile)
Bentonite Naturelle	89
B-Na <sup>+</sup>	94
B-H <sup>+</sup>	34

∴

### I.3. Caractérisation par UV - visible à réflexion diffuse :

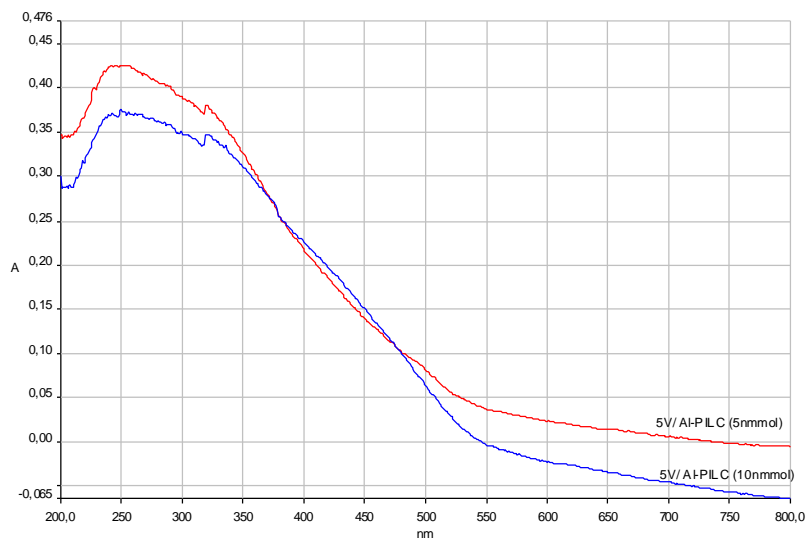
#### a) Caractérisation de la Bentonite :



**Figure III.1 :** Spectre UV-vis de la Bentonite Purifiée, sodée et activée par acide.

La figure III.1, montre la présence d'une bande large centrée à environ 250 nm similaire pour les trois spectres, qui est assignée au transfert de charge ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$  ou  $OH_2 \rightarrow Fe^{3+}$ ) pour le fer structural présent dans la couche octaédrique de la bentonite [31]. On remarque aussi que l'absorbance de cette bande diminue après l'échange cationique et l'activation par acide.

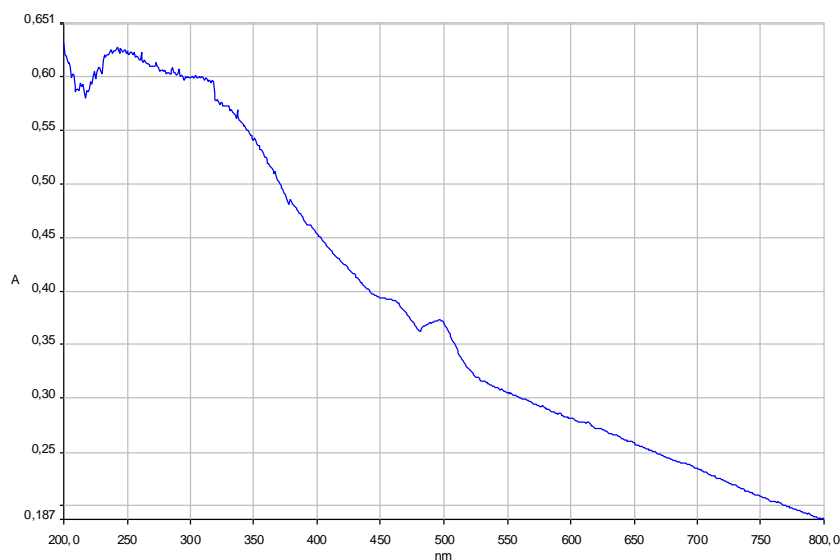


b) *Caractérisation des catalyseurs* :

**Figure III. 2 :** Spectre UV-vis de 5V/AIPILC (13,5%) et 5V/AIPILC (27%).

Pour les deux catalyseurs, les spectres montrent quatre faibles pics entre 200 et 400 nm (203, 230, 247 et 320 nm pour 5V/AIPILC (13,5%) et 203, 249, 280 et 320nm pour 5V/AIPILC (27%)) qui sont assignés au grand transfert de charge entre le ligand d'oxygène et l'atome central de Vanadium [3]. Le pic autour de 320 nm, peut être attribué aux faibles chaînes de vanadium polymérisé, aussi au vanadium tétraédrique et à la configuration pyramidale à base carrée [32].

