



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

M^{lle}. OUDIA MENDIL Hidayat

Sur le thème

***Préparation et caractérisation des catalyseurs à base de
ruthénium supporté sur la bentonite intercalée au chrome.
Application à l'oxydation du cyclohexène***

Soutenu publiquement le 15 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr. BENABDALLAH Mohammed	MCB	Université de Tlemcen
Encadrant	Mr. DALI Ahmed	MCB	Université d'Ouargla
Co- Encadrant	Mr. CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme. EL KORSO Sanaa	MCA	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme. HAMIDI Fatiha	MCB	Université de Tlemcen

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

DEDICACES

Du profond de mon cœur Je dédie ce travail à tous ceux qui me sont chers,

A la mémoire de mon Père

Depuis ma tendre enfance, tu es mon plus fort repère. Tu as été un papa extraordinaire, le meilleur des pères. Ton amour pour moi a été une force qui donne confiance en soi. Tu m'as tant donné et tant appris De ma vie, tu m'as transmis de vraies valeurs. Tu es mon hîer, si vivant dans mon présent, un guide pour l'avenir, Merci pour ce que tu as été pour moi, Rien ne pourra jamais effacer mon respect et ma reconnaissance. Jamais je ne pourrais oublier ta patience et ta bienveillance. Merci pour tout mon Père. Je t'aime d'un amour éternel.

A ma très chère mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes cotés pour me consoler quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mon très cher frère Moustapha

Mon cher frère, les mots ne suffisent pas pour exprimer l'attachement, l'amour, l'affection et le respect que je porte pour vous et toute la gratitude pour les efforts et le soutien que tu m'as donnés.

A mon très cher frère Youssef

Mon cher petit frère, merci pour toute l'ambiance dont tu m'as entouré, pour toute la spontanéité et ton élan chaleureux, je te dédie ce travail. Puisse Dieu le tout puissant exhausser tous tes vœux.

A mes très chères sœurs Samia et Fatima

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de L'affection que je porte pour vous. Merci pour l'encouragement permanent, et le soutien moral.

À MES CHÈRES PETITS NEVEU ET NIECE

"Anfel Allah RITEJ et Mouloud Riyad"

Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur. Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.

A ma meilleure amie Aïcha

Merci pour sincère et profonde amitié, ta tolérance et les moments agréables que nous avons passés ensemble.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique “**LCSCO** ” de l’Université Abou Bekr Belkaïd dirigé par Monsieur **Noureddine. CHOUKCHOU-BRAHAM**, professeur à l’université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Merci à vous de m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens tout d’abord à remercier mon encadreur Monsieur **Ahmed DALI**, Maître de conférences à l’Université Ouargla pour sa patience, son aide et ses conseils judicieux depuis le début de la réalisation de ce travail.

Je voudrais, aussi, remercier très sincèrement Monsieur **Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l’Université de Tlemcen, qui a codirigé ce travail. Je lui suis très reconnaissante pour sa disponibilité et son aide précieuse.

J’exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Mohammed BENABDELLAH**, Maître de conférences à l’Université de Tlemcen, qui m’a fait honneur d’accepter de juger et d’être président de jury de ce travail.

J’exprime toute ma gratitude à l’égard Madame **Sanaa EL KORSO**, Maître de conférences à l’Université de Tlemcen, pour l’honneur qu’elle a bien voulu me réserver en acceptant d'examiner et juger ce travail.

Mes vifs remerciements s’adressent aussi à **Fatiha HAMIDI**, Maître de conférences à l’Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

Je n’oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire “**LCSCO**” (Enseignants, Chercheurs, doctorants, Techniciens et les ingénieurs) que j’ai côtoyé et qui m’ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Sommaire

Introduction générale :	1
--------------------------------	----------

Chapitre I: Etude Bibliographique

I-Les argiles:	2
-----------------------	----------

I-1. Généralité :	2
--------------------------	----------

I-2. Classification et applications des argiles :	2
--	----------

I-3. Propriétés des argiles:	3
-------------------------------------	----------

a) Capacité d'échange cationique (CEC) :	3
--	---

b) Propriété de gonflement :	3
------------------------------	---

c) Propriété colloïdale :	3
---------------------------	---

d) Cation compensatrice :	3
---------------------------	---

I-4. Montmorillonite :	4
-------------------------------	----------

a) Structure de la montmorillonite:	4
-------------------------------------	---

II-Modification des argiles :	5
--------------------------------------	----------

II-1. L'activation acide des argiles :	5
---	----------

II-2. L'intercalation :	5
--------------------------------	----------

II-3. L'intercalation au chrome :	6
--	----------

(a) Facteurs influençant l'intercalation des argiles :	7
--	---

(b) Les propriétés catalytiques des argiles pontées au chrome :	7
---	---

III-Catalyseurs à base de ruthénium:	8
---	----------

IV-Oxydation de cyclohexène :	8
--------------------------------------	----------

Conclusion :	11
---------------------	-----------

Chapitre II: Etude Expérimentale

I-Préparation des matériaux argileux :	12
---	-----------

I-1. Réactifs utilisés :	12
---------------------------------	-----------

I-2. Préparation de la montmorillonite (K10) intercalée au chrome :	12
--	-----------

a) Préparation de la solution polyhydroxy-chromique :	12
---	----

b) Pontage de la montmorillonite (K10) :	12
--	----

I-3. Imprégnation de ruthenium:	13
--	-----------

II- Techniques de caractérisation :	13
--	-----------

II-1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :	13
--	-----------

II-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):	14
--	-----------

II-3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET) :	15
--	-----------

II-4. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) :	16
--	-----------

III-Test catalytique:	16
------------------------------	-----------

III-1. Mode opératoire de test catalytique :	17
---	-----------

III-2.	Mode opératoire de dosage iodométrique : _____	18
III-3.	Chromatographie en phase gaz (CPG) : _____	19
Chapitre III : Résultats et discussions		
I-	Caractérisation des matériaux argileux : _____	22
I-1.	Analyse chimique de la montmorillonite de type (K10) : _____	22
I-2.	Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) : _____	23
I-3.	Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformées de Fourier (IRTF): _	24
I-4.	Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) : _____	26
I-5.	Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET) : _____	27
II-	Résultats des tests catalytiques : _____	29
II-1.	Influence de certains paramètres sur la réaction d'oxydation: _____	30
a)	L'effet de solvant : _____	31
b)	L'effet de l'oxydant : _____	31
Conclusion générale : _____		33
Références Bibliographiques _____		34

Liste des abréviations et symboles

AAC	Argile activée par acide
AIPEA	Association Internationale pour l'étude des argiles
ATR	(Single Reflexion Attenuated Total Reflectance) Réflectance totale atténuée à réflexion unique
BET	Brunauer-Emmet-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir d'isotherme d'adsorption :
BJH	Barrett, Joyner et Halenda ; modèle d'exploitation des données de volumétrie d'adsorption à l'azote donnant la distribution des tailles de pores du solide analysé
Cr-PILC	(Chromium pillared clay) argile à pilier au chrome
DHP	Dihydropyridines
FCC	Le craquage catalytique en lit fluidisé
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analyzer (Analyseur à rayons X à dispersion d'énergie)
E.S.	Etalon standard
FID	Détecteur d'ionisation de la flamme
HAP	Hétéropolyanion
H-mont	Argile activée par acide
IUPAC	(The international Union of Pure and Applied Chemistry). Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
MOF	(Metal organic frameworks). Cadres organiques métalliques
Mt	Montmorillonite
O	Octaédrique
PILC	(Pillared clays). Argile à piliers
PRuW	Acide undecatungstophospho(aqueux)rutheniumate(II) $H_5[PW_{11}O_{39}Ru(H_2O)]13H_2O$
PVMo	Acide phosphovanadomolybdique $H_4PVMo_{11}O_{40}$
PW	Acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$
SALEN	Contraction de salicylaldéhyde et éthylènediamine

Sep-Am-MoO₂	Sepiolite-based molybdenum catalyst Molybdenum complex supported on amine-functionalized natural sepiolite
<i>SPC</i>	Argile à piliers de silice
<i>STA</i>	(Silicotungstic acid). Acide silicotungstique
<i>STP</i>	(Spanning Tree Protocol). Protocole Spanning Tree
<i>T</i>	Tétraédrique

Introduction Générale

Introduction générale :

À travers le développement de la science de la catalyse, l'innovation de nouveaux catalyseurs, de nouvelles technologies pour leur préparation et leur mise en œuvre, devraient permettre de relever les grands défis de l'avenir pour une meilleure protection de l'environnement, l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés et la valorisation de nouvelles sources telles que les argiles.

Les argiles, possèdent une combinaison unique de propriétés d'intercalation, de gonflement et d'échange, ce qui leur donne la capacité de s'imprégner dans leurs intercalaires de diverses espèces cationiques, complexes et molécules neutres et ainsi de produire des matériaux composites innovants aux propriétés catalytiques impressionnantes. L'intérêt croissant actuel pour l'activation des espèces d'argile en modifiant sa structure afin d'étudier son efficacité sur une gamme de réactions d'oxydation comprenant l'oxydation de la cyclohexène [1].

L'objectif de ce travail est de préparer des matériaux argileux à base de ruthénium supporté sur la montmorillonite K10 intercalée au chrome ; les matériaux préparés seront testés par la suite dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Les produits issus de cette réaction sont, principalement, l'époxyde du cyclohexane, le cyclohex-2-énol, le cyclohex-2-énone, le cyclohexane diol et la cyclohexanone en présence des oxydants suivants : l'oxygène moléculaire, l'hydro peroxyde de tertio butyle, ou l'eau oxygénée.

Dans la première partie du manuscrit, nous exposons une étude bibliographique rassemblant des généralités sur les argiles, les différentes méthodes de traitements et enfin les principaux travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène. Le deuxième chapitre est consacré à la préparation des catalyseurs et à la description des différentes techniques de caractérisation. Et dans le dernier chapitre, nous représentons les principaux résultats et leurs interprétations. Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I
Etude Bibliographique

I- Les argiles:**I-1. Généralité :**

L'argile est un matériau naturel composé principalement de minéraux de très fines cristallites (généralement inférieures à 2 μm). Sa formation est liée aux altérations chimiques, physiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très similaire à la décomposition moyenne de la surface de la terre. Il est composé d'au moins 50 % des silicates d'alumine plus ou moins hydratée, avec la présence de certains minéraux associés tels que les oxydes, les hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz Ils sont caractérisés par une structure en feuillets [2].

A l'état naturel, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés formées par diverses structures sous la forme de débris rocheux. Elle appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelées "phyllo silicates". C'est une substance chimique répandue, disponible et peu coûteuse, utilisée depuis longtemps comme catalyseur [3].

