



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 MANSRI Asmaà

VANADIUM SUPPORTE SUR MONTMORILLONITE INTER CALEE AU
TITANE V/TI -PILC: PREPARATION, CARACTERISATION ET
REACTIVITE EN EPOXYDATION DU CYCLOHEXENE

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

Mr.	N. CHOUKCHOU BRAHAM	Président	Professeur	Université de Tlemcen
M ^{me} .	L. CHERIF,	Examineur	Professeur	Université de Tlemcen
M ^{me} .	R. BENABADJI,	Examineur	Maître de conférences	Université de Tlemcen
M ^{me} .	I. REKKAB	Examineur	Maître de conférences	Université de Tlemcen

*Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique
LCSCC*



DEDICACES

Je dédie ce travail

à mon père

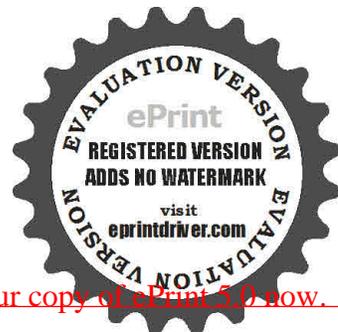
à ma mère

à mon frère

à mes sœurs

à mon neveu

et à tous ceux qui me sont chers



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Monsieur ABDERRAHIM CHOUKCHOU-BRAHAM**, Responsable de master catalyse et chimie fine, de m'avoir permis, de suivre cette formation, qu'il trouve à cette raison mes remerciements et ma reconnaissance.

Monsieur REDOUANE BACHIR, Directeur du Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique LCSCO pour son accueil au sein de son laboratoire. Je le remercie également pour la discussion et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon formation.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de **Madame REKKAB ILHEM**, qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation scientifique qu'elle m'a donné et surtout pour l'esprit de responsabilité qu'il a su développer en moi.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des enseignants faisant partie de l'équipe de formation du Master catalyse et chimie fine, en l'occurrence **Mme L. CHERIF, Mme S. MERAD, Mr A.CHOUKCHOU-BRAHAM, Mr N.CHOUKCOU-BRAHAM, Mr R.BACHIR, Mr B.MOSTFA-KARA, M^r H.ZIANI CHERIF, M^r N. BALKHOUCHE, Mr MKALACH** qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance de leurs efforts déployés pour le bien de ma formation.

Je remercie vivement **Monsieur NOURREDINE CHOUKCOU-BRAHAM**, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie vivement Madame **LEILA CHERIF** Professeur de l'université de Tlemcen et **Madame BENABADJI RITHA** Maître de conférences A à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

J'adresse mes sincère remerciements à **Monsieur NOUREDDINE BELAIDI** sans oublier tous mes camarades pour la sympathie et l'amitié ainsi que pour les agréables moments passés ensemble, qu'ils trouvent ici l'expression de ma connaissance et de mon affection.



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Partie 1 : Catalyseurs à base d'argiles pontées	2
1.1- Introduction	2
1.2- Généralités	3
1- 2-1 Argiles	3
1- 2-2 Argiles pontées	4
a)- pontage au titane :	6
b)- Propriétés catalytiques des argiles pontées :	7
1.3 Matériaux à base de vanadium:	8
Partie 2 : Époxydation du cyclohexène	9
2.1- Introduction	9
2.2- Voies d'Époxydation	10
Références bibliographiques	12
CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DES CATALYSEURS	
1. Traitement du support	14
1.1. Purification de la bentonite	14
1.2. Préparation de la bentonite sodée (Mont-Na ⁺)	14
1.3. Préparation de la bentonite acidifiée (Mont-H ⁺)	14
1.4. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de Ti(OC ₃ H ₇) ₄ avec deux acides précurseurs HCl et H ₂ SO ₄	15
2. Imprégnation du vanadium sur les argiles pontées au titane (V/Ti-PILC)	15
3. Caractérisation des catalyseurs à base vanadium supporté sur argile pontée au titane	15
3.1. Capacité d'échange cationique (C.E.C)	16
3.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)	16
3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	17
3.4. Spectroscopie UV-visible (Solide)	18
3.5. Diffraction des rayons X (DRX)	19
4. Evaluation des performances des catalyseurs en époxydation du cyclohexène	19
4.1 Dosage iodométrique	20
a)- Phase aqueuse	20
b)- Phase organique	20
4.2 Conditions opératoires	21



SOMMAIRE

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. caractérisation des catalyseurs	24
1- Analyse chimique	24
2- Capacité d'échange cationique (C.E.C.)	24
3- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	25
4- Microscopie électronique à balayage (MEB)	28
5- Spectroscopie UV-visible (Solide)	30
II. Evaluation des performances des catalyseurs en époxydation du cyclohexène	32
◆ Effet de type du catalyseur	32
◆ L'effet du solvant	33
◆ Effet de la quantité d'oxydant (TBHP).	34
◆ Oxydation du cyclohexane.	34
Références bibliographique	36
CONCLUSION GENERALE	37
Annexe 1 : Tableau des réactifs et des produits.	



Tableau 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	
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- Chemepharma	nocif	160	25,4
Cyclohexanone	98,15	0,947	99%	Prolabo	Inflammable nocif	155,4	-31
Cyclohexéno	98,15	0,984	95%	Aldrich	Toxique	164	
Cyclohexénone	96,13		98%	Aldrich	Toxique	171	-53
Epoxyde	98,15	0,971	98%	Fluka	corrosif	/	/
cyclohexen-diol	116,16	/	98%	Aldrich	/	/	/
Ethanol	47,07	0,778	99,9%	Sigma-Aldrich	Inflammable	/	/
Acide Chlorhydrique	36,46	1,16	37%	Biochem	Corrosif	/	/
Métavanadate d'ammonium	116,98	/	99%	Sterem-chemicals	Toxique	/	/



Introduction générale

Ces dernières années, différents rapports de recherche ont attiré l'attention sur une nouvelle classe de solides microporeux et mésoporeux par intercalation des argiles, telles que la montmorillonite, avec des macrocations. Ces matériaux ont trouvé un large champ d'applications potentielles dans des procédés catalytiques. Le concept de piliers consistait à convertir les feuillets d'argile en matériaux de structure très poreuse par l'échange des cations de compensation avec une grande variété d'espèces inorganiques polycationiques. Après traitement à haute température, ces espèces polycationiques sont transformées après déshydratation et de déshydroxylation en piliers rigides, reliant en permanence les feuilles de silicates. Ce processus « *de pilier* » conduit à la formation de deux dimensions micro et/ou des matériaux mésoporeux, connu sous le nom argiles pontées interstratifiées (PILC(s)) qui est caractérisé par de grandes surfaces, porosités élevées, des propriétés acides et une bonne stabilité thermique.

L'un des domaines les plus intéressants de PILC(s) est la catalyse. En dépit des propriétés intéressantes catalytiques de TiO_2 , peu d'articles s'intéressent à la préparation et à l'activité catalytique des V/Ti-PILC(s).

Au vue de ce qui précède, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité catalytique des V/Ti-PILC(s), pour les appliquer dans le domaine de l'époxydation catalytique des alcènes par les époxydes. Une grande attention a été accordée ces dernières années à l'époxydation catalytique des alcènes par divers oxydants tels que les peracides, les peroxydes organiques, le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène moléculaire, qui sont des intermédiaires flexibles et des précurseurs à de nombreux produits chimiques utiles, tels que les médicaments, les produits chimiques pour l'agriculture, les additifs alimentaires, les produits de parfumerie et les édulcorants. L'époxydation du cyclohexène a été étudiée largement en utilisant à la fois, des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par rapport aux catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes ont beaucoup d'avantages tels que leurs séparations et leurs récupérations faciles, à partir du mélange réactionnel pour leurs recyclages.

Le plan de travail, que nous présentons, est comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous exposons une étude bibliographique sur notre sujet
- Le second chapitre est consacré à la partie expérimentale sur les techniques utilisées pour la purification de la bentonite et la préparation des catalyseurs.,
- Les principaux résultats et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre III.
- Enfin, la conclusion générale synthétise les résultats obtenus et les perspectives.



CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***Partie 1 : Catalyseurs à base d'argiles pontées*****1.1 Introduction :**

Les recherches dans la chimie du solide ne cessent de progresser ces dernières années, afin de développer de nouveaux matériaux catalytiques actifs, sélectifs, et stables d'une part, économiques et écologiques, d'une part.

C'est vrai que les propriétés acides remarquables des zéolithes et la sélectivité que leur confère leur structure poreuse sont en fait les catalyseurs les plus étudiés et utilisés pour la transformation des hydrocarbures. En conséquence, un grand nombre de type zéolithes de différentes porosités et subissant des traitements hydrothermiques et acide ainsi que des échanges d'ions ont fait l'objet de recherches par plusieurs équipes tels que J. Jiang et coll. [1], H.G. Marin et coll. [2], H. Vrabel et coll. [3], S. Ouidri et coll. [4] et R. L. Brutchey et coll. [5] pour la réaction d'époxydation du cyclohexène

Mais actuellement, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolithes dites « Argiles à piliers » est largement développé et étudiée. La synthèse d'argiles intercalées ou réticulées a été rapportée autrefois, il y a environ 30 ans. L'augmentation des prix du pétrole en 1973 a stimulé la recherche de nouveaux catalyseurs capables d'augmenter le rendement des fractions du pétrole brut.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse. De ce fait, l'idée de faire appel aux solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'argiles pour les tester sur une réaction aussi importante que la réaction d'époxydation du cyclohexène.



1.2 Généralités

1.2.1. Argiles :

Avant de développer le concept d'argiles à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux. C'est la transformation naturelle hydrothermale des cendres volcaniques riches en verres qui entraîne la formation des minéraux argileux. Ces roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton –Wyoming, Etats-Unis). Elles contiennent plus de 85 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise ou légèrement bleue. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques [6].

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est une propriété importante des argiles. La littérature rapporte que la montmorillonite présente une C.E.C comprise entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Les cations échangeables, les plus rencontrés sont Na^+ , Ca^{2+} , et à un degré moindre le Mg^{2+} [6]. Elle a de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...).

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme terre décolorante et dans l'industrie du pétrole en tant que catalyseur de craquage et hydrocraquage. Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluant, soit leur transformation sous des formes moins nocives [7-8], et dans un autre domaine, la montmorillonite a été utilisée dans la synthèse des zéolithes comme une source de silice [9-10].

La bentonite fait partie principalement du groupe de smectites [11], ce sont des aluminosilicates phylliteux plus ou moins hydratés. Ils sont constitués d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type « jeu de cartes » comme le montre **la figure I.1.**

Les feuillets de smectites ou de montmorillonites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T ou 2 :1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å°.