D'autres effets sont observés à des longueurs d'ondes plus élevées. La bande à 496 nm est attribuée au processus de transfert de charge  $O \longrightarrow V$ , qui suggère une modification dans la dispersion de Vanadium et à 628 nm qui est peut être assignée aux transitions d-d de V (IV) [3].



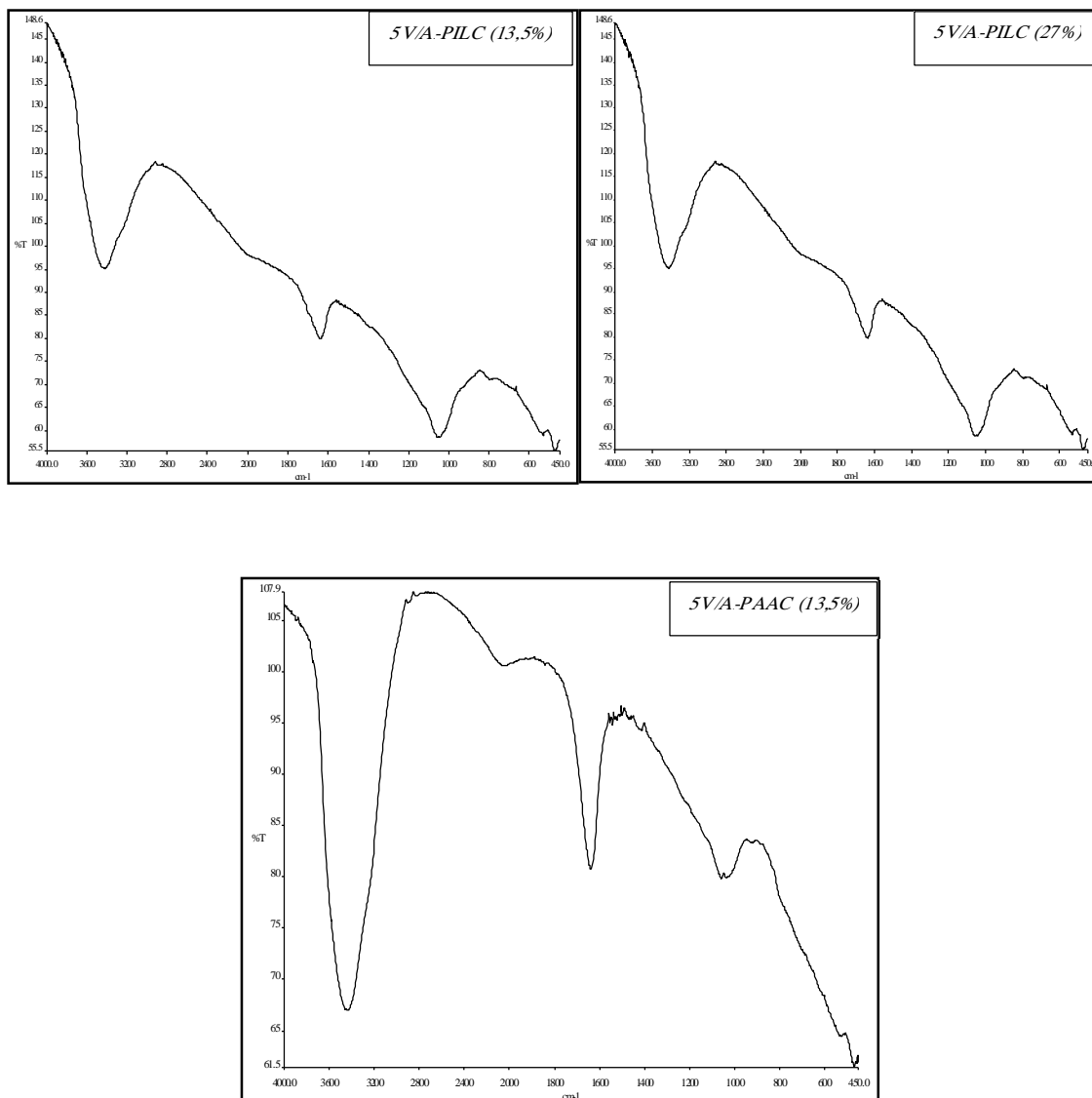
**Figure III. 3 :** Spectre UV-vis de 5V/AIPAAC (13,5%).



