

Université de TLEMCE  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie

## MEMOIRE

En vue de l'obtention du

**DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE**  
Option : Catalyse et Chimie Verte

Présenté par :

M<sup>me</sup> LESHAF Anissa

---

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

---

Soutenu le 01 Juillet 2013

Devant le jury composé de :

Président :	Mr Ziani-Cherif Chewki	Professeur – Université de Tlemcen
Examineur :	Mr Bachir Redouane	Professeur – Université de Tlemcen
Examinatrice :	M <sup>me</sup> El-Korso Sanâa	Maître Assistante A – Université de Tlemcen
Encadreur :	M <sup>me</sup> Rekkab Ilhem	Maître de conférences B – Université de Tlemcen

Année Universitaire : 2012-2013



# Sommaire

Introduction Générale.....	1
 <b>Chapitre I. Etude bibliographique</b>	
I. Les argiles.....	2
I.1. Généralités .....	2
I.2. Classification des minéraux argileux .....	2
I.3. La bentonite .....	3
a) Définition.....	3
b) Structure de la montmorillonite.....	4
II. Argiles pontées.....	5
II.1 Généralités .....	5
II.2 Pontage au titane .....	6
II.3. Propriétés catalytiques des argiles pontées .....	7
III. Matériaux à base de Ruthénium supporté sur argile .....	8
IV. Epoxydation du cyclohexène .....	9
IV.1 Introduction .....	9
Référence bibliographique .....	11

## Chapitre II. Techniques Expérimentales

I. Préparation des supports .....	13
I.1. Purification de la bentonite .....	13
I.2. Préparation de la bentonite sodée (Mont-Na <sup>+</sup> ) .....	13
I. 3. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> avec l'acide HCl.....	14
II. Préparation des catalyseurs 5% Ru/Mont-Ti .....	14
III. Caractérisation des catalyseurs préparés .....	15
III. 1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	15
III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR).....	16
III. 3. Diffraction des rayons X .....	17
IV. Test catalytique.....	19
Référence bibliographique .....	22



## Chapitre III. Résultats et Discussions

I. Caractérisation des matériaux argileux.....	23
I.1. Analyse chimique de la Bentonite naturelle .....	23
I.2. Caractérisation par Absorption atomique AA.....	24
I.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge FITR .....	24
I.4. Caractérisation par Diffraction de rayon X .....	27
II. Résultats des tests catalytiques.....	31
II.1. L'époxydation du cyclohexène.....	31
Référence bibliographique .....	33
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>34.</b>



# Introduction

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique .près de 80 % de procédés que l'industrie chimique a mise en œuvre font appel à la catalyse, notamment hétérogène ce qui augmente substantiellement la vitesse des transformations chimiques et améliore la sélectivité de la réaction vers le produit cherché.

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 bifonctionnels .Ils sont des précurseurs valables pour la synthèse ,des médicaments des peintures, des additifs et dans l'industrie agrochimiques .

L'époxydation du cyclohexene 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 .Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexenol, la cyclohexenone et la cyclohexanone...

La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux Constitué essentiellement de montmorillonite. Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. Ces caractéristiques favorisent l'utilisation des bentonites dans plusieurs domaines : pelletisation du minerai de fer, boues de forage pétrolier, liant des sables de moulage dans les fonderies, adsorbant, charge des pesticides, engrais, aliments de bétail et amendement des sols, injection des sols dans les barrages, construction et autres usages (céramiques et réfractaires).

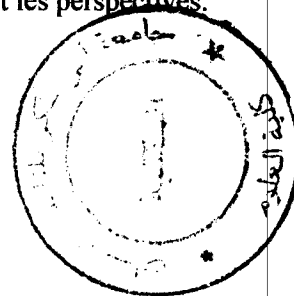
Le pontage des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Le travail présenté dans ce manuscrit a pour centre d'intérêt principal la caractérisation et la valorisation de certaines argiles algériennes.

Les gisements de bentonite les plus importants économiquement en Algérie se trouvent dans l'Ouest algérien. On relève en particulier les gisements de Maghnia (Hammam Boughrara).