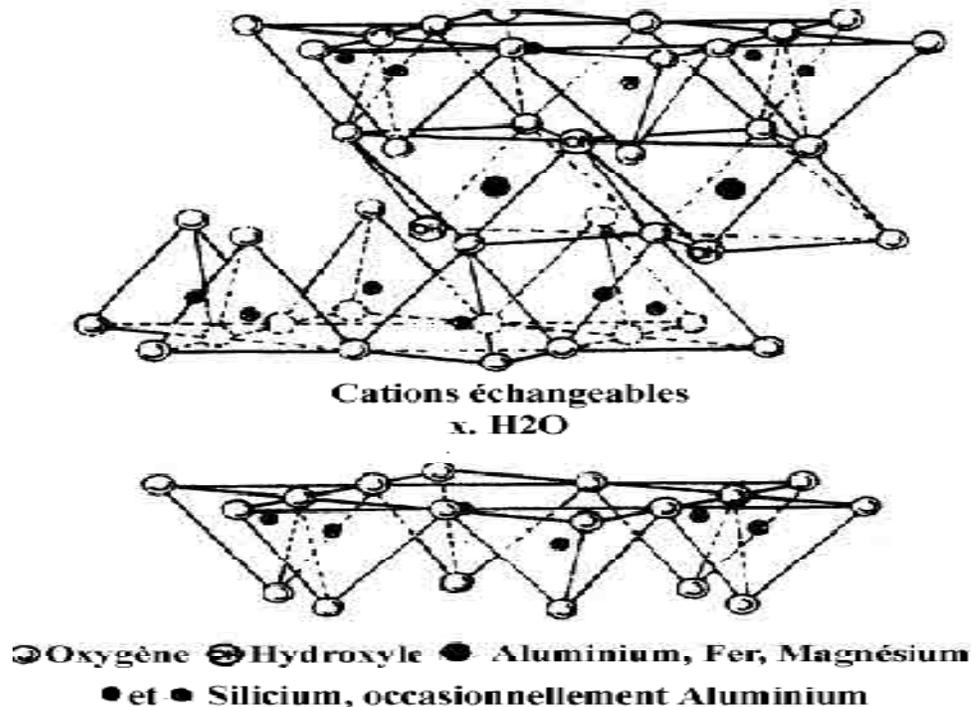


Figure I.1 : Structure de la montmorillonite [11]

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



Où

M : Représente les cations échangeables,

VI : Désigne la couche octaédrique

IV : Désigne la couche tétraédrique

Pour la montmorillonite échangée au sodium, la distance basale est environ 12 Å qui se contracte à 9 Å par calcination à 500 °C.

1.2.2. Argiles pontées :

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basique et redox particulièrement dépendant du type et des conditions du pontage.



Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène [12-17].

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [18]. Après calcination, 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 et une grande acidité [19]. Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [20-22], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure I.2 [23].

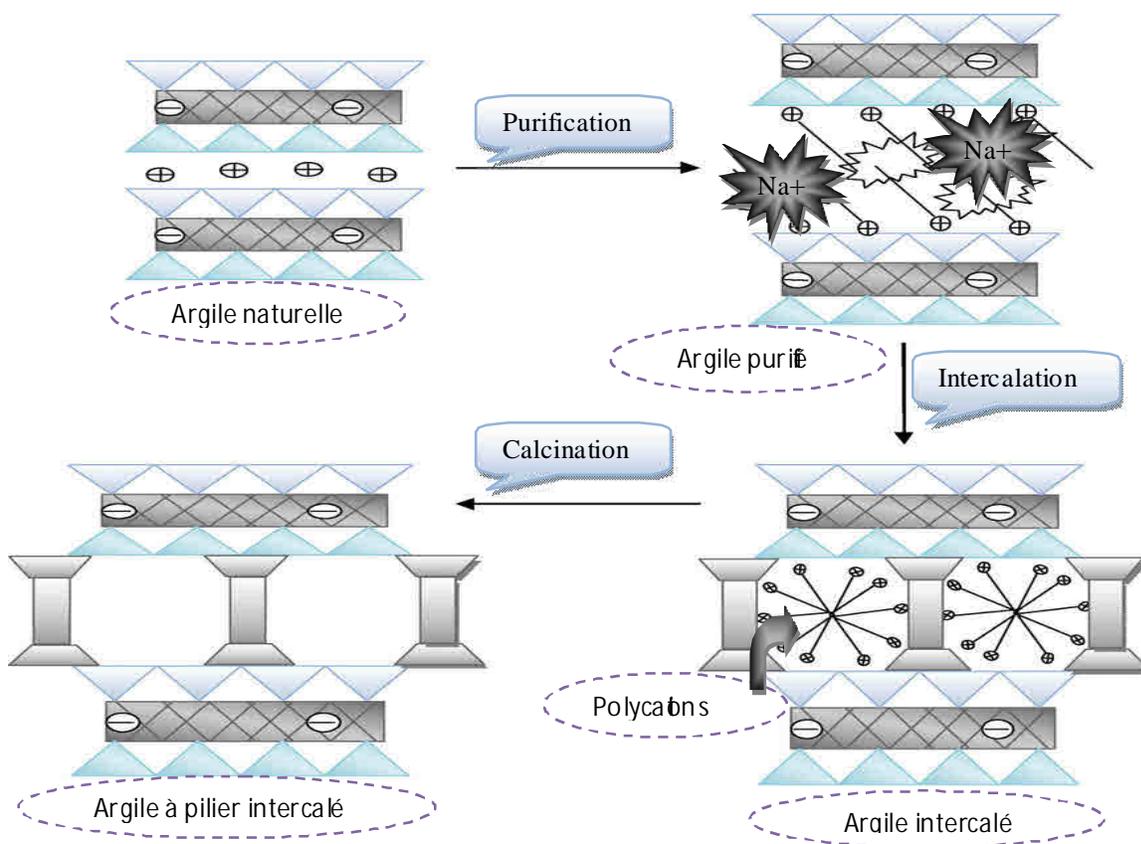


Figure I.2 : Protocole de pontage des argiles [23]



a)- pontage au titane :

Les argiles pontées au titane présentent des distances interréticulaires de l'ordre de 24-28 Å et des surfaces spécifiques de 260 à 350 m²/g [24]. C'est ainsi que les travaux de J. Sterte et coll. [25], A. Bernier et coll. [26], L. K. Boudali et coll. [27], J.L. Valverde et coll. [28] et H.L. Del castillo et coll. [29] ont porté sur l'étude des conditions de synthèse. Ils ont pu montrer que la réaction d'hydrolyse des sels de titane en présence des acides dépend de plusieurs paramètres entre autre du rapport H⁺/Ti, de la nature de la source de titane et de la nature de l'acide utilisé. Ils ont trouvé aussi que l'étape d'intercalation du titane est contrôlée par différents paramètres comme la température de synthèse, la vitesse d'ajout de la solution pilier à la suspension argileuse et la teneur en titane. Les cations tétravalents de titane, à cause de leurs charges élevées, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide [26]. L'ion Ti (IV) existe à pH = 0 sous la forme [Ti(OH)(H₂O)₅]³⁺ qui est en équilibre avec le complexe [Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺. Peu de travaux sont reportés dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère [Ti₈(OH)₁₂(H₂O)_x]⁴⁺ dont la structure est peu connue [30].

Selon certains chercheurs [30-31] l'espèce présente lors de l'hydrolyse de titane est [TiO₂(OH)₄]⁺, dont la structure est représentée dans la **figure I.3** :

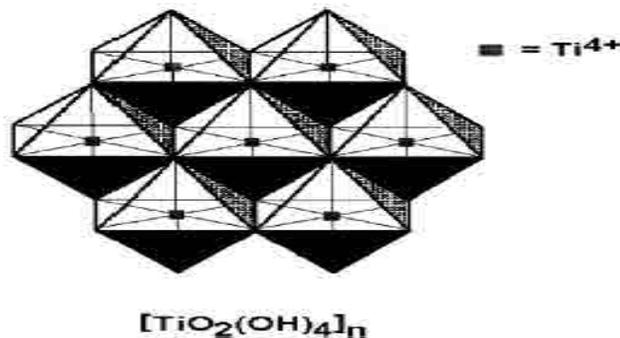


Figure I.3 : Complexe du titane [TiO₂(OH)₄]⁺

L'étude de L.K.Boudali et coll. [27] a montré la présence des sites acides de Lewis et de Bronsted, selon l'acide utilisé lors de l'hydrolyse. D'autres travaux [28] ont montré que l'acidité des Bentonites pontées est élevée à celle des Bentonites naturelles. Ceci est dû à deux raisons :

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



b)- Propriétés catalytiques des argiles pontées :

Vu l'abondance de cette matière première (l'argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée aux zéolithes [32-33] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus [32] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) [33] d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes [34-35], ainsi que de la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile. Nous présentons dans le **tableau I.1** un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées aux titanes.

Tableau I.1 : Réactions catalysées par les argiles pontées aux titanes

<i>Auteurs</i>	<i>Réactions</i>	<i>conversion</i>	<i>sélectivité</i>
L.Chmielarz et coll. [13]	La réduction de l'ammoniac sur les Ti-PILC et Ti-PCH supporté sur le fer et cuivre	Ti-PCH: 98% Ti-PILC: 97%	N ₂ : 100%
K.M. Parida et coll. [14]	L'époxydation catalytique en présence d'un complexe du titane intercalé sur une argile de type LDH	95%	84%
J. Arfaoui et coll. [38]	L'époxydation catalytique de l'alcool allylique (E)-2-hexen-1-ol en présence d'un catalyseur à base de V/Ti-PILC	96%	époxyde : 93%
K.V.Bineesh et coll. [43]	L'oxydation catalytique sélective de H ₂ S sur V/Ti-PILC en présence de l'eau et d'ammoniac	98%	ATS: 68,7% S-S: 31,3%
J. Arfaoui et coll. [44]	Époxydation catalytique de l'alcool allylic (E) - 2-Hexen-1-ol sur Ti-PILC (sulfaté) et Ti-PILC (non sulfaté)	Ti-PILC (e) : 70% Ti-PILC (s) : 96%	/



1.3 Matériaux à base de vanadium:

Peu de travaux ont été consacré sur l'imprégnation directe du vanadium sur argile, nous citons comme exemple les travaux de S. Narayanan et coll. [36] qui ont proposé l'imprégnation du vanadium sous forme d'oxyde V_2O_5 qui est obtenu à partir de la calcination de métavanadate (NH_4VO_3) à haute température (figure I.4).

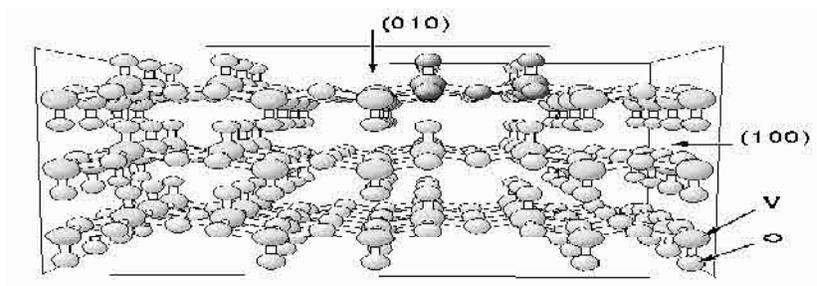


Figure I.4 : Structure de V_2O_5

Pour le vanadium supporté sur des argiles intercalées par le titane, les travaux de J. Arfaoui et coll. [38-39] et H. J. Chae et coll. [37] ont montré que l'addition du vanadium sur l'argile intercalée au titane diminue graduellement la surface spécifique selon la teneur du métal imprégné, dû au blocage des pores (micropores) de Ti-PILCs et ils ont déduit qu'il y a plusieurs facteurs influençant l'état des espèces de vanadium sur la surface du support, notant parmi eux :

- pH de la solution d'imprégnation ;
- Propriétés texturales de la surface du support ;
- Teneur de vanadium supporté ;
- Conditions du prétraitement.

