

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

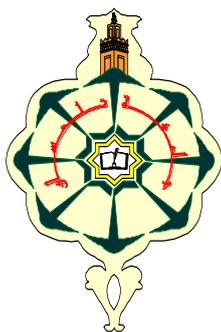
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présenté par :

RABAH Hafsa

Sujet

Préparation du matériau PVMo déposé sur argile par imprégnation.

Application à l'oxydation du cyclohexène.

Soutenu le 22/06/2015, devant le Jury composé de :

Président	MOSTEFA KARA Bachir	Professeur à l'université de Tlemcen
Encadreur	CHOUKCHOU-BRAHAM Abdarrahim	Professeur à l'université de Tlemcen
Examineurs	CHERIF Leïla	Professeur à l'université de Tlemcen
	BOURI Rokiya	Maître Assistant A à l'université de Sidi Bel Abèss

Dédicace

Je dédie ce travail, à mes chers parents Mohammed et Kenza

à ma grand-mère Zohra

à mon meilleur frère Walid

à mes aimables sœurs Soumia et Marwa

à mes meilleurs amis Chahrazed, Ahlem, Mama et Hanane

et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce travail a été fait au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen, dirigé par monsieur **R.BACHIR**.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de mémoire, Monsieur **A. Choukchou Braham**, professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir encadré et pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, pour ses nombreux conseils, son soutien, et ses qualités humaines très exceptionnelles. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur **B. Mostefa Kara**, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce Jury.

Je tiens à remercier vivement Madame **L.Chérif**, professeur à l'université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon Jury de mémoire et surtout pour tous ses conseils toujours précieux et ses encouragements durant les trois ans qu'elle m'a enseignée. *Je tien vraiment à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide.*

Je remercie aussi Mademoiselle **R.Bouri**, maitre assistant A à l'université de Bel Abbés *pour sa participation au jury de mon mémoire.*

Je tiens également à remercier tous mes enseignants pour la bonne formation qu'on m'a transféré durant mes deux années de master, les professeurs R.Bachir, B. Mostepha Kara, C.Ziani Chérif, N.Choukchou Braham, I.Charif, K.Bendahou, S. Badrane et I.Rekkeb pour leurs efforts déployés pour le bien de ma formation.

Je n'oublierai pas aussi tout membre du laboratoire LCSCO, et surtout Mademoiselle Souheyla Boudjama et Monsieur Ahmed Dali pour leur aide et leurs conseils, ainsi que Mademoiselle Fatima Mokri à qui j'exprime vraiment mes gratitudes.

Enfin, je remercie vivement tous mes amis du laboratoire LCSCO, avec qui j'ai passé de très beaux moments, Chahrazed, Ahlem, Meriem, Amina, Imene, Souâd, Fatima, Faouzi, Mohammed et Mustapha.

Sommaire

Introduction générale.....	1
<i>Chapitre 1 : étude bibliographique</i>	3
I : catalyseurs à base d'argile.....	3
1. Définition des matériaux argileux.....	3
2. Structure de la bentonite.....	4
3. La montmorillonite.....	5
4. Activation acide de la montmorillonite.....	6
5. Propriétés des argiles.....	6
6. Domaines d'application des argiles.....	7
II : Les hétéropolyanions (HPAs)	8
1. Généralités sur les HPAs.....	8
2. Catalyseur à base d'hétéropolyanion P-Mo et P-Mo-V type Keggin.....	9
3. Catalyseurs à base de PVMo supportés sur argile.....	10
III-Epoxydation du cyclohexène.....	10
Références bibliographiques.....	13
<i>Chapitre II : Partie expérimentale</i>	15
I-Préparation des catalyseurs.....	15
II-Characterisation des catalyseurs.....	17
1. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	17
2. Mesure de la capacité d'échange cationique.....	18
3. Infrarouge à transformé de Fourier IRTF.....	19
III-Evaluation des performances catalytiques en époxydation du cyclohexène.....	19
Références bibliographiques.....	24
<i>Chapitre III : résultats et discussion</i>	25
I-Characterisation des catalyseurs.....	25
II-Test catalytique : époxydation du cyclohexène.....	29
Références bibliographiques.....	33

Les argiles ont été largement utilisées, dans des applications industrielles et au niveau des laboratoires, sous leurs formes naturelles ou modifiées. Elles ont trouvé un large champ d'applications surtout dans des procédés catalytiques grâce à leur acidité et leur porosité qui peuvent être adaptées après des traitements spéciaux [1]. Les catalyseurs à base d'argile sont souvent obtenus par différentes modifications, parmi lesquelles on cite l'attaque acide qui semble être très intéressante pour modifier l'acidité de ces matériaux [2].

