



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

MEMOIRE

présenté à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

par

BENSMINE Zineb

sur le thème

***SYNTHESE DES MATERIAUX X%CeO₂/SiO₂: APPLICATION Á
L'OXYDATION DU CYCLOHEXENE***

Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	M ^r CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine	<i>Professeur à l'Université de Tlemcen</i>
Encadreur	M ^{me} ELKORSO Sanaa	<i>MCA à l'Université de Tlemcen</i>
Examineurs	M ^{me} BEDRANE Sumeya	<i>Professeur à l'université de Tlemcen</i>
	M ^r CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	<i>Professeur à l'Université de Tlemcen</i>

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

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

Avant tous au bon dieu le tout puissant qui m'a permis et aidé à réaliser ce travail...

A mes chers formidables parents qui m'ont soutenu tout au long de mon cursus et m'ont offert le plus doux amour...

A mon frère « Housseem »

A mes deux familles maternelle et paternelle ...

A mes sœurs de cœurs avec qui on a partagé les pires moments avant les meilleurs, et avec qui on était ensemble plus qu'avec nos familles, avec qui on a pleuré, rigolé et commis les plus belles folies...

A mes amis(e) les plus chers qui trouvaient toujours du temps pour m'encourager et me soutenir ou même penser à moi...

A toute la promo catalyse et membres de laboratoire LCSCD avec qui on formait une grande famille...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen sous la direction de Monsieur Noureddine Choukchou-Braham, professeur à l'université de Tlemcen.

Ce mémoire a été encadré par **Madame Sanaa Elkorso**, maître de conférence « A » à l'université de Tlemcen, à qui je tiens à remercier et exprimer toute ma gratitude non seulement pour son encadrement, ses précieux conseils et disponibilité mais aussi pour sa présence autant que maman avec son grand cœur doux, son sourire, sa gentillesse et patience.

J'adresse mes sincères remerciements aussi à notre directeur de laboratoire Monsieur Noureddine Choukchou-Braham, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'adresse également mes remerciements les plus chaleureux pour Madame Sumeya Bedrane, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait pour juger ce mémoire et participer au jury ainsi que pour ces précieux conseils et son aide.

Mes vifs remerciements sont adressés à Monsieur Abderrahim Choukchou-Braham, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'offre en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du laboratoire LCSCO, spécialement Sofiane, Fatima, Amina, Wassila pour leur aide et pour les moments passés ensemble,

je remercie aussi le laboratoire LASNABO qui nous a permis d'effectuer l'analyse IR.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Introduction	3
II. Catalyseurs homogènes	4
III. Catalyseurs hétérogènes	6
III.1. Les oxyde mixtes	8
III.2. Les oxydes supportés	8
III.2.1. Oxyde de cérium	8
III.2.2. Oxyde de silicium	9
III.2.3. CeO ₂ /SiO ₂	10
IV. Conclusion	11
Références	12
Chapitre II : Etude expérimentale	
I. Introduction	15
II. Préparation des catalyseurs par imprégnation	15
III. Caractérisation des catalyseurs	16
A. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)	16
i. Principe	16
ii. Appareillage	16
B. Diffractions de rayons X (DRX)	16
i. Principe	17
ii. Appareillage	17
C. Mesures des surfaces spécifique et volume poreux (BET)	18
i. Principe	18
ii. Appareillage	19
IV. Test catalytique de la réaction d'oxydation du cyclohexène	20

IV.1. Dosage iodométrique	21
IV.2. Mode opératoire du test catalytique	22
IV.3. Analyse par chromatographie en phase gaz (CPG)	23
A. Conditions d'utilisation	24
B. Etalonnage de la CPG	24
C. Calcul de la conversion et de la sélectivité	25
Références	26

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Introduction	27
II. Caractérisation des catalyseurs	27
1. Mesure de la surface spécifique et volume poreux (BET)	27
2. Diffraction des rayons X (DRX)	28
3. Infrarouge à transformée de fourier (FITR)	29
III. Résultats des tests catalytiques	30
1. Effet de la teneur en cérium	30
2. Effet de la température	32
3. Stabilité et lixiviation	33
4. Energie d'activation	34
Références	36

Conclusion générale et perspectives	37
--	-----------

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse a une énorme importance dans l'industrie chimique, elle permet l'accélération ou réorientation de la cinétique de réaction, et dans certains cas à la sélectivité pour diriger la réaction dans un sens désiré. La catalyse hétérogène est plus souhaitable et plus demandée sur le marché industriel, grâce à sa stabilité, séparation facile et régénération.

Au fil des années l'oxydation du cyclohexène a fait l'objet de plusieurs études, cette réaction conduit parallèlement à l'époxydation et à l'oxydation allylique, hors le chemin de l'époxydation est plus souhaitable, car il conduit à la formation de l'époxyde considéré comme le point de départ de la synthèse de l'acide adipique qui est un intermédiaire clé dans la fabrication du Nylon 6,6 [1].

Traditionnellement l'acide adipique est obtenu par deux étapes. La première étape consiste à oxyder le cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone appelé mélange olone, sous l'effet de l'oxygène moléculaire. La deuxième étape s'effectue en subissant le mélange formé Olone une deuxième oxydation avec HNO_3 [1]. Mais cette voie n'est pas souhaitable car l'utilisation de l'acide nitrique engendre la formation de N_2O qui est hautement nocif pour l'environnement [2].

L'oxydation allylique peut servir à la fabrication d'autres produits pharmaceutiques et industrielles tels que à travers l'Enol on obtient le caprolactame qui sert à la fabrication du Nylon 6 [3].

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur l'orientation de la réaction du cyclohexène, tels que la température de la réaction, le solvant, temps de réaction, l'agent oxydant tels que : l'hydroperoxyde de tertiobutyl (TBHP), l'eau oxygénée (H_2O_2) et l'oxygène moléculaire (O_2). Dans ce travail nous nous sommes intéressées surtout sur le facteur **CATALYSEUR**.

L'objectif de notre travail est d'abord de synthétiser les catalyseurs à différentes teneur en cérium $X \text{ \%CeO}_2/\text{SiO}_2$ ($X=2,5; 5;10$) par méthode d'imprégnation, puis tester leurs performances catalytiques dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde de tertiobutyl comme oxydant.

Le plan de ce travail se présente comme suit :

- ✓ Le premier chapitre comprend l'étude bibliographique de notre sujet.

Introduction générale

- ✓ Le deuxième chapitre comprend l'étude expérimentale qui consiste à décrire la méthode de préparation des matériaux, les différentes méthodes de caractérisation ainsi que le test catalytique de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant.
- ✓ Le troisième chapitre comprend la présentation des résultats et leurs interprétations.
- ✓ Une conclusion générale.

Références :

- [1] M.N. Timofeeva, O.A. Kholdeeva, S.H. Jhung, J.S. Chang, Applied Catalysis A: General 345 (2008) 195-200.
- [2] S. El-korso thèse doctorat, Département de chimie, Tlemcen, Tlemcen, 2013.
- [3] A. Dali mémoire de master, Tlemcen, 2011.

Etude bibliographique

I. Introduction

L'oxydation des oléfines qui permet d'avoir principalement les époxydes est l'une des réactions essentielles dans la chimie fine, en raison de ses nombreuses applications dans la synthèse organique, ainsi que dans les industries alimentaires, agrochimiques, pharmaceutiques et cosmétique (shéma 1) [1].

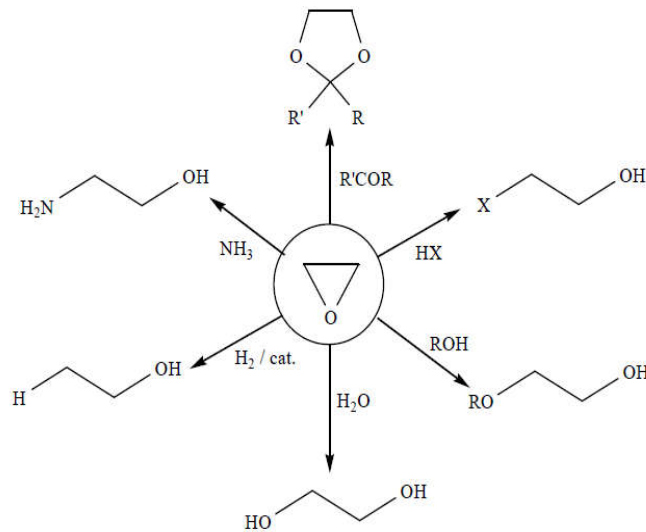


Schéma 1 : produits obtenus depuis l'époxyde

L'oxydation du cyclohexène est parmi les réactions les plus importantes, car elle donne autant de produits tels que l'époxyde (3) par voie d'époxydation, qui peut être ouvert en présence d'eau pour se transformer en Diol (6), et aux autres produits issus de l'oxydation allylique tels que cyclohexenone (1), cyclohexenol (2), cyclohexanol (4) et cyclohexanone (5) (shéma 2) [2].