Les espèces de vanadium existent sous forme tétraédrique et la formation du polyvanadate ($V=O$ et $V-O-V$) est favorable sur Ti-PILCs [40].

D'après l'étude de X. Gao et coll. [41], qui ont préparé des catalyseurs à base de vanadium supporté sur une argile acidifiée pour l'hydroxylation du benzène en phénol. L'analyse IR de ces matériaux argileux a montré des nouveaux ponts formés de type $V-O-Al$ et $V-O-Si$ actifs pour l'oxydation.

I. Khedher et coll. [42] ont caractérisé les sites de vanadium sur une argile acidifiée pour l'oxydation des sulfites par TBHP en phase liquide. L'analyse spectroscopique a montré que le vanadium se trouve sous deux différents états d'oxydations, l'état tétraédrique V^{5+} et l'état octaédrique V^{4+} . Une analyse approfondie par RMN, a révélé la présence d'un intermédiaire responsable de l'oxydation qui se forme entre le vanadium et le TBHP. Cet intermédiaire



peroxyde d'oxygène très électrophile et favorise une attaque nucléophile par le substrat à oxydé (figure I.5).

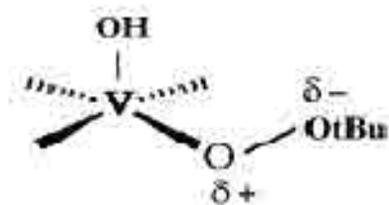


Figure I.5 : Géométrie du complexe intermédiaire [42].

Partie 2: Époxydation du cyclohexène

2.1- Introduction

Les alcènes sont des molécules comportant une double liaison C=C. Cette double liaison est réactive, et permet des réactions variées en synthèse organique. C'est pourquoi les alcènes sont des produits de départ intéressants pour la fabrication de nombreuses molécules, à savoir les époxydes selon la figure I.6 suivante :

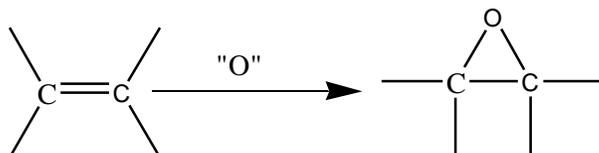


Figure I.6 : Epoxydation des alcènes

Les époxydes (ou oxirane) sont des substances chimiques comportant un oxygène ponté sur une liaison carbone-carbone. Ceux sont donc des éthers cycliques à trois chaînons. Le plus simple des époxydes est appelé oxyde d'éthylène. Ils sont des intermédiaires très souvent utilisés en synthèse organique où l'on met à profit leur grande réactivité. Ils combinent en effet l'intérêt de posséder une tension de cycle importante et d'avoir un atome d'oxygène nucléofuge. Ils peuvent être ouverts dans des conditions douces par de très nombreux réactifs en milieu basique et en milieu acide (figure I.7).



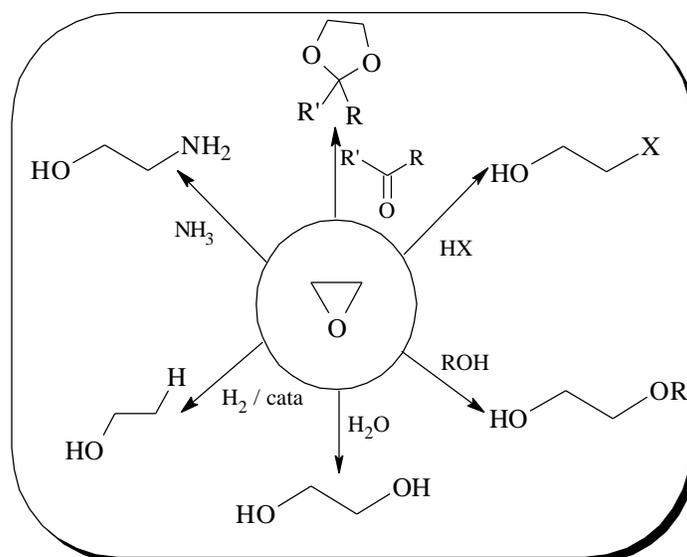


Figure I.7 : Produits obtenus à partir des époxydes.

En raison de leurs demandes croissantes, l'utilisation d'oxydants stœchiométriques classiques pour réaliser cette réaction n'est plus une option. Afin de rendre le processus plus propre, plus sûr et plus efficace, l'utilisation de catalyseurs est obligatoire.

Pour l'époxydation catalytique d'oléfines, les peroxydes organiques et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés comme donneurs d'oxygène seul. La réaction d'époxydation génère des quantités stœchiométriques d'alcools correspondants. Le peroxyde d'hydrogène, par rapport à la teneur en oxygène actif (47 %) et la nature des sous-produits (uniquement de l'eau!), semble être l'oxydant de choix dans l'époxydation catalytique en phase liquide. Toutefois, l'inhérente co-production d'eau pose des difficultés sérieuses. La plupart des catalyseurs de métaux de transition sont très sensibles à l'eau, qui les amène à leur lixiviation. Dans le cas où le catalyseur est stable, l'eau a un effet sérieux de ralentissement sur la réaction d'époxydation, ce qui rend la recherche de catalyseurs efficace d'époxydation un défi.

Les peroxydes organiques quant à eux sont généralement beaucoup plus actifs que le peroxyde d'hydrogène. Dans ce mémoire, nous utilisons de TBHP comme oxydant.

2.2- Voies d'époxydation :

Nous avons choisi de les répertorier en fonction de la nature de la réaction, celle-ci peut être non catalytique comme elle peut être catalysée de façon homogène ou hétérogène.



Tableau I.2 : différentes voies d'époxydation.

	<i>Auteurs</i>	<i>catalyseur</i>	<i>conversion</i>	<i>sélectivité (époxyde)</i>
<i>catalyse homogène</i>	<i>S. Mohebbia et coll. (2006) [45]</i>	complexes mono oxovanadium (IV)	91%	58%
	<i>H.Garcia et coll. (2011) [2]</i>	complexes de sélénium	100%	97%
	<i>V.K. Kandepi et coll. (2010) [46]</i>	Complexes de molybdène et de tungstène	90%	60%
	<i>J.A. Camerano et coll. (2011) [47]</i>	Complexe d'Iridium	Rdt en époxyde élevé	/
<i>catalyse hétérogène</i>	<i>H. Mao et coll. (2010) [23]</i>	Titane supporté sur argile intercalé au silicium Ti/Si-PILC	70%	>90%
	<i>K.M. Parida et coll. (2010) [14]</i>	complexe du titane intercalé sur argile de type LDH	95%	84%
	<i>J. Arfaoui et coll. (2006) [38]</i>	vanadium supporté sur argile intercalée au titane V/Ti-PILC	96%	93%
	<i>M.S.Niasari et coll. (2007) [48]</i>	complexe du cuivre intercalé sur Montmorillonite(K10)	45%	52%
<i>non catalytique</i>	<i>Z.Ping et coll. (2007) [49]</i>	Réacteur ultrason	95,2%	90,7%
	<i>S.M. Mahajani et coll. (1999) [50]</i>	T=378 K, P=3 ATM, précurseur : O ₂	45%	80%



Références Bibliographiques :

- [1] J.Jiang, K.Ma, Y.Zheng, S.Cai, R.Li, J. Ma., Appl. Clay Sci. 45 (2009) 117.
- [2] H.G.Marin, J.C, V.D.Toorn, J.A.Mayoral, J.Garcíaa, I.Arends, J.Mol. Catal. A : Chem. 334 (2011) 83.
- [3] H.VrubeI, K.J.Ciuffi G.P.Ricci, .F.S. Nunes, S.Nakagaki, Appl. Catal., 368 (2009) 139.
- [4] S.Ouidri, C.Guillard, V.Caps, H.Khalaf, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 431.
- [5] R.L.Brutchey, B.V.Morka, P.Yang, T.D.Tilley, J. Mol. Catal., 238 (2005)1.
- [6] S.Caillerie, S.Hennin, M.Rautureau, Minéralogie des argiles, Tomes I et II, 2^{ème} édition Masson et Cie, (1982).
- [7] Y.H.Shen, Water Reasearch 36 (2002) 1107.
- [8] J.Ojiang, C.Cooper, S.Ouki, Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [9] M.Boudahri, thèse de Magister, Université d'oran ES-sénia, (2001).
- [10] N.Laribi-Bouhabdalah, N.Meghoufel, Mémoire de fin d'études, Université d'Oran « USTO », (2002).
- [11] S.Caillère, S.Henin, M.Rautureau, « Minéralogie des argiles»,1^{ère} édition, Masson, Paris, (1963).
- [12] A.Dhakshinamoorthy, K.Kanagaraj, K.Pitchumani, Tetrahedron Letters, 52 (2011) 69.
- [13] L.Chmielarz, Z.Piwowarska, P.Kuśtrowski, A.Węgrzyn, B.Gil, A.Kowalczyk, B.Dudek, R.Dziembaj, M.Michalik Appl. Clay Sci., (2011) (in press)
- [14] K.M. Parida , M.Sahoo, S.Singha, J. Catal., 276 (2010) 161.
- [15] F.Tomul, S.Balci, Appl. Clay Sci., 43 (2009) 13.
- [16] L.Yan, X.Shan, B. Wen, G.Owens, J. Hazardous Mater. 156 (2008) 499.
- [17] A. Bernier, L.F. Admaiai, P. Grange, Appl. Catal., 77(1991) 269.
- [18] O.Bouras, Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, (2003).
- [19] R.A.S.choonheydt, T.Pinnavaia, G.Lagaly,N. Gangas., Pure Appl. Chem, 71(1999) 2367.
- [20] T. Pinnavaia, Intercalated Clay Catalysis, 220 (1983) 365.
- [21] F.Figueras, catal. Rev. Sci. Eng. 30 (1988) 457.
- [22] A.Vaccari, Appl. Clay Sci. 14(1999) 161.
- [23] H.Mao, B.Li, X.Li, L.Yue, J.Xu , B.Ding, X.Gao, Z.Zhou, Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 314.
- [24] F. Mokhtari-Belkhadem, « Insertion des piliers mixtes Al-M (M=Ti, Cr, Fe) dans l'argile de Maghnia et application catalytique : Alkylation du Toluène par le Chlorure de Benzyle » Doctorat, Université d'Oran, (2006).