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

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



*Chapitre I:*

**Etude bibliographique**

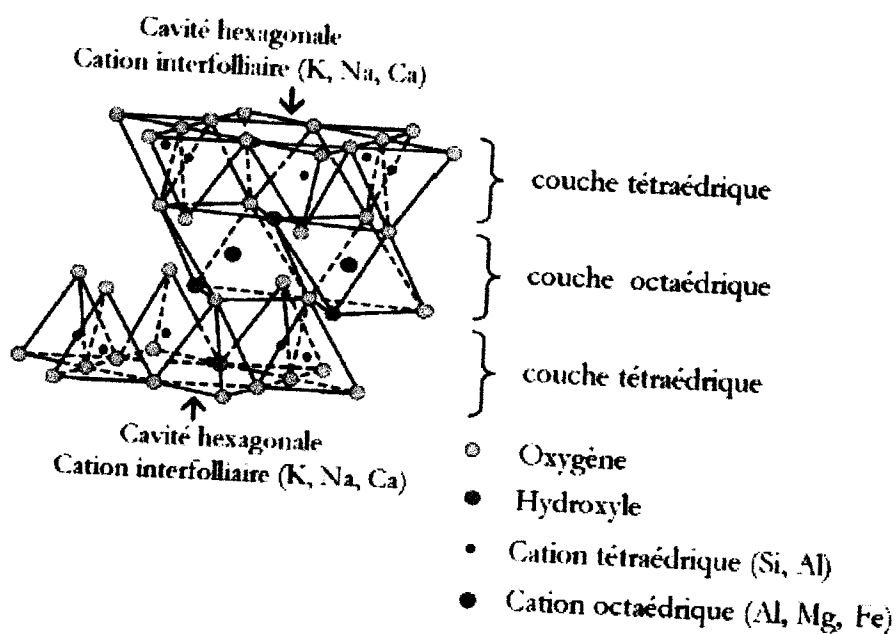
## I. Les argiles :

### I.1. Généralités :

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 (*Figure I.1*). Les cations beaucoup plus petits se logent dans les cavités du squelette [1].

La couche tétraédrique : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

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' $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .



*Figure I.1* : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1 [2]

### I.2. Classification des minéraux argileux :

Les argiles sont constituées des minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements des feuillets bidimensionnels silicatés.

Selon la constitution des feuillets on distingue trois types de minéraux argileux [3 -4]. Par convention, les phyllosilicates sont classés par rapport au type de feuillet TO (1: 1) ou TOT (2 : 1), à la charge du feuillet par formule unitaire et le type des éléments contenus dans le



niveau interfoliaire. D'autres subdivisions sont faites à partir de la nature des couches octaédriques (dioctaédrique ou trioctaédrique) et de la composition chimique des minéraux.

La classification est donnée dans le tableau I.1 : les noms utilisés pour les groupes, les sous-groupes et les espèces sont ceux définis par le comité de nomenclature l'AIPEA.

Tableau I. 1: Classification des phyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1 [4].

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques	
1: 1	0	<b>Kaolinite</b> $(Si_4)(Al_2)O_{10}(OH)_2$	<b>Antigorite</b> $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_2$	
	#0		<b>Berthierines</b> $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-2x}M^{3+}_{2x})O_{10}(OH)_2$	
	#0	<b>Pyrophyllite</b> $(Si_3)(Al)O_{10}(OH)_4$	<b>Talc</b> $(Si_3)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$	
2: 1	<b>SMECTITES</b>			
	0.4 à 1.2	<b>Montmorillonite</b> $(Sig)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$	<b>Hectorite</b> $(Sig)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$	
		<b>Beidellite</b> $(Sig-xAl_x)Al_4O_{20}(OH)_4M_x^+$	<b>Saponite</b> $(Sig-xAl_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4M_x^+$	
	1.2 à 1.8	<b>Illites</b> $(Sig-xAl_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$ $K^+_{KT}$	<b>Vermiculites</b> $(Sig-xAl_x)(Mg_{6-y}M^{3+}_y)O_{20}(OH)_4$ $K^+_{KT}$	
	<b>MICAS</b>			
	2	<b>Muscovite</b> $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K_2$	<b>Phlogopite</b> $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K_2$	
4	<b>Margarite</b> $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$	<b>Clintonite</b> $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$		

**I.3. La bentonite :**

a) *Définition:*

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale).