Etude bibliographique

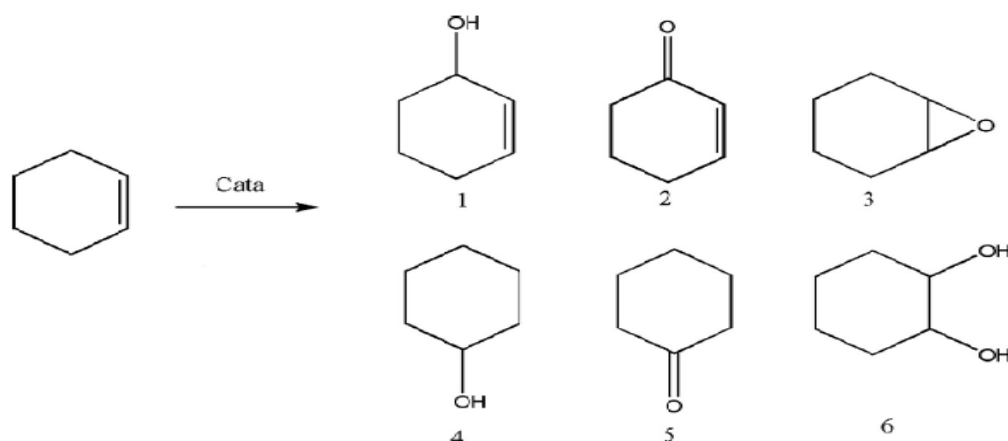


Schéma 2 : Produits issus de l'oxydation du cyclohexène

L'époxyde du cyclohexène est le point de départ de la synthèse de l'acide adipique qui est utilisé dans la fabrication du Nylon6,6(schéma 3)[3].

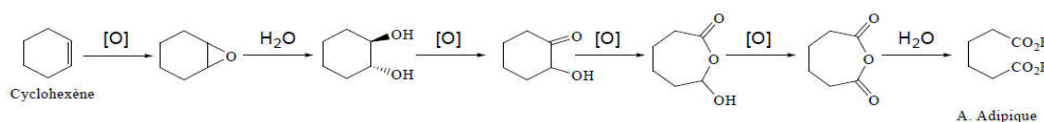


Schéma 3 : Synthèse de l'acide adipique

L'acide adipique est obtenu aussi à travers le cyclohexanol et la cyclohexenone en employant l'acide nitrique. Mais cette voie n'est pas vraiment recherchée parce qu'elle mène à la formation de N_2O qui est très nocif pour la faune et la flore [4].

Diverses études ont été consacrées à la réaction d'oxydation des oléfines en particulier le cyclohexène. Le défi était d'obtenir les meilleures performances catalytiques dans des conditions douces en chimie verte en présence des catalyseurs moins coûteux. Ces réactions peuvent être effectuées qu'en présence des catalyseurs utilisés dans la catalyse homogène et d'autres utilisés dans la catalyse hétérogène.

II. Catalyseurs homogènes :

La première utilisation était par Milas et al.[5] en 1936, quand ils ont remarqué que quelques oxydes métalliques peuvent réagir avec l'eau oxygénée en solution homogène [6].

Etude bibliographique

H.Garcia et al.[7] ont travaillé en 2011 avec des complexes de Sélénium dans la réaction d'oxydation du cyclohexène et du cyclooctène avec H_2O_2 comme agent oxydant pendant 2 h à une température de 25 °C, ils ont obtenu une conversion de 100 % et une sélectivité en époxyde de 97 %.

S.Mohebbi et al.[8] ont développé les complexes mono oxovanadium qui sont des nouveaux catalyseurs pour la synthèse des époxydes de manière plus respectueuse envers l'environnement, et ils l'ont testé dans la réaction d'oxydation du cyclooctène en utilisant O_2 comme agent oxydant à une température de 76 °C pendant 24 h, les résultats ont donné une conversion de 91 % en donnant l'époxyde comme produit majoritaire avec une sélectivité de 58 %.

D'autres travaux ont été réalisés en utilisant des catalyseurs homogènes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Les catalyseurs homogènes sont instables qui nécessitent des conditions de travail spéciales, en plus ils présentent une difficulté de leur séparation du milieu réactionnel ce qui laisse penser à utiliser des catalyseurs hétérogènes.

Tableau 1 : quelques travaux effectués sur l'oxydation des oléfines en catalyse homogène.

Catalyseur	paramètres	Conv (%)	Sélec (%)	références
Complexes oxovanadium	T=75-78 °C	91	Epoxyde :58	[8]
	t=24 h		Alcool : 28	
	Oxydant : O_2		Cétone : 41	
Mo(CO)₆	T=90-120 °C	70	Epoxyde :65	[9]
	t=2-5 h			
	Oxydant :TBHP			
Fe-pc	T=90 °C	89	Enol :60	[10]
	t=3 h			
	Oxydant :TBHP			
Na₅[PV₂Mo₁₀O₄₀]	T=80 °C	46	Epoxyde :80	[11]
	t=20 h			
	oxydant : H_2O_2			
Complexes Sélénium	T=25 °C	100	Epoxyde :97	[7]
	t=2 h			
	Oxydant : H_2O_2			

Etude bibliographique

III. Catalyseurs hétérogènes :

La première utilisation des catalyseurs hétérogène était par Lefort en 1931 avec des matériaux à base d'argent dans la réaction d'époxydation d'éthylène, mais la conversion était faible à cause de la génération de l'eau et le dioxyde de carbone [12]. Depuis, les chercheurs ont développé de nouveaux catalyseurs hétérogènes stables et recyclables dans ces réactions possédant une meilleure activité catalytique par rapport aux catalyseurs homogènes [15]. Les résultats de quelques études sont représentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Quelques travaux effectués dans l'oxydation des oléfines en catalyse hétérogène

Catalyseur	Paramètres	Conver (%)	Sélec (%)	références
Ag-TiO ₂ -SiO ₂	T=75 °C t=2 h m _{catal} =0,08 g Oxydant :H ₂ O ₂	99,2	90	[13]
Ti/Si-PILC	T=60 °C t=5 h m _{cata} =0,15 g Oxydant : TBHP	69,8	99	[14]
Complexe de titane sur HDL	T=70 °C t=6 h Oxydant :H ₂ O ₂	95	84	[15]
Al ₂ O ₃	T=80-130 °C t=4 h Oxydant :H ₂ O ₂	78	78	[16]
[PW ₁₁ RuO ₃₉] ⁻⁵	T=50 °C t=4-36 h Oxydant : O ₂	69	100	[17]

La réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de différents catalyseurs a été étudiée aussi par plusieurs chercheurs au niveau du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO). Le tableau 3 résume les différentes recherches réalisées.

Etude bibliographique

Tableau3 : travaux effectués au niveau de notre laboratoire dans la réaction d'oxydation du cyclohexène :

Catalyseur	paramètres	Conversion	Sélectivité	Références
Au/TiO₂	T=80 °C	17	81(Enol)	[18]
Au/ZrO₂	Oxydant : TBHP	39	85(Enone)	
VO₂-SiO₂	T=65 °C t=6 h Oxydant : TBHP	21	84(Epoxyde)	[2]
V₂O₅-TiO₂	T=80 °C t=6 h Oxydant : TBHP	46	75(Epoxyde)	[19]
V/Cr-AAC	T=100 °C t=6 h Oxydant : TBHP	43	71(Epoxyde)	[20]
Argile activé par l'acide				
PVMo/HMont	T=70 °C t=9 h Oxydant : H ₂ O ₂	81	92(Diol)	[11]
Ru/Ti-PILC	T=70 °C Mt=6 h	59	87(Enol) 13(Enone)	[21]
V/Fe-PILC	T=70 °C Oxydant : TBHP	87	67(Epoxyde) One(16)	[22]
15%VO₂/CeO₂	T=65 °C t=6 h Oxydant : TBHP	20	90	[23]
5%VO_x/ZrO₂	T=65 °C t=6 h Oxydant : TBHP	28	80	[24]

L'obtention des oxydes mixtes et supportés suscite beaucoup d'intérêt, afin d'avoir une bonne activité et sélectivité catalytique. Les matériaux préparés par les méthodes sol-gel et imprégnation, présentent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité par comparaison avec les matériaux obtenus à partir des autres méthodes (dépôt précipitation, urée, Co-précipitation)

Etude bibliographique

III.1. Les oxydes mixtes :

En général les oxydes simples, tels que l'alumine, la silice et l'oxyde de titane, peuvent être utilisés comme supports de phases actives dans plusieurs réactions [25]. Toutefois, leur application catalytique est limitée par leur propriété acido-basique, et c'est sur cette base que les recherches se sont dirigées vers l'étude des performances catalytiques des oxydes mixtes [26].

III.2 Les oxydes supportés :

Les oxydes supportés sont des matériaux où la phase active est constituée d'au moins un composant d'oxyde métallique actif et cette phase métallique est dispersée sur la surface d'un support. Les catalyseurs supportés jouent un rôle important dans de nombreux procédés industriels, ceci grâce à la surface élevée et la dispersion stabilisée par les interactions phase active-support. D'autres part les oxydes métalliques considérés comme supports sont utilisés dans tous les domaines de la catalyse hétérogène, y compris le raffinage du pétrole, domaine pharmaceutique, chimie fine et la peinture [27].

Pour préparer ce type de catalyseurs il existe plusieurs méthodes tels que : Imprégnation simple, Imprégnation par échange ionique et dépôt par précipitation [28].