La figure III.3 montre des faibles pics entre 200 et 400 nm (210, 240, 285 et 314 nm) qui sont assignés aux mêmes effets attribués aux catalyseurs précédents [3]. Le pic autour 314 nm peut être attribué aux faibles chaînes de vanadium polymérisé, aussi au vanadium tétraédrique et à la configuration pyramidale à base carrée [32].

Les mêmes effets sont attribués à ce catalyseur à 496 nm et à 628 nm décrits par les catalyseurs précédents [3].

#### *I.4 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge FTIR :*



**Figure III. 4 :** Spectre UV-vis de 5V/A/PILC (13,5%), 5V/A/PILC (27%) et 5V/A/PAAC (13,5%).

La figure III.4 montre la présence des bandes similaires pour les trois catalyseurs : 5V/A/PILC (13,5%), 5V/A/PILC (27%) et 5V/A/PAAC (13,5%).



On remarque pour le catalyseur 5V/AlPAAC (13,5%) des bandes plus intenses ; cela s'explique par la présence d'une structure bien ordonnée.

La bande  $3400\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la vibration de la liaison O-H de la structure d'argile [3,33]. La bande  $1620\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [3]. Les bandes entre  $1020$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$  sont assignées respectivement aux vibrations d'allongement de la liaison V=O et à la vibration de la liaison Si-O de l'argile [34].

La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît à environ  $604\text{ cm}^{-1}$  [35], alors que la bande de la liaison Al-O dans le pont V-O-Al se déplace vers  $520\text{ cm}^{-1}$  [35]. La bande de la liaison Si-O-M (M : Al, Mg et Fe situé en position octaédrique) apparaît à  $472\text{ cm}^{-1}$  [35], alors que dans nos catalyseurs elle apparaît à  $480\text{ cm}^{-1}$ .

## II. Résultats des tests catalytiques

### II.1. L'époxydation du cyclohexène :

#### a) Effet de catalyseur :

La réaction d'époxydation de cyclohexène se fait, en général, par action d'un oxydant sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane comme produit majoritaire, le cyclohexenol, la cyclohexenone, le cyclohexanediol et la cyclohexanone.

Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour différents matériaux catalytiques sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 : Résultats des tests catalytiques.**

Support	Conversion (%)	Sélectivité (%)						TBHP(%)
		époxyde	One	Ol	Enol	énone	diol	
5V/Al-PAAC (5mmol)	16,6	76,50	13,10	2,37	4,99	3,30	/	52,3
5V/Al-PILC (5mmol)	6,9	66,63	/	/	33,37	/	/	13,3
5V/Al-PILC (10mmol)	4,5	44,75	/	/	55,25	/	/	17,2

#### Conditions :

TBHP = 38,4 mmol (5,5 mL), solvant : heptane (20 mL),  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  = 29 mmol (3 mL), Catalyseur = 0,1 g, T = 70 °C.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la sélectivité en époxyde est intéressante pour les trois catalyseurs. Concernant les autres produits, ils sont présents pour 5V/Al-PAAC (13,5%) à l'exception du « diol ». Par contre, nous produisons uniquement de l'époxyde en présence des autres catalyseurs.



Par ailleurs, nous remarquons que la conversion a diminué pour les catalyseurs supportés sur la bentonite sodée. Cette diminution est d'autant plus marquée quand la quantité du métal intercalé (Aluminium) augmente. Ceci peut être attribué à la variation de leurs surfaces spécifiques (nombre des sites actifs et la surface de contact) et à l'acidité du support (l'acidité de Bronsted) [25].

**b) Effet du rapport entre l'oxydant et le réactif :**

Nous avons réalisé deux manipulations en utilisant le 5V/Al-PILC (27%) comme catalyseur (0,1 g), sous pression atmosphérique et à une température de l'ordre de 70 °C en présence de l'heptane comme solvant et le mélange TBHP + cyclohexène (phase organique). Nous avons calculé la conversion et la sélectivité dans chaque réaction en faisant varier le rapport molaire  $n = 0,5$  et 2.

Les résultats obtenus après 6 h de réaction sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III.4 : Résultats des tests catalytiques pour différents rapports TBHP/cyclohexène**

Rapport : TBHP/ cyclohexène	Conversion (%)	Sélectivité (%)						TBHP(%)
		époxyde	One	Ol	Enol	énone	diol	
0,5	16,5	61,01	/	/	29,15	9,84	/	92,8
2	10,7	25,67	/	/	74,33	/	/	77,9

Conditions :

$C_6H_{10} = 29$  mmol (3 mL), TBHP = 14,5 mmol (2,8 mL) pour un rapport  $R=0,5$ , pour  $R=2$  le TBHP=58 mmol (8,5 mL), solvant : heptane (20 mL), Catalyseur = 0,1 g,  $T = 70$  °C.

