

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID -TLEMCCEN

Faculté Des Sciences

Département de chimie

Pour l'obtention du diplôme de

Master en chimie



Option : Catalyse et Chimie Verte

Présenté par : M^{elle}. **BOUDJEMAA SOUHILA**

Thème

*Préparation et caractérisation du Vox supporté
sur la Bentonite intercalée au chrome
Application à l'époxydation du cyclohexene*

Soutenu à Tlemcen, le 29/06/2011 devant le jury composé de :

Président Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim Professeur- U.A.B.B Tlemcen

Examineurs M^f BACHIR Redouane Professeur-U.A.B.B Tlemcen

Mme Bendahou Karima Maître de conférence-U.A.B.B Tlemcen

Rapporteur Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim Professeur- U.A.B.B Tlemcen

Année universitaire 2010 -2011



Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail aux etres les plus chers
Au monde « mes chers parents qui mon poussés à donner
ce qui je pouvais comme effort que dieu les protège de
tout malheur.*

A mes sœurs Nouria et Hassiba

Ainsi que mes frères Mouhamed et Adel

*Je le dédié à mes amies les plus proches :Nawel ;Fatima ;
Khadidja et les membres de laboratoire de catalyse et
synthese en chimie organique et surtout Mr N.Belaidi qui
beaucoup*

aider pour terminer ce chemin.

Et toute personne qui me connaisse.



Remerciement

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 **BACHIR Redouane** , professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Monsieur

CHOUKCHOU -BRAHAM Abderrahim professeur à l'Université de Tlemcen, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **CHOUKCHOU -BRAHAM Nour Eddine** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également Monsieur **BACHIR Redouane** Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **Bendahou Karima** Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) et également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.



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

Chapitre I : Etude bibliographique.

I. Les argiles.....	2
I.1. Généralités et classification.....	2
I.2. La montmorillonite.....	3
I.3. Propriétés des argiles.....	4
I.4. Domaine d'utilisation.....	4
II. Préparation des matériaux argileux	4
II.1. Pontage des argiles.....	4
II.2. Caractéristiques.....	5
II.3. Pontage chrome.....	6
II.4. Préparation par Imprégnation.....	6
II.5. Matériaux à base de vanadium.....	8
III. Epoxydation du cyclohexene	8
III.1. Introduction	8
III.2. L'époxydation par les matériaux de transition	9
III.3. Paramètres d'époxydation du cyclohexene par TBHP en présence de Mo(CO) ₆ comme catalyseur	9
III.4. Utilisation des catalyseurs à base d'argile dans l'époxydation.....	10

Chapitre II : Partie expérimentale

A. Préparation des matériaux argileux	11
I. Préparation des supports.....	11
I.1. Préparation de la Bentonite.....	11
II. Préparation du catalyseur.....	11
B. Méthodes et techniques de caractérisation	12
I. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	12
II. UV-Visible du solide	12
III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	14
IV. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	15
V. Caractérisation des catalyseurs par la réaction teste.....	15

Chapitre III : Résultats et discussion

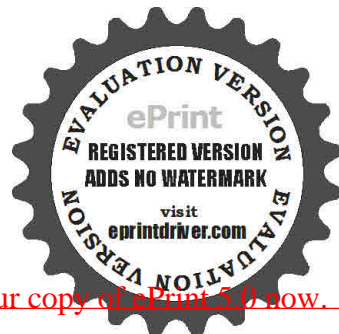
I. Caractérisation des matériaux argileux	20
I.1. Capacité d'échange cationique de la la Bentonite.....	20
I.2. Caractérisation du catalyseur.....	20
I.2.1. Caractérisation par UV-vis solide.....	20
I.2.2. Caractérisation par spectrométrie Infrarouge (FTIR).....	22
I.2.3. Caractérisation par microscopie MEB/EDX.....	24
II. Réaction teste : Epoxydation du cyclohexene	24
1. Effet de support.....	24
2. Effet du rapport Cr/Argile et le pourcentage de vanadium.....	24
3. Effet de solvant.....	24



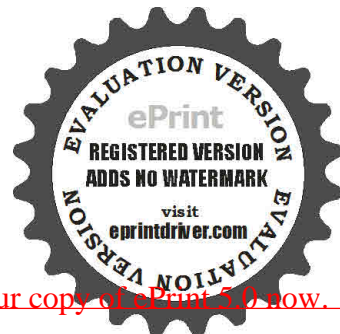
Sommaire

Conclusion générale28

Références bibliographiques



Introduction générale



Introduction générale

Les alcènes, dérivés des ressources naturelles ou comme produits synthétiques, sont très abondantes. Pour les valoriser, une des transformations les plus utilisées est l'époxydation [1].

Les époxydes sont des intermédiaires organiques importants, ils subissent des réactions d'ouverture d'anneau en présence d'autres réactifs pour donner des produits organiques mono ou bi-fonctionnels [2]. Ils sont des précurseurs valables pour la synthèse des drogues, des peintures, des additifs et dans l'industrie agrochimiques [3,4].

L'époxydation du cyclohexène qui est le but de notre étude a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertiobutyle ou l'eau oxygénée [2]. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexénol, la cyclohexénone, le cyclohexane diol et la cyclohexanone

Les métaux de transition de haute valence telle que Mo(VI), V(V) et Ti(V) sont des bons catalyseurs pour l'époxydation des alcènes [2].

Les catalyseurs solides, stables, poreux (à grande surface spécifique), comportant une phase active bien dispersée, destinée à l'activation de l'oxydant à proximité du composé organique, permettent d'accroître sensiblement la vitesse de la réaction. Divers solides peuvent répondre à cet objectif. Les argiles pontées, constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire. Ces solides sont obtenus par intercalation de l'argile avec des cations de différentes natures, lesquels augmentent l'espacement basal et donnent des propriétés supplémentaires à l'argile. La nature de l'argile, ainsi que la nature d'oxyde métallique ponté contribuent à l'augmentation de l'acidité [5, 6] du solide d'une façon significative.

La préparation des argiles pontées peut être contrôlée en agissant sur différents paramètres : le temps de vieillissement, la nature du sel précurseur (qui est primordiale dans le pontage), la température d'hydrolyse, le rapport OH/métal, etc.... L'étude de la structure, la composition, la connaissance de la taille des particules, leur morphologie, leur porosité, ... ont une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions, dont le but d'élargir leur domaine d'utilisation.

Ce travail a pour but la valorisation d'une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental et sa disponibilité. La modification de la structure de la montmorillonite en intercalant des poly-cations hydroxy-métalliques, permet: i) de créer des pores, ii) d'élargir la distance basale, iii) d'augmenter la surface spécifique.

Pour cela, nous avons préparé quatre catalyseurs 5V/B-Cr-5, 5V/B-Cr-10, 10V/B-Cr-5 et 10V/B-Cr-10 que nous les avons caractérisé par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX, UV-visible du solide et infrarouge à transformée de Fourier. Nous les avons testés dans la réaction d'époxydation du cyclohexène.



Chapitre I: Etude bibliographique



I. Les argiles :

I.1. Généralités et classification :

Le terme argile désigne des particules solides d'aluminosilicates dont les diamètres sont inférieurs à $2\mu\text{m}$. Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets «élémentaires» dont le squelette est essentiellement constitué par des ions d'oxygènes et hydroxyles. Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités de squelette [7].

- + La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de Si^{4+} , Al^{3+} .
- + La couche octaédrique : est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions d' Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

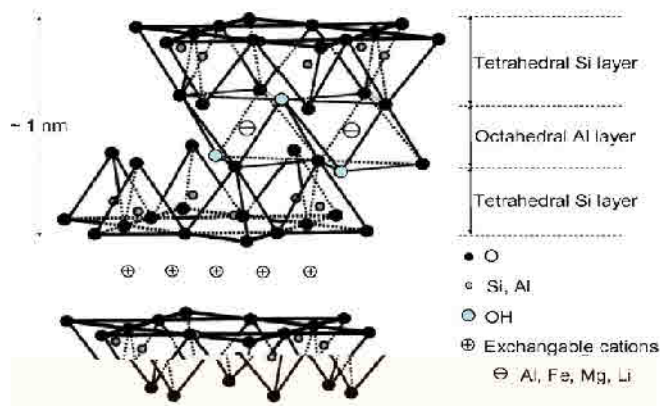


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [8]

Selon la constitution des feuillets on distingue trois types de minéraux argileux [9 – 12]

A-Type (1:1) feuillet de 7 \AA d'épaisseur résultant de la superposition d'une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$ et d'une couche tétraédrique SiO_4 .

B-Type (2:1) Feuillet de 10 \AA d'épaisseur dans lequel deux couches SiO_4 ensèrent une couche octaédrique de $\text{Al}(\text{OH})_6$.

C-Type (2:1:1) Feuillet de 14 \AA d'épaisseur dans lequel une entité de type (2:1) est liée à une couche octaédrique.