Shell était le premier qui a utilisé les oxydes supportés dans l'époxydation du cyclohexène, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ avec l'hydroperoxyde d'alkyle comme oxydant [29].

Il a été prouvé que les catalyseurs qui ont un grand pouvoir redox favorisent l'époxydation contrairement à ceux qui ont un caractère acide, favorisent l'oxydation allylique [23].

Plusieurs oxydes de métaux ont un pouvoir réducteur, parmi eux l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium....

III.2.1 Oxyde de cerium :

CeO_2 connu par **dioxyde de cérium, oxyde de cérium**, est un oxyde de la terre rare cérium. Il se présente, dans les conditions normales de température et de pression (CNTP) sous la forme d'un solide jaune pâle, légèrement hygroscopique et

Etude bibliographique

capable d'absorber de petites quantités de dioxyde de carbone atmosphérique. Il peut être obtenu par calcination de l'oxalate de cérium ou de l'hydroxyde de cérium. Il possède une masse molaire de 172,115 g/mol, Température de fusion : 2400 °C et Température d'ébullition de 3500 °C avec un système cristallin cubique faces centrées.

La cérine est utilisée dans plusieurs réactions surtout dans le domaine de la photocatalyse, vu sa grande surface spécifique [30], taille de pores uniformes [30], capacité de doubler l'oxygène [31] haute labilité [32] de son oxygène et surtout ses propriétés Redox [33].

V. Melang et al. [34] ont étudié les effets d'introduire la cérine au catalyseur MgAl et l'ont testé dans l'oxydation de l'acide acétique, et ils ont trouvé que la capacité de stockage d'oxygène augmente à cause de l'existence des lacunes d'oxygène issues de la cérine, ils ont trouvé aussi que CeO_2 est le matériau le plus actif par rapport à Mg et Al, ainsi qu'ils ont remarqué que la basicité du catalyseur est améliorée grâce au caractère basique de la cérine.

A. Umoren Saviour et al. [35] ont testé l'effet de l'ajout des nanoparticules de cérium dans une pectine comme inhibiteur de l'acier X60 dans HCl et ils ont conclu que l'addition de la cérine exerce à la fois un effet synergétique et antagoniste : l'effet synergique se manifeste à une concentration plus élevée de cérine et à un temps d'immersion plus long cependant l'effet antagoniste est observé à une faible concentration en CeO_2 et à un temps d'immersion plus court.

S. Elkorso et al. [1] ont étudié l'effet des propriétés Redox sur les oxydes de vanadium supportés par l'oxyde de cérium dans l'oxydation du cyclohexène, et ils ont conclu que le taux d'oxydation est contrôlé par le transfert d'oxygène des sites actifs en métal à l'interface métal/solide et la cérine améliore le transfert d'oxygène pour avoir un bon effet catalytique sur la réaction [36, 37]. Et enfin ils ont obtenu en travaillant avec le TBHP comme oxydant, température de réaction 65 °C, 15 % en poids de vanadium, une conversion de 20 % et sélectivité en époxyde de 90 %.

III.2.2 Oxyde de Silicium :

Le **dioxyde de silicium** est un composé chimique composé d'un atome de silicium et deux atomes d'oxygène et dont la formule peut s'écrire SiO_2 . Il existe à

Etude bibliographique

l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes de silice et à l'état combiné dans les silicates, les groupes SiO_2 étant alors liés à d'autres atomes (Al, Fe, Mg, Ca, Na, K...).

Les silicates sont les constituants principaux du manteau et de l'écorce terrestre. Le dioxyde de silicium libre est également très abondant dans la nature, notamment sous forme de quartz et de calcédoine. Il représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale. Avec une masse molaire de 60,08 g/mol.

A.LILIC et al. [38] ont effectué la réaction de production industrielle de l'acroléine par l'aldolisation de l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, en présence des catalyseurs (K_2O , Na_2O , CaO , MgO) supportés sur SiO_2 , ou les catalyseurs ont montré de très bon performances ainsi la possibilité d'augmenter encore la température de réaction Pour améliorer la conversion de l'acétaldéhyde et la sélectivité de l'acroléine et donc des rendements élevés.

III.2.3 $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

H. Liu et al. [30] ont utilisé $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ dans la photocatalyse. L'U.V a montré que l'introduction des espèces CeO_2 améliore les groupes hydroxyle de la surface de TiO_2 . En plus, il a été trouvé que les valences variables de Ce font que son oxyde possède des excellentes caractéristiques en transférant des électrons et augmente la capacité d'absorption de lumière dans l'UV proche ou UV [39]. D'autres travaux ont prouvé que le dopage de TiO_2 avec CeO_2 peut doubler la réserve d'oxygène et capacité de transfert de la photo- catalyse TiO_2 [40].

Y.H.Xu et al.[41] ont étudié l'effet du dopage du matériau $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ avec Ce dans la photocatalyse et il paraît que l'absorption de la lumière de $\text{Ce-TiO}_2/\text{SiO}_2$ augmente avec l'augmentation de la teneur en cérium, ainsi que l'activité est améliorée après le dopage en cérium et ceci est due aux propriétés rédox de la cérine.

X. Zhao et al. [42] ont utilisé la $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ dans la fabrication de la CMP (boue de polissage chimique). En effet, la CeO_2 est connue avec ses meilleures performances de polissage, en raison de l'augmentation de la dissolution du substrat par liaison de particules, ce qui accélère le taux d'élimination des matériaux (MRR). La silice donne une sélectivité en polissage (verniss) élevée et une excellente planarisation globale mais une faible vitesse de polissage [42]. La combinaison de la

Etude bibliographique

cérine avec la silice conduit à l'élimination de sa rugosité et forme une couche très uniforme et dense sur la surface de SiO_2 [43], ce qui conduit à améliorer les performances en polissage.

Kulyk et al. ont étudié la cinétique de la cétenisation et de la cétonisation de l'acide valérique dans la pyrolyse catalytique sur SiO_2 nanométrique, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ et $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, ils ont constaté que la formation de propylcéténese déroule sur les surfaces de tous les catalyseurs sauf le $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$, aussi ce dernier favorise la cétonisation contrairement aux autres, en plus la réaction à la surface de $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$ qui a une surface faiblement liée a été réalisée à une baisse température par rapport aux autres [44].

IV. Conclusion :

Le défi des chercheurs reste toujours à trouver des catalyseurs préparés par des méthodes simples, et qui soient stables, actifs et sélectifs dans des conditions opératoires optimisées de la réaction.

La cérine CeO_2 a montré ces performances autant que phase active supportée sur d'autres matériaux, et aussi la silice SiO_2 a donné de bons résultats en l'utilisant comme support d'autres phases actives, ainsi avec leurs propriétés Redox, il a été prouvé qu'ils peuvent orienter la réaction d'oxydation du cyclohexène vers l'obtention de l'époxyde, d'un autre côté le catalyseur $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$ a été largement utilisé dans d'autres domaines spécialement la photocatalyse.

A partir de ces résultats nous avons pensé à préparer les matériaux $\text{CeO}_2 / \text{SiO}_2$ avec plusieurs teneur en cérium tel que 2,5 ; 5 et 10 par la méthode d'imprégnation et les tester comme catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en estimant l'augmentation de la conversion du réactif en époxyde.

Etude bibliographique

Références :

- [1] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Advances 5 (2015) 63382–63392.
- [2] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, J. Mol. Catal A: Chem 394 (2014) 89-96.
- [3] P.A. Kilty, W.M.H. Sachtler, Catalysis Reviews 10 (1974) 1-16.
- [4] W. Dittmann, F. Stürzenhofecker, Liebigs Ann. Chem 688 (1965) 57-60.
- [5] N. Milas, A., J. Sussman, American Chemical Society 58 (1936) 1302-1304.
- [6] K.A. Jorgensen, chemicals Reviews 89 (1989) 431-458.
- [7] H.G. Marin, J.A. Mayoral, H. Garcia, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 334 (2011) 83-88.
- [8] S. Mohebbi, F. Nikpour, S. Raiati, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 256 (2006) 265-268.
- [9] G. Lewandowsky, E. Milchert, Industrial&Engineering chemistry research 40 (2001) 2402-2408.
- [10] Z. Biyiklioglu, E.T. Saka, S. Gokçe, H. KAntekin, journal of Molecular Catalysis A: Chemical 378 (2013) 156-163.
- [11] S. Boudjema, thèse de doctorat, université de Tlemcen, 2015.
- [12] S. Rebsdats, D. Mayer, Ullman's Encyclopedia of industrial Chemistry 609 (2003) 30-36.
- [13] X. wang, J. Xu , X. Liu, journal.pone org/10.1371/journal.pone.0176332 (2017).
- [14] H. Mao , B. Li , X. Li , J. Xu Microporous and mesoporous materials 130 (2010) 314-321.
- [15] K.M. Parida , M. Sahoo , S. Singha journal of catalysis 276 (2010) 161-169.
- [16] N. Valderruten, E., W. Pena, F., A. Ramirez, E., Materials research bulletin 62 (2015) 80-87.
- [17] S. Pragati, P. Anjali, Inorganica chimica Acta 362 (2009) 3796-3800.
- [18] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical 374 (2013) 1-6
- [19] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, journal of Sol-Gel Science and technology 64 (2012) 637-642.
- [20] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Applied Clay Science 107 (2015) 14–20.
- [21] A. Dali , I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Advances 5 (2015) 29167-29178.
- [22] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences 6 (2015) 63-76.
- [23] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Advances 5 (2015) 63382-63392.
- [24] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, RSC Advances 6 (2016) 110375–110382.
- [25] M. Gartner, R. Scurtu, A. Ghita, M. Zaharescu, M. Modreanu, C. Trapalis, Thin Solid Films 455 (2004) 417–421.
- [26] S. Pavasupree, Y. Suzuki, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 128-134.
- [27] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein, H. Wernicke, J., hand book of heterogenous catalysis (2008) 37-56.
- [28] B. Tapin, thèse de doctorat, univervité de poitiers, 2012.