Nous remarquons bien que la conversion et la sélectivité en produits dépendent de la quantité de l'oxydant ajoutée.

Les tests catalytiques effectués montrent une augmentation dans la conversion et la sélectivité en époxyde et en « énone » lorsque la quantité en TBHP diminue.

**II.2. L'oxydation du cyclohexane :**

**a) Effet de catalyseur :**

En général, la réaction d'oxydation du cyclohexane se fait par action d'un oxydant sur le cyclohexane en présence d'un catalyseur. L'objectif pour l'étude de cette réaction est de synthétiser le mélange olone (cyclohexanol + cyclohexanone) comme produit majoritaire de la réaction. Les réactions d'oxydation du cyclohexane ont été effectuées en utilisant comme oxydant l'hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP (Aldrich, 70 % masse).



Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour différents matériaux catalytiques sont regroupés dans le tableau suivant :

*Tableau . III.5 : Résultats des tests catalytiques.*

Catalyseur	CONVERSION(%)	SELECTIVITE(%)			consommation en TBHP(%)
		Cyclohexanone	Cyclohexanol	Autre	
5V/Al-PAAC (5mmol)	13,2	39,80	49,47	10,73	88,89
5V/Al-PILC (5mmol)	8,4	37,11	62,99	0	66,38
5V/Al-PILC (10mmol)	28,3	40,67	40,28	19,06	89,65

Conditions :

$C_6H_{12}$  = 60 mmol (6,5 mL), TBHP = 120 mmol (17 mL), Catalyseur = 0,1 g, T = 70°C solvant : acide acétique.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le catalyseur 5V/Al-PILC (27%) a donné une conversion plus élevée que les deux autres catalyseurs ; ceci peut être expliqué par l'augmentation de la quantité de métal intercalé. Par conséquence, l'augmentation d'acidité de Lewis favorise plus la formation de radical de cyclohexane ; donc, plus de cyclohexane converti en cyclohexanol et cyclohexanone (mélange olone) et d'autres produits .Cela est du à l'appui du centre oxovanadium monomérique et polymérique, d'après le mécanisme de Mars et Van Krevlen qui suggère l'intervention de l'acidité de Lewis (Al) d'Al-PILC-10 et des centres redox (Vanadium) de cations métalliques ( $V^{5+}/V^{4+}$ ) pour l'oxydation de substrats organiques [35].

On remarque aussi que l'acidité de Bronsted de support favorise la conversion de cyclohexane.

Concernant la sélectivité, nous avons remarqué que les trois catalyseurs présentent de bonnes sélectivités.





**Conclusion générale:**

Ce travail est consacré à la préparation de catalyseurs à base de Vanadium supportés sur une argile intercalée par l'aluminium pour les tester dans les réactions d'époxydation du cyclohexène et l'oxydation du cyclohexane.

L'argile utilisée est la Bentonite de Hammam Boughrara (carrière de Roussel), en raison des caractéristiques qu'elle présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique et sa disponibilité.

Cette argile à été utilisée après purification suivie par des modifications chimiques (l'échange cationique et l'activation par acide).

L'intercalation de l'Aluminium sous forme de piliers d'oxyde dans l'espace interfoliaire de l'argile avec des pourcentages en poids de 13,5% et 27% à été réalisée en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature.

L'imprégnation du Vanadium sous forme d'oxyde de Vanadium ( $V_2O_5$ ), à été effectuée en voie humide avec un pourcentage de 5% en poids.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par le calcul de la capacité d'échange cationique, l'UV-vis et par l'IR.

Pour la capacité d'échange cationique, les résultats ont montré que la valeur de cette dernière à été augmentée après échange cationique, par contre, elle est diminuée après activation acide de la Bentonite.

L'analyse par UV-vis à réflexion diffuse montre la présence des espèces de Vanadium tétraédrique sous forme d'une chaîne polymérisée, avec un grand transfert de charge entre le ligand d'oxygène et l'atome central de Vanadium.

L'analyse par IR nous a confirmé la formation des la liaison  $V=O$  e la présence de pont  $V-O-Al$  pour les trois catalyseurs préparés.