La bentonite qui fait l'objet de notre travail est une argile dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle est considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite  $(Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)_n$  (80 %), ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonite sont d'origine volcanique et hydrothermale.

En raison de l'adsorption d'eau et d'ions de hautes capacités d'échange, la bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels, par exemple, comme catalyseurs dans les procédés chimiques et dans l'industrie du pétrole (forages pétroliers) ainsi que dans

surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faible quantité et peut être éliminée après chauffage à 80- 90 °C. L'eau qui est associée à la structure géométrique autour d'un cation se trouve entre les feuillets de la smectite et peut être éliminée après chauffage entre 100 et 200°C. L'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets est fortement liée à la structure et une température de plus de 500 °C est nécessaire pour l'éliminer.

## II. ARGILES PONTÉES :

### a) Généralités :

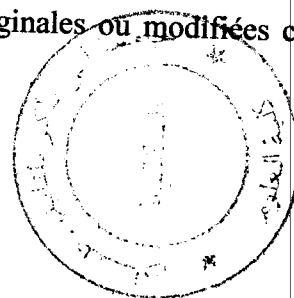
Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basique et redox particulièrement dépendant du type et des conditions du pontage. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment à la catalyse hétérogène [11-12].

Ces matériaux sont préparés par intercalation des cations compensateurs après avoir 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 [13,14].

Après calcination, les précurseurs insérés de cations deviennent des oxydes, espèces rigides thermiquement stables appelées piliers. Ils maintiennent les couches d'argile et empêchent leur effondrement à des températures élevées [15].

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 [15]. 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 [16].

Le protocole général de pontage est décrit dans la Figure I.3.



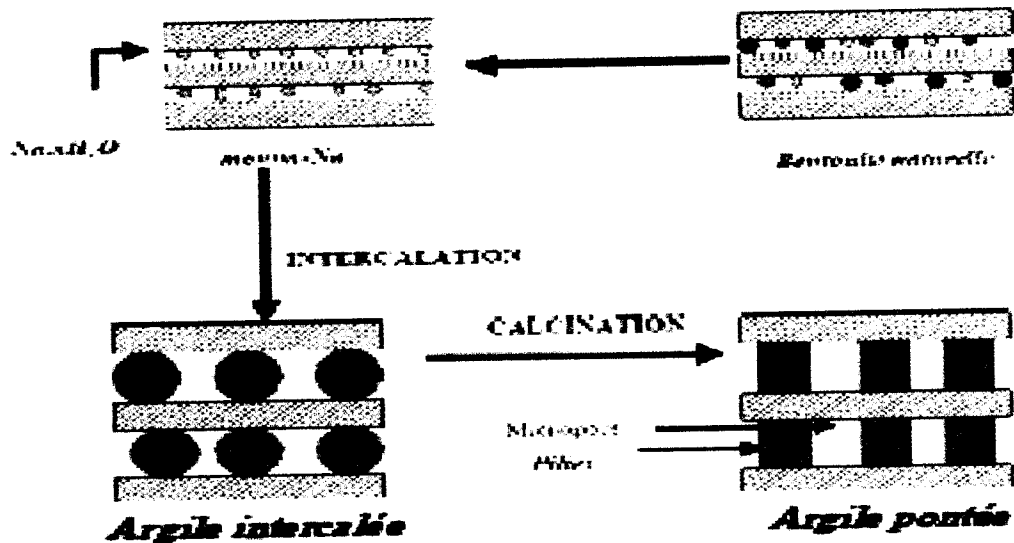


Figure I.3 : Méthode de préparation des argiles pontées [10].