Etude bibliographique

- [29] F. Wattimena, H.P. Wulff, British Patent 1 (1971) 249.
- [30] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao, Y. Su, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 223 (2011) 157-164.
- [31] T. Morimo, G. Dutta, W. Waghmare, T. Baidya, M. Hegde, S., K. Priolkar, R., Chemistry of Materials 18 (2006) 3249-3256.
- [32] M.M. Mohamed, S.M.A. Khatib, Applied Catalysis A 287 (2005) 236-243.
- [33] M.I. Zaki, G.A.M. Hussein, S.A.A. Mansour, H.M. Ismail, G.A.H. Mekhemer, Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects 127 (1997) 47-56.
- [34] V. Melang Me Nze, C. Fontaine, J. Barbier, Comptes Rendus Chimie 20 (2017) 67-77.
- [35] S.A. Umoren, A. Madhankumar, Journal of Molecular Liquids 224 (2016) 72-82.
- [36] S. Bedrane, C. Descorme, D. Duprez, Applied Catalysis A 289 (2005) 90-96.
- [37] M. Mohamed, M., S. Katib, M, A., Applied Catalysis A 287 (2005) 236-243.
- [38] A. LILIC, S. Bennici, A. Auroux, Direct acrolein production from methanol and ethanol on Na₂O, K₂O, Ca, Mg/SiO₂ catalysts, 6th EuChemS Chemistry Congress, Seville, Spain, 2016.
- [39] S. Pavasupreea, Y. Suzukia, S. Pivsa-Artb, S. Yoshikawa, Solid State Chem 178 (2005) 128-134.
- [40] T. Morimo, G. Dutta, W. Waghmare, T. Baidya, Chemistry of Materials 18 (2006) 3249-3256.
- [41] Y.-h. Xu, Z.-x. Zeng, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 279 (2008) 77-81.
- [42] S. Armini, R. Burtovyy, M. Moinpour, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) 218-223.
- [43] D.H. Kim, H.G. Kang, S.K. Kim, Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 6790-6794.
- [44] K. Kulyk, B. Palianytsia, J.D. Alexander, L. Azizova, M. Borysenko, M. Kartel, M. Larsson, T. Kulik, Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry (2017).

Etude expérimentale

I. Introduction :

L'objectif de cette partie est de décrire le mode opératoire de la préparation des catalyseurs $X\% \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ($X= 2,5; 5; 10$), les différentes méthodes de caractérisation tel que :

- ✓ BET
- ✓ FTIR
- ✓ DRX

Et puis présenter le test de la réaction de l'oxydation du cyclohexène par TBHP comme oxydant.

II. Préparation des catalyseurs par imprégnation:

Tout d'abord le support SiO_2 (sigma Aldrich) commercialisé (figure 2) a été calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ dans un four de calcination (figure 1).



Figure 1 : four de calcination



Figure 2 : Silice commercialisé.

Les matériaux $X\% \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ sont préparés par solubilisation d'une quantité du précurseur $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) dans l'eau distillée (tableau 1), ce dernier mélange est ajouté sur le support SiO_2 puis laissé sous agitation à température ambiante pendant 5 h , ensuite l'eau est éliminée avec le rotateur à vaporisation à 60

Etude expérimentale

°C, puis les matériaux sont séchés à 110 °C pendant 12 h et en fin ils subissent une calcination à 500 °C avec un pas de 3 °/min pendant 4h[1].

Tableau 1 : Quantités des réactifs pour les matériaux X%CeO₂/SiO₂(pour 2g).

<i>Catalyseur</i>	<i>Masse (g)</i> <i>Ce(NO₃)₃.6H₂O</i>	<i>Masse (g)</i> <i>SiO₂</i>	<i>Volume de l'eau</i> <i>distillée (ml)</i>
2,5%CeO ₂ /SiO ₂	0,15	1,95	25
5%CeO ₂ /SiO ₂	0,30	1,9	25
10%CeO ₂ /SiO ₂	0,61	1,8	25

III. Caractérisation des catalyseurs :

A. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) :

i. Principe :

Dans les conditions normales de pression et de température (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique IR, les liaisons moléculaires absorbent une tranche de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

ii. Appareillage :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du **KBr** pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹. L'analyse a été effectuée avec l'appareil spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT, AVATAR 320 FT-IR, THERMO-NICOLET) au laboratoire **LASNABIO**.

B. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder

Etude expérimentale

pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

i. Principe :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques avec des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Puisque ces longueurs d'onde sont proches des distances interatomiques des solides que nous voulons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est formé d'un empilement de plans atomiques. On considère une série de plans réticulaires (**hkl**) parallèles et équidistants d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg. Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux soit un multiple de la longueur d'onde λ , ce que traduit la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

Cette équation est faite de deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (**hkl**). On utilise la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ est variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles comme dit la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réflexion [2].

ii. Appareillage :

Les matériaux préparés sont bien broyés pour obtenir des poudres fines. La poudre est déposée sur un porte échantillon et l'ensemble est alors mis au milieu de la chambre du diffractomètre. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les échantillons soient orientés d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit ignorée. Les multiples phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Aussi, il est possible de prétendre la taille

Etude expérimentale

moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

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

d: la taille moyenne des cristallines (Å), **k=0,9** la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), **λ** : la longueur d'onde du faisceau incident.

Les mesures se sont réalisées sur un appareil MINIFLEX 600 (figure3) du laboratoire LCSCO constituée d'une anode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}=1,5406\text{Å}$) et d'un monochromateur en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle.

L'analyse est faite à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2 s.



Figure 3 : Appareil DRX MINIFLEX 600(LCSCO, Tlemcen).

C. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET)

i. Principe :

Quand un gaz adsorbe un solide, on peut obtenir des informations concernant la surface spécifique et la structure poreuse du solide. Pour un système particulier et à une température définie, l'isotherme d'adsorption est la quantité adsorbée en fonction de la pression. **$V = f(P/P_0)$** .

Etude expérimentale

Selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1940) : Lorsque le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité (Baroghel, 1994) l'équation BET des isothermes d'adsorption peut s'écrire :

$$P/V (P-P_0) = (c-1) P/V_m C P_0 + 1/V_m c [3]$$

Avec :

V: le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [cm³/g]

P₀ : la pression atmosphérique,

V_m: le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [cm³/g d'adsorbant],

c : une constante caractéristique du système gaz.

A partir de l'équation BET, les points obtenus expérimentalement font une droite dans le graphique de coordonnées (**P/P₀**, **P/v (P-P₀)**), la pente **α** et l'ordonnée **β** à l'origine de la droite nous permettent de calculer le volume d'une monocouche **V_m** et la constante **c**. A partir de **V_m** on peut calculer la surface spécifique **S_s** du solide [3].

$$S_s = \sigma V_m N / V$$

Avec :

σ est la surface occupée par une monocouche ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N₂ à 77 K)

N : le nombre d'Avogadro

V_m : le volume occupé par une mole de vapeur [cm³/mol].

ii. Appareillage :

Pour réaliser la mesure, une masse définie de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant (2 h à 250 °C pour SiO₂ et une nuit à 250 °C pour les autres échantillons) sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77 K. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température

Etude expérimentale

ambiante. Cette analyse est réalisée à l'aide de l'appareil Quantachrom Nova 1000 (figure 4).



Figure4 :l'appareil Quantachrom Nova 1000 (LCSCO, Tlemcen).

IV. Test catalytique de la réaction d'oxydation du cyclohexène :

Les matériaux préparés ont été testés comme catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant et heptane comme solvant. Les propriétés des composés utilisés pour l'étude des performances de ces catalyseurs dans cette réaction sont indiquées dans le tableau 2.

La réaction se fait par action de TBHP comme oxydant qui est à 70 % en pureté. Pour cela la phase aqueuse présente dans le TBHP est séparée de la phase organique en utilisant une ampoule à décanter après agitation du mélange constitué de 5,5 mL de TBHP avec 10mL d'heptane pendant 24 h.

La quantité du TBHP dans la phase organique est déterminée, en effectuant un dosage iodométrique (réaction d'oxydoréduction) de la solution

Etude expérimentale

Tableau 2 : Réactifs et leurs propriétés.