- [25] J.Sterte, Clays and Clay Miner, 34 (1986) 658.
- [26] A.Bernier, L.F. Adamaia, P. Grange, Appl. Catal., 77 (1991) 269.
- [27] L. K.Boudali, A.Ghorbel, D.Tichit, B.Chiche, F.Figueras., Microporous Mater., 2 (1994) 525.
- [28] J.L.Valverde, P.Sanchez, F.Dorado, C.B.Molin, Microporous. Mesoporous. Mater, 5 4 (2002) 155.
- [29] H.L.DeI Castillo, A.Gill, P. Grange., J. Phy. Chem. Sol., 58, 7 (1997) 1053.
- [30] H.L.DeI castillo, P.Grange., Appl. Catal. A: Gen, 103 (1993) 23.
- [31] H. Yoneyama, S. Hega, S. Yamanaka., J. Phy. Chem., 93 (1989) 515.
- [32] R. Burch, Pillared Clays, Catal. Today, 2 (1988).In Press
- [33] R.M. Barrew, Zeolithes and clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic London, (1975).
- [34] F. Bergaya, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 269.
- [35] J.Sterte, Clays Miner. 39 (1991) 167.
- [36] S.Narayanan, K.Deshpande, BP.Prasad., J. Mol. Catal., 88 (1999) 271.
- [37] H.J.Chae, I.S. Nam, S. Ham, S.B. Hong., Appl. Catal. B : Environ., 53 (2004) 117.
- [38] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, Catal. Comm., 7 (2006) 86.
- [39] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, J. Phy. Chem. Sol., 69 (2008) 1121.
- [40] H.J.Chaea, I.S>Nama, S.W.Hamb, S.B.Hong, Appl. Catal. B : Environ 53 (2004)117.
- [41] X. Gao, J. Xu., Appl. Clay. Sci., 33 (2006)1.
- [42] I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral J. Mol. Catal., 255 (2006) 92–96
- [43] K.V. Bineesh, D.K. Kim, M.I.Kim, D.W. Park, Appl. Clay Sci., (2011) in Press
- [44] J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel, Appl. Clay Sci., 48 (2010) 171.
- [45] S. Mohebbia, F. Nikpour, S. Raiati, J.Catal. A: Chem., 256 (2006) 265.
- [46] V.K. Kandepi, J.M.Scardoso, B. Royo, Catal.Comm. 3-4 (2010) 222.
- [47] J.A.Camerano, C.S.Mann, H.Wadephol, Organometallics. 30 (2011)379.
- [48] M.S.Niasari, E.Zamani, M.Bazargargani, Appl Clay Sci., 38 (2007) 9.
- [49] Z. Ping, Y. Mei, L. Xiaoping, Chin. J.Chem. Eng., 15 (2007) 196.
- [50] S.M.Mahajani, M.M.Sharma, T.Sridhar., Chem. Eng Sci., 54 (1999) 3967.



CHAPITRE II : ETUDE EXPERIMENTALE DES CATALYSEURS

L'objectif de cette partie est de modifier la structure de la montmorillonite, en intercalant le polycation hydroxy-titanique afin d'espacer le plus possible les feuillets de l'argile, augmenter leur distance basale, créer des micropores et des sites actifs pour son utilisation comme support catalytique du vanadium. Les catalyseurs préparés seront testés pour la réaction de l'époxydation du cyclohexène.

1. Traitement du support**1.1. Purification de la bentonite** :

Le produit de départ étant une argile (bentonite) naturelle du gisement de Maghnia (ouest Algérien) symbolisée par MMT. Sa purification a suivie les étapes suivantes.

1. Broyage de l'argile dans le broyeur.
2. Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de 56 μ m).
3. Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

10 g de la bentonite naturelle séchés à 110°C est dispersé dans un litre d'eau distillé et laissé sous agitation pendant 2h. Ensuite la suspension argileuse est laissée au repos pendant 24 h dans une éprouvette de 1 litre, le prélèvement de la fraction supérieur se fait sur une hauteur de 15 cm par siphonage avec un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu, ensuite ce dernier est séché à 80 °C.

1.2. Préparation de la bentonite sodée (Mont-Na⁺)

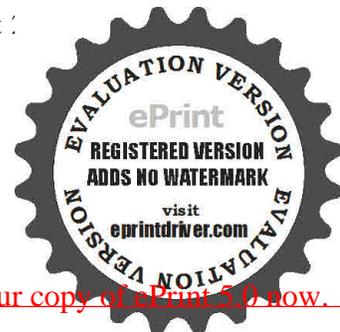
La bentonite, une fois purifiée, est lavée quatre fois avec une solution de NaCl (1M) pendant 4 h, puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures.

1.3. Préparation de la bentonite acidifiée (Mont-H⁺)

Avant d'aborder cette partie d'activation, il nous a semblé utile de présenter un aperçu sur le phénomène d'activation acide et de son effet sur les propriétés interfaciales et intercrystallines. Une amélioration de la capacité d'échange des montmorillonites acidifiées est due essentiellement à l'impureté, ces dernières sont remplacées par les ions H⁺ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique. La surface spécifique augmente, lors de l'attaque acide.

Protocole d'activation par acide :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, nous introduisons 4g de bentonite sédimenté dans une solution de 400 mL en HCl (1M) et on chauffe à 80°C pendant 4 h sous agitation après refroidissement la suspension est laissé sous agitation pendant 24 h. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée, puis séchage dans l'étuve, l'argile acidifiée est calcinée à 250 °C pendant :



la symboliserons dans la suite de cette étude par *Mont-Na⁺* (argile sodée) et *Mont-H⁺* (argile acidifiée).

1.4. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de $Ti(OC_2H_7)_4$ avec deux acides précurseurs HCl et H_2SO_4

La solution à piliers est préparée en ajoutant goutte à goutte le $Ti(OC_2H_7)_4$ à une solution de (HCl ou H_2SO_4) (6M) sous agitation forte. A ce mélange on ajoute de l'eau distillée de manière à obtenir une concentration finale en titane de 0,25 M et en HCl ou H_2SO_4 de 1 M, et un rapport $H^+/Ti = 4$ est ainsi obtenu. Ces solutions à piliers sont laissées vieillir durant 1 h, ensuite une quantité de cette solution est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 2 g d'argile dans 300 mL d'eau distillé afin d'obtenir 10mmol Ti/1g d'argile. Après 24 h d'agitation, les fractions solides sont séparées par centrifugation, ensuite lavées plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures et sulfates puis séchés à une température de 80 °C. Les solides séchées sont calcinées sous air à 400 °C pendant 3 h avec une montée de température de 3 °C/min. Ainsi quatre supports sont préparés, nous les symboliserons comme suite :

Argile sodée et pontée en présence de HCl	Argile sodée et pontée en présence de H_2SO_4	Argile acidifiée et pontée en présence de HCl	Argile acidifiée et pontée en présence de H_2SO_4
<i>PILC (Na-HCl)</i>	<i>PILC (Na - H_2SO_4)</i>	<i>PILC (H-HCl)</i>	<i>PILC (H - H_2SO_4)</i>

2. Imprégnation du vanadium sur les argiles pontées au titane (V/Ti -PILC)

Les matériaux contenant 5 % de vanadium sont préparés à température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de la montmorillonite intercalée au titane 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 en contact pendant 24 h. Les échantillons sont séchés à 80 °C pendant 24 h ensuite calciné à 500 °C pendant 5 h sous air.

3. Caractérisation des catalyseurs à base vanadium supporté sur argile pontée au titane

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu dans une réaction catalytique donnée, une connaissance des caractéristiques du catalyseur est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leur synthèse, ceci implique des techniques comme : la diffraction des rayons X (DRX) qui permet de mettre en évidence les transformations structurales qu'a subit la MMT ; la physisorption d'azote à 77 K qui nous renseigne sur la surface spécifique ; la microscopie électronique à balayage (MEB) qui montre la morphologie interne, la structure cristalline des échantillons.



3.1. Capacité d'échange cationique (C.E.C) [AM08]

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeable par d'autres ; plus ils sont chargés, plus l'échange d'ions sera total dès le premier contact. Cette propriété est quantifiée par la C.E.C, caractéristique de chaque type d'argile, elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeable rapporté à 100 g d'argile. L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobaltihexamine $[(Cl_3CO(NH_3)_6)]$, un sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV-Visible, à une longueur d'onde de 472 nm ; en se référant à une solution étalon de 0,05 N.

Mode opératoire :

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

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

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

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté à l'argile (0.04 L),
m : masse d'argile utilisée (2 g).

3.4. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)

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 de



infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*IR-FT ; Perkin Elmer*).



(a)



(b)

Figure II.3 : (a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse.

3.3. Microscopie électronique à balayage

Cette technique permet d'accéder aux dimensions des cristallines des argiles. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque TM1000. Divers appareils peuvent être couplés à la microscopie électronique pour effectuer des analyses complémentaires, basés sur d'autres types d'interaction électrons-matière. Ainsi, le microscope que nous utilisons est couplé à un système de microanalyse chimique EDX. Un détecteur Si/Li à fenêtre de Be capte les photons X émis par l'objet. Ces photons X sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les électrons des couches internes et la formation des lacunes. Celles-ci sont immédiatement comblées par des électrons des couches supérieures. Ces transferts d'électrons s'opèrent avec une émission de photons X d'énergies (et donc de longueur d'onde) et en intensité, sous forme d'un spectre de raies caractéristiques des atomes, permet donc une analyse qualitative et quantitative du matériau irradié. Il faut noter cependant que tous les éléments ne peuvent être détectés : par exemple, les éléments plus légers que l'oxygène.





Figure II.2 : Appareil de Microscopie électronique à balayage.

3.2. Spectroscopie UV-visible (Solide)

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 Spectrometer.



(a)



(b)

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



3.5. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé. La méthode consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction. Celui-ci est constitué d'une anode de cuivre $\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle. La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogramme obtenus. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogramme expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$D = k \lambda / \cos\theta$$

Où d est la taille moyenne des cristallines (\AA), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident.

4. Evaluation des performances des catalyseurs en époxydation du cyclohexène :

Afin de réaliser les expériences nous avons utilisé les produits suivants :

Tableau II.1 : Caractérisation des réactifs utilisés

Réactif	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène	Aldrich	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle	Aldrich Chemistry	70
Triphenylphosphine	Sigma-Aldrich	99
Heptane	Fluka	99

L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse. Aussi, il convient donc préa-



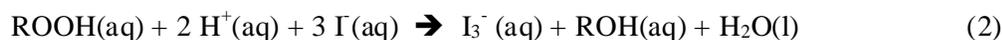
d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, 20 mL d'heptane sont mélangés à 5,5 mL de TBHP en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24 h. La phase organique est par la suite séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter.

L'analyse par titrage iodométrique de la phase aqueuse et la phase organique ont montré que plus de 90 % de TBHP est transféré dans l'heptane.

Le dosage iodométrique est se fait comme suit :

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 ajouté 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 titrer avec le thiosulfate de sodium NaS_2O_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).



b)- Phase organique

Dans un erlenmeyer, on mélange 1 mL de la phase organique, 1 g d'iodure de potassium KI ($1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$) 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 titrer avec le thiosulfate de sodium NaS_2O_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

Les tests catalytiques d'époxydation du cyclohexène sont effectuées comme suit : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant (**Figure II.4**), 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 . Le chauffage à reflux permet de travailler à température modérée en évitant les pertes de matière : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon.