I.2. La montmorillonite :

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des Smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de **bentonite**, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

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



Où : M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique,

IV : désigne la couche tétraédrique,

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$a = 5,2 \text{ \AA} \text{ et } 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} \text{ et } 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

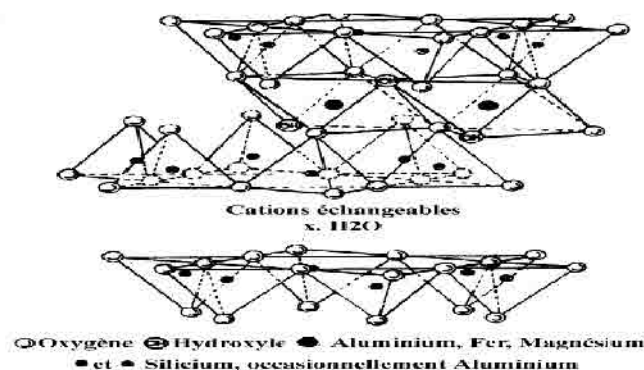


Figure 2 : Structure de la montmorillonite [13].

La bentonite est friable, tendre et onctueuse au toucher, sa couleur varie considérablement : blanche, crème, ocre, marron, rouge, vert et bleu sombre. La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de plasticité ; elle est souvent utilisée dans les boues de forage. Son pouvoir gonflant est considérable, le volume de la bentonite peut varier de trois à trente fois [7].



I.3. Propriétés des argiles :

Les propriétés des argiles sont nombreuses, celles-ci peuvent être physiques ou chimiques, les plus importantes sont :

- Le gonflement en présence d'un liquide polaire en particulier l'eau (dans le cas des argiles expansibles) ;
- La déshydratation ;
- La capacité d'insertion d'éléments, de molécules neutres ou chargées.
- La densification par des moyens thermique ou mécanique...

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

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g [14].

I.4. Domaine d'utilisation :

Du fait des propriétés présentées par la montmorillonite telles que le gonflement et la capacité d'adsorption et d'échange cationique, qui rendent son application (sous la forme brute ou modifiée) très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière (oxydation du CO [15], méthylation sélective du toluène [16], oxydation des COV contenant de l'azote [17], alkylation des aromatiques [18], adsorbant de cadmium [19]...).

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment. Elle est utilisée ainsi en chromatographie comme phase stationnaire.

II. Préparation des matériaux argileux :

II.1. Pontage des argiles :

Les argiles à pilier sont considérées comme une nouvelle génération des matériaux microporeux, où de grands pores bidimensionnels permettent à des grandes molécules de réagir. Ces matériaux sont préparés par intercalation des cations compensateurs après :



échangé le cation original dans l'espace interfoliaire avec différents précurseurs par condensation d'espèce hydroxylée en solution. Cette technique est plutôt générale, elle a été appliquée à Al, Ti, Cr, Zr, Fe, Si [20,21].

Après calcination, les précurseurs insérés de cations deviennent des oxydes, espèces rigides thermiquement stables appelée piliers. Ils maintiennent les couches d'argile et empêchent leur effondrement à des températures élevées [20].

L'objectif principal du pontage des argiles est de réaliser un espacement basal aussi grand que possible, dont l'opération contribue au développement de la surface spécifique, du volume poreux, de polarité et d'autres caractéristiques qui régissent leur utilisation comme catalyseurs [20]. En raison de ces possibilités étendues, en plus de leur compatibilité avec l'environnement et leurs bas prix, beaucoup d'effort sont consentis pour découvrir de nouvelles méthodes d'utiliser des argiles sous leurs formes originales ou modifiées comme catalyseurs pour des réactions organiques diverses [22].

Bergaya (1994) a suggéré trois critères qui doivent être respectés pour que le pontage ait lieu avec succès :

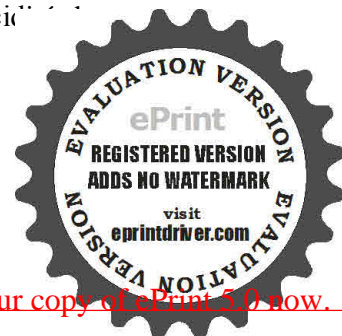
- (i) l'intercalation : généralement par échange des cations interfoliaires inorganiques avec d'autres cations donnant naissance à des piliers, l'augmentation de l'espacement d_{001} d'au moins 0,7 nm (ce qui donne une structure avec des propriétés semblables à celles des zéolithes) ;
- (ii) d'une hauteur libre qui n'est pas toujours correctement évaluée par des mesures de porosité ;
- (iii) l'espacement basal et la hauteur libre ne change pas lorsque le matériau est chauffé à au moins 200 °C et, dans certains cas jusqu'à 700-800°C, en milieu anhydre ou en présence d'une atmosphère hydrothermales, de même lorsque le pH varie (en milieux acides ou basiques) [23].

Le pontage défini par ces trois notions (intercalation, porosité et stabilité thermique) conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaire, traduit du terme anglais par *pillared inter-layered clays (P.I.L.C)*.

II.2. Caractéristiques [24]:

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes :

- Un écartement Δd entre les feuilletts suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier ;
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle ;
- Une porosité importante ;
- Une acidité développée qui peut être de force et d'origine différente (acide de Brönsted ou de Lewis).



II.3. Pontage au chrome :

De nombreux auteurs se sont intéressés au pontage au chrome, en variant les conditions de préparation ainsi que le temps de vieillissement du polymère.

Tzou et coll [25], ont étudié la préparation de l'argile pontée au chrome. Les échantillons pontés par des solutions préparés à 95 °C et pendant 36 h donnent les meilleurs espacements basaux 27,6 Å. Une étude similaire a été entreprise sur une montmorillonite algérienne (région de M'zila Mostaganem) par Bouchenafa-Saib et coll [26]. Les résultats obtenus montrent que la montée de température et l'augmentation du temps de vieillissement de la solution d'intercalation sont tous deux preuves d'un bon pontage. Le matériau obtenu est thermiquement stable jusqu'à 300 °C, alors qu'à 400 °C, un effondrement de la structure est remarqué.

Stararo et coll [27] ont préparé les argiles à piliers de chrome par reflux de la suspension aqueuse de la montmorillonite sodée avec différents quantités d'acétate de chrome (III) et calciné à 400 °C durant 4 h dans une atmosphère d'ammoniaque, pour éviter l'oxydation de Cr³⁺. Ils ont trouvé un espacement basal de 1,53 nm et une surface spécifique de 333 m²/g.

Mishra et coll [28] ont signalé que l'échange ionique avec le complexe d'acétate de chrome (III) en multi-étape donne des surfaces spécifiques et des distances basales importantes en comparaison avec celui en une seule étape. Les matériaux synthétisés sont stables à 500°C. Ils ont montré en plus la présence des sites de Bronsted en raison de l'activation acide avant le pontage.

Benattallah [29] a montré que lorsque le rapport Cr/Argile augmente ; la distance basale augmente légèrement de 1,61 nm à 1,66 nm. Il a expliqué ceci par la formation des polymères qui sont retenus sélectivement entre les feuillets argileux, même en présence d'autres espèces à degré de polymérisation plus important, qui sont en général fixées à la surface externe du feuillet.

II.4. Préparation par Imprégnation: [30]

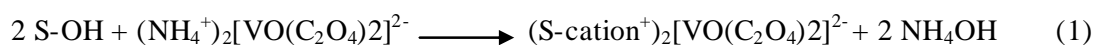
Des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés peuvent être préparés par plusieurs méthodes. L'imprégnation est la plus simple technique de préparation, elle est extensivement utilisée pour préparer des catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés. Le terme imprégnation dénote un procédé par lequel un certain volume d'une solution aqueuse ou non aqueuse contenant un composé de vanadium est adsorbé dans les pores d'un oxyde inorganique.

Deux procédures d'imprégnation peuvent être distinguées. Si le support est plongé dans une quantité excessive de solution, le processus s'appelle imprégnation humide. De plus le contrôle précis du chargement d'oxyde de vanadium est réalisé avec une technique appelée imprégnation sèche, imprégnation de volume de pore ou imprégnation naissante d'humidité.

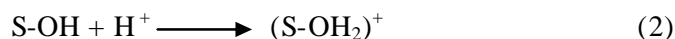
Le support est alors entré en contact avec une solution de concentration appropriée correspondant dans la quantité à tout le volume connu de pore du support, ou légèr



inférieur. Ceci permet la commande précise de la concentration de l'oxyde actif de vanadium contenue dans le support. Cependant, le maximum du chargement disponible dans une imprégnation simple est limité par la solubilité du réactif et/ou le besoin de multiples étapes d'imprégnation devraient être appliquées. V_2O_5 a une basse solubilité dans les solutions aqueuses et non aqueuses et donc, beaucoup d'auteurs préparent les catalyseurs à base d'oxyde de vanadium supportés en imprégnant le support avec un soluté, par exemple NH_4VO_3 ou il est dissous dans l'acide oxalique aqueux. Le processus d'imprégnation est suivi par une étape de séchage et de chauffage dans laquelle l'oxyde de vanadium est chimiquement ancré sur le support. Ceci est illustré dans la figure 3. La solution bleue foncée résultante contient le composé $(NH_4)_2[VO(C_2O_4)_2]$, le vanadium étant dans l'état de l'oxydation +4. L'avantage de cette méthode est que des quantités beaucoup plus élevées de NH_4VO_3 sont dissous puisque ce composé est faiblement soluble dans l'eau. L'acide oxalique agit en tant qu'agent réducteur, qui favorise la formation de V^{4+} . L'interaction de ce complexe ionique d'oxalate avec le support (dénoté S) peut procéder par l'intermédiaire d'une réaction d'échange ionique :



Comme la sorption de ces complexes est effectuée dans des solutions acides avec un $pH < 2$, les groupes de l'hydroxyle extérieur sont protonés et la surface de support possède une charge positive :