I-2. Classification et applications des argiles :

La classification adoptée par le comité de la nomenclature de l'association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) repose sur des données structurales majeures [4] :

- **Type (T.O)** : contient un feuillet octaédrique et un feuillet tétraédrique, avec une distance basale de 0,7 nm. Le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc presque pas de cations.
- **Type (T.O.T)** : un feuillet octaédrique entre deux feuillets tétraédriques, pour laquelle la distance basale est de 1 nm lorsque les feuilles sont fermées. Avec des couches chargées négativement
- **Type(T.O.T.O)** : deux feuillets de type (T.O.T) liés avec une couche octaédrique, pour lequel la distance basale est d'environ 1,4 nm. L'espace interfoliaire peut être vide ou rempli de cations anhydres ou hydratés

Grace à leurs diverses propriétés physico-chimiques, les argiles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines [3] :

- **L'industrie pétrolière** : craquage catalytique en lit fluidisé (FCC).
- **La dépollution** : transformation des composés organiques en produits moins nocifs.
- **La Chromatographie** : comme phase stationnaire.
- **Le forage** : comme un fluide de forage.
- **Travaux publics** : aménagement des barrages et des routes.

I-3. Propriétés des argiles :**a) Capacité d'échange cationique (CEC) :**

La CEC est le pouvoir de l'argile à échanger ses cations inter couches pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. Ces ions faiblement liés peuvent être transformés en cations externes présents dans un milieu aqueux [5]. Elle est définie comme la quantité de matière de charges élémentaires véhiculées par les cations inter, de sorte que les résultats ne varient pas avec le degré d'hydratation de l'argile. La CEC est la clé principale de la modification organique de l'argile [4]. Les smectites ont généralement une CEC élevée en raison de leur forte concentration en cations interfoliaires [5].

b) Propriété de gonflement :

Les argiles de groupe smectites sont de nature hydrophile et possèdent une remarquable tendance à absorber l'eau qui sépare les couches d'argile au-delà de la taille de l'intercalant [6]. Ce gonflement développé par une smectite au contact de l'eau est un fait réversible ; c'est-à-dire, qu'après le séchage d'une gonflée, celle-ci pourra être, ensuite, regonflée, à des températures modérées, à condition que l'eau adsorbée soit pure et ne contenant pas d'impuretés.

c) Propriété colloïdale :

Le procédé de purification des argiles est basé sur la propriété de caractère colloïdal, qui se traduit par le recouvrement de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

d) Cation compensatrice :

La quantité de cations interchangeable à vitesse ionique dépend du nombre de sites accessibles, de la structure de la boue et de la densité de la charge de surface. La CEC élevée et la densité de charge de surface standard contribuent à promouvoir l'inoculation organique de l'argile. Par conséquent, la montmorillonite est l'argile gonflante la plus favorable pour l'intercalation d'espèces organiques dans son espace intercalaire. La taille de cations compensatrice (à remplacer) a également un impact sur l'échange de cations. Plus le cation compensateur est petit, mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facile [4].

I-4. Montmorillonite :

La montmorillonite (**Mt**) est l'un des minéraux argileux du groupe des smectites le plus répandu et a été largement utilisé comme support de catalyseur.

La montmorillonite est une argile di octaédrique de charge superficielle négative principalement en raison de la substitution du silicium **Si** de la couche tétraédrique par l'aluminium **Al** et le remplacement de ce dernier dans la couche octaédrique par **Mg**, **Fe**, **Zn**, ou **Ni**. Le défaut de charge créée par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables tels que Na^+ , Ca^{+2} ...[2].

a) Structure de la montmorillonite:

Ce type de minéraux est constitué d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'épaisseur de base du feuillet est de $10\text{\AA}$ (figure I.1). Cette épaisseur varie en générale selon la nature du cation interfoliaire (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) et sa sphère d'hydratation. Les feuillets tétraédriques sont constitués de tétraèdres de silice reliés par trois coins pour former un maillage hexagonal et le quatrième coin de chaque tétraèdre (normal au plan de la feuille) est partagé avec des octaèdres dans les feuillets adjacentes. Les feuillets octaédriques se composent de feuillets plats d'octaèdres à bords partagés, chacun contenant des OH ou des O_2 à ses sommets [7].

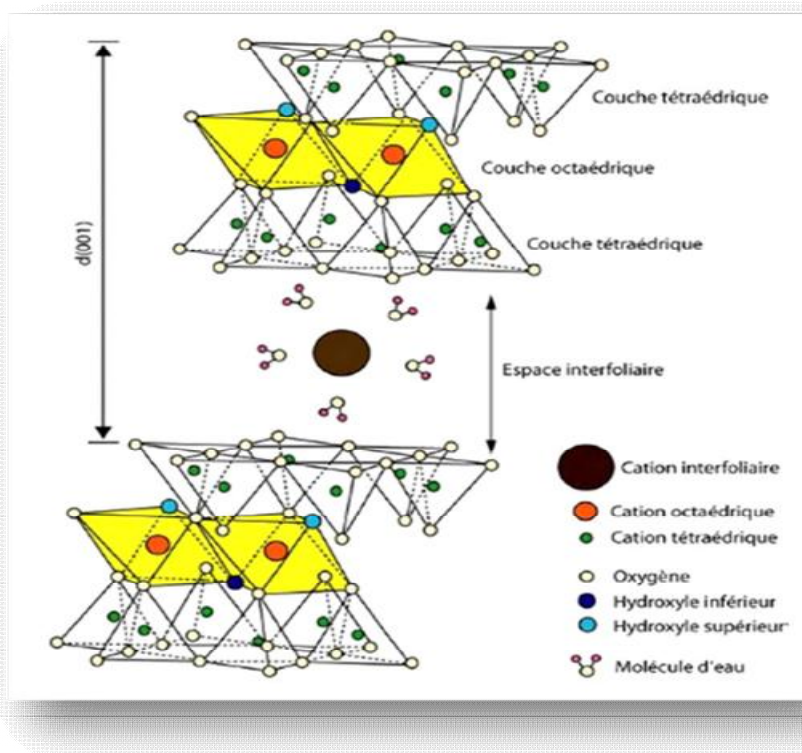


Figure I.1: Représentation schématique d'un feuillet de la montmorillonite [8] .

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est [2].



Où

M : représente les cations échangeables ;

VI : désigne la couche octaédrique ;

IV : désigne la couche tétraédrique.

II- Modification des argiles :

Pour que les argiles à smectites naturelles peuvent être utilisées comme des catalyseurs efficaces, l'amélioration de quelques propriétés telles que la stabilité thermique et la résistance mécanique peut être réalisée par des traitements (modifications) de l'argile telles que l'activation par acide et l'intercalation [9].

II-1. L'activation acide des argiles :

L'argile minérale activée par un acide est préparée par lavage ou traitement de l'argile avec des acides minéraux tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl) [10]. Les variables de la réaction qui contrôlent les produits minéraux argileux activés finaux sont la température, le temps de réaction, le rapport quantité d'acide/masse d'argile et la concentration de l'acide [11].

Au cours de l'activation, l'acide échange ses protons (H^+) avec des cations interchangeable (Na^+ , Ca^{2+}) et dissout partiellement la structure cristalline de l'argile en lixiviant certains cations tels que Mg^{+2} , Al^{+3} et ou Fe^{+2} du feuillet octaédrique [5].

L'activation acide des argiles a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, elle permet en général [10] :

L'augmentation de l'acidité de surface (le nombre de sites acides) ;

L'augmentation de la porosité (volume des pores) ;

L'amélioration de la surface spécifique et le pouvoir adsorbant par rapport au minéral argileux de départ.

II-2. L'intercalation :

L'intercalation est l'insertion de complexes ioniques dans les lamelles silicatées d'argiles montrant une augmentation de l'espacement basal des couches. Les argiles de type smectite sont capables de recevoir différents types de molécules invitées par adsorption dans leur espace inter couche [5]. L'intercalation est un processus simple généralement obtenu en

dispersant l'argile dans une solution contenant une quantité appropriée d'ions invités [5]. Beaucoup de minéraux argileux de type smectite, telles que la montmorillonite, sont connus pour agir en tant qu'hôtes de composés et de fonctionner comme catalyseurs pour diverses réactions organiques. Les propriétés des smectites dépendent des cations interfoliaires, qui sont facilement changeables [12].

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but :

- d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide et résistant, thermiquement stable, avec un grand espacement interfoliaire et une grande acidité [13] ;
- Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [14].

II-3. L'intercalation au chrome :

Le chrome est une alternative intéressante pour obtenir des piliers en oxyde métallique et pour développer des matériaux avec des sites catalytiquement actifs, en plus de ceux inhérents à l'argile naturelle et avec une sélectivité élevée. Ainsi, les argiles intercalées à piliers de chrome sont reconnues comme catalyseurs potentiels de la conversion dans diverses activités industrielles.

Les espèces de chrome insérées dans l'argile sont principalement des polynucléaires formées par hydrolyse du monomère de **Cr**. L'ion **Cr** hydraté s'hydrolyse facilement à **pH 2-4**, en fonction de la concentration totale, de la température, de la force ionique et du milieu [15].

La montmorillonite est le type d'argile le plus utilisé dans le processus de pilier en raison de sa structure à double couche (**T O T**). Le processus de pilage comprend les étapes suivantes : échange d'ions de la montmorillonite, préparation de l'agent de pilarisation, intercalation et calcination [16].

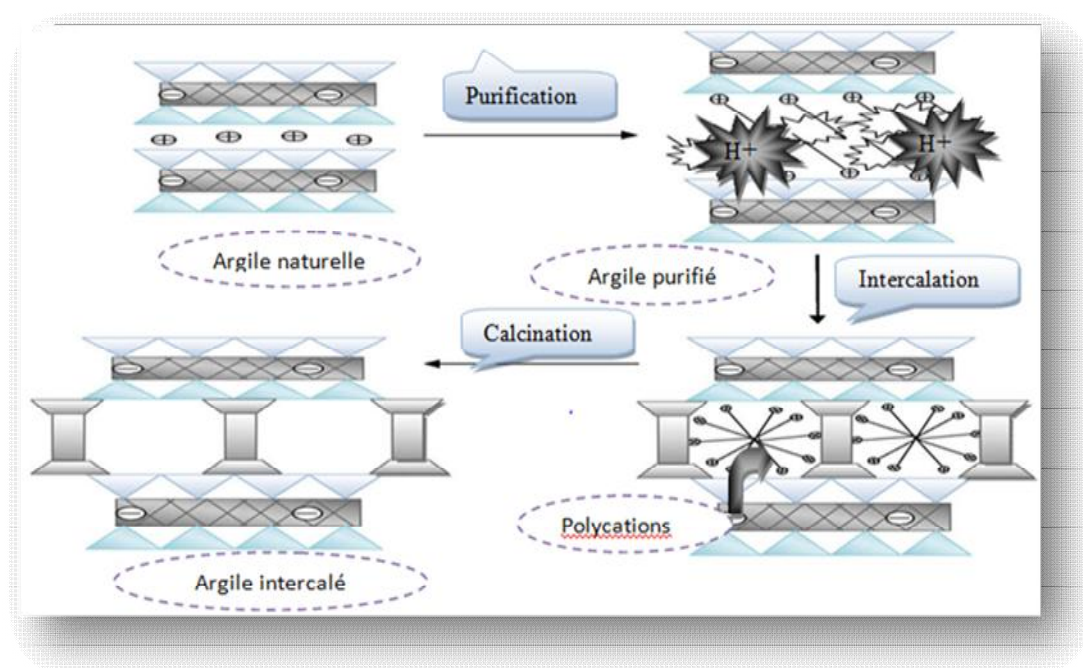


Figure I.2: Les étapes de préparation des argiles intercalées [17].

a) Facteurs influençant l'intercalation des argiles :

L'étape d'intercalation du chrome est contrôlée par différents paramètres comme [3] :

- La température de synthèse.
- Le temps de vieillissement de la solution poly cation de chrome.
- Le pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH^-/Cr .
- La vitesse d'ajout de la solution pilier à la suspension argileuse.
- La teneur en chrome (Cr/argile).
- La température de calcination.

b) Les propriétés catalytiques des argiles pontées au chrome :

Tableau I.1: L'application des argiles intercalées au chrome pour différentes réactions.