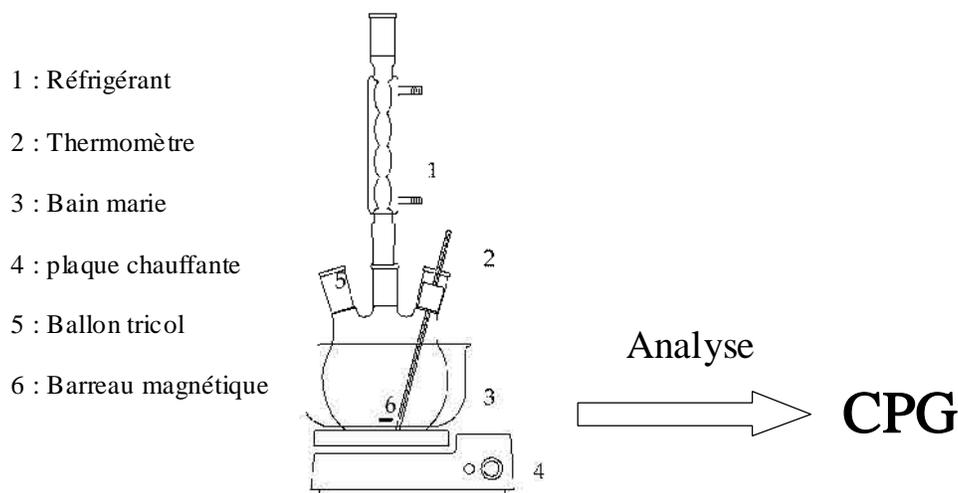
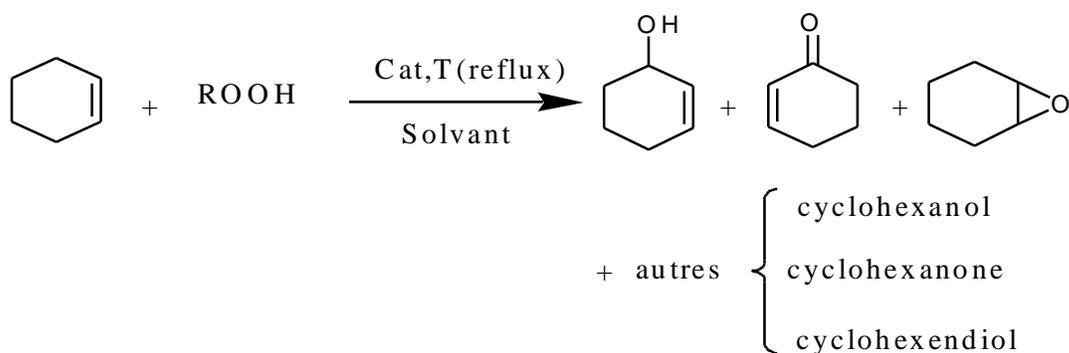


Figure II.4 : Montage de réaction d'époxydation de cyclohexène

La réaction suivante peut avoir lieu :



Des prélèvements de 0,9 mL sont effectués à la seringue dans le ballon : avant ajout de catalyseur, tout juste après ajout du catalyseur (t_0) et à 6 h (t_f).

Afin d'éliminer le TBHP restant et d'éviter qu'il ne détruise la colonne, le prélèvement est mis en contact avec 0,1 g de triphénylphosphine. Enfin 0,5 μL de la solution (prélèvement + solution de $\text{P}(\text{Ph})_3$) est injecté dans la colonne de la chromatographie à phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le **Tableau II. 2** détaille les conditions d'analyse.



Tableau II. 2 : Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Chromatographie	SCHIMADZU GC14-B
Colonne	HP-FFAP
Température initiale	80° C
Température finale	120° C
Temps initiale	4 min
Temps finale	12 min
Monté de Température	10°C/min
Débit de split	200 mL/min
Pression de N ₂	28
Pression de H ₂	40
Pression d'O ₂	20
Durée de l'analyse	20 min

Les temps de rétention des produits purs (cyclohexène, époxyde, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénone, cyclohexéno, Cyclohexen-diol, heptane, pentanol) sont donnés ci-dessous (**Tableau II. 3**).

Tableau II.3 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse.

Composé	Temps de rétention
cyclohexène	2,64
cyclohexanone	6,63
cyclohexanol	8,30
cyclohexénone	9,19
cyclohexéno	9,66
Epoxyde	4,68
pentanol	5,69
Heptane	2,42
Cyclohexen-diol	15,80

A partir de ces données, une analyse qualitative des chromatogrammes obtenu d'identifier les produits formés et de suivre leur évolution au cours de la réaction. (**Figure :**



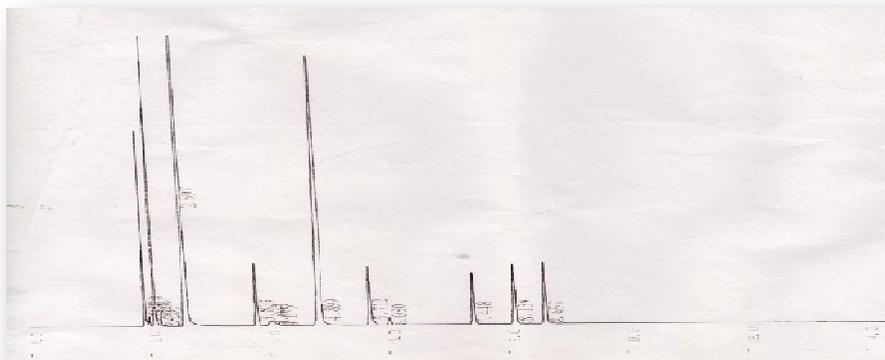


Figure II.5 : Exemple de chromatogramme obtenu

L'aire de chaque pic peut également permettre une analyse quantitative grâce à l'air de pics de référence (courbes d'étalonnage). Ainsi l'activité (conversion du cyclohexène) et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées comme suite :

$$\text{Conversion} = [N_{\text{Cyclohexène}} - N_{\text{Cyclohexène}}(t) / N_{\text{Cyclohexène}}] * 100$$

$$\text{Sélectivité} = [N_i(t) / \sum N_i(t)] * 100$$

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 .



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I- Caractérisation de la bentonite :

1- Analyse chimique :

Le **tableau III.1** montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite de Hammam Bouhrara (carrière Roussel) à l'état naturel et qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs [1].

Tableau III.1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle [1]

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O et autres	Total
Roussel (%)	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 s	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
Roussel (ppm)	210	160	20	35	70	270	810

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale de l'ion Al³⁺ par Mg²⁺).

Pour évaluer le degré de pureté de notre bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif.

Le rapport pour la bentonite de Roussel à l'état brut a été calculé, en estimant les fractions molaires de la silice SiO₂ et de l'alumine Al₂O₃, à partir de leurs pourcentages massiques, selon la séquence de calcul suivante :

Masse molaire de la silice SiO₂ : $M_1 = 60,08$ g/mole

Masse molaire de l'alumine Al₂O₃ : $M_2 = 101,98$ g/mole,

Fraction molaire de la silice SiO₂ : $F_1 = 1,015$ mole

Fraction molaire de l'alumine Al₂O₃ : $F_2 = 0,157$ mole

Le rapport molaire silice sur alumine : 6,46

Le rapport molaire silice sur alumine est évalué à 6,46. Nous remarquons que cette valeur ne cadre pas avec l'intervalle [3,2 ; 4,8] correspondant à une montmorillonite pure. Donc, la bentonite de Roussel n'est pas une montmorillonite pure.

2- Capacité d'échange cationique (C.E.C.) [2]

La capacité d'échange cationique, (C.E.C.) exprimée en mEq/100 grammes d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Il permet d'estimer la faculté que possède un échantillon d'argile donné à fixer des espèces cationiques. Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires Na⁺ compensateurs de charge et le polycation m



précurseur des piliers, il est évident que pour des raisons d’encombrement et de taille, tous les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques peut être une indication sur l’étendu de l’intercalation. Le déplacement des cations échangeables est réalisé ici par chlorure de cobaltihexamine ($Cl_3Co(NH_3)_6$).

Le tableau III.2 résume les résultats de la C.E.C. de l’argile naturelle et de la montmorillonite sodée MMT-Na et celle activée par traitement acide MMT-H.

Tableau III.2 : analyse chimique de la bentonite naturelle.

Echantillon	Argile Naturelle	Argile Naturelle	Argile Naturelle
C.E.C. (mEq/100g)	89	94	34

Les résultats des C.E.C. résumés sur le tableau III.2 montrent que les cations sodium sont facilement échangeables par rapport aux autres cations. Ceci est dû à la facilité de leur lessivage qui permet leur remplacement par des nouveaux cations. Par contre, la diminution de la C.E.C. de l’argile issue du traitement acide, est due à la nature électrostatique forte des protons qui restent fortement liés à la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs remplacements par l’agent de dosage.

3- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure suivante représente le spectre IRTF de la bentonite naturelle.

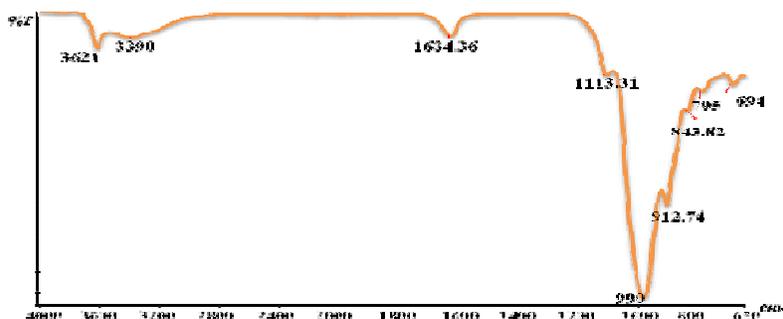


Figure III.1 : Spectre Infrarouge de la Bentonite naturelle [3]

Tableau III.3 : les fréquences IRTF des vibrations des liaisons de la bentonite brute [3]

<i>Bentonite brute</i>			
$\nu (cm^{-1}) : OH$	$\nu (cm^{-1}) : Si-C$	$\nu (cm^{-1}) : Si-C-Al^{VI}$	$\nu (cm^{-1}) : Al^{IV}-OH$
3621 et 163	990	694	913

Les bandes d’absorption présentées dans le tableau III.3 sont caractéristiques de la phase argileuse. Ces bandes correspondent aux liaisons : Si-O, Si-O-M, M-O-H (M= Al, Fe et) existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, qu’un grand nombre de groupements OH.



- Liaisons O–H

Le spectre de la Bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O–H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700 cm^{-1} . La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 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].

La bande située dans l'intervalle 3200 - 3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620 - 3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620 - 3640 cm^{-1} , le pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}) [3].

- Liaisons Si–O

Le spectre enregistré de la Bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1} . Cette bande est centrée vers 990 cm^{-1} , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O.

- Liaisons Si–O–M^{VI}

La notation M^{VI} désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400 - 550 cm^{-1} [3].