Une réaction de substitution de ligand peut avoir lieu avec le mécanisme d'échange ionique. La substitution du ligand implique l'échange des ligands du métal complexe pour les groupes fonctionnels de l'oxyde de soutien :

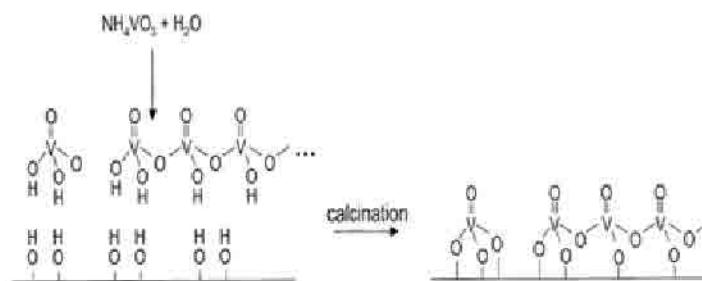
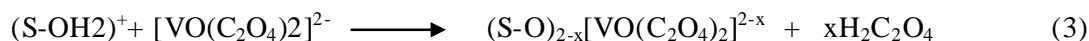


Figure 3: Imprégnation avec une solution aqueuse de NH_4VO_3 suivie d'une calcination en oxygène

Lors de la calcination sous air, les molécules d'eau adsorbées sur le support et autour des oxydes de vanadium sont éliminées et les oxydes de vanadium sont oxydés principalement à l'état d'oxydation +5.



II.5. Matériaux à base de vanadium :

Il n'y a pas de travaux sur le vanadium chargé sur une argile intercalée au chrome ; donc nous citons quelques travaux sur vanadium-argile. Ocelli et coll. [31] ont montré que la présence de vanadium sur la surface des catalyseurs V-Al-PILCs conduit à une diminution dans la rugosité extérieure.

D'après l'étude faite par Khelder et coll. [32] qui ont préparé des catalyseurs V/argile par imprégnation de vanadium sur Al-Montmorillonite avec la solution NaVO_3 , ils ont remarqué que l'imprégnation de vanadium a préservé la structure du support mais avec une forte diminution de la surface spécifique des pores des solides. Ils ont montré la présence des espèces de vanadium NaV_3O_8 , AlVO_4 et V_2O_5 dans les solides imprégnés lors de la calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$. En 2006 [33], ils ont caractérisé les sites de vanadium sur une argile acidifiée et ils ont étudié aussi les propriétés catalytiques pour l'oxydation des sulfites en phase liquide. L'analyse spectroscopique montre que le vanadium se trouve sous deux différents états d'oxydations, l'état tétraédrique V^{5+} et l'état octaédrique V^{4+} . Après une analyse approfondie par RMN les auteurs ont trouvé qu'il y a un intermédiaire responsable de l'oxydation qui se forme entre le vanadium et le TBHP de telle façon que cet intermédiaire rend le peroxyde d'oxygène très électrophile et favorise une attaque nucléophile par le substrat à oxydé.

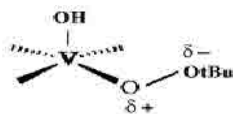


Figure I.II.3 : Géométrie du complexe intermédiaire

Un autre travail effectué par Gao et coll [34], où ils ont préparé des catalyseurs à base de vanadium supporté sur une argile acidifiée. Ils les avaient testés par la suite dans l'hydroxylation du benzène en phénol. Après une étude par IR de ces matériaux argileux ils ont trouvé qu'il y a des nouveaux ponts formés de genre V-O-Al et V-O-Si dans les catalyseurs d'argile supportés et ils ont déduit aussi que ces centres V-O-Al et V-O-Si sont les centres actifs pour l'oxydation.

III. Epoxydation du cyclohexane :

III.1. Introduction :

Dans les deux dernières décennies, beaucoup d'attention a été donnée l'époxydation catalytique des alcènes en présence de divers oxydants pour former les époxydes qui sont des intermédiaires importants. L'époxydation du cyclohexane a été étudiée extensivement utilisant tous les deux catalyseurs homogène et hétérogène [35].



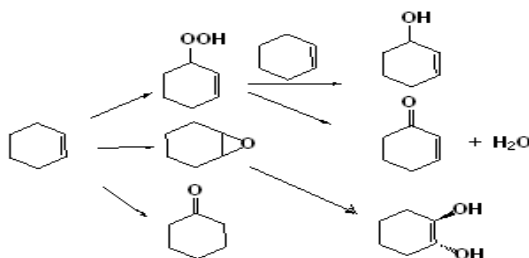


Schéma1. Réaction d'époxydation du cyclohexène

III.2. L'époxydation par les métaux de transition :

Les métaux de transition sont connus pour leurs propriétés redox et pour leur capacité à catalyser l'oxydation et l'époxydation des hydrocarbures. L'utilisation des complexes de métaux de transition comme catalyseur a suscité l'attention croissante pendant ces deux dernières décennies à cause de (1) la fonctionnalisation des alcènes intérieures formés comme sous produits dans la fabrication d'essence, (2) l'oxydation partielle sélective et (3) la préparation des composés avec une structure spatiale spécifique [36].

Les catalyseurs à base de vanadium en combinés avec les peroxydes, sont les plus utilisés dans l'époxydation des alcools allyliques ou des oléfines simples. Quand le vanadium est présent sous la forme de V(V), l'époxydation est basée les sites acide de Lewis dans tout le cycle catalytique. [37].

Les catalyseurs à base de chrome favorisent l'époxydation d'oléfines avec les donneurs simples d'oxygène. Il a été clairement démontré que le lessivage de la solution de 0,3% du Cr est suffisant pour provoquer une réaction catalytique complètement homogène [37].

III.3. Paramètres d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence de Mo(CO)₆ comme catalyseur :

Lewandowski et Milchert [38] ont étudié les paramètres essentielles sur la conversion du TBHP, la sélectivité de la transformation au composé époxyde en ce qui concerne l'hydroperoxyde consommé. Ils ont trouvé que les paramètres optimaux de la réaction pour l'époxydation du cyclohexène avec TBHP à établir : temps de la réaction 2-5 h ; la température de 90 °C à 120 °C et le rapport molaire d'alcène au TBHP égale (2,1-4,4) :1.

La rentabilité de l'époxydation avec des hydroperoxydes dépend dessus l'utilisation possible des coproduits telle que l'alcool de tertio-butyle dans le cas de TBHP. Jusqu'à maintenant, il y a eu les installations d'époxydation du propène avec TBHP, sur l'échelle industrielle. Cette méthode fournit un avantage considérable économique, écologique et bénéfique en comparaison à la méthode traditionnelle de chlorhydrate de fabrication époxydes.



III.4. Utilisation des catalyseurs à base d'argile dans l'époxydation :

Récemment, les catalyseurs à base de complexe métallique immobilisés sur un support solide ont été appliqués largement pour catalyser l'époxydation des alcènes.

Salavati-Niasari et coll [39] ont traité l'époxydation du cyclohexène par TBHP sur complexe de cuivre (II) immobilisé sur une montmorillonite activée par acide commerciale (K10) qui donne une sélectivité de 61,2 % en époxyde de cyclohexène et une conversion de 30,1 % (**condition de la réaction** : solvant MeOH = 10 mL ; catalyseur = $1,02 \times 10^{-5}$ mmol ; durée = 8 h, à reflux ; cyclohexène = 20 mmol ; TBHP = 24 mmol).

Différentes approches d'encapsulation des catalyseurs homogènes dans les pores et cavités de support plein comme la montmorillonite ou d'autres matériaux solides ont été étudiés [35]. Dans cette étude sur l'époxydation du cyclohexène catalysée par un catalyseur complexe de cobalt/montmorillonite qui donne une conversion de 57,6 % et une sélectivité en époxyde de 72 % sous les conditions suivantes : réacteur en verre de base rond, température 308 °C, pression atmosphérique, solvant acétonitrile 20 mmol et quantité de catalyseur 30 mg).



Chapitre II: partie expérimentale



A. Préparation des matériaux argileux :**I. Préparation des supports :****I.1. Préparation de La Bentonite :****a) Prélèvement de l'échantillon :**

L'échantillon est prélevé du gisement de Hammam Bouhrara (carrière de Roussel).

b) Concassage, séchage et broyage :

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en morceaux par un mortier ;
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) ;
- broyage des morceaux de Bentonite dans le broyeur ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $50\text{ }\mu\text{m}$).

c) Purification de la Bentonite : Pour la purification de la Bentonite, 10 g de Bentonite sont dispersés dans un bécher de 2 L contenant 1 L d'eau distillée sous agitation pendant 2 h. La sédimentation se fait dans des éprouvettes de 1 L pendant 24 h. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à $2\text{ }\mu\text{m}$.

Protocole d'échange par Na^+ : 10 g de l'échantillon ainsi purifié sont séchées à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ et lavées sous agitation pendant six heures ; 4 fois par NaCl (1,5 M). Par échange d'ions, on obtient la Bentonite sodique. Les ions Cl^- gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (6 fois). Un test à AgNO_3 confirme l'absence des ions Cl^- . La Bentonite sodique est séchée dans une étuve à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant trois jours.