Réactif	Toxicité	Origine	Pureté %
cyclohexène	Facilement inflammable Irritant pour la peau Peut provoquer une atteinte de poumons en cas d'ingestion	SIGMA-ALDRICH	99
heptane	Inflammable nocif	Cheminova	99
Hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP)	-Corrosif et oxydant -En contact avec les matériaux combustibles peut causer un feu. -Toxique par inhalation. -Cancérogène par ingestion.	Aldrich	70
Acide sulfurique(H₂SO₄)	Corrosif	FLUKA	95
Triphényl phosphine	Nocif	Sigma-Aldrich	99
Etalon standard (1,2-Dimethoxyethane)	Inflammable Toxique	Sigma-Aldrich	99
Iodure de potassium (KI)	Nocif Irritant	Riedel-deHaen	99
Thiosulfate de sodium (Na₂SO₃.5 H₂O)	Explosif au contacts d'oxydants forts	PROLABO	99

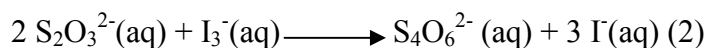
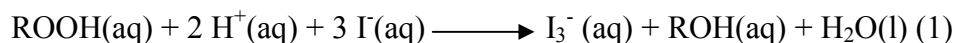
IV-1- Dosage iodométrique :

Dans un Erlenmeyer 1g de KI dissoute dans 10mL d'eau distillée est mélangé avec 0,5 mL d'acide sulfurique pure H₂SO₄ diluée dans 10mL d'eau distillée, dans lequel 1 mL de la solution à titrer est additionnée. Le mélange est laissé sous agitation thermique à 40 °C pendant une demi-heure, ensuite un dosage est effectué avec

Etude expérimentale

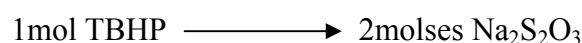
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1M), la solution au début tend vers la couleur marron puis jaune. Le volume équivalent est mentionné quand la solution devienne transparente.

Le dosage est traduit par les équations suivantes :



*Méthode de calcul:

D'après la réaction:



$$\text{Donc : } n_{\text{TBHP}} = n_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} / 2 = \text{Ca. Va} / 2$$

IV-2- Mode opératoire du test catalytique :

Dans un ballon Bicol équipé d'un réfrigérant (figure 5), un mélange de 3 mL de cyclohexène avec 15 mL d'heptane et 1mL de l'étalon interne (1,2-diméthoxyéthane) est introduit. Une fois la température désirée est atteinte, la phase organique du mélange (TBHP+Heptane) et une quantité du catalyseur sont ajoutées où le temps t_0 est considéré.

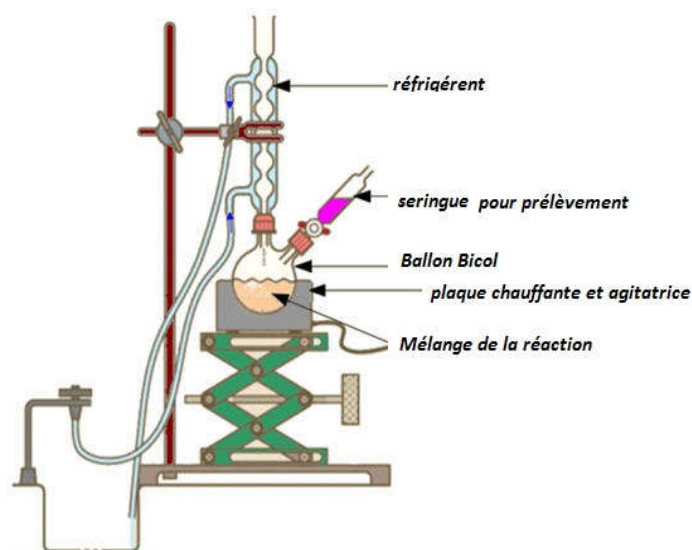


Figure5: Montage de réaction d'oxydation du cyclohexène.

L'évolution de la réaction au court du temps est suivie par une analyse de la chromatographie en phase gaz (CPG). Pour cela un mélange est préparé qui contient

Etude expérimentale

0,1g de la triphényl phosphine (TPP), 1 mL d'heptane et 0,9mL du mélange réactionnel. L'ajout de la triphényl phosphine est nécessaire afin de convertir l'hydroperoxyde de tertiobutyl (TBHP) restant en alcool correspondant. Le TBHP détruit la colonne chromatographique.

IV-3- Analyse par chromatographie en phase gaz :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative la plus employée car elle allie la rapidité et l'efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la figure 6.

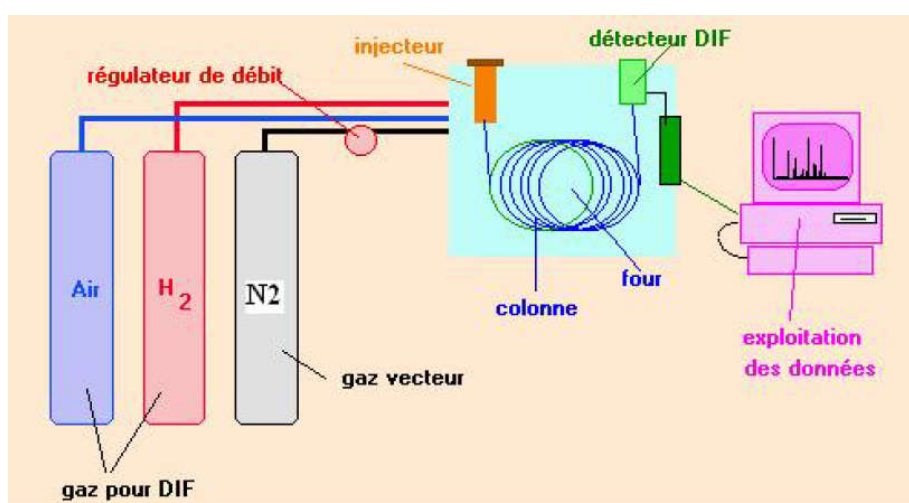


Figure 6: Schéma général d'un chromatographe en phase gaz.



Figure 7: chromatographie en phase gaz(LCSCO, Tlemcen).

A. Conditions d'utilisation :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC14-B (figure 7), équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Pressions :

$$P(N_2) = 25\text{KPa}$$

$$P(O_2) = 20\text{KPa}$$

$$P(H_2) = 40\text{KPa}$$

Température de la colonne : (4 min) à 80°C (montée de 10°C/min) jusqu'à 120°C puis 12 min.

B. Etalonnage de la CPG :

Des mélanges de composition différents sont préparés avec soin. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange cyclohexène, les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène et l'étalon interne (1,2 Dimethoxyethane). Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que les surfaces de chaque constituant sont bien déterminées. L'équation pour permettre de calculer le coefficient de réponse est la suivante:

Etude expérimentale

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

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

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

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

C. Calcul de la conversion et de la sélectivité :

***La conversion :** La conversion est calculée avec la formule suivante :

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

n_0 : nombre de moles de cyclohexène au début de la réaction

n_1 : nombre de moles de cyclohexène à l'instant t.

***La sélectivité :** La sélectivité est calculée avec la formule suivante :

$$\text{Sélectivité(\%)} = 100 \cdot S_i / S_{i,n}$$

S_i : Surface du produit i

Etude expérimentale

Références:

- [1] S. Damyanova, C. Perez, A., M. Schmal, J. Bueno, M,C., Applied Catalysis A: 234 (2002) 271–282.
- [2] S. El-korso thèse doctorat, Département de chimie, Tlemcen, Tlemcen, 2013.
- [3] C. Saoula mémoire de master, département de chimie, Tlemcen, 2015.

Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous rapportons et discuterons les résultats des analyses physico-chimiques ainsi que les résultats des tests catalytiques des catalyseurs avec différents teneur en cérium X % CeO₂/SiO₂ (X=2,5; 5 ; 10). CeO₂/SiO₂ qui a une couleur beige est obtenu par imprégnation de dioxyde de cérium sur le support silice, suivi d'un traitement thermique à 500 °C.

II. Caractérisation des catalyseurs :

1. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET) :

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ ainsi que la distribution des tailles de pores BJH de l'échantillon SiO₂ et les matériaux X % CeO₂/SiO₂, calcinés à 500 °C sont représentés dans la figure 1. Rappelons que le SiO₂ a subi un dégazage de 2 h à 250 °C et les X % CeO₂/SiO₂ ont été dégazés pendant une nuit à la même température.