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

Dans les montmorillonites, les vibrations Al^{VI}–OH se manifestent à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de 915-815 cm^{-1} [3], c'est le cas de l'échantillon analysé de la Bentonite brute qui présente un pic à 912 cm^{-1} . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

Après l'imprégnation de vanadium sur l'argile intercalé au titane, les bandes maximales de IRTF demeurent presque les mêmes.

Guerra et coll. [4] ont montré que les bandes de déformation des liaisons $\delta(\text{O-H})$, $\delta(\text{Si-O})$, $\delta(\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH})$ apparaissent respectivement à 3500 cm^{-1} , 3740 cm^{-1} et 3650 cm^{-1} . La bande d'absorption forte de déformation à 3420 cm^{-1} correspond à la liaison O-H de la molécule d'eau qui se situe dans l'espace inter-feuillet. Une autre bande à 1630 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H dans l'espace inter-feuillet qui est le cas de nos échantillons. L'épaule observé autour de 1235 cm^{-1} dans le cas des matériaux sulfatés correspond à la vibration S-O et mo



formation des mono-sulfates HSO_4^- . Par contre, aucune bande n'est observée à 1398 cm^{-1} correspondante aux espèces di-sulfates [5].

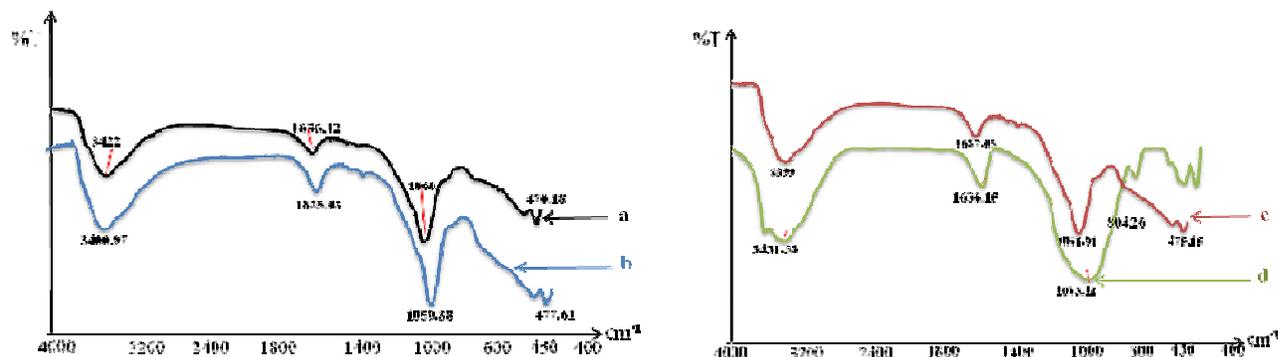
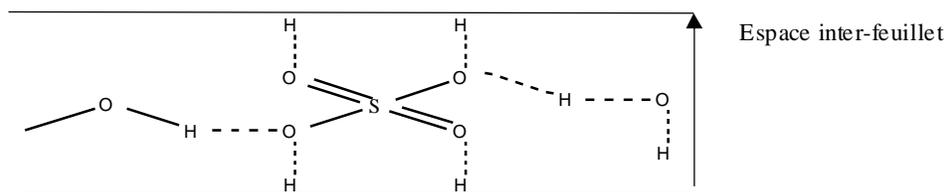


Figure III.2: Spectre Infrarouge de (a) 5% V/Ti-PILC (Na-HCl), (b) 5% V/Ti-PILC (Na-H₂SO₄), (c) 5% V/Ti-PILC (H- HCl), (d) 5% V/Ti-PILC (H- H₂SO₄).

La structure suivante montre les interactions des ions sulfates et mono-sulfates avec les ions H⁺ adsorbés à la surface des feuillets d'une part, et avec les hydrogènes des molécules d'eau d'autre part.



Une bande forte de vibration à 1050 cm^{-1} est observée pour la liaison δ (Si-O). Habituellement, les espèces de vanadium montrent des bandes caractéristiques dans les intervalles $920\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$, $820\text{-}830 \text{ cm}^{-1}$ et $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons δ (V-O), δ (V-O-V) et aux vibrations de cisaillement. [6]

Dans le cas de tous nos échantillons, nous avons observé des vibrations de déformation dans l'intervalle $1059\text{-}1063 \text{ cm}^{-1}$ pour les liaisons δ (V-O). Les spectres IRTF montrent également les vibrations de cisaillement dans l'intervalle $470\text{-}543 \text{ cm}^{-1}$. Dans le cas de l'échantillon 5%V/Ti-PILC (H-H₂SO₄), nous avons observé une seule vibration de déformation à 804 cm^{-1} pour la liaison δ (V-O-V). Ceci est expliqué par la présence des protons H⁺, des ions mono sulfates et des ions sulfates dans la structure. En effet, ces espèces favorisent la formation des liaisons V-O-V par déshydratation acide. Les molécules d'eau éliminées restent piégées dans les cavités de l'espace inter-feuillet. Cette hypothèse est confirmée par la présence des bandes de vibrations δ (O-H) et d'élongation ν (O-H) à 3420 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} respectivement.



D'autre part, J. Arfaoui et coll. [7] ont montré que la structure en formes de piliers avec le titane dans la montmorillonite n'est pas affectée par l'imprégnation de ces matériaux avec du vanadium.

Tableau III.4 : les fréquences IRTF des vibrations des liaisons de la bentonite modifié.

<i>catalyseurs</i>	$\delta(\text{O-H}): \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{O-H}): \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{V-O}): \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{V-O-V}): \text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{V-O-V}): \text{cm}^{-1}$
5% V/Ti-PILC(Na-HCl)	3422	1636	1059	470	/
5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	3400	1635	1059	477	/
5% V/Ti-PILC (H-H ₂ SO ₄)	3431	1636	1063	543-247	804
5% V/Ti-PILC (H-HCl)	3399	1637	1061	475	/

4- Microscopie électronique à balayage

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites des argiles. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX.

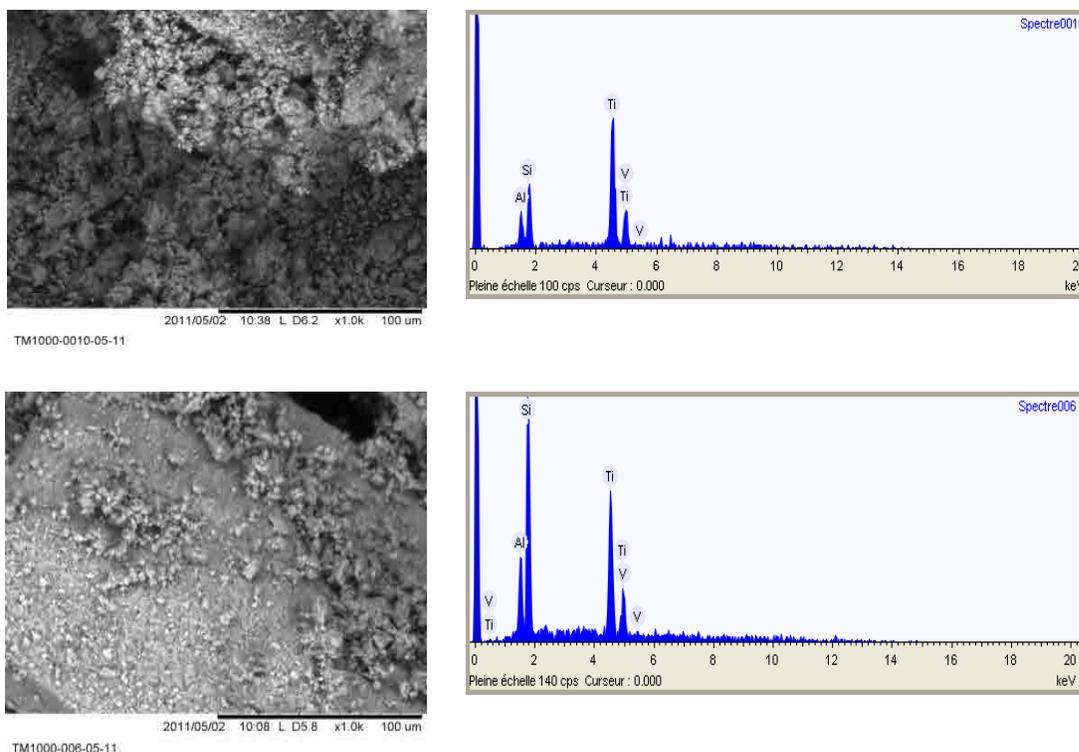


Figure III. 3: (a) 5% V/Ti-PILC (Na-HCl), (b) 5% V/Ti-PILC (Na-H₂SO₄)

Tableau III.5 : pourcentages massiques estimés par EDX, des éléments Al, Si, Ti et V dans les catalyseurs 5% V/Ti-PILC (Na-H₂SO₄) et 5% V/Ti-PILC (Na-HCl)

Eléments	5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	5% V/Ti-PILC (Na-HCl)
	% massique	% massique
Aluminium	10,1	6,3
Silicium	33,9	13,3
Titane	44,6	67,4
Vanadium	11,5	13,1



Les images microscopiques des catalyseurs 5% V/Ti-PILC(Na-HCl) et 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄) (figure III.3) ont montré une distribution hétérogène des particules [8]. Notons l'existence de grosses particules de bentonite qui peuvent atteindre jusqu'à 0,4 mm ayant des formes géométriques et d'autres très petites qui apparaissent comme une poudre. Ces grosses particules se sont probablement formées au cours des divers traitements thermiques qu'a subit l'argile. D'autre part, nous observons des pores inter-granulaires représentés en fond noir sur les images. Il y a une porosité apparente qui varie entre 0,02 et 0,008 mm.