II. Préparation du catalyseur:**a- Préparation de la Bentonite à piliers de chrome :**

1. Préparation de la solution polyhydroxy-chromique : La préparation du polyhydroxy-chromique se fait par mélange du nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,1M), et d'une solution basique de carbonate de sodium Na_2CO_3 à la même concentration, avec un rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Cr}]$ égal à 2 [29] à une température de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Préparation de l'argile à piliers au chrome (B-Cr) : La solution polymérique est laissée vieillir durant 1 h, ensuite elle est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 2 g d'argile, avec des rapports Cr/argile de 5 et 10 mmol/g ; après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par filtration. La Bentonite intercalée est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions NO_3^- puis séchée dans une étuve à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces produits séchés sont calcinés à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une faible montée de température ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pendant 4 h.



b- Préparation du vanadium supporté sur une Bentonite intercalée par le chrome :

Les matériaux contenant 5 % et 10 % du vanadium (V_2O_5) sont préparés à la température ambiante (20 °C) sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de la montmorillonite intercalée par le chrome en tant que support avec la quantité appropriée du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 dissoute dans l'acide oxalique (0,1 M), en laissant en contact pendant 24 h. L'échantillon est séché à 80 °C pendant 20 h ensuite calciné à 500 °C avec une montée de 10 °C/min pendant 5 h sous flux d'air.

B. Méthodes et techniques de caractérisation :***I. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) :***

La détermination de la CEC de la Bentonite de Maghnia a été effectuée par la mesure de l'absorbance du chlorure de cobalthexamine.

La méthode au chlorure de cobalthexamine est fréquemment employée, en raison de son aptitude à mesurer la CEC à la valeur de pH des sols. Après échange avec l'ion $Co(NH_3)_6^{3+}$, l'estimation de la CEC est réalisée par le dosage du Co restant en solution. Cette méthode est basée sur une mesure de l'absorbance à 472 nm d'une solution de cobalthexamine avant et après échange. Le modèle obtenu a permis de déterminer la CEC par calcul à partir de l'absorbance à 472 nm [40].

Mode opératoire :

La solution étalon (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence A_{472_e} . Ajouter 2 g d'argile séchée à 40 mL de solution (0,05 N). Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A_{472_{af}}$.

$$CEC_{A472} = [(A_{472_e} - A_{472_{af}}) / A_{472_e}] * 50 * V/m * 100$$

Où : A_{472_e} et $A_{472_{af}}$ correspondent respectivement aux absorbances de la solution 0,05N (= 50 meq.l⁻¹) de cobalthexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en L de la solution 0,05 N de chlorure de cobalthexamine ajouté à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2 g).

II. UV-Visible du solide [24] :

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolette (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coord des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est uti



Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituées de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflexion spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflexion diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

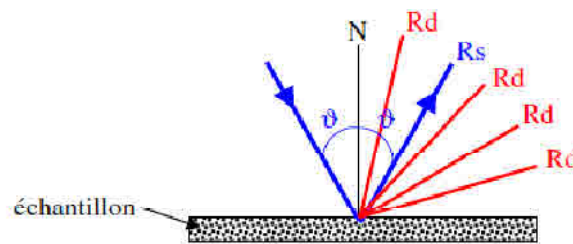


Figure 1: Les deux composantes de réflexion :spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchi est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus Chemin optique de la mante religieuse .

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources poly-chromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi i doit être comparée à l'intensité incidente i_0 pour toutes les fréquences (figure 1).

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 800 utilisé en mode réflexion diffuse couvert la zone spectrale 200-800 nm.



Figure2 : Appareil de l'Ultraviolet-visible



III. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) : [14]

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8 \text{ à } 2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1}$)
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5 \text{ à } 25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$)
- lointain infrarouge : $\lambda = 25 \text{ à } 1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$).

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} .

Nos analyses sont effectuées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Perkin-Elmer).



(a)



(b)

Figure 3 : (a) Appareil d'infrarouge (b) Pastilleuse



IV. Microscopie électronique à balayage (MEB) [14,41]:

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX permet d'analyser la composition locale d'un échantillon. Cette méthode permet de choisir la zone d'analyse dans l'image du MEB. La limite de détection est de l'ordre de 1000 à 5000 ppm (0,1 à 0,5 %) selon les éléments. Cette limite de détection est fixée par le niveau du fond continu du spectre. Ce fond continu dû au ralentissement des électrons et est donc partie intégrante de la technique.

Le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille objective comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie électronique en transmission mais **l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon** et en recueillant les particules émises. Suivant le type de particules détectées, le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires.

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un détecteur EDX de marque HITACHI-TM1000.



Figure 4 : Photo d'un appareil MEB/EDX

V. Caractérisation des catalyseurs par la réaction teste :

L'activité catalytique du catalyseur préparé a été testée sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydro peroxyde de tertio butyle.



Mode opératoire :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons 20 mL de solvant avec 5,5 mL (38,4 mmol) de TBHP pendant 24 h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Dans un ballon mono-col équipé d'un réfrigérant (Figure 6) nous introduisons 0,1 g de catalyseur, la phase organique du (TBHP + solvant) et 3 mL (29 mmol) du cyclohexène. Le mélange est mis sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain marie.

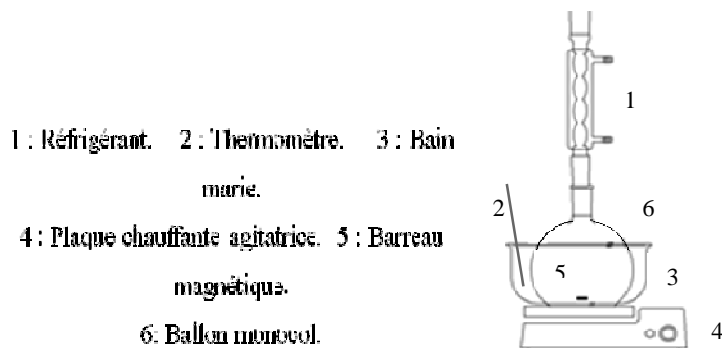
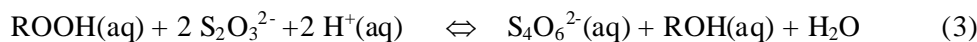
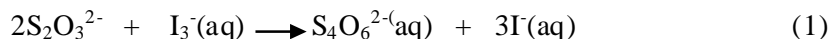


Figure 6 : Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène

1. Dosage Iodométrique:

1) Principe de la méthode :

La méthode iodométrique de titrage volumétrique est basée sur des réactions d'oxydoréduction, liés à la réduction des ions I_3^- (tri-iodure) en ion iodure I^- :



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- (en milieu acide) (Eq 2) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Eq 1) ; l'équation 3 représente l'équation bilan du dosage.



a)- Phase aqueuse

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

b)- Phase organique :

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

2) Méthode calcul:

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le *TBHP* restant dans la réaction à l'instant t. En examinant l'équation (3), on remarque qu'une mole de *TBHP* réagit avec 2 moles de $Na_2S_2O_3$.

Le nombre de moles *TBHP* restant dans la réaction à l'instant t est donc :

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

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

Ainsi le nombre de moles de *TBHP* consommé dans la réaction d'oxydation à l'instant t est :

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

n_0 est le nombre de *TBHP* à l'instant t_0

2. Analyse par Chromatographie en phase gaz :

On prélève 0,9 ml de la phase organique, à l'instant t_0 et t_t , et on ajoute 0,22 ml de pentanol (étalon interne), 0,1 mL de n-heptane et 1 g de triphénylphosphine pour la décomposition du hydroperoxyde de cyclohexyl et du *TBHP* restant pour ne pas abimer la colonne, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,5 μL de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.



a) *Principe de la CPG :*

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et l'analyse quantitative est très aisée.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure 6 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

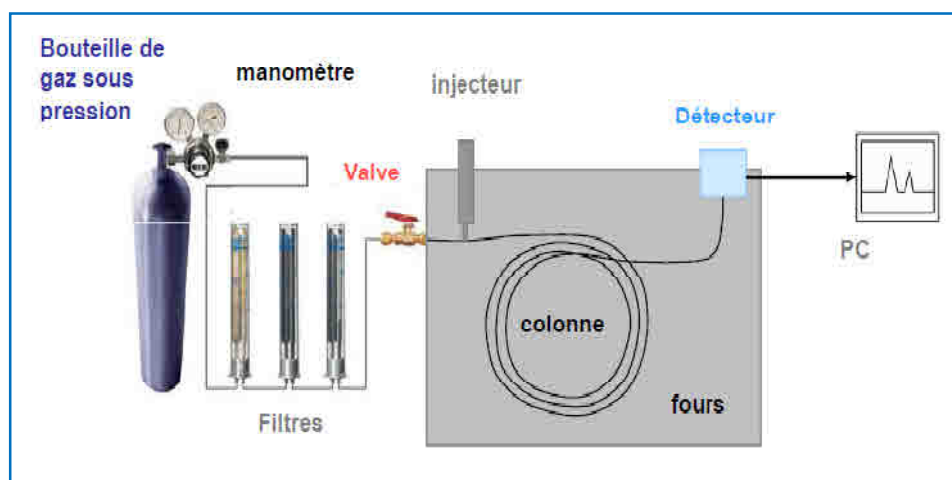


Figure 8 : Schéma d'un chromatographe en phase gaz

b) *Condition d'utilisation de la CPG :*

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Agile HP-FFAP » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

La séparation des produits de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- Pressions : $P(N_2) = 25 \text{ KPa}$, $P(O_2) = 20 \text{ KPa}$, $P(H_2) = 40 \text{ KPa}$.
- Température : Température initiale = $80 \text{ }^\circ\text{C}$, Température finale = $120 \text{ }^\circ\text{C}$, Montée de température = $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Temps : Temps initial = 4 min, Temps final = 12 min
 Temps de rétention du :-Cyclohexene = 2,54 min
 -Epoxyde de cyclohexane = 4,54 min



- Cyclohexanone = 6,36 min
- Cyclohexenone = 9,06 min
- Cyclohexenol = 9,64 min
- Cyclohexane diol = 14,22 min

c) **Principe d'étalonnage :**

L'étalonnage s'effectue en deux étapes ; la première consiste à injecter chaque produit seul pour déterminer son temps de rétention. La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants qui doivent être bien séparés par la colonne qui est utilisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour analyser les produits de la réaction.