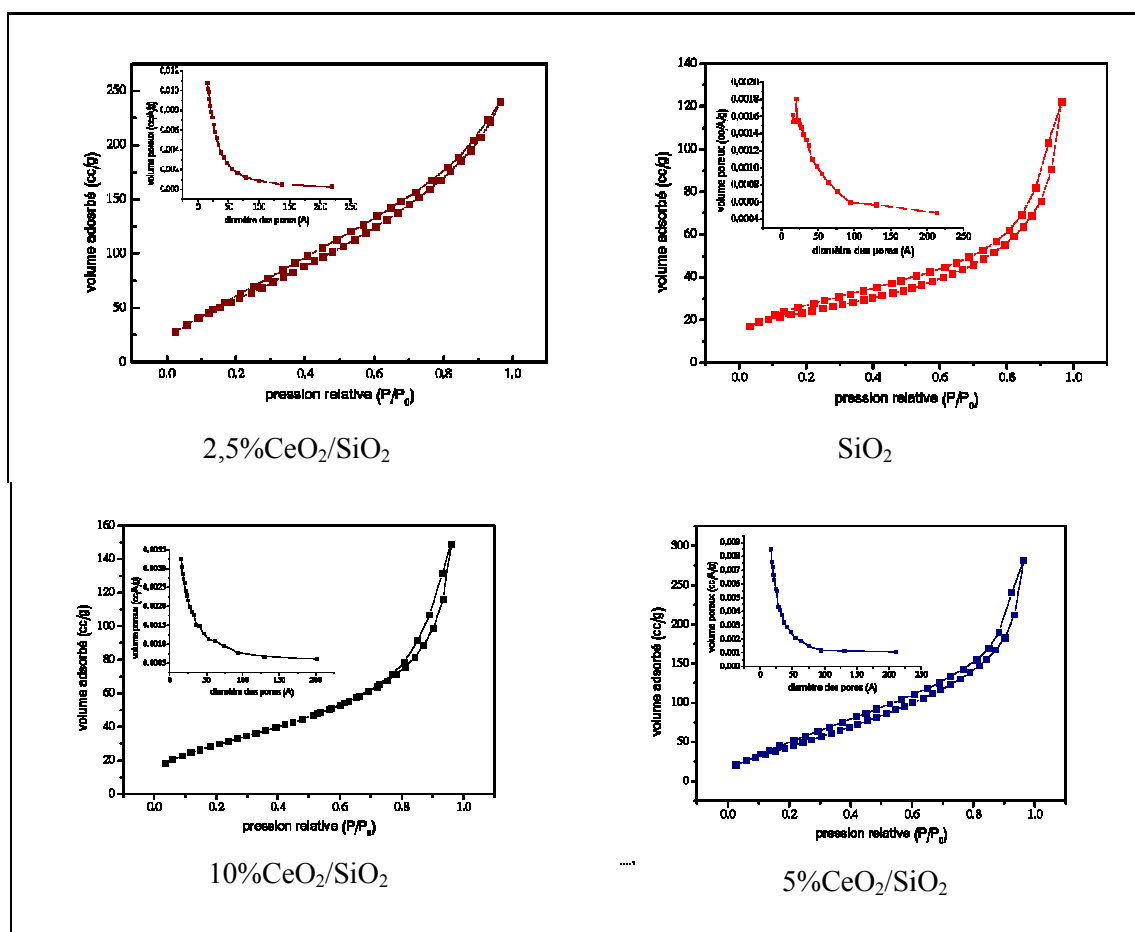


Figure 1: Isotherme d'adsorption-désorption des différents matériaux.

D'après le classement IUPAC [1], tous nos échantillons présentent des

isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis H3 ce qui indique que ce sont des matériaux mésoporeux.

Le tableau 1 regroupe les résultats BET et BJH des solides. Les résultats montrent que la silice possède une surface de 83 m²/g (temps de dégazage 2h) et la surface spécifique des matériaux X% CeO₂/SiO₂ a diminué avec l'augmentation de la quantité de la cérine ajoutée au support. Ceci peut être expliqué par la pénétration de la cérine dans les pores de la silices qui a bloqué les pores du support [2].

Tableau 1 : Surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores des matériaux

$d_p(\text{Å})$	$V_P(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	Catalyseurs
41	0,171	83	SiO ₂
31	0,330	242	2,5%CeO ₂ /SiO ₂
33	0,418	198	5%CeO ₂ /SiO ₂
31	0,210	111	10%CeO ₂ /SiO ₂

2. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les spectres de diffraction des rayons X pour les échantillons X % CeO₂/SiO₂ (X=2,5 ; 5 et 10), CeO₂ et SiO₂ sont représentés dans la figure 2.

D'après le diffractogramme du support SiO₂, un large pic au environ 2θ=22° est détecté correspondant à la structure amorphe de la silice [3].

Pour CeO₂, elle présente une structure fluorine à partir des 4 pics intenses remarquables au environ de θ=28 ; 33 ; 47 et 56° correspondant aux réflexions des plans (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) et (3 1 1) [4].

En ce qui concerne CeO₂/SiO₂ aucune nouvelle phase n'est détectée ce qui démontre que CeO₂ et SiO₂ sont des phases indépendantes dans les particules [5]. Les résultats montrent aussi que le dépôt de la cérine sur la silice n'affecte aucun changement sur la structure [6].

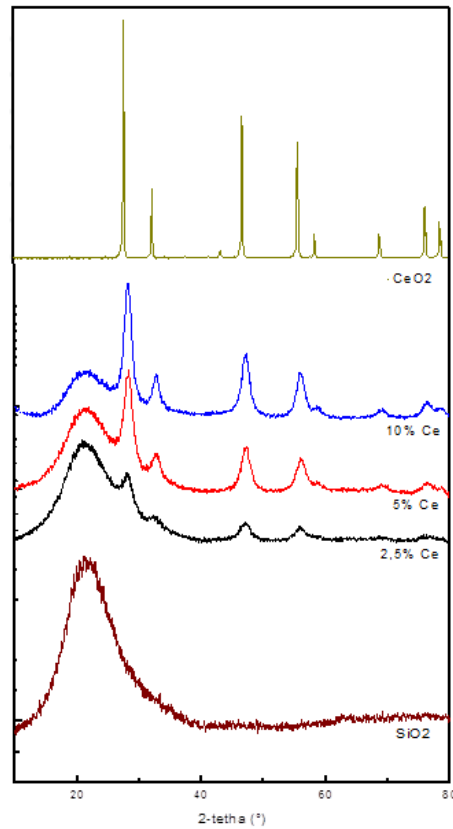


Figure 2: diffractogrames des diffractions des rayons X (DRX) des solides.

3. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) :

La figure 3 représente les différents spectres (IFTR) pour les matériaux $X\%\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ ($X=2,5$; 5 et 10).

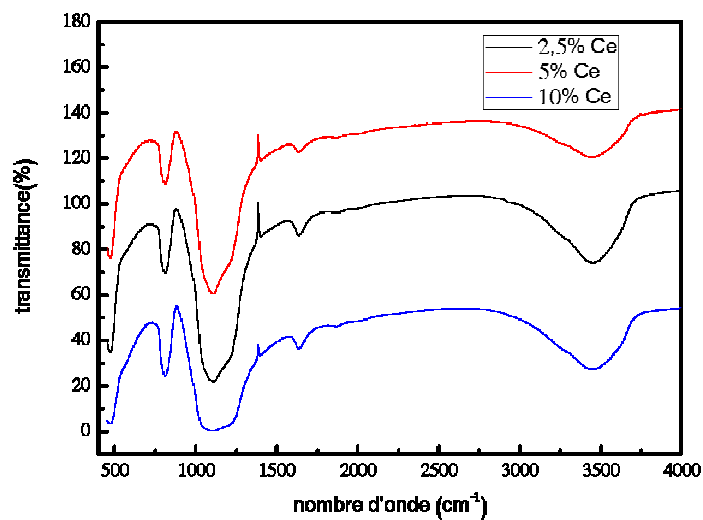


Figure 3: Spectres IFTR des échantillons $X\% \text{CeO}_2/\text{SiO}_2$.

En analysant ces spectres, les bandes présentes sont attribuées à:

*1650 cm^{-1} : vibration de déformation de molécules d'eau fortement absorbés.[7]

*512 cm^{-1} : vibration de liaison (Ce-O) [8].

*793 cm^{-1} : vibration d'élongation symétrique (Si-O-Si) [9].

*1060 cm^{-1} : vibration d'élongation asymétrique de bande (Si-O-Si) [10].

*3500 cm^{-1} : vibration des groupes Silanol isolés (Si-OH) [9].

III. Résultats des tests catalytiques :

1. Effet de la teneur en Cérium :

Nous avons testé nos catalyseurs $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ à différentes teneurs en cerium, ainsi que le support dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde d'hydrogène TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau 2.

Il est à rappeler que la réaction est dirigée vers la production de l'époxyde dans le cas de la présence des catalyseurs ayant des propriétés redox et vers la formation des produits d'oxydation allylique dans le cas des catalyseurs acides suivant le schéma indiqués ci-dessous [11, 12].