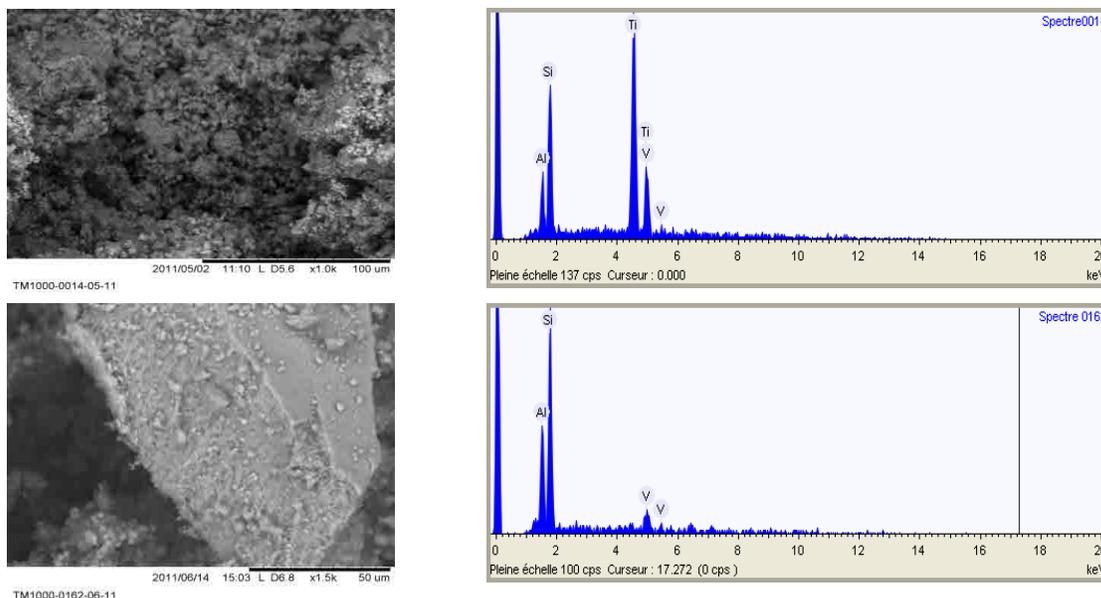


Figure III. 4: (c) 5V/Ti-PILC (H-HCl), (d) 5V/Ti-PILC (H-H₂SO₄)

Tableau III. 6: pourcentages massiques estimés par EDX, des éléments Al, Si, Ti et V dans les catalyseurs 5% V/Ti-PILC (H-H₂SO₄) et 5% V/Ti-PILC (H-HCl)

Eléments	5% V/Ti-PILC (H-H ₂ SO ₄)	5% V/Ti-PILC (H-HCl)
	% massique	% massique
Aluminium	23,8	7,3
Silicium	59,9	18,5
Titane	/	68
Vanadium	16,3	11,2

Les images des catalyseurs 5% V/Ti-PILC (H-HCl) et 5% V/Ti-PILC (H-H₂SO₄) (Figure III.4) montrent aussi le frittage par formation de très grosses particules d'argiles qui varient entre 0,15 mm et 0,25 mm mais il semblera qu'il y a moins de pores inter-granulaires (vide noir) dont les diamètres sont comprises entre $14 \cdot 10^{-2}$ mm et $7 \cdot 10^{-3}$ mm. Les pores des particules varient entre $3 \cdot 10^{-4}$ mm et $8 \cdot 10^{-4}$ mm. Cette série de catalyseurs a montré moins de frittage et des pores plus petits que la série préparée en présence de Na.



Les analyses EDX nous ont permis d'identifier le vanadium déposé, le titane présent dans les supports et de réaliser une analyse quantitative en assimilant la bentonite à un oxyde mixte $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$. Les résultats pour les quatre catalyseurs sont regroupés dans le Tableau III.7.

Tableau III. 7 : Analyse quantitative par EDX.

Catalyseur	Vanadium (%)	Titane (%)
5% V/Ti-PILC (Na-HCl)	6,20	68,7
5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	5,64	42,5
5% V/Ti-PILC (H-HCl)	5,75	59,55
5% V/Ti-PILC (H-H ₂ SO ₄)	6,9	46,7

Nous notons que les taux de vanadium imprégné et celui du titane intercalé sont légèrement plus importants que des quantités théoriques. Ceci est dû à la technique qui n'est pas très précise.

5- Spectroscopie UV-visible (Solide)

La figure III.4 représente les spectres UV-Vis. de la bentonite naturelle, de la bentonite échangée par l'ion sodium et de celle activée par l'acide chlorhydrique. Elle montre la présence d'une bande large centrée à 250 nm, attribuée à ($Fe^{3+} \rightarrow O^{2-}$, OH^- ou OH_2) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite [9]. Nous remarquons une diminution de l'absorbance après purification, à cause de l'élimination des ions Ferriques. Ce résultat a aussi été observé au cours des travaux réalisés dans notre laboratoire [3].

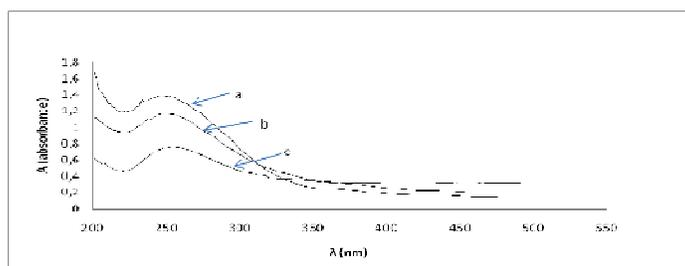


Figure III. 5 :(a) Bentonite naturelle, (b) Bentonite sodée MMT-Na, (c) Bentonite activée par un acide MMT-H.

Les spectres UV-Vis. des supports intercalés au titane et des catalyseurs sont regroupés sur la figure III.5. Les spectres du titane intercalé dans la Bentonite montre deux pics situés autour de 260 et 310 nm et qui peuvent être attribués aux espèces Ti octaédrique isolées et à la forme cristal « anatase ». On note aussi un pic faible autour de 210 nm qui peut être attribué aux espèces Ti tétraédrique isolées, comme le confirment les travaux de J. Arfaoui et coll. [10]



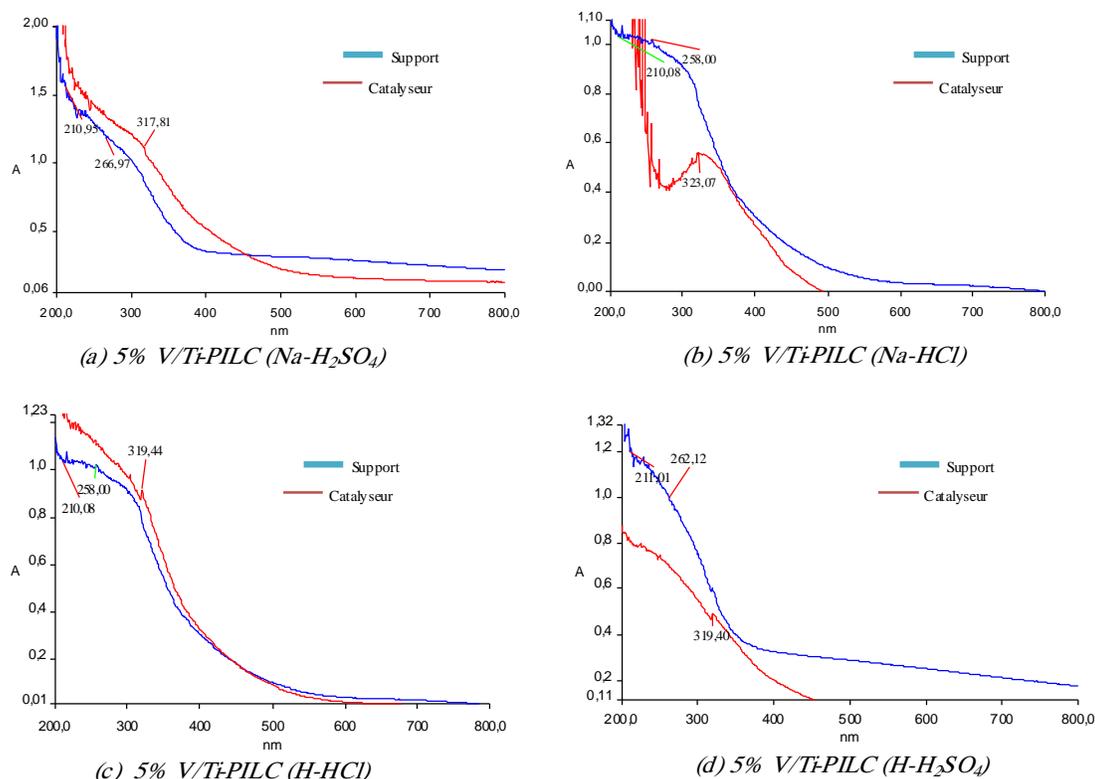


Figure III. 6 : (a) 5% V/Ti-PILC (Na-H₂SO₄), (b) 5% V/Ti-PILC (Na-HCl), (c) 5% V/Ti-PILC (H- HCl)
(d) 5% V/Ti-PILC (H- H₂SO₄),.

Les spectres de 5% V/Ti-PILCS montrent un pic autour 320 nm. Ceci peut être attribué aux faibles chaînes de vanadium polymérisé, aussi au vanadium tétraédrique et à la configuration pyramidale à base carrée [10]. La déposition par imprégnation du vanadium sur Ti-PILC(s) cause une diminution partielle de l'intensité d'absorption principale qui résulte de l'interruption de la chaîne Ti-O-Ti par l'incorporation des espèces de vanadium [10].

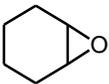
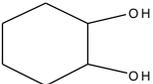
II. Evaluation des performances des catalyseurs en époxydation du cyclohexène :

Nous avons testés nos catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexène, les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau III. 8** :



◆ Effet de type du catalyseur.

Tableau III. 8: Résultats de tests en variant le type catalyseur

CATALYSEUR	Qté de TBHP consommé	Conversion (%)	Sélectivité (%)				
							
5% V/Ti-PILC (Na-HCl)	42,94	7,65	100	/	/	/	/
5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	37,06	20,53	74,73	7,45	10,65	3,14	4,02
5% V/Ti-PILC (H-HCl)	27,61	26,39	68,22	10,24	8,55	12,99	/
5% V/Ti-PILC (H- H ₂ SO ₄)	29,53	11,87	84,14	7,88	7,97	/	/

Conditions opératoires : 20mL Heptane, 3mL cyclohexène, 5,5mL TBHP, m_{cat}= 0,1g, T°(Reflux)= 70°C.

Dans le cadre de notre travail, nous avons testé tous les supports non imprégnés par du vanadium pour des réactions catalytiques d'époxydation. Nous n'avons détecté aucune activité catalytique chez ces supports. Les catalyseurs que nous avons préparés par imprégnation au vanadium, ne sont pas homogènes de part :

- 1- Leur acidité (le taux d'acide résiduel H⁺ contenu dans le catalyseur),
- 2- La composition en espèces anioniques (avec H₂SO₄, possibilité des anions HSO₄⁻, SO₄²⁻ et avec HCl (Cl⁻)).
- 3- Les cations résiduels hérités de l'échange,
- 4- Les effets synergiques des éléments précédemment cités sur les cations titane et vanadium.

En effet, la présence des éléments cités précédemment aurait un effet sur la polarité du catalyseur. Nous nous remarquons que les catalyseurs 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄), 5% V/Ti-PILC(H-HCl) ont données les meilleurs conversions et les meilleures sélectivités en époxyde.

En comparant la série préparée à partir d'argile sodée, le catalyseur 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄) a montré une activité trois fois plus importante que le catalyseur 5% V/Ti-PILC(Na-HCl). Ceci peut être expliqué par la présence des ions sulfates dans le support qui est un effet bénéfique sur l'époxydation [7], [10]. En effet, l'existence simultanée du vanadium et du sulfate dans le catalyseur fait augmenter la réactivité des sites actifs.

En ce qui concerne la série préparé à partir d'argile acidifiée, le catalyseur 5% V/Ti-PILC(H-HCl), a montré une activité meilleure que le catalyseur 5% V/Ti-PILC(H-H₂SO₄). On peut expliquer ce résultat par l'effet acide prononcé du premier.