On traçant le graphe $A_i = f(C_i)$, la pente λ_i , nous donne le coefficient de réponse de chaque produit et réactif et par conséquent, on peut calculer la concentration C_i .

d) **calcul de la conversion et de la sélectivité :**

La conversion et la sélectivité sont calculées par les relations suivantes :

$$\text{Conversion (\%)} = [(A_0 - A) / A_0] * 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = A_i / \sum A_i$$

A_0 : la surface initiale du cyclohexene

A : la surface finale du cyclohexene

A_i : la surface du produit i



Chapitre III: Résultats et discussion



I. Caractérisation des matériaux argileux :

I.1. Capacité d'échange cationique de la Bentonite :

La relation donnant la capacité d'échange cationique est :

$$CEC_{A472} = [(A_{472_e} - A_{472_{af}}) / A_{472_e}] * 50 * V/m * 100$$

Les capacités d'échange cationique de la Bentonite purifiée et sodée sont données dans le tableau suivant :

Tableau1 : Capacité d'échange cationique.

Argile de Roussel	Bentonite purifiée	Bentonite sodée
CEC (meq/100g d'argile)	89	94

I.2. Caractérisation du catalyseur :

I.2.1. Caractérisation par UV-vis solide.

La Bentonite naturelle et celle échangée au sodium (figure1) montrent la présence d'une bande large centrée à environ 250 nm. Cette bande est assignée au transfert de charge ($Fe^{3+} \rightarrow O^{2-}, OH^-$ ou OH_2) pour le fer structural présent dans la couche octaédrique de la bentonite [42, 43]. On remarque aussi que l'absorbance de cette bande diminue après l'échange avec Na^+ .

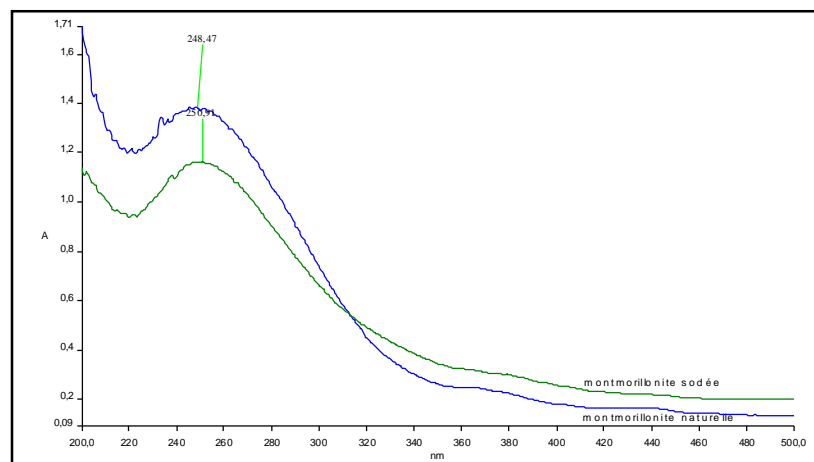


Figure 1 : Spectre UV-vis de la Bentonite naturelle et sodée

Les spectres d'analyse par UV-vis du chrome intercalée dans la Bentonite a rapport Cr/Argile = 5 et 10 mmol/ g d'argile et du nitrate de chrome sont représentés figure 2.



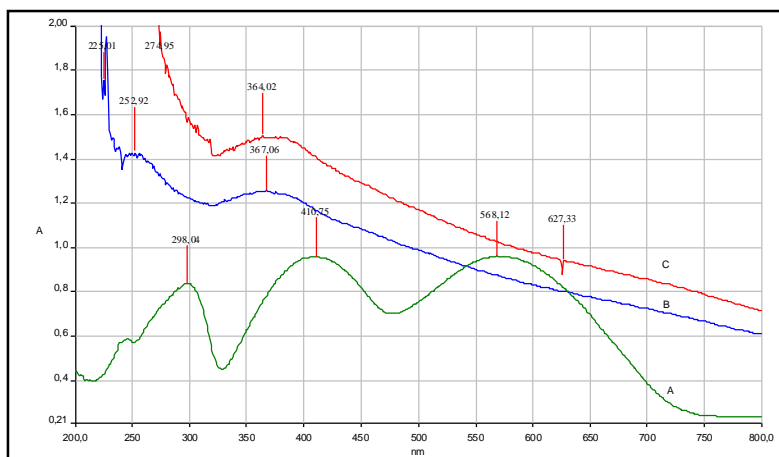


Figure 2 : Caractérisation par UV - Vis en réflexion diffuse

(A) nitrate de chrome ; (B) B-Cr-5 et (C) B-Cr-10

La solution de nitrate de chrome nano-hydraté ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a une couleur bleutée, due aux ions de chrome monomérique Cr^{3+} . Deux bandes d'absorption (λ_{max}), à 410 et à 568 nm, accordées aux transitions électroniques $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ et $^4\text{T}_{1u} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$ [25,44] sont représentés dans la figure (2.A).

Les spectres de B-Cr-5 et B-Cr-10 (figure 2) sont caractérisés par la présence de deux bandes intenses aux environs de 260 et 364 nm. Ces bandes sont habituellement attribuées au transfert de charge O-Cr (VI) des espèces de chromates indiquant que la plupart du chrome est sous la forme de Cr(VI) dans l'état de coordination tétraédrique [28,45]. Nous remarquons aussi l'apparition d'une bande autour de 627 nm qui correspond à des transitions d-d des espèces de Cr^{3+} [46].

Les spectres des catalyseurs 5V/B-Cr-5, 5V/B-Cr-10, 10V/B-Cr-5 et 10V/B-Cr-10 sont représentés sur les figures 3 et 4.

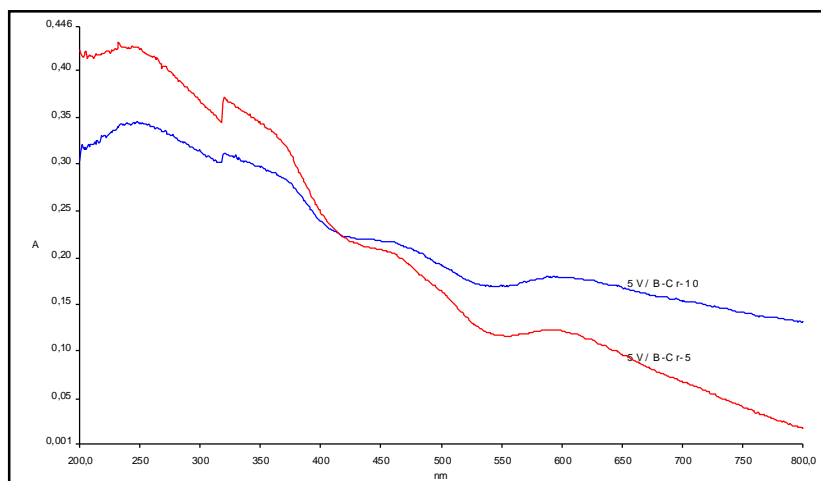


Figure 3 : Spectre UV-Vis en réflexion diffuse de : 5V/B-Cr-10 et 5V/B-Cr-5



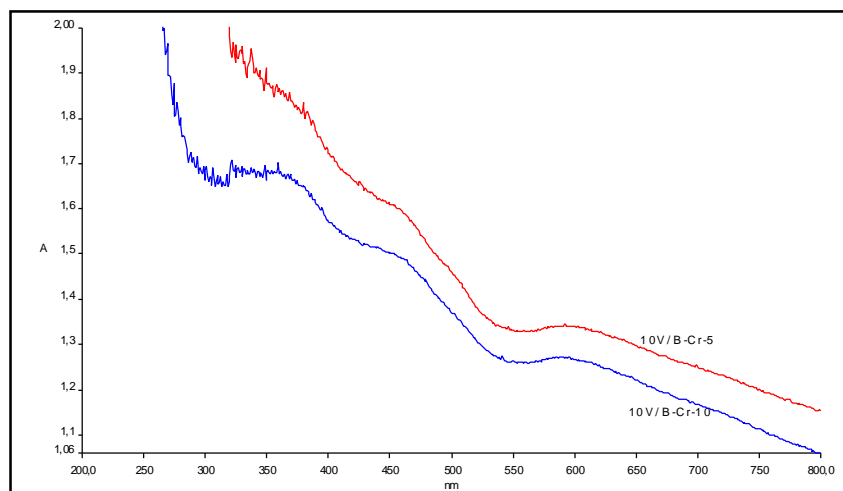


Figure 4 : Spectre UV-Vis en réflexion diffuse de : 10V/B-Cr-10 et 10V/B-Cr-5

Les spectres sont dominés par des bandes de transfert de charge (TC) de V^{+5} : un en-dessous de 300 nm et l'autre autour 350 - 400 nm. On a signalé que, pour des oxoanions de V^{+5} ($3d^0$), une absorption très forte due à la transition de TC entre le ligand et l'atome centrale de V est généralement observée dans la région UV-vis. La bande observée en-dessous de 300 nm peut être assignée à l'énergie réduite des transitions de transfert de charge ligand-à-métal (O^{2-} à V^{5+}) « LMCT » lié à l'espèce monomérique tétraédrique d'isolement, et la bande autour 350 - 400 nm aux chaînes polymères de vanadium. Ces espèces polymères sont formées par des espèces tétraédriques de vanadium avec la formation des ponts de V-O-V. En plus, la bande d'absorption autour de 480 nm, indique présence des espèces cristallines de vanadium. L'absence des bandes d'absorption autour de 600 - 800 nm correspondant aux transitions d-d dues à les ions VO^{2+} , indique l'oxydation complète des espèces V^{4+} à V^{5+} [43].