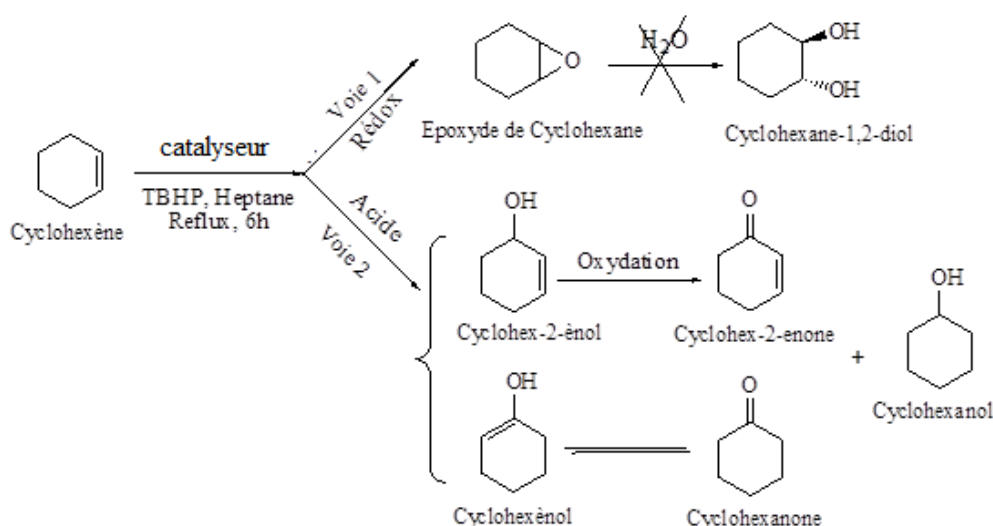


Schéma 1 : Différentes voies de l'oxydation du cyclohexène par TBHP.

Tableau -2- : Effet de la teneur de cerium sur l'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

Sélectivité en Enol (%)	Sélectivité en Enone (%)	Sélectivité en One (%)	Conversion de cyclohexène (%)	TBHP consommé (%)	Catalyseur
45	23	32	20	96	SiO ₂
25	5	70	21	86	2,5% CeO ₂ /SiO ₂
16	4	80	70	94	5% CeO ₂ /SiO ₂
5	3	92	57	93	10% CeO ₂ /SiO ₂
12	3	85	27	95	50% CeO ₂ /SiO ₂

Conditions opératoires : 5,5ml de TBHP, 25ml d'Heptane, 3ml de cyclohexène, T=65°C, t=6h, m_{cata}= 0,1g.

Au début, nous avons testé l'effet du support seul SiO₂ traité thermiquement à 500°C sur la réactivité de la réaction. Les résultats indiquent l'obtention d'une conversion en cyclohexène de 20% ainsi qu'une sélectivité en One, Enone, Enol 32, 23 et 45% respectivement.

Le dépôt de la cerine sur la silice avec différentes teneurs en cerium a pu promouvoir d'avantage l'activité, dont la conversion du cyclohexène a augmenté jusqu'à 70% pour le catalyseur 5 % CeO₂/SiO₂ puis elle a diminué pour le matériau 10 % CeO₂/SiO₂ ce qui peut être justifié par la saturation des sites actifs. En ce qui concerne la sélectivité, la réaction est orientée vers la formation seulement des produits d'oxydation allylique où 90 % de cyclohexanone est obtenue en présence de 10 % CeO₂/SiO₂.

En effet, la cérine, connue par ces propriétés d'oxydo-réduction importantes et la grande mobilité de son oxygène de réseau à la surface, a contribué à la réactivité catalytique dans la réaction d'époxydation [13], de plus les catalyseurs à base de silice ont orienté la réaction vers l'époxydation [14]. Par contre dans notre cas, l'incorporation de la cérine avec la silice a dirigé la réaction vers la voie d'oxydation.

Umoren et al. [18], ont étudié l'effet de l'addition des nanoparticules de cérine à la pectine comme inhibiteur de corrosion de l'acier X60 dans une solution de HCl,

et ils ont trouvé que l'addition de CeO_2 peut exercer des effets antagonistes ou synergétiques en fonction de la température, le temps d'immersion et la concentration.

Pour cela, nous avons pensé à préparer le matériau 50 % $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ afin d'augmenter la concentration en cerium et le tester dans notre réaction. Mais aucun changement n'est remarqué (tableau 2).

Nous avons étudié aussi l'effet de la température en présence de nos échantillons. Les résultats sont discutés par la suite où la réaction est orientée vers les produits d'oxydation allyliques.

En conclusion, En présence de l'oxyde de cérium supporté sur la silice le cyclohexène réagit avec le TBHP en formant les produits d'oxydation. Ceci est due peut être à la méthode de préparation dont le temps de contact de la cérium dans la silice n'était pas suffisant (5 h) ou peut-être à la présence du caractère acide du matériau qui emporte sur le caractère rédox. Nous suggérons d'étudier ces paramètres en perspective.

Le catalyseur 5 % $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ a présenté une meilleure activité catalytique par rapport aux autres catalyseurs. Par conséquent nous étudierons par la suite l'effet de plusieurs paramètres en présence de ce catalyseur.

2. Effet de la température :

Les résultats de l'effet de la température (T_{amb} (25°C)- 40°C – 65°C – 75°C) sur la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant sont représentés dans la figure suivante:

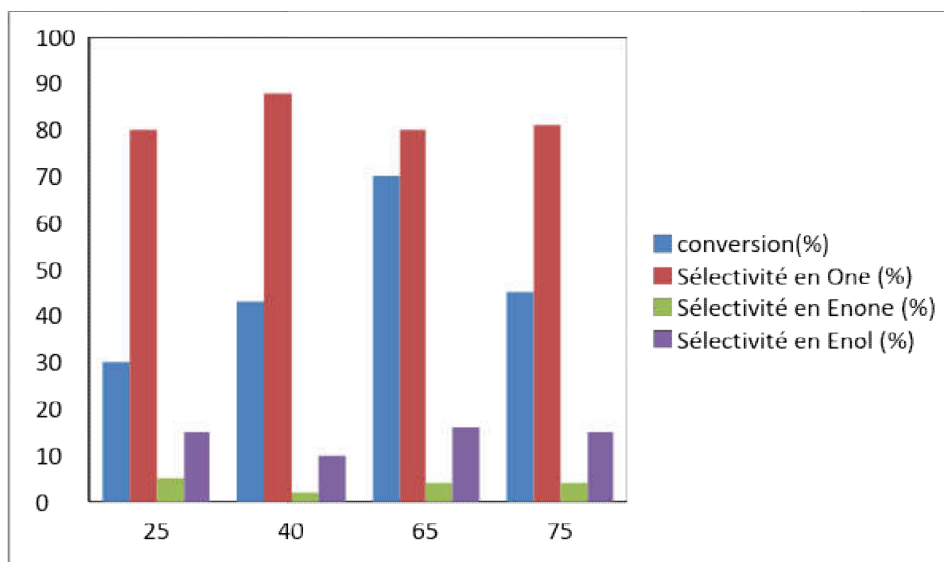


Figure 4 : Effet de la température sur la conversion et la sélectivité de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP.

Les résultats indiquent que 65 °C est la température adéquate pour avoir la meilleure activité catalytique de ce matériau qui représente 70 % de conversion en cyclohexène et 80 % de sélectivité en cyclohexanone. En outre, le cyclohexanone est le produit majoritaire quel que soit la température de réaction.

3. Stabilité et lixiviation :

La lixiviation a été faite afin de voir si le passage du catalyseur vers la phase organique s'effectue. Dans ce but, les réactions du cyclohexène en présence du catalyseur 5 % CeO₂/SiO₂ a été étudiée. Après 6 h de réaction, les deux phases organique et solide ont été séparées. La solution de la phase organique a été lancée de nouveau pendant 2 heures en ajoutant une quantité de chaque réactif et en chauffant jusqu'à la température de reflux. Les résultats de cette réaction n'ont montré aucune conversion de cyclohexène et aucun produit n'est formé (One, Enone, Enol). Des résultats similaires sont obtenus par S.El korso et al.[11, 15], qui ont testé la lixiviation des matériaux VO₂-SiO₂ et VO₂/CeO₂ dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, et aussi par M.Ghiachi et al. [16] en utilisant du RuO₂/Co₃O₄/CeO₂ dans la même réaction. Ces résultats indiquent que le catalyseur CeO₂/SiO₂ n'est pas passé en solution et cela confirme que la réaction s'effectue en catalyse hétérogène.

Nous avons étudié la stabilité du catalyseur 5 % CeO₂/SiO₂ dans la réaction d'oxydation du cyclohexène: Les résultats de stabilité (tableau 3) ont montré une

diminution remarquable d'un cycle à un autre, cela signifie que le matériau 5 % CeO₂/SiO₂ n'est pas très stable dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, ceci est peut être justifié par la perte en masse (tableau 3) ou par le milieu réactionnel contenant des oxydants ou de produits polaires qui causent une perte partielle de la structure mésoporeuse et une destruction des sites actifs, ce qui entraîne une désactivation irréversible du catalyseur[17].

Tableau 3 : Résultats des tests de stabilité du catalyseur 5% CeO₂/SiO₂ dans la réaction d'oxydation du cyclohexène :

Sélec Enol (%)	Sélect Enone (%)	Sélec One (%)	Conso TBHP (%)	* Conv Cor (%)	Conv (%)	Masse du catalyseur	Cycle
16	4	80	94	70	70	0.1	1er
25	5	70	88	50	50	0.1	2ème
6	5	89	75	28	11	0.04	3ème

Conditions opératoires : 5,5ml de TBHP, 25ml d'Heptane, 3ml de cyclohexène, T=65 °C, t=6h, m_{cata}= 0,1g.

* : conversion du cyclohexène corrigée para port à 0,1g der catalyseur.