D'après les résultats des dosages iodométriques, nous remarquons, que le catalyseur 5% V/Ti-PILC(Na-HCl) décompose rapidement l'oxydant d'où la faible conversion obtenue (7 même, la quantité de TBHP consommée en présence du catalyseur 5% V/Ti-PILC(H-



faible. Ainsi, nous avons obtenu la conversion la plus importante avec ce dernier catalyseur, l'oxydant a donc servi à réaliser la réaction et n'a pas été décomposé par le catalyseur.

Les catalyseurs 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄), 5% V/Ti-PILC(H-HCl) ont donné des activités intéressantes malgré le taux de TBHP consommé et ceci est en relation avec l'acidité du support.

◆ **L'effet du solvant :**

Nous nous sommes intéressés à évaluer l'impact de solvant (heptane ou acétonitrile) sur la réaction d'époxydation du cyclohexène. Nous avons donc testés, avec l'acétonitrile, les deux catalyseurs qui ont donné les meilleurs résultats avec l'heptane : 5% V/Ti-PILC(Na- H₂SO₄), 5% V/Ti-PILC (H-HCl). Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.9 : Résultat de test en variant le solvant

Catalyseur	Heptane			Acétonitrile		
	Conversion (%)	Sélectivité (%)		Conversion (%)	Sélectivité (%)	
		Epoxyde	autres		époxyde	autres
5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	20,53	74,73	25,26	26,65	31,58	68,41
5% V/Ti-PILC (H-HCl)	26,39	68,22	31,78	34,55	26,85	73,15

Conditions opératoires : 20mL (Heptane /acétonitrile), 3mL cyclohexène, 5,5mL TBHP, $m_{\text{cata}} = 0,1\text{g}$, $T^{\circ}(\text{Reflux}) = 70^{\circ}\text{C}$.

Des résultats retenus, nous remarquons un gain en conversion du cyclohexène dans l'acétonitrile par rapport à l'heptane. Mais, nous observons en même temps, une perte de presque la moitié de la sélectivité en époxyde. Ce solvant (acétonitrile) semble orienter la réaction vers l'oxydation du cyclohexène plutôt que vers l'époxydation car les sites intermédiaires formés entre le TBHP et l'oxyde de vanadium sont couverts par le solvant. Des résultats similaires ont été notés par S. Ouidri et coll. [11] qui ont expliqué ce phénomène par le caractère hydrophobe de l'argile intercalée au titane. En effet, le support a une bonne affinité pour le cyclohexène [12] car la polarité de sa surface diminue par intercalation engendrant une surface hydrophobe.

Le solvant polaire acétonitrile joue le rôle de transporteur des molécules du cyclohexène de l'extérieur vers l'intérieur des cavités où se passe la réaction d'oxydation sur le site catalytique contenant forcément un ou plusieurs atomes de vanadium. En effet, la polarité de ce solvant lui permet une meilleure interaction avec les parties bentonites du support catalytique. Dans le cas de l'heptane cette affinité avec le support bentonite se trouve très réduites au vue de la nature très polaire est chargés de ce dernier. Toutes ces raisons expliquent les taux de conversions supérieurs avec l'acétonitrile comparativement à ceux obtenus avec l'heptane.

Concernant la sélectivité de l'époxydation par rapport à la réaction d'oxydation glob évident que le support [5% V/Ti-PILC(Na-HCl)] fournit une sélectivité de 100%. Ce comp



peut être expliqué par l'uniformité des pores dans ce support catalytique. Il peut également être expliqué par le fait que le solvant heptane n'influe pas sur la structure géométrique des pores. Il en résulte donc que la molécule substrat (cyclohexène), pénètre dans les pores catalytiques selon la même position géométrique qui permet la fixation d'un seul atome d'oxygène sur la double liaison du cyclohexène.

L'acétonitrile est un solvant polaire. Il interagit plus fortement avec le support catalytique entraînant une modification dans la taille et la forme des pores. Ces effets entraînent la perte de la sélectivité vis-à-vis la réaction d'époxydation.

◆ Effet de la quantité d'oxydant (TBHP)

La quantité d'oxydant est un facteur important sur la réaction d'époxydation du cyclohexène. Pour cela, nous avons étudié l'effet du rapport molaire TBHP/cyclohexène sur la conversion et la sélectivité. Pour ces tests, nous avons choisis les catalyseurs qui ont donné les conversions les plus importantes dans l'heptane. Les résultats obtenus après 6 h de réaction sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III .10 : Résultat de test en variant rapport molaire TBHP/cyclohexène

Rapport TBHP/cyclohexène	Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
			Epoxyde	autres
1/2	5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	20,53	74,73	25,26
	5% V/Ti-PILC (H-HCl)	26,39	68,22	31,78
1/3	5% V/Ti-PILC (Na-H ₂ SO ₄)	10,91	73,18	26,82
	5% V/Ti-PILC (H-HCl)	43,79	68,61	31,39

Conditions opératoires : 20mL Heptane, 3mL cyclohexène (29 mmol), $m_{\text{cata}} = 0,1\text{g}$, $T^{\circ}(\text{Reflux}) = 70^{\circ}\text{C}$

Nous remarquons que quelque soit le catalyseur utilisé l'augmentation de la quantité d'oxydant n'influe pas sur la sélectivité en produits. Elle demeure la même en époxyde et change peu pour les autres. Un résultat similaire a été rapporté par L. Kumaresan et coll. [13] La conversion quant à elle augmente avec le rapport molaire pour le catalyseur 5% V/Ti-PILC (H-HCl) mais elle diminue de moitié avec le second catalyseur. Cet effet est dû à la modification de la balance hydrophile/hydrophobe de milieu réactionnel par l'addition de TBHP de nature hydrophile.

◆ Oxydation du cyclohexane :

L'utilisation de n-hexane dans les conditions opératoires (20mL hexane, 6,5mL cyclohexane, 17mL TBHP, $m_{\text{cata}} = 0,1\text{g}$, $T^{\circ}(\text{Reflux}) = 70^{\circ}\text{C}$) comme solvant dans l'oxydation du cyclohexane avec 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄), n'a pas abouti à la formation du mélange olone et aucune forme d'oxydation n'a été mise en évidence.



Nous avons testé le catalyseur 5% V/Ti-PILC (Na-HCl) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence d'acétonitrile. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
		cyclohexanol	Cyclohexanone
5% V/Ti-PILC (Na- HCl)	16,29	7,79	6,01

Conditions opératoires : 20mL acétonitrile, 6,5mL cyclohexane, 17mL TBHP, m_{cat}= 0,1g,

T°(Reflux)= 70°C. Durée de la réaction : 6h

Les tests d'oxydation réalisés sur le cyclohexane montrent que le catalyseur 5% V/Ti-PILC(Na-H₂SO₄) est inactif en présence de solvant apolaire n-hexane alors que le catalyseur 5% V/Ti-PILC (Na-HCl) est actif en présence de solvant polaire l'acétonitrile. Nous avons obtenus un taux de conversion de 16,29 % avec une sélectivité équilibrée entre le cyclohexanol et la cyclohexanone. D'autres tests effectués dans notre laboratoire ont montré des taux de conversion moyenne mais une sélectivité totale en faveur le cyclohexanone [3]. Les conditions expérimentales qui ont permis d'obtenir ces résultats sont similaires à nos conditions expérimentales. Afin d'arriver à des résultats plus probants nous comptons continuer ces tests lors de nos futurs travaux de recherche.



Références bibliographiques :

- [1] B. Makhoukhi, « Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles », thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen (2008)
- [2] D.Aran, A. Maul, J. Masfarau, D.R. Geoscience., (2008) In Press
- [3] N.Belaidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2010).
- [4] D.L. Guerra, V.P. Airoidi, C. Angélica., Polyhedron 25 (2006) 2880–2890.
- [5] A.L. Kustova, M.Yu, R. Fehrmann, P. Simonsen., Appl. Catal. B: 58 (2005) 97–104.
- [6] B.M. Choudary, D. Prasad, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 26 (1990) 1186–1187.
- [7] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel., Appl. Clay Sci., 48 (2010) 171–178.
- [8] M.A.Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M.A. Munoz, V. Rives, S. Korili, A. Gil, Catal, Today., 78 (2003) 181–190.
- [9] G.R. Rao, B.G. Mishra, Mater. Chem. Phy., 89 (2005) 110.
- [10] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay., catal. Today., (2008) In Press
- [11] S. Ouidri, C. Guillard, V.Caps, H. Khalaf, Appl. Clay Sci., 48 (2010) 431–437
- [12] K. I Shimizu, T.Kaneko, T.Fujishima, T. Kodama, H.Yoshida, Y.Kitayama., Appl. Catal. A: General 225 (2002) 185–191
- [13] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, V. Murugesan., J. Chem. Engineers; 41 (2010) 670–675.



CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons formulé quatre matériaux catalytiques à base de la bentonite de Maghnia. Ces matériaux préparés sont caractérisés par spectroscopie IRTF, UV-Vis et microscopie MEB.

L'analyse IRTF montre des bandes caractéristiques de déformation et d'élongation des liaisons V-O-V et V-O et des liaisons O-H de l'eau qui se trouve dans l'espace interfeuillet.

L'analyse par UV-Vis. à réflexion diffuse du Ti-PILC montre deux pics autour de 260 nm et 310 nm qui peuvent être attribués aux espèces Ti octaédrique isolées et à la forme cristal « anatase ». Les spectres correspondants au 5% V/Ti-PILC(s) montrent que le vanadium se trouve à l'état tétraédrique.

Après les tests préliminaires nous avons remarqué que les catalyseurs 5% V/Ti-PILC(s) sont actifs et donnent des résultats intéressants. Nous avons aussi montré que ces catalyseurs présentent des points communs et quelques points de différence.

En effet, si le titane agit dans tous les cas pour former des piliers interfeuillet de même dimension et de nature hydrophobe, les acides HCl et H₂SO₄ introduisent des changements non uniformes dans le matériau. Ces changements sont tant de nature structurale que géométrique. Cette vision est justifiée par la perte de sélectivité entre le matériau (5% V/Ti-PILC(Na-HCl) 100% sélectif et les autres matériaux (non sélectif). Ce comportement est plus visible avec les sulfates.

L'utilisation de l'acétonitrile comme solvant polaire apporte une meilleure conversion par rapport à l'heptane, solvant apolaire. Ceci est expliqué par l'interaction avec les parties bentonites du support catalytique. Dans le cas de l'heptane l'affinité avec le support bentonite se trouve très réduite au vue de la nature très polaire et chargée de ce dernier.

Dans la continuation de ce travail nous proposons :

- ✓ d'utiliser un solvant apolaire qui solubilise mieux les substrats cyclohexène et TBHP.
- ✓ Optimiser la quantité d'acide sulfurique de façon à garder une géométrie uniforme de la majorité des pores catalytiques.
- ✓ Effectuer des analyses par Diffraction des rayons X pour vérifier la structure organisée des matériaux de départ Ti-PILC. Ces analyses (DRX) nous permettront également de visualiser des éventuels effets sur la structure cristalline de la bentonite.
- ✓ Nous prévoyons de mesurer la surface spécifique par la technique BET. Ces analyses nous permettront de comparer la surface spécifique des quatre matériaux catalytiques et de leurs supports précurseurs.