I.2.2. Caractérisation par Infrarouge FTIR :

Les spectres de FTIR des échantillons sont illustrés dans la figure 5. La bande de 3628 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxy structurales dans la couche minérale d'argile et les molécules d'eau dans les espaces de la couche intercalaire [15, 43]. L'endroit et l'intensité de la bande étaient préservés pendant l'imprégnation. Avec l'augmentation du rapport Cr/Argile et le pourcentage de vanadium, ces bandes s'élargissent en raison de l'introduction des groupes -OH additionnels ; ceci est interprété comme un effet de pontage [43].

La bande autour de 1600 cm^{-1} est assignée aux vibrations des liaisons d'eau, et cela à environ 1060 cm^{-1} correspondant aux vibrations asymétriques du SiO_2 tétraédrique [47,48]. La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît à environ 604 cm^{-1} alors que la bande de la liaison Al-O dans le pont V-O-Al se déplace vers 520 cm^{-1} [34] que celle à 450 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des liaisons du Si-O-Si dans tc



échantillons. Une nouvelle bande à environ 820 cm^{-1} est assignée aux vibrations du V=O [49] résultant de la formation des espèces cristallines de vanadium.

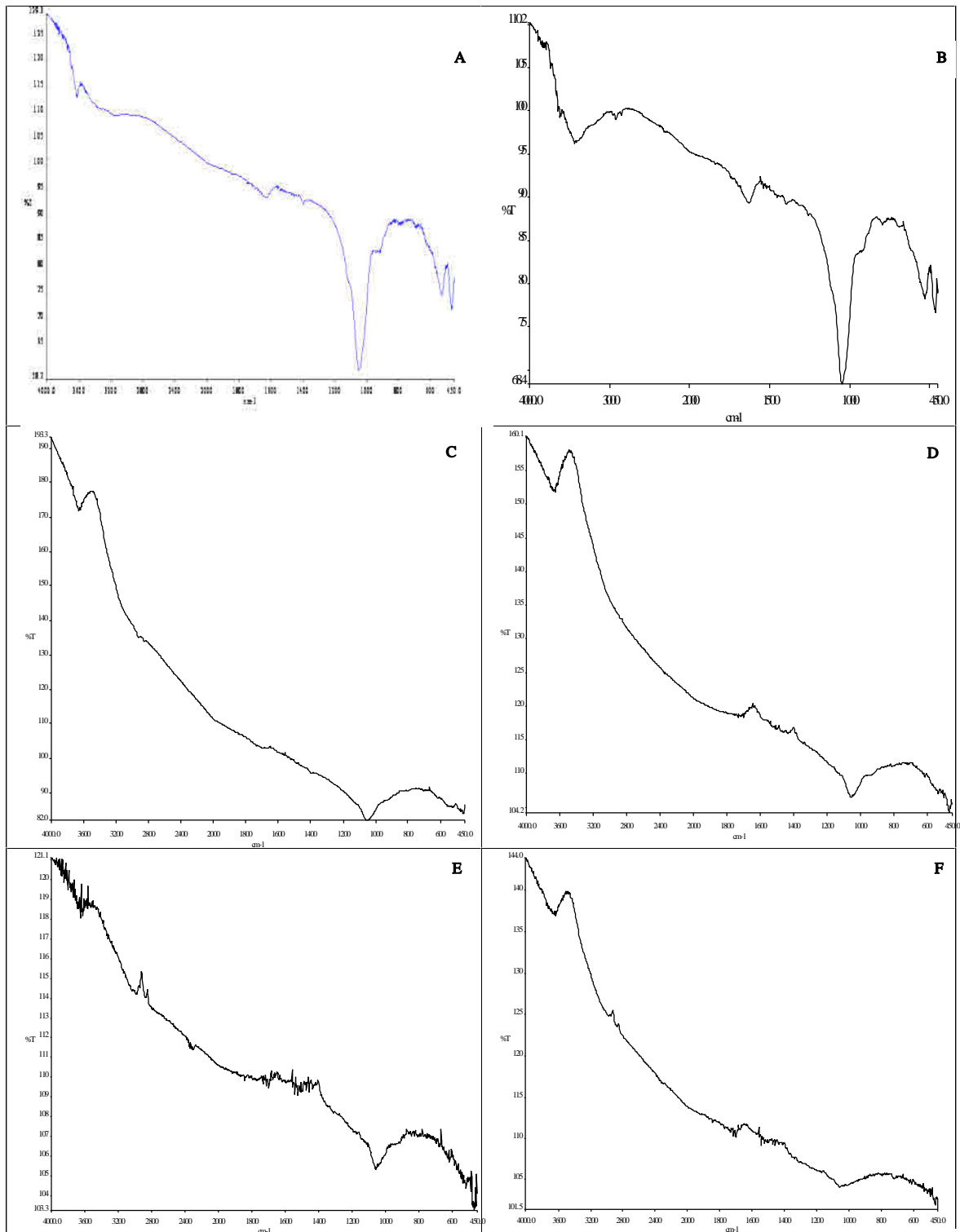
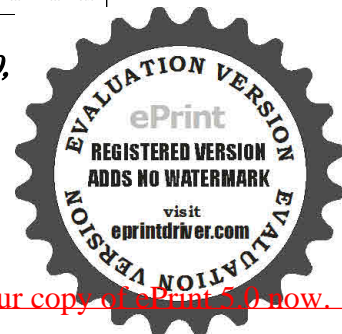


Figure 5: Spectre FTIR (A) B-Cr-5, (B) B-Cr-10, (C) 5V/B-Cr-5, (D) 5V/B-Cr-10, 10V/B-Cr-5 et (F) 10V/B-Cr-10.


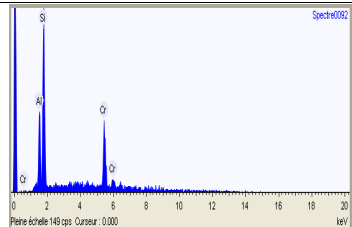
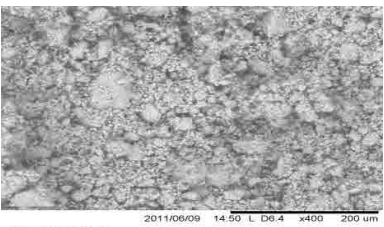
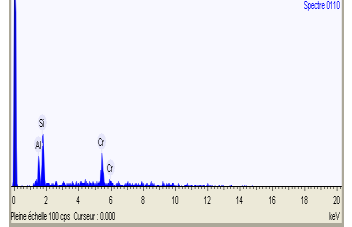


I.2.3.Caractérisation par microscopie MEB/EDX :

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites des argiles. Les photographies obtenues à l'aide du MEB/EDX (tableau 1 et 2) montrent une image de la morphologie de la structure en feuillets. L'analyse permet de mettre en évidence la présence des polycations métalliques, mais ne pouvons pas de les distinguer. Nous constatons des agrégats distribués au hasard. Il n'y a pas de porosité apparente même à très fort agrandissement.


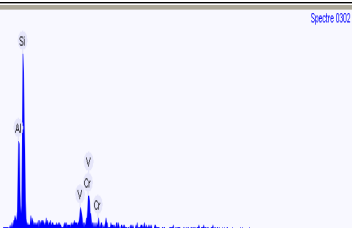
Le pontage de l'argile cause une structure des piliers significativement désordonnée et conduit à la formation de vide noir plus petit.