Auteurs	Catalyseurs	Réactions
F.Tomul [18]	Fe/Cr-Bentonite	Synthèse et oxydation catalytique du phénol
N. Belaidi et coll. [19]	5V/Cr-AAC	Epoxydation de cyclohexène
M.A. De León et coll. [20]	Argile intercalée au chrome et à l'aluminium	Déshydrogénation du propane
P. Kar et coll. [21]	STA/Cr-PILC	La synthèse de 1,4,-dihydropyridines(DHP)

III- Catalyseurs à base de ruthénium:

Le ruthénium, l'un des métaux nobles les moins chers, n'a été que très peu utilisé dans les réactions catalytiques avant la reconnaissance de deux découvertes majeures et récompensées par les Prix Nobel Noyori (2001) et Grubbs (2005), qui ont stimulé la chimie catalytique du ruthénium. Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles sont des catalyseurs importants pour les réactions d'hydrogénation. Leurs performances dépendent de divers facteurs tels que la taille des nanoparticules, la nature de dépôt et les conditions de réaction [5], par contre ils sont peu utilisés dans les réactions d'oxydations. Nous pouvons résumer dans le tableau ci-dessous quelques applications :

Tableau I.2: Les catalyseurs à base de ruthénium supporté sur les argiles et leurs applications.

Auteurs	Catalyseurs	Réaction
P. Zhang et coll. [22]	Ru/ Montmorillonite	Hydrogénation de nitrobenzène
D. Chen et coll. [23]	Ru-MOF enveloppé de montmorillonite	Hydrogénation du benzène
W. Wang et coll. [24]	Ru /Bentonite	Hydrogénation du benzène en cyclohexène
X. Liang et coll. [25]	Ru /Ti-PILC	Oxydation du toluène
P. Mekkattanachai et coll. [26]	Ru /HAP	Epoxydation du cyclohexène
A .Dali et coll. [27]	Ru /Ti-PILC	Oxydation du cyclohexène

IV- Oxydation du cyclohexène :

L'oxydation du cyclohexène, conduit à la formation de plusieurs produits oxygénés, on présente dans la (Figure I.3) les produits les plus obtenus.

Généralement l'oxydation du cyclohexène implique deux principaux chemins. Le premier chemin représente une époxydation directe du cyclohexène, ce qui conduit à la formation de l'époxyde comme produit majoritaire; celui-ci peut être transformé en cyclohexane diol. Le second chemin c'est une oxydation allylique, conduisant à la formation du cyclohex-2-énol, cyclohex-2-énone, cyclohexanol et la cyclohexanone.

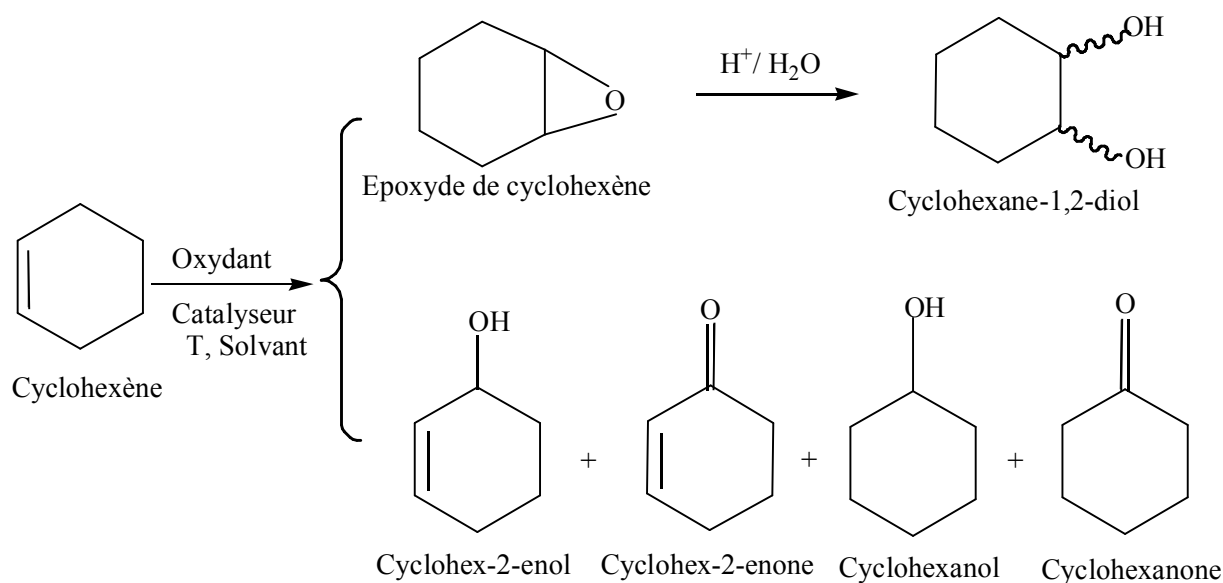


Figure I.3 : Produits issus de l'oxydation du cyclohexène [28]

- Les deux cyclohexène-1-ol et 2-cyclohexène-1-one sont utilisés dans la fabrication des produits chimiques pharmaceutiques de grande valeur [28].
- L'époxyde est un intermédiaire organique important pour la production des produits pharmaceutiques, des agents phytosanitaires, des pesticides et stabilisants pour hydrocarbures chlorés [29].

Cette réaction est influencée par divers facteurs tels que :

- la nature de l'oxydant : O₂, TBHP, H₂O₂ ;
- la nature du solvant : n-Heptane, Toluène, Acétone ... etc. ;
- la température ;
- le temps de réaction ;
- la quantité de catalyseur et de l'oxydant.

Les catalyseurs à base d'argiles ont été utilisés par de nombreux chercheurs dans l'oxydation du cyclohexène, on cite quelques travaux :

M. Zerrouki et coll. [28] qui ont utilisé le **10%PRuW/H-mont** comme catalyseur et le **H₂O₂** comme oxydant. Ils ont obtenu une conversion de 80 % avec 90 % de sélectivité en époxyde.

A. Golmohamadpour et coll. [30], ont étudié l'oxydation du cyclohexène en présence de catalyseur (**Sep-Am-MoO₂**), avec le **TBHP** comme oxydant. Les résultats montrent une conversion de 89 % et une sélectivité de 91,75% en époxyde.

S. Boudjema et coll. [31], ont utilisé le **40% PVMo/H-mont** avec le **H₂O₂** comme oxydant. La conversion était 97,9 %, avec 88,57 % de sélectivité en époxyde.

M. Garcia et coll. [32], ont préparé des catalyseurs à base de complexes **SALEN** et **SALHD-Mn (III)** supporté sur une argile à piliers. Ils ont remarqué une conversion (100 %) et une sélectivité (70 %) vis-à-vis de l'époxyde.

S. Boudjema et coll. [33], ont utilisé le **20% PVMo/H-mont** comme catalyseur avec **H₂O₂** comme oxydant. Ils mentionnent une conversion de 81,5 % avec 91, 6% de sélectivité en cyclohexane-1,2diol.

N. Belaidi et coll. [19], ont réalisé l'époxydation du cyclohexène en présence de **5V/Cr-AAC**, les meilleures performances en terme d'époxydation du cyclohexène sont une sélectivité en époxyde d'environ 71 %, avec une conversion de 43 % sont obtenues lorsque **TBHP** était utilisé comme oxydant.

H. Mao et coll. [34] ont utilisé le catalyseur **PW-SPC** pour la réaction d'oxydation du cyclohexène avec l'oxydant **H₂O₂**. Les résultats montrent 98,8 % de conversion et une sélectivité de 74,8 % en époxyde.

A. Dali et coll. [27] ont préparé des catalyseurs **5% Ru/Ti-PILC** pour les tester par la suite dans l'oxydation du cyclohexène en présence de **TBHP** comme un oxydant. Les résultats donnent 59 % de conversion et une sélectivité de 87 % pour le 2-cyclohexène-1-one et 13 % pour le 2-cyclohexène-1-ol.

G. Ghasemi et coll. [35] ont préparé des nanoparticules d'or supportées sur de la bentonite modifiée comme un catalyseur pour l'oxydation en phase liquide du cyclohexène. Les résultats montrent que les bonnes performances catalytiques : conversion (92 %) et sélectivité (97 %) en 2-cyclohexène-1-one sont obtenus lorsque **O₂** était utilisé comme oxydant.

H. Salavati et coll. [36] ont utilisé le catalyseur **PVMo/Bentonite** est appliqué sous irradiation par ultrasons, avec **H₂O₂** comme oxydant pour la réaction d'époxydation du cyclohexène. Les résultats donnent une conversion de (100 %) et une sélectivité vis-à-vis de l'époxyde d'environ (98 %).

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes classes d'argile et ses applications ensuite nous avons expliqué les modifications apportées sur la montmorillonite (activation acide et intercalation).

Nous avons montré aussi les différents produits issus de l'oxydation du cyclohexène et leurs utilisations.

L'objectif de notre travail est de préparer des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur la montmorillonite intercalée au chrome (l'argile utilisée est une montmorillonite commerciale **K10** activée par acide) ; ensuite les matériaux préparés seront caractérisés et testés par la suite, dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant, avec une étude sur l'effet de quelques paramètres pour cette réaction.

Chapitre II
Etude Expérimentale

L'objectif de notre travail est de préparer des catalyseurs à base de ruthénium supporté sur une argile de type **K10** en modifiant sa structure par l'intercalation d'un polycation hydroxyde de chrome, les matériaux préparés seront caractérisés et testés par la suite dans la réaction d'oxydation de cyclohexène.

I- Préparation des matériaux argileux :

I-1. Réactifs utilisés :

Tableau II.1 : information sur les produits utilisés dans la préparation des catalyseurs.

Composé	Toxicité	Pureté (%)	Caractéristiques	
			La masse molaire (g/mol)	La densité
Cr(NO₃)₃.9H₂O	Comburant, toxique, irritant	98-101	400,15	d = 1,80
Na₂CO₃	Irritant	/	105,988	/
Ru(acac)₃	Irritant	95-99	398,39	/
Acétone	Inflammable, irritant ou nocif	99	58,08	/

I-2. Préparation de la montmorillonite (K10) intercalée au chrome :

a) Préparation de la solution polyhydroxy-chromique :

Pour la préparation de cette solution, nous utilisons le même procédé décrit dans la bibliographie par N. Belaidi et coll. [19], qui consiste à ajouté 100 mL d'une solution basique de carbonate de sodium Na₂CO₃ (0,2 M) goutte à goutte à 10 mL du nitrate de chrome Cr(NO₃)₃.9H₂O à la même concentration avec un rapport [OH]/[Cr] égal à 2, sous forte agitation à une temperature de 65 °C.

b) Pontage de la montmorillonite (K10) :

La solution polyhydroxy-chromique préparée est ajoutée goutte à goutte après 1heure de vieillissement, à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 3 g d'argile, avec un rapport (Cr/argile) de **5** et **10** mmol/g. Après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par centrifugation ensuite lavée 5 fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions NO₃⁻ puis séchée dans l'étuve à 70 °C et enfin calcinée à 300 °C pendant 4 h sous air (3 °C/min).