#### b). Pontage au titane :

Les argiles pontées au titane présentent des distances interréticulaires de l'ordre de 24-28 Å° et des surfaces spécifique de 260 à 350 m<sup>2</sup>/g [18]. C'est ainsi que les travaux de J. Sterte et coll. [19], A. Bernier et coll. [20], L. K. Boudali et coll. [21], J.L. Valverde et coll. [22] et H.L. Del castillo et coll. [23] ont porté sur l'étude des conditions de synthèse. Ils ont pu montrer que la réaction d'hydrolyse des sels de titane en présence des acides dépend de plusieurs paramètres entre autre du rapport H<sup>+</sup>/Ti, de la nature de la source de titane et de la nature de l'acide utilisé. Ils ont trouvé aussi que l'étape d'intercalation du titane est contrôlée par différents paramètres comme la température de synthèse, la vitesse d'ajout de la solution pilier à la suspension argileuse et la teneur en titane.

Les cations tétravalents de titane, à cause de leurs charges élevées, subissent une hydrolyse spontanée même en milieu fortement acide [24]. L'ion Ti (IV) existe à pH = 0 sous la forme [Ti(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> qui est en équilibre avec le complexe [Ti(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Peu de travaux sont reportés dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère [Ti<sub>8</sub>(OH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>4+</sup> dont la structure est peu connue [25]. Selon certains chercheurs [25-26] l'espèce présente lors de l'hydrolyse de titane est [TiO<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>]<sup>4+</sup>, dont la structure est représentée dans la figure suivante:

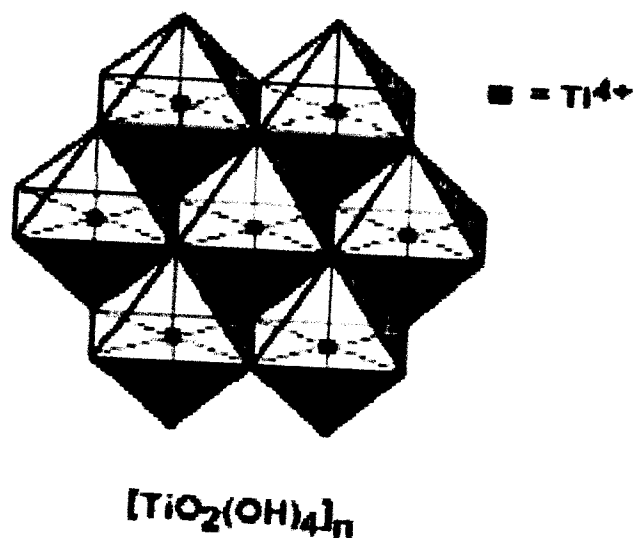


Figure I.4 : Complexe du titane  $[TiO_2(OH)_4]_x$

c) . Propriétés catalytiques des argiles pontées :

Vu l'abondance de cette matière première (l'argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée aux zéolithes [27-28] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus [29] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) [30] d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes [30-31], ainsi que de la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

Nous présentons dans le tableau II.1 un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées aux titanes

Tableau. I.2 : Réactions catalysées par les argiles pontées aux titanes.

Auteurs	Réactions	conversions	sélectivité
K.M. Pardia et coll [33]	L'époxydation catalytique en présence d'un complexe du titane intercalé sur une argile de type LDH	95%	84%
J.Arfaoui et coll [13]	L'époxydation catalytique de l'alcool allylique(E) -2-hexen-1-ol en présence d'un catalyseur a base de V/Ti-PILC	96%	époxyde 93%
L.Chimiolarz et coll [35]	La réduction de l'ammoniac sur les Ti-PILC et Ti-PCH supporté sur le Fer et cuivre	Ti-PCH : 98% Ti-PILC : 97%	N <sub>2</sub> : 100%
K.V.Bineesh et coll [34]	L'oxydation catalytique sélective de H <sub>2</sub> S sur V/PILC en présence de l'eau et l'ammoniac	98%	ATS : 68,7% s-s : 31.3%
J.Arfaoui et coll [28]	époxydation catalytique de l'alcool allylique (E) - 2-Hexen-1-ol sur Ti-PILC sulfaté et non sulfaté	Ti-PILC(e) : 70% Ti-PILC(s) : 96 %	/

### III. Matériaux à base de Ruthénium supportés sur argile :

Peu de travaux ont été consacré à l'application du Ruthénium déposé sur argile, nous citons comme exemple les travaux A.B. Boricha et coll en 2006 sur l'hydrogénation de benzène en présence de Ru déposé sur la montmorillonite [36] ; en variant la température, ils ont obtenu des bons résultats en conversion selon le tableau suivant :

Tableau I.3 : La conversion en variant la température.