Tableau 2 : Caractérisation des supports avec MEB/EDX

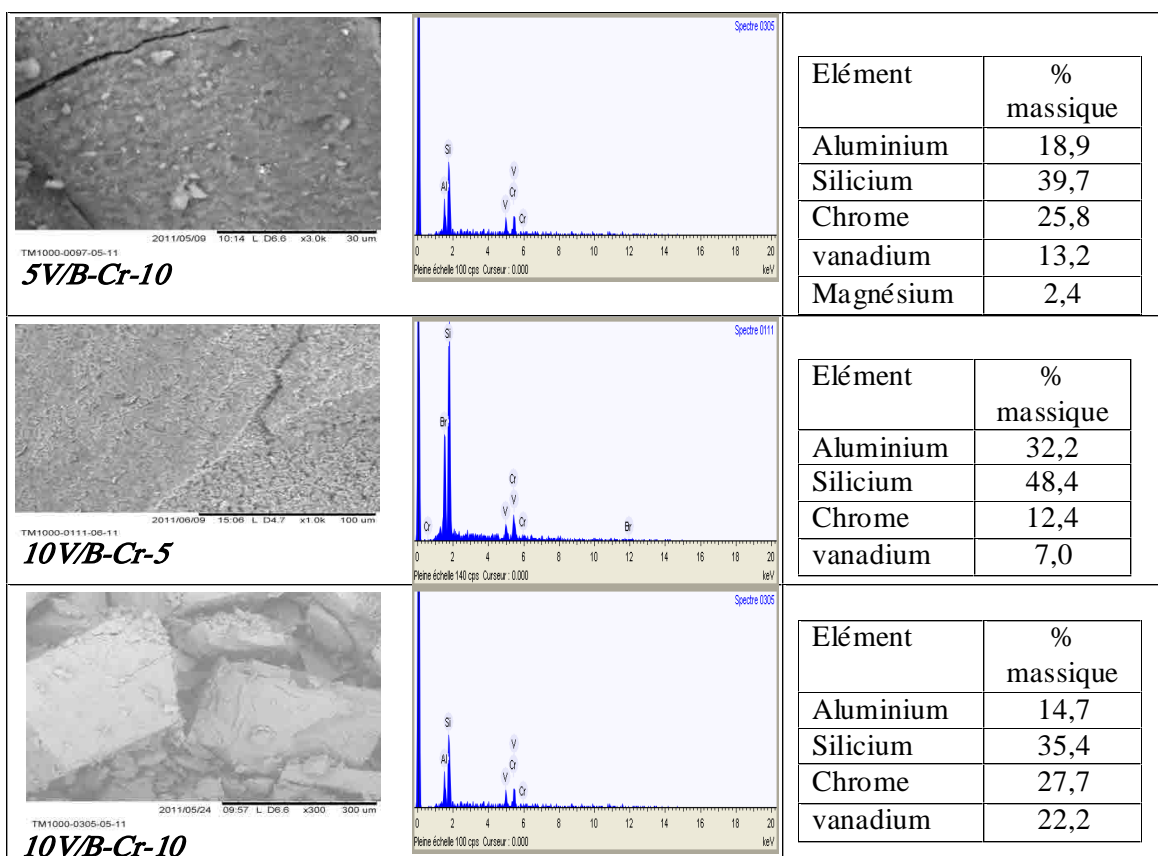
 TM1000-0092-05-11 B-Cr-10	 Spectre 0102 Pleine échelle 140 cps. Curseur: 0,000	Elément	% massique
		Aluminium	15,7
		Silicium	39,7
		Chrome	44,6
 TM1000-0110-06-11 B-Cr-5	 Spectre 0110 Pleine échelle 100 cps. Curseur: 0,000	Elément	% massique
		Aluminium	15,9
		Silicium	33,0
		Chrome	51,1

b) catalyseurs :

Tableau 3 : Caractérisation des catalyseurs avec MEB/EDX

 TM1000-0302-05-11 5V/B-Cr-5	 Spectre 0302 Pleine échelle 100 cps. Curseur: 0,000	Elément	% massique
		Aluminium	19,7
		Silicium	42,8
		Chrome	25,0
		vanadium	12,4





II. Test catalytique : Epoxydation du cyclohexene

1. Effet de support :

Avant de tester nos catalyseurs dans la réaction d'époxydation du cyclohexene en phase liquide ; la réaction a été faite en présence du support seul (tableau 4).

Tableau 4 : Effet de support sur l'activité du chrome

Support	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation en TBHP (%)
		époxyde	one	Ol	Enol	énone	Diol	
B-Cr-5	22,6	2,70	32,1	/	5,6	59,6	/	52,4
B-Cr-10	21,7	16,5	24,7	/	/	58,7	/	44,9

Conditions opératoires : temps de réaction : 6 heures, température : 65-70°C (reflux), solvant n-heptane (20 mL), TBHP/Cyclohexene=1,32, catalyseur=0,1g.

Nous constatons que la conversion dans cette gamme de rapport Cr/Argile est presque constante (22,15 %). Ainsi, la quantité de chrome (5 et 10) n'a pas d'influence significative sur la conversion.



Contrairement à la conversion, le rapport Cr/Argile est d'une influence notable sur la sélectivité et la quantité de TBHP consommée. Une meilleure sélectivité (16,5 % en époxyde) est obtenue en présence du précurseur de rapport Cr/Argile=10 mmol/g.

Pour les deux rapports, presque une même sélectivité en cyclohexenone avec la formation d'une faible quantité de cyclohexenol ont été remarqués pour le rapport Cr/Argile=5 mmol/g. Ceci peut être expliqué par le pouvoir oxydant du chrome à l'état d'oxydation (+6) qu'on a montré leur présence par UV-vis en réflexion diffuse.

Les conversions comparables suggèrent que la sélectivité en époxyde nécessite une quantité bien définie de chrome dans les supports.

2. Effet du rapport Cr/Argile et du pourcentage de vanadium :

Les résultats du test catalytique pour les différents rapports Cr/Argile et du pourcentage de vanadium sont présentés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Effet du rapport Cr/Argile et du % de vanadium sur la conversion et la sélectivité de cyclohexene

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation en TBHP(%)
		époxyde	One	Ol	Enol	énone	diol	
5V/B-Cr-5	37,0	51,7	2,7	/	7,9	37,6	/	37,1
5V/B-Cr-10	38,0	51,9	21,8	/	26,3	/	/	46,1
10V/B-Cr-5	26,0	74,6	12,5	/	2,4	5,5	5,0	45,1
10V/B-Cr-10	33,5	60,9	22,5	/	2,9	8,6	4,2	64,3

Conditions opératoires : temps de réaction : 6 heures, température : 65-70°C (reflux), solvant n-heptane (20 mL), TBHP/Cyclohexene=1,32, catalyseur=0,1g.

Pour les deux rapports, on constate que la conversion diminue lorsque le pourcentage de vanadium augmente et la quantité de TBHP consommée augmente. Ainsi que les catalyseurs de 5 % de vanadium donnent une sélectivité constante en époxyde. Cependant à des pourcentages élevés, ils conduisent à une meilleure sélectivité vis-à-vis d'époxyde et la formation presque d'une même quantité de diol pour les deux rapports de Cr/Argile.

Le vanadium associé au chrome montre un effet positif sur la conversion, ceci peut être expliqué par le potentiel redox élevé du couple $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ (1,36 volt) et $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ (0,5 volt) [50].

La conversion du cyclohexene diminue avec l'augmentation du pourcentage de vanadium. Cela peut traduire par la haute polymérisation des espèces d'oxyde de vanadium. Dans ce type de catalyseurs, nous avons la possibilité de la formation des espèces monomériques pour des faibles pourcentages de vanadium et des espèces polymériques pour des pourcentages élevés en vanadium [51]. De plus, les espèces monomériques sont plus actives que les espèces polymériques. Par contre, il semblait que le vanadium polymérique favorise la formation d'époxyde.



3. *Effet de solvant :*

L'effet de différents solvants sur l'époxydation du cyclohexene avec TBHP a été étudié. Les réactions d'époxydation ont été effectuées dans les solvants polaires et non polaires (tableau6).

Tableau 6 : Effet du solvant sur la conversion et la sélectivité de cyclohexene

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation en TBHP(%)
		époxyde	One	ol	Enol	énone	Diol	
10V/B-Cr-10 ^a	33,5	60,9	22,5	/	2,9	8,6	4,2	64,3
10V/B-Cr-5 ^a	26,0	74,6	12,5	/	2,4	5,5	5,0	45,1
10V/B-Cr-10 ^b	17,3	26,4	51,9	/	/	21,7	/	56,1
10V/B-Cr-5 ^b	29,0	51,7	63,3	/	/	17,7	/	54,2
10V/B-Cr-10 ^c	19,2	12,6	64,0	/	/	23,4	/	50,2
10V/B-Cr-5 ^c	37,9	/	86,6	/	/	13,4	/	70,4

Conditions opératoires : temps de réaction : 6 heures, température : 65-70°C (reflux), TBHP/Cyclohexene = 1,32, catalyseur=0,1g.

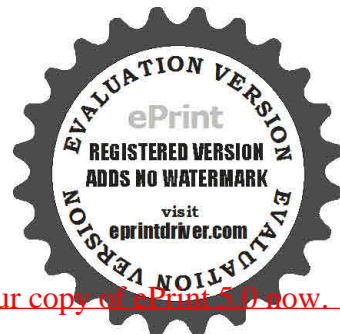
- (a) solvant : 20 ml n-heptane
- (b) solvant : 18 ml n-heptane+2 ml acide acétique
- (c) solvant : 10 ml n-heptane+10 ml acide acétique

L'époxydation du cyclohexene donne une meilleure sélectivité époxyde dans le solvant apolaire (n-heptane). Dans le mélange de solvants (polaire + apolaire) ; elle conduit à la formation de cyclohexanone comme produit principal au fur et à mesure que la quantité d'oxydant consommée augmente. Ceci peut être expliqué par le potentiel redox du V^{5+}/V^{4+} qui augmente avec l'acidité du milieu réactionnel [52] et la quantité élevée de l'acide acétique joue un rôle de co-catalyseur par la formation de peracide [33].