I-3. Imprégnation de ruthenium:

Le matériau contenant 5 % du ruthenium est préparé à la température ambiante (20 °C) sous une agitation constante par le biais d'une imprégnation à voix humide de support. Dans notre cas c'est la montmorillonite intercalée au chrome dans 100 mL d'eau distillée avec la quantité appropriée du précurseur organométallique **Ru(acac)₃** (acétylacétonate de ruthénium (III)) dissoute dans 30 mL d'acétone, en laissant en contact pendant 24 h.

Le mélange est séché à une température de 70 °C durant 3 jours ensuite calciné à 240 °C pendant 5 h sous air (3 °C/min).

Tableau. II.2 : Nomenclature des matériaux argileux.

Matériaux argileux	Description
K10	Argile Commerciale
Cr-K10 (5 mmol)	Intercalée au chrome avec Cr/K10 = 5 mmol/g
Cr-K10 (10 mmol)	Intercalée au chrome avec Cr/K10 = 10 mmol/g
5%Ru/Cr-K10 (10 mmol)	Intercalée au chrome avec Cr/K10 = 10 mmol/g et imprégnée avec 5 % de ruthénium

II- Techniques de caractérisation :

Les techniques utilisées pour caractériser les catalyseurs préparés sont :

II-1. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :**➤ Principe :**

La diffraction des rayons X permet d'étudier les structures cristallines. C'est une méthode utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative d'échantillons polycristallins. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde [37]. La mesure expérimentale des longueurs d'ondes des rayons X est basée sur la loi de Bragg [38]:

$$n\lambda = 2d_0 \sin \varphi_n$$

Où :

- λ : la longueur d'onde
- d_0 : la distance entre les plans atomiques
- φ_n : l'angle de réflexion d'ordre n

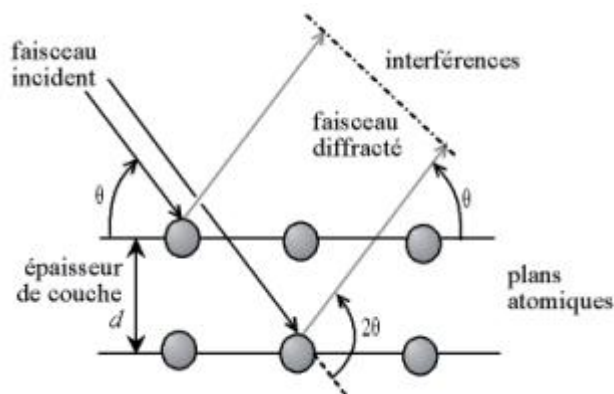


Figure II.1: Loi de Bragg donnant les directions où les valeurs de la distance inter réticulaire [37].

➤ **Analyse :**

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre (**Rigaku MiniFlex 600**) équipé d'une anticathode de cuivre (**Cu K α**). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 2° et 80° avec un pas de $0,03^\circ$ et un temps d'acquisition de 1(s) seconde.



Figure II.2 : Appareil" Rigaku MiniFlex 600".

II-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

➤ **Principe :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**) est une technique qui permet l'étude des mouvements des liaisons chimiques en mesurant l'absorption de radiations électromagnétiques d'un composé [39]. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines [40]:

- le proche infrarouge entre : $14\,000$ à 4000 cm^{-1} ($0,7$ - $2,5\text{ }\mu\text{m}$ en longueurs d'onde).
- l'infrarouge moyen qui va de : 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5$ - $25\text{ }\mu\text{m}$).
- l'infrarouge lointain : 400 à 10 cm^{-1} (25 - $1000\text{ }\mu\text{m}$).

➤ **Appareillage :**

Un accessoire ATR fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau IR réfléchi de manière interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon. Un faisceau infrarouge est dirigé sur un cristal optiquement dense avec un indice de réfraction élevé à un certain angle. Cette réflectance interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal [41].

Les mesures ont été effectuées en utilisant un accessoire de réflexion atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine moyen (2,5-25 μm) sur le spectromètre infrarouge pour transformée de Fourier (série Agilent Technologies Cary 640 IRTF) [42].

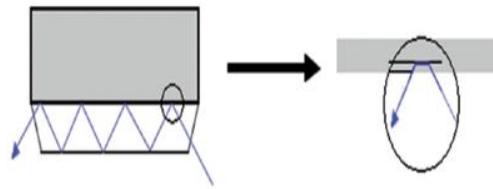


Figure II.3: Schéma illustrant le principe de l'ATR.

II-3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET) :

➤ **Principe :**

Le modèle BET (Brunauer, Emmet, Teller), consiste à déterminer le volume adsorbé d'une monocouche (V_m) sur le solide microporeux afin d'étudier les molécules gazeuses. Cette méthode est utilisée pour déterminer la surface spécifique (S_{BET}) consiste à étudier les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à son point d'ébullition (77 K) [42].

On utilise en pratique la relation dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) [43].

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

Où:

V_A = volume d'azote adsorbé (en $\text{cm}^3/\text{g STP}$)

V_m = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en $\text{cm}^3 \text{ STP}$)

P = pression

P_s = pression saturante du gaz à température d'adsorption

C = constante numérique.

La surface BET est alors à calculée à l'aide de la formule :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = (\text{N} \cdot \text{A} \cdot \text{V}_m \cdot 10^{-20}) / (\text{m} \cdot \text{V}_M)$$

Avec :

N : nombre d'Avogadro

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat ($0,162 \text{ \AA}^2$ pour N_2)

V_m : volume molaire ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

m : masse de solide analysée

➤ **Conditions d'analyse :**

Les échantillons que nous avons analysés ont subi un dégazage sous vide à 150°C pendant 2h et 30 min.

II-4. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) :

➤ **Principe :**

La technique microscopie électronique à balayage est utilisée pour déterminer les changements dans la morphologie de la taille et de l'agglomération des échantillons. La morphologie de surface et la section des granules revêtus et non revêtus a été observé par MEB (QUANTA 45) en mode à pression variable, équipé d'un détecteur EDX [44].



Figure II.4 : Appareil de Microscopie électronique à balayage

III- Test catalytique:

La réaction d'oxydation du cyclohexène est réalisée par l'action d'un oxydant (hydroperoxyde de tert-butyle **TBHP**) sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur, dans le but de tester l'activité catalytique du ce dernier. Afin de réaliser le test catalytique, nous avons utilisé les produits suivants :

Tableau II. 3 : Information sur des produits utilisés dans le test catalytique.

Produits	Toxicité	Pureté (%)	Caractéristiques	
			Masse molaire (g/mol)	Masse Volumique (g/mL)
Cyclohexène; C₆H₁₀	Inflammable, toxique cancérogène, tératogène	≥ 99	82,14	0,811
Heptane; C₇H₁₆	Danger pour le milieu aquatique	99	100,2	0,684
1,2diméthoxyéthane; C₄H₁₀O₂	Inflammable, irritant, sensibilisant, danger par aspiration	≥ 99	90,12	0,867
Hydropéroxyde de tertiobutyle (TBHP)	Danger pour l'environnement Corrosif, comburant	70	90,121	/
Triphényle phosphine; C₁₈H₁₅P	Irritant ou nocif	99	/	/
Acide sulfurique; H₂SO₄	Corrosif	95-97	98,08	1,840
Iodure de potassium; (KI)	/	99	166,0	/
Thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃.5H₂O)	Irritant	99	48,01	/
Acétonitrile; C₂H₃N	Inflammable, danger par aspiration, toxique	≥ 99,5	41,05	/

III-1. Mode opératoire de test catalytique :

L'oxydant utilisé dans la réaction est le **TBHP**, il est commercialisé en solution aqueuse, donc pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons 15 mL d'heptane avec 5,5 mL de TBHP pendant 24 h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

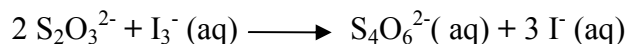
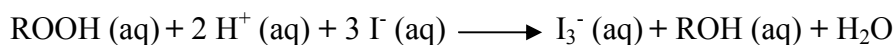
Dans un ballon bi-col équipé d'un réfrigérant, nous introduisons, 1 mL de 1,2 diméthoxyéthane en tant que étalon standard, 10 mL d'heptane en tant que solvant et 3,5 mL de cyclohexène. Nous ajoutons la phase organique (TBHP + solvant) après le premier reflux, puis nous introduisons 0,05 g de catalyseur, le mélange est mis sous agitation magnétique à une température constante (70 °C).



Figure II.5 : Le montage utilisé pour le test catalytique.

III-2. Mode opératoire de dosage iodométrique :

Nous avons utilisé le titrage iodométrique qui est basé sur des réactions d'oxydo réduction, pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- . A fin de connaitre la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP.



a) Phase aqueuse :

Dans un bêcher, 1 g de KI est dissous dans 10 mL d'eau, puis on le verse dans un bêcher contenant 0,5 mL d'acide sulfurique diluée dans 10 mL d'eau. Ensuite, on prend 1 mL de la solution de la phase aqueuse préalablement diluée dans 10 mL d'eau et l'addition au mélange (KI + acide). Le mélange devient jaunâtre par formation d'ions I_3^- . La solution est agitée à 40 °C pendant 30 min puis titrée avec du thiosulfate de sodium NaS_2O_3 (0,1 M).

b) Phase organique :

Dans un erlenmeyer, 2 g d'iodure de potassium KI sont dissous dans 10 mL d'eau, mélangés à 1 mL de phase organique, puis 10 mL d'eau contenant 0,5 mL d'acide sulfurique sont ajoutés. Le mélange devient jaunâtre par formation d'ions I_3^- . La solution est agitée à 40 °C pendant 30 min puis titré avec du thiosulfate de sodium NaS_2O_3 (0,1 M).

c) Méthode de calcul :

Le volume de thiosulfate de sodium (V_a) est obtenu à partir du dosage iodométrique, qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction au temps t , Il est observé qu'une mole de TBHP réagit avec deux mole de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Le nombre de molécules de TBHP restant dans la réaction au temps t est exprimé dans l'équation suivante : $n = (\text{Ca} * V_a) / 2$ où : Ca la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 M).

Le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :

$$n_{\text{TBHP}} = n_0 - n \quad \text{où : } n_0 \text{ est le nombre de TBHP au moment } t_0.$$

III-3. Chromatographie en phase gaz (CPG) :**➤ Principe de la CPG :**

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse immédiate basée sur le partage des substances entre deux phases l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre mobile appelée gaz vecteur.

Le mélange réactionnel est injecté à l'aide d'une micro seringue à la tête de la colonne sous forme de vapeur.

Le mélange traverse la colonne qui contient une phase stationnaire à l'aide d'un gaz vecteur chimiquement inerte (phase mobile), à la sortie de la colonne les produits sont séparés par le détecteur qui conduit les signaux électriques à un enregistreur qui seront représentés sur le chromatogramme sous forme de pics.