Ce travail fait appel aux polyoxometallates (POMs), oxydes moléculaires aux propriétés nombreuses et variées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Ces composés, entièrement minéraux, sont généralement faciles à synthétiser à partir de réactifs simples et peu polluants. Ils peuvent être considérés comme une matière première renouvelable et possèdent une grande acidité ainsi qu'un grand potentiel redox. Ces propriétés leur permettent d'être d'excellents catalyseurs ayant déjà prouvé leur efficacité dans de nombreuses réactions.

Dans cette étude, et dans le but de combiner les avantages de la porosité que développent les argiles avec ceux de l'acidité que possèdent les POMs, un hétéropolyacide type PVMo a été imprégné sur argile activée par acide (PVMo/H-mont). S.Boudjama a travaillé dans le même contexte en synthétisant des matériaux x% PVMo/ H-mont (x =10, 20) par une imprégnation classique [3]. Dans ce travail, nous avons choisi de synthétiser des matériaux x% PVMo/H-mont (x=10, 20, 30 et 40) avec une imprégnation modifiée qui consiste sur le principe d'utilisation d'un bain ultrasons qui semble être plus efficace comme le montre le travail de Salavati et ses *al.*[4].

Comme les polyoxometallates sont des catalyseurs efficaces pour les réactions d'oxydation des cycloalcènes [5], les matériaux préparés ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, en utilisant le H₂O₂ comme oxydant, et les résultats seront comparés avec ceux de mademoiselle S. Boudjema.

Ce travail sera divisé en trois grands volets :

- ✓ Préparation des matériaux ;
- ✓ Caractérisation des matériaux ;
- ✓ Réaction test : époxydation du cyclohexène.

Références bibliographiques :

- [1] J.M. Adams, R.W. McCabe, in: B.K.G.T. Faïza Bergaya, L. Gerhard (Eds.), *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2006, pp. 541-581.
- [2] J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals* 45 (1997) 854-858.
- [3] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *RSC Advances* 5 (2015) 6853-6863.
- [4] N.R. Hossein Salavati *, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 7.
- [5] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science* 281 (1998) 1646-1647.

Conclusion générale

Notre étude avait pour but en premier temps, la valorisation d'un matériau argileux local (Hammam Boughrara, Maghnia) et son utilisation comme support pour un catalyseur homogène à base de polyoxometallate type Keggin. Notre phase active qui s'exprime par un acide vanadophosphomolybdique de formule $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (noté PVMo) ayant comme substitution dans la structure Keggin un vanadium à la place d'un molybdène, a été imprégnée sur l'argile (montmorillonite) activée par acide ainsi symbolisée H-mont. Le protocole d'imprégnation par voie humide a été modifié que celui classique. Cette modification réside dans l'utilisation d'irradiations ultrasoniques dans quelques étapes du processus d'imprégnation. Quatre catalyseurs de différents pourcentages ont été synthétisés (10%, 20%, 30% et 40 % PVMo/H-mont). Les résultats de l'analyse chimique de ces matériaux ont été ajustés en considérant 11 atomes de molybdène par unité de Keggin, selon la nature de l'HPA, et sont en bon accord avec la stœchiométrie désirée pour le phosphore, le molybdène et le vanadium. L'analyse IR a montré que la structure Keggin a été bien préservée après imprégnation sur l'argile activée par acide d'après l'apparition des bandes de vibration caractéristiques de l'anion Keggin $[PM_{12}O_{40}]^{3-}(M=V)$.

L'analyse de la capacité d'échange cationique (CEC) montre que l'argile activée par acide ne subit pas un grand échange, à cause des protons acides qui sont fortement fixés sur la surface.

D'après l'analyse BET, on a remarqué que le diamètre des pores est presque le même pour tous les matériaux y compris le support. La surface spécifique diminue considérablement après dépôt de la phase active, et ceci peut être dû à cause du blocage des pores par les particules de l'acide vanadophosphomolybdique. La distribution des pores a montré que nos matériaux sont microporeux ($D_{\text{moy}} \approx 18 \text{ \AA}$).

L'analyse par chromatographie en phase gaz qui a été faite pour évaluer les performances de nos catalyseurs en réaction d'époxydation du cyclohexène, a montré qu'ils possèdent une bonne activité s'exprimant par une conversion de l'ordre de 98 % et une sélectivité en produit désiré (époxyde de cyclohexane) de l'ordre de 89 % .L'augmentation de la conversion parallèlement avec l'augmentation du pourcentage en phase active exprime la contribution de l'acide vanadophosphomolybdique dans l'activité catalytique. Ainsi, un test de lixiviation a été fait pour vérifier la stabilité des catalyseurs. Les analyses par chromatographie en phase gaz et par spectroscopie IRTF, ont montré la présence d'une lixiviation.