T° C	Conversion(%) du Benzène
80	84
100	100

Aussi R. Lander et coll en 2009 [38] ont utilisé le Ruthénium supporté sur la bentonite intercalée avec l'aluminium dans la réaction d'Hydrogénation catalytique sélective du groupe carbonyle et ester selon le schéma suivant :

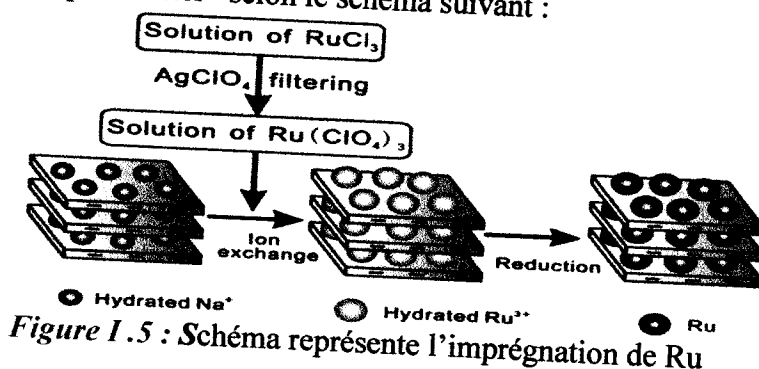


Figure 1.5 : Schéma représente l'imprégnation de Ru

De plus, les travaux de H. Chen et coll sur l'Hydrogénation de la quinoline en présence de Ru déposé sur la montmorillonite intercalée au bromure de cetyltriméthylammonium (Ru/CTAB-MMT) [37]. Ils ont obtenu des conversions très élevées en hydrogénation :

Tableau 1.4 : La conversion en fonction du temps.

Temps (h)	conversion (%) de la quinoline
0,5	52,2
1,0	81,2
1,5	93,9
2	95,5

#### IV. L'époxydation du cyclohexène :

##### IV.1 Introduction :

Ces dernières années, cette réaction a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire, l'hydroperoxyde de tertiobutyle et l'eau oxygénée et une variété de catalyseurs. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexenol, la cyclohexenone, le cyclohexane diol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires importants et qui montrent des applications répandues dans l'industrie chimique, agrochimique et pharmaceutique.

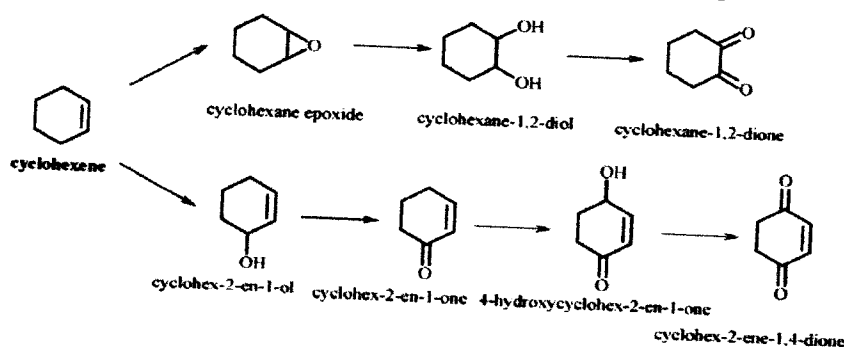


Figure 1.6: Les produits de la réaction d'époxydation de cyclohexène [39]

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

Tableau. 1.5 : Différentes voies d'époxydation.