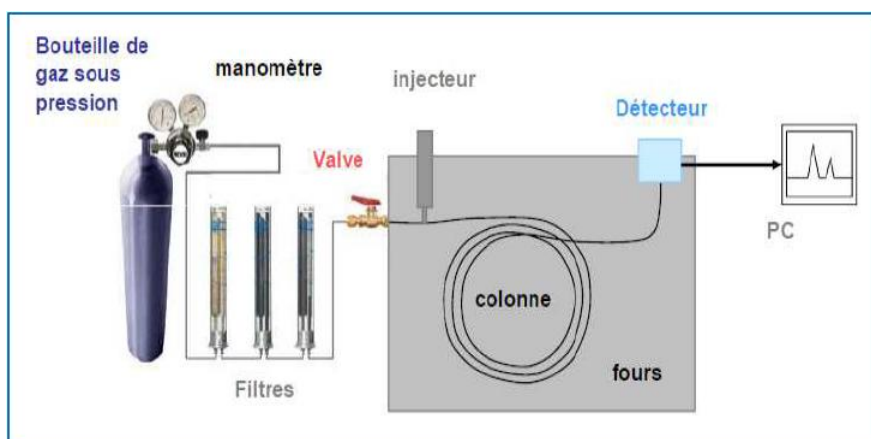


Figure II.6 : Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur [45].

➤ **Condition d'utilisation de la CPG :**

Le mélange réactionnel est analysé grâce au chromatographe YL instrument 6500 GC system équipé d'une colonne capillaire « HP-FFAP » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur à ionisation de flamme FID couplé à un enregistreur muni d'un logiciel YL-Clarity. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes:

Température de l'injecteur	220 °C
Température de détecteur (FID)	250 °C
Température de la colonne	60 °C (3 min) et 10 °C/min jusqu'à 170 °C (12 min) et le temps global (26 min).
Débit des gaz	Air = 300 mL/min; N ₂ = 8 mL /min; H ₂ = 30 mL/min.
Gaz vecteur	N ₂ = 3,45 (3,47) Psi
Split ratio et la quantité injecté	20; 0,2 µL
Colonne	Longueur = 30 m ; ID = 0,32 mm; Film = 0,25 µm



Figure II.7: Appareil CPG " YL instrument 6500 GC system".

Tableau II.4: Temps de rétention pour les produits intervenant dans la réaction.

Composé	Temps de rétention (min)	Composé	Temps de rétention (min)
Cyclohexène	4,4	Cyclohexanol	12,3
Etalon Standard	5,1	Cyclohexén-2-one	13,2
Acétonitrile	6,0	Cyclohexé-2-nol	13,4
Epoxyde de cyclohexène	8,2	Cis-diol	22,3
Cyclohexanone	10,6	Trans-diol	23,6

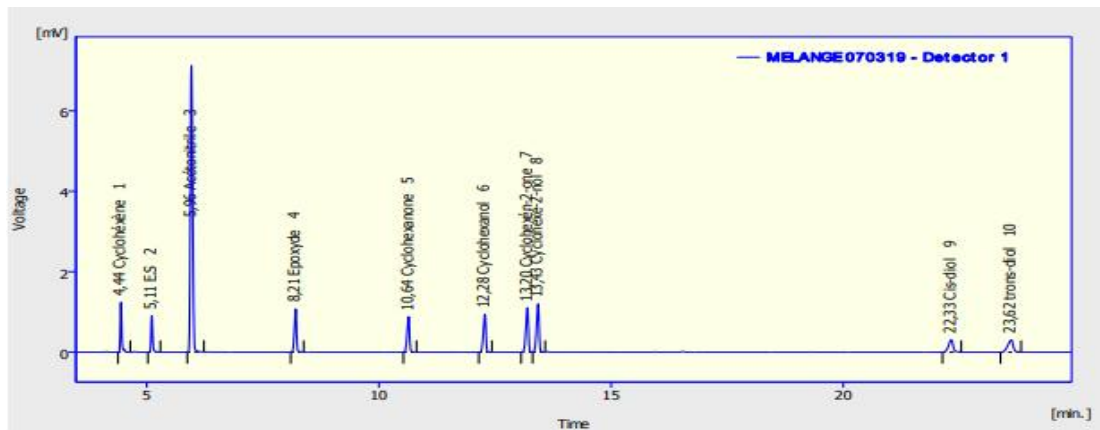


Figure II.8: Chromatogramme des différents produits d'oxydation du cyclohexène.

➤ Etalonnage de la CPG:

Pour connaître les coefficients de réponse pour les substances suivantes : cyclohexène, cyclohexanol, cyclohexanone, époxyde, cyclohexane diol, cyclohex-2-énol, cyclohex-2-énone et l'étalon standard (1,2 dimethoxyéthane), une bonne séparation de ces substances par la colonne dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de réaction est indispensable, afin d'avoir les surfaces de chaque pic.

$$A_X/A_{ES} = \lambda \cdot n_X/n_{ES}$$

n_X : le nombre de mole des produits.

n_{ES} : le nombre de mole de l'étalon standard.

A_X : les aires des pics des produits.

A_{ES} : les aires des pics de l'étalon standard.

$\lambda = A_X/A_{ES}$: coefficient de réponse

On peut déduire les coefficients de réponse de la courbe d'étalonnage avec l'équation linéaire :

$$A_X/A_{ES} = f(n_X/n_{ES})$$

Les équations suivantes, nous permet de calculer la conversion du cyclohexène et la sélectivité des différents produits de la réaction :

$$\text{Conversion} = \frac{n_0 - n_t}{n_0} * 100$$

$$\text{sélectivité} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} * 100$$

Où: n_0 : quantité de cyclohexène (C_6H_{10}) injectée à $t = 0$.

n_t : quantité de cyclohexène (C_6H_{10}) à l'instant " t ".

n_i : quantité de l'espèce i (les produits) à l'instant " t ".

Chapitre III

Résultats et discussions

L'objectif de cette partie est de donner et d'expliquer les résultats des différentes analyses physico- chimiques pour les matériaux argileux suivants :

- ✓ La montmorillonite K10.
- ✓ La montmorillonite K10 intercalée au chrome (Cr-K10) avec différents rapports molaires (5 et 10 mmol/g d'argile)
- ✓ L'oxyde de ruthénium supporté sur les matériaux argileux avec une teneur de 5%.

I- Caractérisation des matériaux argileux :

I-1. Analyse chimique de la montmorillonite de type (K10) :

Tableau III.1 : La composition élémentaire de la montmorillonite (K10) [46].

Argile	(%) en masse						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
(k-10)	77,2	12,4	4,0	1,2	0,88	3,32	0,68

Nous observons dans tableau ci-dessus que la silice et l'alumine ont une concentration supérieure à celle des autres éléments, cela est expliqué par la structure de la montmorillonite constituée par un empilement des feuillets élémentaires, dont chaque feuillet contient une couche d'aluminium emprisonnée entre deux couches de silicium avec la présence aussi de la silice libre. Le rapport atomique silice sur alumine est de **6,22** (substitution maximale de Si^{4+} par Al^{3+}) et de **3,1** pour le rapport atomique alumine sur potassium (substitution maximale de Al^{3+} par K^{+}). Le magnésium, le fer et le calcium sont probablement incorporés dans le réseau de smectite et ou dans l'espace interfoliaire comme cations compensateurs [47].

I-2. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre (DRX) :

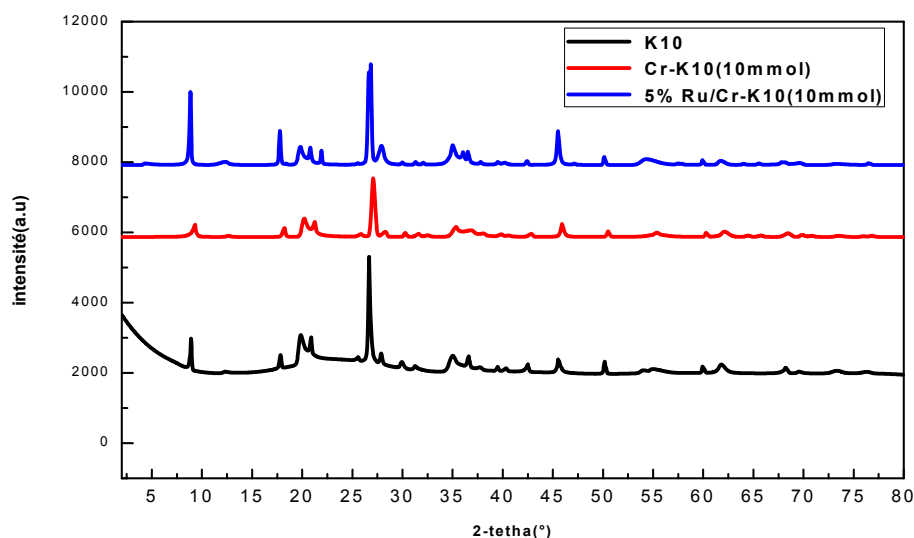


Figure III.1 : Diffractogrammes des différents matériaux argileux

A partir des diffractogrammes nous pouvons voir que la montmorillonite K10 présente un certain nombre de pics de diffraction. Les pics à $2\theta = 8,96^\circ$; $20,69^\circ$; $35,53^\circ$ et 54° sont affectés à l'argile minérale de montmorillonite [46]. Il ya d'autres pics d'impuretés (minéraux non argileux) se composant essentiellement de quartz comme impureté majeure à $2\theta = 26,72^\circ$; $36,68^\circ$; $45,5^\circ$; $50,24^\circ$ et $59,99^\circ$, de calcite à $2\theta = 39,56^\circ$ et $61,88^\circ$ [48]. Ces données montrent que l'argile est composée de phases mixtes [46], en comparant ces résultats avec les résultats d'une argile purifiée et activée par acide préparée dans notre laboratoire (Figure III.2) dont on constate la présence que de la phase argileuse (montmorillonite), on peut expliquer la présence de différentes phases dans nos échantillons par une mauvaise purification du la montmorillonite K10 de départ.

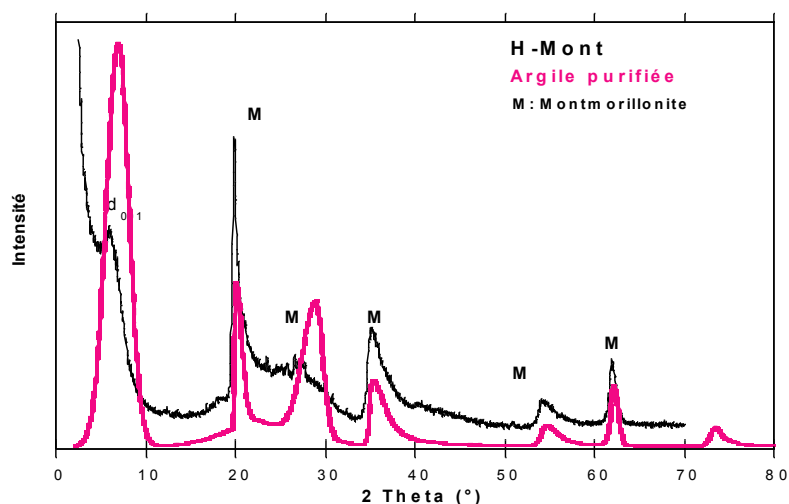


Figure III.2: Diffractogrammes de l'argile purifiée et activée par acide (H-Mont) préparée dans notre laboratoire [27].