4. Energie d'activation :

Pour évaluer certaines performances du matériau CeO₂/SiO₂, l'énergie d'activation est déterminée. Cependant l'ordre de la réaction est vérifié. En supposant que la réaction est d'ordre 2, l'équation cinétique de la réaction du cyclohexène de la réaction s'écrit : $1/[C6ene] = k t + 1/[C6ene]_0$

La figure 6 représente l'évolution de 1/[cyclohexène] en fonction de temps pour la température 65 °C. La courbe de tendances indique que le coefficient de détermination (R²) proche de 1 ce qui signifie que l'évolution de l'époxydation du cyclohexène est d'ordre 2.

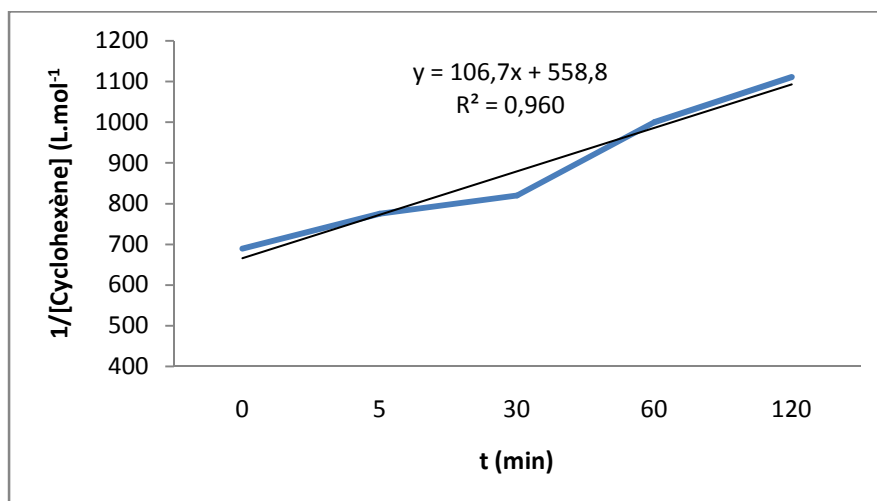


Figure 6 : L'évolution de $1/[\text{cyclohexène}]$ en fonction de temps pour la température 65 °C .

La concentration du cyclohexène est proportionnelle avec le temps, d'où nous avons pu établir les constantes de vitesse k à différentes températures. Ainsi nous avons déterminé l'énergie d'activation (figure 7) en utilisant l'équation d'Arrhenius :

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Où:

K : constante de vitesse

A : facteur pré exponentiel

E_a : énergie d'activation (cal.mol^{-1})

R : constante du gaz parfait ($2\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température en (Kelvins)

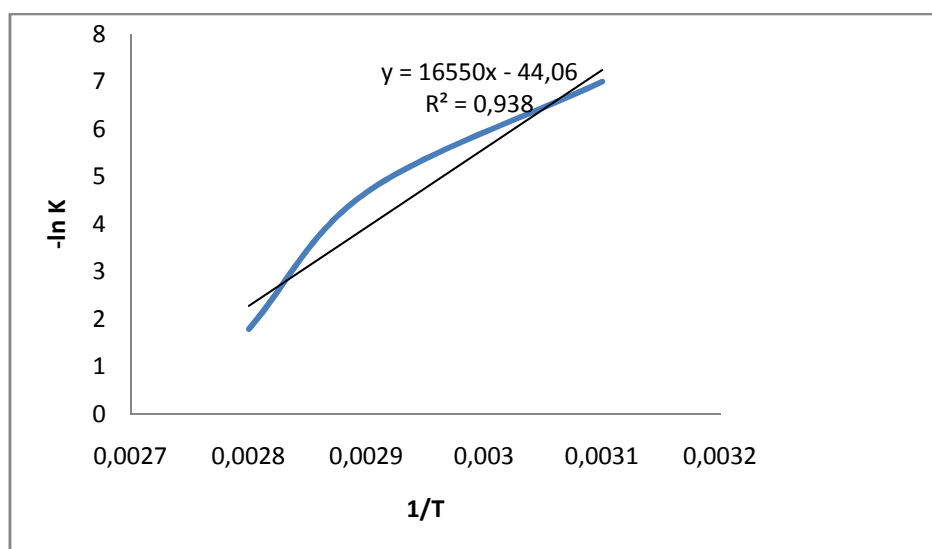


Figure 7 : Variation de $-\ln(K)$ en fonction de $1/T$

L'énergie d'activation est déduite à partir de la pente et qui vaut 28 Kcal.mol⁻¹. Cette énergie de la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence du matériau CeO₂/SiO₂ est plus ou moins basse ce qui indique que la réaction est facilement faisable vu qu'elle ne nécessite pas une énergie d'activation élevée, résultat similaire à celui de B.M Reedy [18]

Références

- [1] K. Sing, S. W., D. Everett, H., R. Haul, A. W., L. Moscou, R. Pierotti, A., T. Siemieniowska, *Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [2] T. Radhika, S. Sugunan, *Catalysis Communications* 8 (2007) 150-156.
- [3] B. Reddy, M., P. Lakshmanan, A. Khan, *Physical Chemistry* 108 (2004) 16855-16863.
- [4] X. Zhao, R. Long, Y. Chen, Z. Chen, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1716-1720.
- [5] B. Zhu, Z. Luo, *Materials Research Bulletin* 34 (1999) 1507–1512.
- [6] M.I. Zaki , H. Knozinger, B. Vielhaber, *journal of physics* 17 (1987) 201.
- [7] K. Narayana, V., B. Raju, D., S. Masthan, K., V. Rao, V., P. Rao, K., A. Martin, *journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223 (2004) 321-328.
- [8] R. Deus, C., M. Cilense, C. Foschini, R., M. Ramirez, A., E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 245-251.
- [9] V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. Di Serio, R. Tesser, E. Santacesaria, *Applied Catalysis A* 246 (2003) 49-68.
- [10] V. Murgia, E.M.F. Torres, J.C. Gottifredi, E.L. Sham, *Applied Catalysis A* 312 (2006) 134-143.
- [11] S. Elkorso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 394 (2014) 89-96.
- [12] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 6 (2016) 110375–110382.
- [13] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 63382-63392.
- [14] S. El-korso thèse doctorat, Département de chimie, Tlemcen, Tlemcen, 2013.
- [15] S. El-korso , S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 63382–63392.
- [16] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, S. Habibollahi, *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 225-230.
- [17] M.N. Timofeeva, O.A. Kholdeeva, S.H. Jung, J.S. Chang, *Applied Catalysis A: General* 345 (2008) 195-200.
- [18] B.M. Reddy, I. Ganesh, B. Chowdhury, *catalysis today* 49 (1999) 115-121.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

*L'objectif de notre étude était de préparer des matériaux avec des variétés de teneurs en cérium $X\%CeO_2/SiO_2$ ($X=2,5 ; 5 ; 10$) par imprégnation, les caractériser avec les différentes méthodes d'analyses texturales et structurales et enfin de tester leurs performance dans l'oxydation du cyclohexène avec l'hydroperoxyde d'hydrogène comme oxydant.

*La mesure de surface spécifique et volume poreux (BET) a montré que tout nos échantillons présentent des isothermes de type IV avec des boucles d'hystérésis de type 3, ainsi que la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la teneur en cérium.

*L'infrarouge à transformée de fourrier des bandes de vibration de liaison Ce-O, vibration d'élongation symétrique Si-O-Si, vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si, vibration de groupes (Si-OH), alors qu'on a pas remarqué la présence d'une bande de liaison Ce-O-Si.

*La diffraction des rayons X a indiqué la présence de la silice amorphe ainsi que la présence de la cérine fluorine, et a montré aucune existence d'autre phase ou composé.

*les différentes teneurs en cérium de 2,5 ; 5 ; 10 dans le matériau CeO_2/SiO_2 ont été testé et le 5 % a présenté les meilleures performances catalytique.

*En présence de ces catalyseurs, la réaction est orientée vers l'oxydation allylique, malgré que la teneur en cerium soit atteinte à 50%.Résultat inattendu du fait que la cérine possède un pouvoir oxydo-réducteur important.

*L'effet de la température a été testé et il s'est révélé que $65^\circ C$ est la température adéquate pour une meilleure activité catalytique. L'étude cinétique a été également développé d'où l'énergie d'activation et l'ordre 2 de la réaction ont été déterminées.

*l'étude de la lixiviation a été réalisée et a montré que la réaction s'effectue bien en catalyse hétérogène, cependant l'étude de la stabilité a révélé que le catalyseur n'est pas très stable.

*Le seul résultat inattendu était l'orientation de la réaction vers l'oxydation allylique et l'obtention de Cyclohexanone comme produit majoritaire.

*Dont le but d'expliquer les résultats obtenus dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec TBHP comme oxydant, nous proposons en perspective :

1- Caractériser les échantillons avec l'IR pyridine afin de déterminer les propriétés acide

2- Apporter des modifications dans la méthode de préparation principalement le temps de mélange entre le support et la phase active.

Conclusion générale et perspectives

- 3- Préparer d'autres matériaux en utilisant la cérine comme support et la silice phase active.
- 4- tester d'autres méthodes de préparation telle que la co-précipitation.
- 5- Etudier l'effet de la concentration de l'oxydant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène et sur la stabilité du catalyseur.