	Auteurs	catalyseur	conversion	sélectivité (époxyde)
catalyse homogène	B. Royo et coll. (2010)[42]	Complexes de molybdène et de tungstène	90%	60%
	H.Garcia et coll. (2011)[6]	complexes de sélénium	100%	97%
	S. Mohebbia et coll. (2006)[41]	complexes mono oxovanadium (IV)	91%	58%
	J.A. Camerano et coll. (2011)[43]	Complexe d'Iridium.	94%	/
catalyse hétérogène	H. Mao et coll. (2010)[32]	Titane supporté sur argile intercalé au silicium Ti/Si-PILC	70%	90%
	K.M. Parida et coll. (2010)[33]	complexe du titane intercalé sur argile de type LDH	95%	84%
	L.K.Boudali et coll. (2006)[13]	vanadium supporté sur argile intercalée au titane V/Ti-PILC	96%	93%
	M.S.Niasari et coll. (2007)[ 40]	complexe du cuivre intercalé sur Montmorillonite(K10)	45%	52%
non catalytique	Z.Ping et coll. (2007) [44 ]	Réacteur ultrason	95,2%	90,7%
	S.M. Mahajani et coll. (1999)[ 17]	T=378 K, P=3 ATM, précurseur : O <sub>2</sub>	45 %	80 %

## Référence bibliographique :

- [1] M.L.W.Vorstenbosch/Alkene epoxidation with silsesquioxane based chromium and titanium catalysts, Ed. Technische Universiteit Eindhoven, 20 (2002) 7.
- [2] M. Bagherzadeh, S. G.Esfahaniv /Chemistry and Chemical Engineering, 17 (2010) 131.
- [3] J. Gao, Y. Chen, B. Han, Z.Feng, C. Li, N. Zhoub, S. Gaob, Z. Xi , Journal of Molecular Catalysis Applied: Chemical ,210 (2004) 197.
- [4] G. Millot, « Géologie des argiles », Ed. Masson, Paris (1954).
- [5] : N. Jozja, thèse de doctorat. Université Orléans (2003).
- [6]. H.G.Marin, J.C, V.D.Toorn, J.A.Mayoral, J.Garcíaa, I.Arends, J.Mol. Catal. A : Chem. 334 (2011) 83.
- [7] : H. Hoffman, K. Endel, D. Wiln, Z. Krist, Applied Clay Science 86 (1933) 340.
- [8] : S.B. Hendricks., K. Endel , J. Geol, 50 (1942) 276.
- [9]: C.E. Marshal, Z. Krist., Applied Clay Science ;91 (1935) 433
- [10] : O. Bouras, Thèse de doctorat. Université de Limoges (2003).
- [11] :S.Caillère, S.Henin, M.Rautureau, « Minéralogie des argiles», 1<sup>ère</sup> édition, Masson, Paris. (1963).
- [12] :A.Dhakshinamoorthy, K.Kanagaraj, K.Pitchumani, Tetrahedron Letters, 52 (2011) 69.
- [13]: J. Arfaoui, L. K. Boudali. Catalysis Communications 7 (2006) 86
- [14]: H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 314
- [15]: D.L. Guerra, V.P. Lemos, C. Airoidi, Romulo Simoes Angelica / Polyhedron ,25 (2006) 2880.
- [16]: Gopalpur Nagendrappa / Applied Clay Science 120 (2010) 18.
- [17]: S.M.Mahajani, M.M.Sharma, T.Sridhar., Chem. Eng Sci., 54 (1999) 3967.
- [18] : F. Mokhtari-Belkhadem, « Insertion, thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2006).
- [19]: J.Sterte, Clays and Clay Mineral, 34 (1986) 658.
- [20] : A.Bernier, L.F. Adamaia, P. Grange, Applied Catalyst, 77 (1991) 269.
- [21] :L. K.Boudali, A.Ghorbel, D.Tichit, B.Chiche, F.Figueras., Microporous Materiels, 2 (1994) 525.
- [22]: J.L.Valverde, P.Sanchez, F.Dorado, C.B.Molin, Microporous and Mesoporous Materiels, 54 (2002)155.
- [23]: H.L.Del Castillo, A.Gill, P. Grange., J. Phy. Chem. Sol., 58, 7 (1997) 1053.
- [24]: H.L.D. castillo, P.Grange, Applied Catalyst, 103 (1993) 23.
- [25] :H. Yoneyama, S. Hega, S. Yamanaka., J. Phy. Chem., 93 (1989) 515.
- [26] :R. Burch , Catalyst Today, 2 (1988)35.
- [27]: R. Rao, G. Mishra. Materiel Chemical. 89 (2005) 110.
- [28]: J. Arfaoui, L. Boudali, A. Ghorbel , G. Delahay . Catalyst today, 85(2008)60.
- [29]: E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, C. Koningsberger, M. Weckhuysen, Vibrational Spectroscopy 43 (2007) 140–151.
- [30]: X. Gao, J. Xu. Applied Clay Science 33 (2006)1.
- [31]: A. Corma et H. Garcia. Chemical Reviou ,102 (2002) 3837.
- [32]: H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, Microporous and Mesoporous Materials 130 (2010) 314.
- [33]: M. Parida, M. Sahoo, S. Singha. Journal of Catalysis 276 (2010) 169.
- [34] K.V. Bineesh, D.K. Kim, M.I.Kim, D.W. Park, Applied Clay Science 200(2011)98.
- [35] L.Chmielarz, Z.Piwowarska, P.Kuśtrowski, A.Węgrzyn, B.Gil, A.Kowalczyk, B.Dudek, R. Dziembaj, M.Michalik, Applied Clay Science,13 (2011)93
- [36] A.B. Boricha, H.M. Mody, H.C. Raksh ,V. Jasra ,Clay Science 31 (2006) 120
- [37]: L. Zhou, x.Jiang, Y. Zhou, H Fu, H Chen, Colloid and Interface Science 392 (2009) 205
- [38]: W. Wang, H.Liu, T.Wu, P.Lander, G.Ding, S. Liang, T. Jiang, B.Han ,Catalyst Applied Chemical 32(2009) 174.
- [39] L.Kumaresan, A.Prabhu,M. Palanichamy,V.Murugesan,Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 41 (2010) 670–675