Après intercalation par le chrome nous remarquons que le pic à $2\theta = 8,96^\circ$ correspondant à un espacement basal $d_{001(K10)} = 9,8 \text{ \AA}$, décale vers les 2θ les plus élevées indiquant une diminution de l'espacement basal ($d_{001(Cr-K10)} = 9,4 \text{ \AA}$). Cette diminution est expliquée par le dépôt des espèces de chrome sur la surface du support et non dans l'espace intercalaire argileux. Notant que les mêmes résultats sont obtenus par N. Belaidi et coll. [19].

Nous remarquons aussi une diminution de l'intensité des réflexions de la montmorillonite après l'intercalation de chrome. Ceci est peut être expliqué par une désorganisation des couches au cours de l'intercalation [49]. En outre, deux nouveaux pics sont apparus à $2\theta = 32,5^\circ$ et 65° , ce qui peut être attribué à l'oxyde de chrome.

Nous observons qu'après l'imprégnation du ruthénium le pic $2\theta = 8,96^\circ$ décale vers les 2θ les plus petites donnant un espacement basal ($d_{001(5\%Ru-Cr-K10)} = 9,9 \text{ \AA}$), avec la présence des diffractions à $2\theta = 22,5^\circ$; $27,98^\circ$; $35,09^\circ$ et $45,56^\circ$ qui pourraient être attribuées aux espèces de l'oxyde de ruthénium RuO_2 [50].

I-3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge à transformées de Fourier (IRTF):

Les échantillons à analyser : la montmorillonite K10, Cr-K10 (10 mmol) et le 5% Ru/Cr-K10 (10 mmol), par spectroscopie infrarouge sont représentés dans la (Figure III.3) :

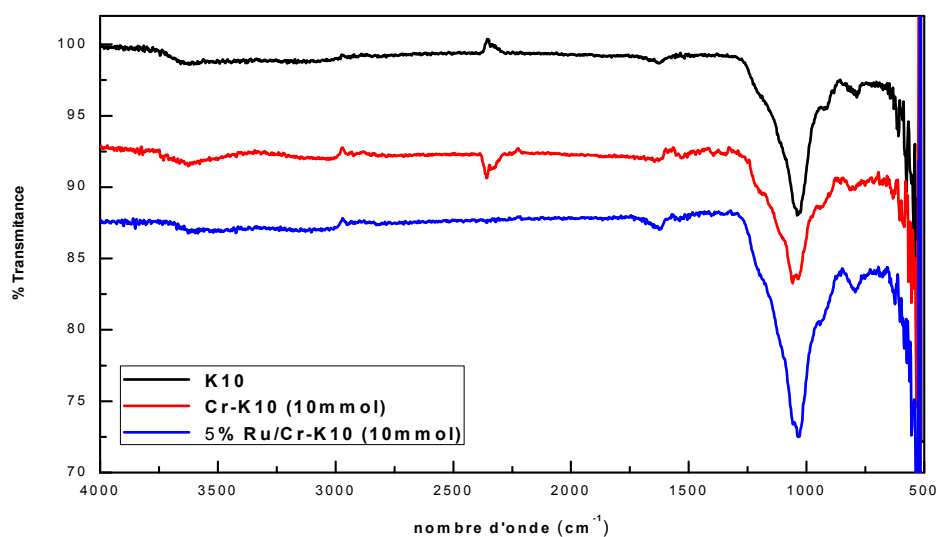


Figure III.3 : spectres IRTF des matériaux argileux.

Notons l'apparition de plusieurs bandes dans la région $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux modes d'étirement typiques de l'argile. Une large bande d'absorption à environ 1624 cm^{-1} , due aux vibrations de flexion des molécules d'eau [19]. La bande à environ 1040 cm^{-1} , caractérise les vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si tétraédrique montrant la présence de quartz. La bande de 3677 cm^{-1} indiquent la possibilité d'une liaison hydroxyle [51].

La bande de la liaison Al-OH apparaît à environ 930 cm^{-1} dans la structure octaédrique, et pour les bandes de vibrations d'élongation Si-O-Mg et Si-O-Al nous les trouvons à 795 cm^{-1} et 612 cm^{-1} [51].

A environ 2300 cm^{-1} en remarque la présence d'une bande qui correspond aux vibrations d'élongation du dioxyde de carbone $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ qui se trouve dans l'environnement atmosphérique [27].

Il a été maintenu, l'emplacement et l'intensité des bandes pendant l'intercalation, on constate la même chose après l'imprégnation en exception la bande à environ 1040 cm^{-1} qui devient plus intense.

Par contre, on n'a pas pu voir les bandes caractéristiques de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de ruthénium qui devront être, d'après la littérature, autour de $(980\text{--}1000\text{ cm}^{-1})$ et $(668\text{--}880\text{ cm}^{-1})$ respectivement [27, 52].

I-4. Caractérisation par Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) :

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.

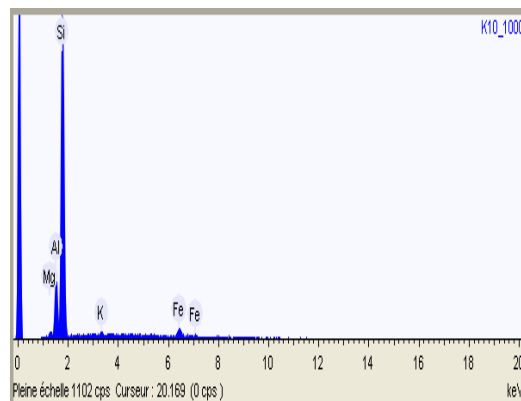
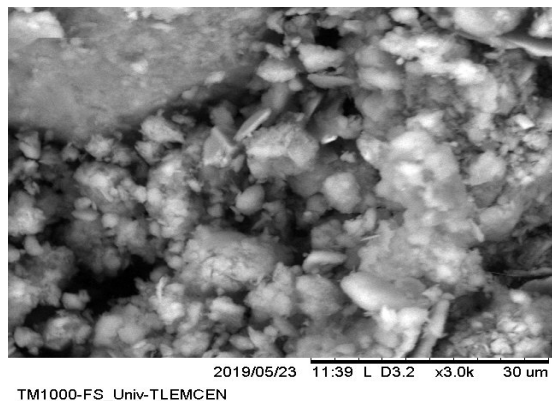
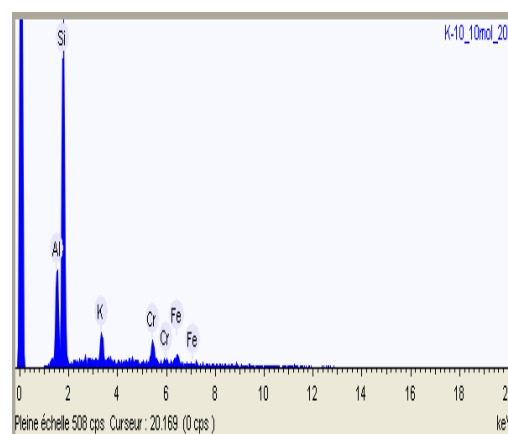
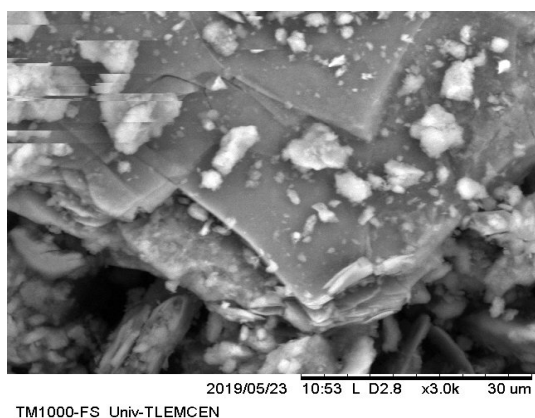
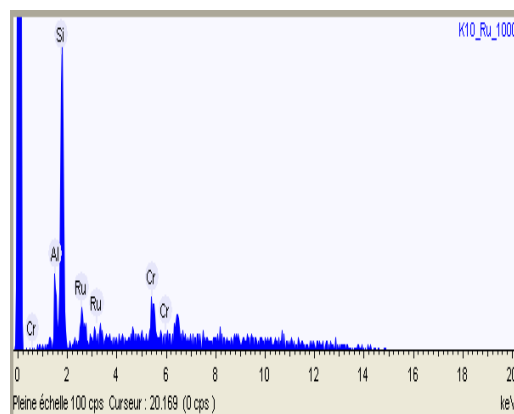
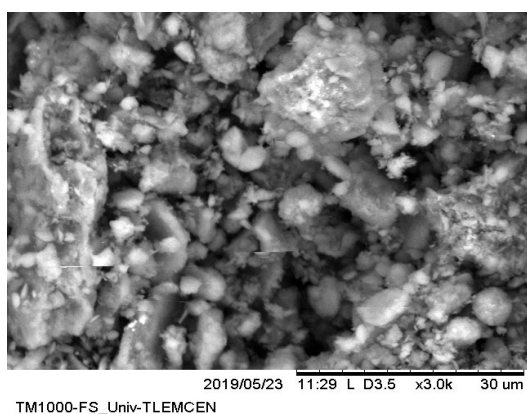
K10**Cr-K10 (10 mmol)****5%Ru/ Cr-K10 (10 mmol)**

Figure III.4: Caractérisation des matériaux argileux avec le MEB.

Tableau III.2: Pourcentages massiques estimés par EDX, des éléments Al, Si, Cr, K, Mg et Ru dans les matériaux argileux.

Eléments	K10	Cr-K10 (10 mmol)	5%Ru/ Cr-K10 (10 mmol)
	% massique	% massique	% massique
Aluminium	11,2	7,8	8,9
Silicium	74,7	32,4	49,1
Potassium	1,9	/	/
Magnésium	1,2		/
Fer	11	29,5	/
Chrome	/	30,3	24,3
Ruthénium	/	/	17,7

Les analyses EDX nous ont montré la présence de la silice et de l'alumine venant de la structure de la montmorillonite (aluminosilicates), et la présence aussi de potassium et de magnésium (cations interfoliaires). Ces derniers sont éliminés après l'intercalation de l'argile et remplacés par le chrome. Avec la présence de ruthénium dans le 5%Ru/Cr-K10 (10 mmol) après l'imprégnation.

Les images microscopiques de (MEB) (**Figure III.4**) montrent un aspect poreux de notre matériau (K10) et une surface lisse moins poreuse avec des grains fins, probablement ceux de l'oxyde de chrome pour le Cr-K10 (10 mmol) ; alors que celui de 5%Ru/ Cr-K10 (10 mmol), montre une répartition homogène de petits grains recouvrant la surface de l'argile.

I-5. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET) :

Les isothermes de tous les échantillons dans la (**Figure III.5**) correspondaient au type IV de la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ce qui est typique pour les matériaux microporeux y compris les mésopores. Pour tous les échantillons, l'augmentation significative du volume adsorbé à des pressions relatives basses ($P/P_0 < 0,01$) indique la présence de micropores, tandis que l'hystérésis de type H4 observée dans l'intervalle de pression relative compris entre 0,40 et 0,99 a montré la présence de mésopores.