Avec n-heptane nous avons remarqué une haute sélectivité vers la formation de l'époxyde qui peut être dû à l'effet aprotique du solvant, cette quantité augmente avec diminution du pourcentage de vanadium, cela peut être expliqué par l'augmentation du nombre du complexe intermédiaire formé entre l'oxydant et l'oxyde de vanadium, montré par Khedher et al [33], aussi à l'augmentation des centres actifs pour l'oxydation qui sont montrés par Gao et al [34]. Avec le mélange de solvant (10 mL n-heptane+10 mL acide acétique) et faible rapport de Cr/Argile, nous avons noté une consommation élevée en oxydant sans qu'il y a formation d'époxyde, nous pouvons dire que le vanadium favorise la formation de l'époxyde et chrome conduit à la formation de mélange (one + énone).



Conclusion générale



Conclusion générale

Ce travail a été consacré à la préparation de différents pourcentages de vanadium supporté sur la bentonite intercalée aux différents pourcentages en chrome dans l'espace interfoliaire, notés par 5V/B-Cr-5, 5V/B-Cr-10, 10V/B-Cr-5 et 10V/B-Cr-10. Ces matériaux sont essentiellement caractérisés par UV-vis à réflexion diffuse et FTIR, puis ils sont testés dans l'époxydation du cyclohexène.

L'analyse par UV-vis à réflexion diffuse des catalyseurs montre la présence de chrome dans un état plus actif (Cr(VI)) dans l'état de coordination tétraédrique et l'oxyde de vanadium à l'état d'oxydation +5. L'analyse par FTIR indique la formation des espèces cristallines de vanadium résultant aux vibrations du V=O et pont V-O-Al pour les quatre catalyseurs préparés.

La bentonite intercalée au chrome avec les deux rapports 5 et 10 mmol/g d'argile a montré une activité catalytique semblable en favorisant l'oxydation du cyclohexène que la formation de l'époxyde.

La déposition du vanadium sur la bentonite intercalée au chrome améliore l'activité catalytique et favorise la formation de l'époxyde comme produit majoritaire, ceci en présence de l'heptane comme solvant. Pour cela nous avons étudié l'effet de solvant, en utilisant les catalyseurs contenant 10 % de vanadium.

L'utilisation d'un mélange de solvant (heptane, acide acétique) montre que l'augmentation en quantité d'acide acétique favorise la formation des produits d'oxydation par rapport à la formation de l'époxyde. Ainsi qu'une consommation élevée en oxydant sans qu'il y ait formation d'époxyde dans le cas 10V/B-Cr-5.

Ces résultats s'avèrent intéressants et exigent une étude approfondie pour voir l'étude de l'influence de d'autres paramètres tels que quantité et nature d'oxydant, la quantité du catalyseur, l'effet de la température, etc..... Ce qui nous permet ultérieurement de donner des explications à tous ces conclusions et d'enrichir notre travail. Aussi des caractérisations comme DRX, adsorption-désorption d'azote,...des catalyseurs sont nécessaires pour confirmer les sites actifs.



Références bibliographiques

- [1] M.L.W.Vorstenbosch. – Eindhoven /Alkene epoxidation with silsesquioxane based chromium and titanium catalysts,Ed. Technische Universiteit Eindhoven, ISBN 90-386-2773-4, (2002)7.
- [2] M. Bagherzadeh and S. G.Esfahaniv /Chemistry and Chemical Engineering, vol. 17, 2 (2010) 131.
- [3] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z.Feng, C. Li, N. Zhou, S. Gaob, Z. Xi / Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 210 (2004) 197.
- [4] M.A. Vicente, R. Trujillano, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, S.A. Korili, and A. Gil /pillared clays (2007) 302.
- [5] C. Volzone, Micro. Meso. Mater. 49(2001)197.
- [6] M. L. Occeili, J. E Lester/ Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev (1985) 24.
- [7] Rapport du gouvernement du Québec, bibliothèque nationale du Québec (ISBN : 2-550-36018-4).Numéro de publication : 2000-4010.
- [8] E.-P. Ng, S. Mintova / Microporous and Mesoporous Materials 114 (2008) 1.
- [9] G. Millot, « Géologie des argiles », Ed. Masson, Paris (1954).
- [10] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2^{ème} édition, Masson, Paris (1982).
- [11] G.W. Brindley, Min, SOC, Great Britain Monograph, Londres, (1951) 345.
- [12] C. Brown.Min.Soc Londres, (1961) 544.
- [13] S.Bendou, mémoire de magister, Université M'HAMED BOUGARA Boumerdes, (2009).
- [14] A.Hakkoum, mémoire de magister, Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, (2010).
- [15] F.Tomul, S. Balci / Applied Clay Science 43 (2009) 13.
- [16] N.N. Binitha, S. Sugunan / Catalysis Communications 9 (2008) 2376.
- [17] Q. Huang, S.Zuo, R. Zhou/ Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010) 327.
- [18] F. Belkhadem, J.-M. Clacens, A. Bengueddach, F. Figueras / Applied Catalysis A: General 298 (2006) 188.
- [19] F.Tomul/American Chemical Society /Ind. Eng. Chem. Res.xxx (2011) xxx.
- [20] D.L. Guerra, V.P. Lemos, C. Aioldi, Roˆmulo Simoˆ es Angeˆlica / Polyhedr (2006) 2880.



Références bibliographiques

- [21] F. Belkhadem, A. Maldonado, B. Siebenhaar, J.-M. Clacens, M.J. P.Zurita, A. Bengueddach, F. Figueras / *Applied Clay Science* 39 (2008) 28.
- [22] Gopalpur Nagendrappa / *Applied Clay Science* xxx (2010) xxx–xxx.
- [23] F. Bergaya, B.K.G. Theng and G.Lagaly / *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, vol.1. (2006) 393.
- [24] N.Belaidi, mémoire de magister, Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen (2010).
- [25] M.S. Tzou, T.J. Pinnavaia/ *Catal. Today*, 2 (1988) 243.
- [26] N.Bouchenafa-Saib / *Desalination*, 217(2007) 282.
- [27] L.Storaro, R. Ganzerla , M. Lenarda , R. Zanoni, A. J. Lopez, P. Olivera-Pastor , Enrique Rodriguez Castellh / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (1997) 329.
- [28] T. Mishra, K. Parida/*Applied Catalysis A: General* 166 (1998) 123.
- [29] L. Benatallah, S. Sabour, N. Bouchenafa-Saib,O. Bekhti Mohammedi/*J. Soc. Alger. Chim.* 18(2008) 193.
- [30] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller / *Catalysis Today* 78 (2003) 25.
- [31] M.L. Ocelli, S.A.C. Gould, J.M. Tsai, B. Drake/*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 100 (1995) 161.
- [32] M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M.A. Bañares-Muñoz , V. Rives,S.A. Korili , A. Gil, L.M. Gand'ia , J.-F. Lambert / *Catalysis Today* 78 (2003) 181.
- [33] I. Khedher, A. Ghorbel, J.M. Fraile, J.A. Mayoral/ *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006) 92.
- [34] X.Gao, Jie Xu / *Applied Clay Science* 33 (2006) 1.
- [35] J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li, J. Ma / *Applied Clay Science* 45 (2009) 117.
- [36] K. Kamata, R. Ishimoto,T. Hirano, S. Kuzuya, K. Uehara,and N. Mizuno / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 325 (2010) 40.
- [37] D. E. DE VOS, B. F. SELS, and P. A. Jacobs/ *Immobilization of Homogeneous Oxidation Catalysts, Advances in catalysis*, 46(2001) 7.
- [38] G. Lewandowski and E. Milchert/*Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2402.
- [39] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour/ *Applied Clay Science* 38 (2007)
- [40] D. Aran, A. Maul, J. Masfaraud/ *C.R.Geoscience* xxx(2008) xxx-xxx.



Références bibliographiques

- [41] J. Faerber/ Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique, (2004).
- [42] G.R. Rao, B.G. Mishra, Mater/Chem. Phy, 89 (2005) 110.
- [43] K. V. Bineesh, D. Kim, Moon-IL Kim, D. Park/ Applied Clay Science xxx (2011) xxx.
- [44] J. Yoon, S. Hwang, and J. Choy/ Bull. Korean Chem. Soc. vol. 21, 10 (2000) 2707.
- [45] K. Bendahou /Thèse de doctorat, Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen (2008).
- [46] L. Zhang, Y. Zhao, H. Dai, H. He, C.T. Au / Catalysis Today 131 (2008) 42–54.
- [47] M.Sychev, V.H.J. de Beer, R.A.Van santen, R.Prihod'ko, V.Goncharak.Studies in Surface Science and Catalysis, vol.84(1994).
- [48] J. H. Kwak, J. E. Herrera, J. Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden / Applied Catalysis A: General 300 (2006) 109–119.
- [49] J. H. Kwak, J. E. Herrera, J. Z. Hu, Y. Wang, C.H.F. Peden/ Journal of Catalysis 276 (2010) 161–169.
- [50] S. Mohebbi, D. M. Boghaeib, A. H. Sarvestania, A. Salimi/ Applied Catalysis A: General 278 (2005) 263–267.
- [51] E. F. Aboelfetoh, R. Pietschnig/Catal Lett 127 (2009) 83–94.
- [52] T. Hirao/Chemical Reviews , vol.97, 8 (1997).