- [40]: S. Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour. *Applied Clay Science* 38 (2007) 16.
- [41] S. Mohebbia, F. Nikpour, S. Raiati, *J.Catal. A: Chem.*, 256 (2006) 265.
- [42] V.K. Kandeji, J.M.Scardoso, B. Royo, *Catal.Comm.* 3-4 (2010) 222.
- [43] J.A.Camerano, C.S.Mann, H.Wadephol, *Organometallics*. 30 (2011) 379.
- [44] Z. Ping, Y. Mei, L. Xiaoping, *Chin. J.Chem. Eng.*, 15 (2007) 196.

*Chapitre II:*

**Etude expérimentale**



L'objectif de cette partie est de traiter une argile de type Bentonite en modifiant sa structure par intercalation d'un polycation de titane afin d'espacer le plus possible les feuillets de l'argile, d'augmenter sa surface spécifique et de créer une structure microporeuse pour son utilisation comme support de catalyseurs à base de ruthenium 5% Ru/Mont-Ti. En dernier, les catalyseurs préparés seront testés dans la réactions d'époxydation du cyclohexène.

### I. Préparation des supports :

#### *I.1. Purification de la bentonite : [1]*

Notre échantillon a été prélevé au niveau du gisement bentonitique de Hammam Boughrara, carrière de Roussel. Pour sa purification nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Concassage des roches de Bentonite (B).
2. Broyage de l'argile a l'aide d'un mortier.
3. Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de 50  $\mu\text{m}$ ).
4. Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

Dans le but d'obtenir une bentonite de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ , nous avons effectué la sédimentation, qui consiste à mélanger 10 g d'argile (B) avec 1 L d'eau distillée dans un bêcher sous une agitation pendant 4 heures ; ensuite nous avons versé le mélange dans une éprouvette (1 L) que nous avons laissé se décanter pendant une nuit ; le prélèvement de la fraction supérieur se fait sur une hauteur de 15 cm par siphonage avec un écoulement lent pour éviter la perturbation du milieu, ensuite ce dernier est séché à 80 °C. (Schéma II.1)