Cependant, la surface spécifique a été déterminée à partir de l'équation de **BET** et pour le volume des pores et la taille moyenne des pores à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 selon le méthode de Barrett-Joyner- Halenda (**BJH**)[53].

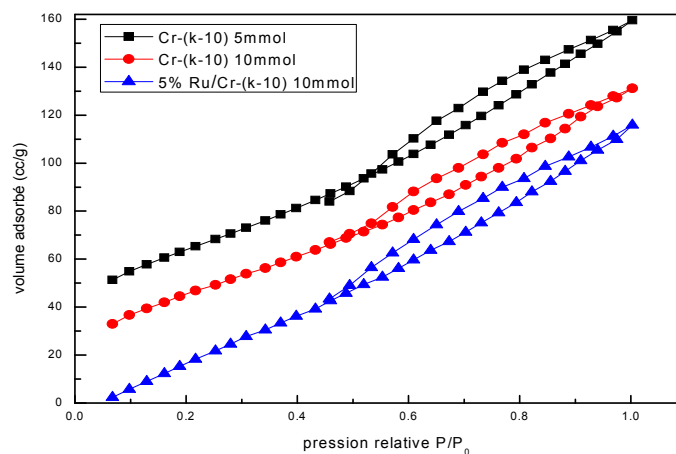


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (N_2) des matériaux argileux.

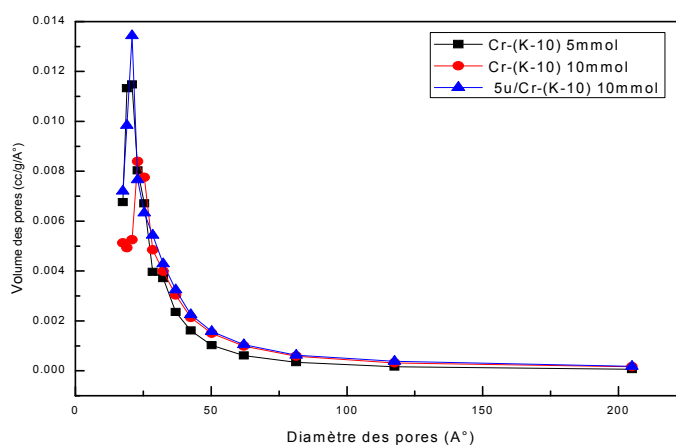


Figure III.6 : La distribution des pores par méthode BJH.

Les résultats par adsorption d'azote à (77 K) des différents catalyseurs sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Propriétés texturales dérivées de l'adsorption d'azote à 77 K.

Catalyseurs	Surface spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volumes poreux V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diamètres des pores D_p (Å)
K10 [46]	67	0,280	16,4
Cr-K10 (5 mmol)	144	0,180	20
Cr-K10 (10 mmol)	145	0,157	21
5% Ru/Cr-K10 (10 mmol)	166	0,180	19

L'argile K10 présente une surface spécifique relativement faible de $67 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ et un diamètre moyen des pores de $16,4 \text{ Å}$ [46]. Comme prévu, l'intercalation des poly cations du chrome a entraîné une augmentation de la superficie spécifique alors que le diamètre moyen des pores est significativement augmenté à 20 Å , cette diminution dans la microporosité est expliquée par une structure dé lamellée provoquée par un effondrement des piliers d'oxyde de chrome. La grande surface du support devrait favoriser la dispersion d'une grande quantité de l'oxyde ruthénium à sa surface [54].

Après l'imprégnation de l'argile à piliers de chrome la surface spécifique a été augmentée ($166 \text{ m}^2/\text{g}$) en raison de l'insertion d'une quantité d'oxyde de ruthénium dans l'espace interfoliaire ce qui a conduit à la formation de piliers en ruthénium [55]. Ce qui confirme les résultats obtenus par la DRX (augmentation dans la distance basale).

Nous remarquons une diminution dans le volume poreux après l'intercalation de chrome et l'imprégnation de ruthénium, ceci est expliqué par le blocage des pores par ces éléments, cette diminution est plus importante avec le Cr-K10 (10 mmol).

II- Résultats des tests catalytiques :

Dans un premier temps, nous avons testé les matériaux argileux préparés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, ensuite on a choisi le catalyseur qui a donné les meilleures performances pour faire l'étude de l'effet de quelques paramètres. Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.3: Résultats de réaction catalytique en présence des catalyseurs préparés.

Catalyseurs	La sélectivité (%)							Conversion (%)
	Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Cis-diol	Trans-diol	
K10	/	/	/	/	/	/	/	6
Cr-K10 (5 mmol)	16	4	/	56	5	/	19	23
Cr-K10 (10 mmol)	/	57	/	6	23	/	12	13
5% Ru/Cr-K10 (10 mmol)	6	36	/	37	13	/	8	45

Conditions opératoires : solvant (heptane) = 10 mL ; cyclohexène = 3,5 mL ; TBHP = 5,5 mL ;
 $m_{\text{catalyseur}} = 0,05 \text{ g}$; $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; temps de réaction (6 h).

D'après les résultats de tableau ci-dessus on remarque qu'aucune activité catalytique n'a été observée en présence de la montmorillonite K10 ; en l'intercalant au chrome avec deux rapports (5 et 10 mmol), nous constatons que la meilleure conversion, soit 23%, a été obtenue en présence de **Cr-K10 (5 mmol)**, avec la formation de cyclohex-2-énone, comme produit majoritaire (sélectivité de 56%).

En imprégnant le ruthénium sur le **Cr-K10 (10 mmol)** avec une teneur de 5%, on registre une augmentation considérable de la conversion où elle est passée de 23% à 45%, favorisant la formation des deux cétones (cyclohex-2-énone et cyclohexanone).

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la conversion par la présence de l'oxyde de chrome et l'oxyde de ruthénium qui sont considérés comme des centres actifs à la surface et entre les feuillets de la montmorillonite et à l'augmentation considérable de la surface spécifique (surface de contact) après l'intercalation ($67 \text{ m}^2/\text{g}$ à $145 \text{ m}^2/\text{g}$) et après l'imprégnation ($67 \text{ m}^2/\text{g}$ à $166 \text{ m}^2/\text{g}$).

II-1. Influence de certains paramètres sur la réaction d'oxydation:

Dans le but d'optimiser la réaction d'oxydation du cyclohexène, nous allons étudier quelques paramètres liés aux conditions réactionnelles:

- La nature de solvant et de l'oxydant.

a) L'effet de solvant :

L'objectif de cette étude est de sélectionner un solvant capable d'améliorer le rendement en produits et en conversion pour l'oxydation du cyclohexène en présence toujours de **5 % Ru/Cr-(K-10)10mmol** comme catalyseur. Nous allons utiliser deux types de solvant avec des propriétés différentes, tout en conservant les autres paramètres fixés :

L'heptane : apolaire aprotique et l'acétonitrile : polaire aprotique.

Tableau III.4: Effet de solvant sur la réaction de test catalytique.

Catalyseur	Solvant	La sélectivité (%)							Conversion (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Cis-diol	Trans-diol	
5% Ru/Cr-K10 (10mmol)	Heptane	6	36	/	37	13	/	8	45
	Acétonitrile	16	37	/	/	45	/	2	21

Conditions opératoires : solvant = 10 mL ; cyclohexène = 3,5 mL ; TBHP = 5,5 mL, $m_{\text{catalyseur}} = 0,05 \text{ g}$; $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; temps de réaction (6 h).

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'en présence de l'acétonitrile il y a une augmentation en sélectivité du cyclohexénol et de l'époxyde avec absence de la cyclohexénone. Par ailleurs, en présence de l'heptane on remarque que la réaction est orientée vers la formation des deux cétones comme produits majoritaires.

Nous constatons que la conversion de la réaction, en présence de l'acétonitrile, est faible en comparaison avec celle obtenue en présence de l'heptane. Ceci s'explique à la fois par le caractère polaire de l'acétonitrile qui empêche les réactifs et les produits de s'adsorber sur la surface hydrophile de catalyseur, ainsi que sa propriété basique qui désactive les sites acides de ce catalyseur [56].

b) L'effet de l'oxydant :

Le choix du l'oxydant est une étape importante dans cette réaction, pour cela nous allons changer la nature de l'oxydant dans le but d'améliorer la conversion ou et la sélectivité en produits, tout en conservant les autres paramètres fixés.

Tableau III.6: Effet de l'oxydant sur la réaction catalytique d'oxydation du cyclohexène.

Catalyseur	Oxydant	Sélectivité (%)							Conversion (%)
		Epoxyde	One	Ol	Enone	Enol	Cis-diol	Trans-diol	
5% Ru/Cr-K10(10mmol)	TBHP	6	36	/	37	13	/	8	45
	H₂O₂	/	53	/	/	47	/	/	9

Conditions opératoires : solvant = 20 mL ; cyclohexène = 3,5 mL ; H₂O₂ = 3,5 mL,
 $m_{\text{catalyseur}} = 0,05 \text{ g}$; T = 70 °C ; temps de réaction (6 h).

D'après les résultats obtenus, nous observons une forte diminution de la conversion en présence de H₂O₂ comme oxydant où elle est passée de 45% (TBHP) à 9% (H₂O₂), en orientant la réaction vers l'oxydation allylique avec une sélectivité de 53% en cyclohexanone et de 47% en cyclohexénol.

Nous pouvons expliquer la diminution de la conversion, par un mauvais contact entre le catalyseur et le H₂O₂ au début de la réaction, ce qui a provoqué une décomposition de ce dernier [57].

Conclusion Générale

Conclusion générale :

Le principal objectif de ce travail est consacré à la valorisation d'une argile synthétique K10 en raison des caractéristique qu'elle développe : la capacité d'échange cationique, surface spécifique...etc.

Nous avons préparé, dans la première étape, des supports en intercalant notre argile au chrome dans son espace interfoliaire sous forme de pilier d'oxyde avec deux rapports : 5 et 10 mmol/g d'argile ; ensuite nous avons préparé notre catalyseur en imprégnant du ruthénium par voie humide.

Par la suite, les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes méthodes ensuite testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Les résultats obtenus ont montré que notre catalyseur 5%Ru/Cr-k10 (10 mmol) est prometteur pour la réaction d'oxydation allylique et que, la conversion et la sélectivité dépendent fortement des diverses conditions de réaction (nature de l'oxydant et de solvant).

Un maximum de conversion avec une bonne sélectivité vers les cétones (cyclohexénone, cyclohexanone) sont obtenues en utilisant de l'heptane comme solvant et le TBHP comme oxydant. En outre, l'utilisation d'un solvant polaire aprotique, à savoir l'acétonitrile ou un autre oxydant tel que H_2O_2 a provoqué la diminution de la conversion .

A partir de ces résultats, on peut constater que la montmorillonite K10 n'est pas active, mais après l'intercalation au chrome et l'imprégnation du ruthénium, il y a un accroissement considérable de la conversion à cause de la présence des centres actifs (oxyde de chrome et oxyde du ruthénium) à la surface et entre les feuillets de la montmorillonite et aussi à l'augmentation de la surface de contact (surface spécifique).