D'après les résultats obtenus dans les réactions d'époxydation du cyclohexène, nous pouvons conclure que la conversion et la sélectivité sont influencées par l'acidité de Bronsted provenant de l'activation acide de la bentonite et aussi à l'acidité de Lewis produite par l'aluminium intercalé.

En comparant nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature ( $40 < \text{conversion} < 90 \%$ ,  $50 < \text{sélectivité en époxyde} < 90$ ), nous pouvons conclure que nos catalyseurs ont donné de bons résultats pour la sélectivité en époxyde ( $45 - 77 \%$ ) par contre, nous n'avons pas trouvé une bonne conversion ( $5 - 17 \%$ ).

Pour l'oxydation du cyclohexane, nous avons constaté que l'acidité de support de Bronsted et de Lewis favorise la conversion. Concernant la sélectivité, nous avons remarqué que les trois catalyseurs présentent de bonnes sélectivités.



Les résultats obtenus dans cette réaction sont : une conversion (9 – 28 %) et une sélectivité en olone (81 – 100 %) paraissant satisfaisants comparés à ceux trouvés dans la littérature et qui sont : (8<conversion<45%, 75<sélectivité en olone<99 %).



***Références Bibliographique :***

- [1]: A. Baccar, N. Batis et A. Ghorbel. Journal de la Société Chimique de Tunisie, (2005) 7, 173-186
- [2] : S. Morfis, C. Philippopoulos, N. Papayannakos. Applied Clay Science 13 (1998) 203–212
- [3]: M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M.A. Bañares-Muñoz, V. Rives, S.A. Korili, A. Gil, L.M. Gandia, J.-F. Lambert. Catalysis Today 78 (2003) 181–190.
- [4]: K. Sapag, S. Mendioroz. pillared clays. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 187–188 (2001) 141–149
- [5]: F. Salles. Thèse de doctorat. Université du Paris VI- Pierre et Marie Curie U.F.R. De science (2006).
- [6] : N. Jozja, thèse de doctorat. Université Orléans (2003).
- [7] : B. Makhoukhi. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid–Tlemcen (2008).
- [8] : H. Hoffman, K. Endel, D. Wiln, Z. Krist., 86 (1933) 340.
- [9] : S.B. Hendricks., J. Geol, 50 (1942) 276.
- [10] C.E. Marshal, Z. Krist., 91 (1935) 433
- [11]: O. Bouras. Thèse de doctorat. Université de Limoges (2003).
- [12]: I.Mrad, A.Ghorbel, D.Tichit, J.F.Lanbert .Applied clay science 12 (1997) 349-364.
- [13]: S. Narayanan, K. Deshpande. Applied Catalysis A: General 193 (2000) 17–27.
- [14]: F. Tomul, S. Balci. Applied Clay Science 43 (2009) 13–20
- [15]: S.tracey, R. Willsky. Vanadium: chemistry, biochemistry, pharmacology, and practical applications (2007).
- [16]: M. Weckhuysen, E. Keller. Catalysis Today 78 (2003) 25–46
- [17]: I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 255 (2006) 92–96.
- [18]: X. Gao, J. Xu. Applied Clay Science 33 (2006) 1–6.
- [19]: S. Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour. Applied Clay Science 38 (2007) 9–16.



- [20]: J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali. *Catalysis Communications* 7 (2006) 86–90.
- [21]: H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou. *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 314–321.
- [22]: M. Parida, M. Sahoo, S. Singha. *Journal of Catalysis* 276 (2010) 161–169.
- [23]: S. Anisia and A. Kumar. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*-2007.
- [24]: A. Bellifa, D. Lahcene, N. Tchenar, C. Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Applied Catalysis A: General* 305 (2006) 1–6.
- [25]: J. Zhao, W. Wang, Y. Zhang. *Journal of Inorg Organomet Polym* (2008) 18:441–447.
- [26]: L. Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras., *R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie*, 4 (2001) 67.
- [27 ]: L.PLUART. Thèse de doctorat.(2002).
- [28]: N. Sergent. Thèse doctorat. Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne, (2003).
- [29]: S. Ivanova, Thèse Doctorat. Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2004).
- [31]: R. Rao, G. Mishra. *Mater. Chem. Phy*, 89 (2005) 110.
- [32]: J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay. *Catal. Today*, (2008).
- [33]: E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, C. Koningsberger, M. Weckhuysen. *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 140–151.
- [34]: X. Gao, J. Xu. *Applied Clay Science* 33 (2006)1.
- [35]: A. Corma et H. Garcia. *Chem.Rev.*102, (2002), 3837-3892.