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques :

- [1] D. Gournis, M. Louloudi, M. Karakassides, C. Kolokytha, K. Mitopoulou, N. Hadjiliadis, *Materials Science and Engineering: C* 22 (2002) 113-116.
- [2] Y. Bentahar, Thèse Doctorat : Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université Abdelmalek Essaadi, Tetouan (2016).
- [3] N. Belaidi, Mémoire de Magister : Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen (2010).
- [4] K. Jlassi, I. Krupa, M.M. Chehimi, *Clay-Polymer Nanocomposites* (2017) 1-28.
- [5] B. Sun, F.A. Khan, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Metal Catalysts Intercalated in Smectite Clays* (2017) 387-441.
- [6] J.H. Cha, M. Kwon, W. Lee, H. Lee, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 15655-15660.
- [7] D.K. Dutta, *Developments in clay science* 9 (2018) 289-329.
- [8] M. Gautier, Thèse Doctorat : Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, Université d'Orléans, France (2008).
- [9] L. Bailey, H.N. Lekkerkerker, G.C. Maitland, *Soft Matter* 11 (2015) 222-236.
- [10] B. Sarkar, R. Rusmin, U.C. Ugochukwu, R. Mukhopadhyay, K.M. Manjaiah, *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* (2019) 113-127.
- [11] A. Gannouni, A. Amari, A. Bellagi, *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 13 (2011) 157-171.
- [12] Y. Fukushima, S. Inagaki, *Inclusion Phenomena in Inorganic, Organic, and Organometallic Hosts* (1987) 365-374.
- [13] D. Nistor, N. Miron, I. Siminiceau, *Actes du quatrième Colloque franco/roumain de chimie appliquée* (2006) 237-238.
- [14] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2007) 411-424.
- [15] A.M. Georgescu, G. Brabie, I.D. Nistor, C. Penot, F. Nardou, *Journal of Porous Materials* 22 (2015) 1009-1019.
- [16] A.M. Georgescu, F. Nardou, V. Zichil, I.D. Nistor, *Applied Clay Science* 152 (2018) 44-50.
- [17] O. Bouras, Thèse Doctorat : Propriétés Adsorbants d'argiles pontées organophiles, synthèse et caractérisation, Université de Limoges, France (2003).
- [18] F. Tomul, *Applied Clay Science* 120 (2016) 121-134.
- [19] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14-20.
- [20] M.A. De León, C. De Los Santos, L. Latrónica, A.M. Cesio, C. Volzone, J. Castiglioni, M. Sergio, *Chemical engineering journal* 241 (2014) 336-343.
- [21] P. Kar, B. Mishra, *Chemical engineering journal* 223 (2013) 647-656.
- [22] P. Zhang, F. Zhu, X. Tan, W. Li, S. Xu, P. Zhang, C. Wei, S. Miao, *Applied Clay Science* 166 (2018) 207-213.
- [23] D. Chen, M. Huang, S. He, S. He, L. Ding, Q. Wang, S. Yu, S. Miao, *Applied Clay Science* 119 (2016) 109-115.
- [24] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S. Liang, T. Jiang, B. Han, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 355 (2012) 174-179.
- [25] X. Liang, F. Qi, P. Liu, G. Wei, X. Su, L. Ma, H. He, X. Lin, Y. Xi, J. Zhu, *Applied Clay Science* 132 (2016) 96-104.
- [26] P. Mekrattanachai, J. Liu, Z. Li, C. Cao, W. Song, *Chemical Communications* 54 (2018) 1433-1436.

- [27] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Rsc Advances* 5 (2015) 29167-29178.
- [28] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 16287-16296.
- [29] S.H. Kashani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, *Catalysis Letters* 148 (2018) 1110-1123.
- [30] A. Golmohamadpour, B. Bahramian, A. Shafiee, L. Ma'mani, *Materials Chemistry and Physics* 218 (2018) 326-335.
- [31] S. Boudjema, H. Rabah, A. Choukchou-Braham, *Algerian Journal of Engineering Research* (2017).
- [32] A.M. Garcia, V. Moreno, S.X. Delgado, A.E. Ramírez, L.A. Vargas, M.Á. Vicente, A. Gil, L.A. Galeano, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 416 (2016) 10-19.
- [33] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *Rsc Advances* 5 (2014) 6853-6863.
- [34] H. Mao, K. Zhu, X. Lu, G. Zhang, C. Yao, Y. Kong, J. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* 446 (2015) 141-149.
- [35] G. Ghasemi, M. Martínez-Huerta, M. Ghiaci, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 406 (2015) 118-126.
- [36] H. Salavati, N. Rasouli, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 1853-1859.
- [37] F. Serna, J. Lagneau, J.M. Carpentier, *Chim. Nouv* (2014) 1-12.
- [38] M.M. Siegbahn, *Journal de Physique et le Radium* 6 (1925) 228-231.
- [39] P. Brisebois, Thèse Doctorat : Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène:Préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques Université du Québec,Montréal (2017).
- [40] L. Servant, G. Le Bourdon, T. Buffeteau, *Photoniques* (2011) 68-73.
- [41] L.G.T. André J. Sommer, Curtis Marcott, and Gloria M. Story, *Applied Spectroscopy* 55 (2011) 252-256.
- [42] S. EL_Korso, Thèse Doctorat : Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-MxOy (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène, Université Abou bekr Belkaid,Tlemcen (2013).
- [43] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation* (2001) 09-13.
- [44] L. Azouz, Mémoire de Magister : Étude des interactions de mélanges (polymères biodégradables/principe actif) obtenus par différentes méthodes de préparations, Université Abderrahmane Mira,Bejaïa (2010).
- [45] S. Boudjema, Thèse Doctorat : Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène, Université Abou BekrBelkaid,Tlemcen (2015).
- [46] F.F. Wang, J. Liu, H. Li, C.L. Liu, R.Z. Yang, W.S. Dong, *Green chemistry* 17 (2015) 2455-2463.
- [47] M. Hajjaji, S. Kacim, A. Alami, A. El Bouadili, M. El Mountassir, *Applied Clay Science* 20 (2001) 1-12.
- [48] B. Makhoukhi, Thèse Doctorat : Modification de la Bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles Université Abou Bekr Belkaid,Tlemcen (2008).
- [49] G. Mata, R. Trujillano, M. Vicente, S. Korili, A. Gil, C. Belver, K. Ciuffi, E. Nassar, G. Ricci, A. Cestari, *Microporous and mesoporous materials* 124 (2009) 218-226.
- [50] N. Hamzah, A. Alias, N.F. Adnan, A.H. Nadzri, N.M. Nordin, M. Kassim, M.A. Yarmo, *Journal of Science and Technology* 2 (2010).
- [51] P.S. Nayak, B. Singh, *Bulletin of Materials Science* 30 (2007) 235-238.
- [52] S. Shylesh, C. Srilakshmi, A. Singh, B. Anderson, *Microporous and mesoporous materials* 99 (2007) 334-344.

Références Bibliographiques

- [53] F. Tomul, S. Balci, *Applied Clay Science* 43 (2009) 13-20.
- [54] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7 (2006) 86-90.
- [55] H. Rabah, K. Khaldi, A. Choukchou-Braham, D. Lerari-Zinai, K. Bachari, *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration* (2017) 219-222.
- [56] A. Bejar, S.B. Chaabene, M. Jaber, J.F. Lambert, L. Bergaoui, *Microporous and mesoporous materials* 196 (2014) 158-164.
- [57] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.B. do Rego, A. Ferrara, S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 225-230.

Résumé :

Notre travail porte sur l'intercalation d'une argile de type montmorillonite (K10) au chrome. Ces argiles pontées ont été ensuite prises comme support pour l'imprégnation du ruthénium.

L'analyse texturale montre que l'intercalation du chrome améliore la surface spécifique, qui a diminué après imprégnation du ruthénium. Cette diminution peut être expliquée par le blocage des pores avec les espèces de métal. Après intercalation de l'argile au chrome, l'analyse DRX montre une structure délamellée. L'analyse FT-IR, montre la présence des bandes caractéristiques de l'argile.

Les performances catalytiques des matériaux préparés ont été évaluées en réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide en présence de l'hydroperoxyde de tertibutyl comme oxydant. Les résultats ont montré que l'oxyde de métal (oxyde de chrome et de ruthénium) accroît l'activité catalytique des catalyseurs et rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en cyclohex-2-énone et cyclohexanone.

En comparant l'activité catalytique des catalyseurs pour les différentes conditions, la meilleure conversion (45 %) est obtenue avec le 5% Ru/ Cr-(K10) (10 mmol) et le TBHP comme oxydant à 70°C pendant 6 heures en présence de l'heptane comme solvant.

Mots clés : Chrome, Argile, Ruthénium, Oxydation du cyclohexène, Hydroperoxyde de tertibutyl.

Abstract :

Our work deals with the intercalation of a montmorillonite clay (K10) with chromium. These clays were further used as support for ruthenium impregnation.

Textural analysis showed that chromium intercalation increased samples surface area, which decreased upon ruthenium impregnation. This decrease may be attributed to pores obstruction by metal particles. XRD showed a delaminated structure. The FT-IR analysis, shows the presence of characteristic bands of the clay.

Catalytic performances of our materials were evaluated in the reaction of liquid phase cyclohexene oxidation with tertibutyl hydroperoxide TBHP. The results indicated that chromium and ruthenium oxides enhanced the catalytic activity and directed the selectivity towards cyclohexenone and cyclohexanone.

A parallel between all results obtained at various conditions showed that the best conversion (45%) is obtained at 70°C upon 6 h reaction with 5% Ru/ Cr- (K10) (10 mmol), TBHP as oxidant using heptane as solvent.

Keywords: Chromium, Clay, Ruthenium, Cyclohexene oxidation, TBHP

الملخص :

هذه الاطروحة خصصت في استخدام طين المونتوموريللايت (K10) لادخال معدن الكروم على شكل أكسيد، لاستعماله كركائز لتحميل الرuthénium

بين التحليل التكويني أن إدخال معدن الكروم يرفع قيمة المساحة الخاصة و تبين ايضا من خلال هذه التحاليل انخفاض المساحة بعد تحميل الرuthénium، يمكن تفسير هذا الانخفاض بحجب المسامات بالمعدن.

أظهرت تقنية DRX هيكل délamellée و التشخيص بالأشعة ما تحت الحمراء ، أكدت وجود مواقع خصائص الطين

استعملت المحفزات المحضرة لدراسة أكسدة السيكلوهيكزان باستخدام ترسيوبنتيل هيدروبروكسيد كمؤكسد.

النتائج أظهرت أن أكسيد المعدن (أكسيد الكروم و الرuthénium) يرفع من النشاط التحفيزي و يجعل الأكسدة انتقائية نحو السيكلوهكزان و سيكلوهكسانون

بمقارنة مختلف النتائج، تبين أن المحفز (5% Ru/ Cr- (K10) (10 mmol) . أعطى أحسن نشاط تحفيزي (45 %) و ذلك في درجة حرارة 70°م لمدة ستة ساعات و ترسيوبنتيل هيدروبروكسيد كمؤكسد و الإيثان كمذيب.

الكلمات المفتاحية: الطين،الرuthénium، السيكلوهيكزان، أكسدة، ترسيوبنتيل، هيدروبروكسيد، الكروم