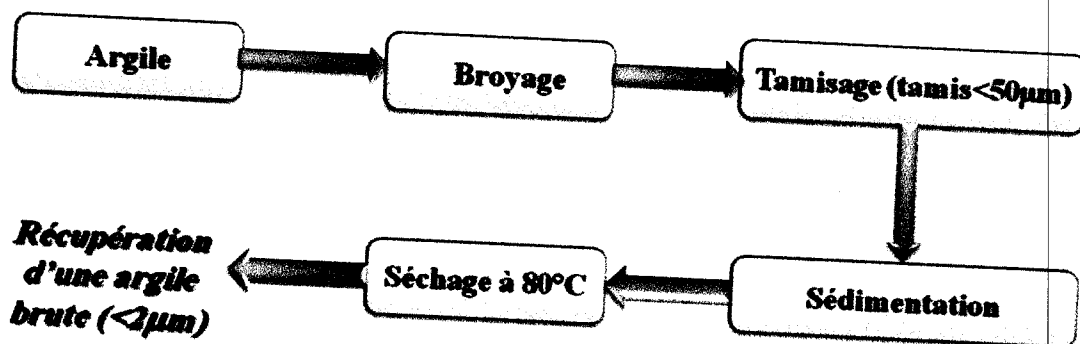


Schéma II.1 : Représentation simplifiée de la purification de la bentonite.

#### *I.2. Préparation de la bentonite sodée (Mont- $\text{Na}^+$ ) : [2-3]*

La bentonite, une fois purifiée et lavée quatre fois avec une solution de NaCl (1,5M) pendant 6 h et par échange d'ions, nous obtenons la bentonite sodique. Les ions  $\text{Cl}^-$  gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (au moins 4 fois) et testés avec  $\text{AgNO}_3$  pour confirmer ou infirmer leur absence dans le mélange. La bentonite- $\text{Na}^+$  (B- $\text{Na}^+$ ) recueillie est séchée à 80 °C dans l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur. (Schéma II.2)

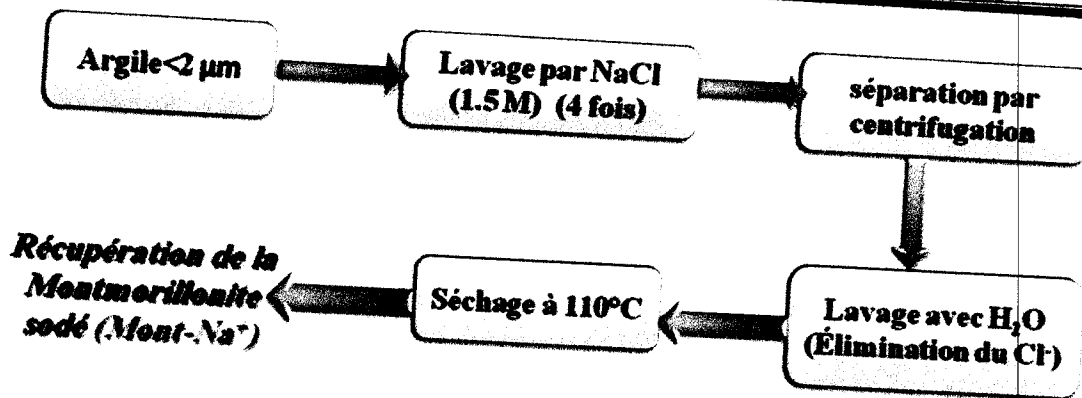


Schéma II.2 : Représentation simplifiée de la préparation de la bentonite sodée.

### I. 3. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ avec l'acide HCl : [2-3]

La solution à ponter est préparée en ajoutant goutte à goutte le  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  à une solution de HCl (6M) sous agitation forte. A ce mélange on ajoute de l'eau distillée de manière à obtenir une concentration finale en titane de 0,25 M et en HCl de 1 M, et un rapport  $\text{H}^+/\text{Ti} = 4$  est ainsi obtenu. Ces solutions à ponter sont laissées vieillir durant 1 h, ensuite une quantité de cette solution est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 2 g d'argile dans 500 mL d'eau distillé afin d'obtenir 10 ; 15 et 20 mmol  $\text{Ti}/\text{1g}$  d'argile. Après 24 h d'agitation, les fractions solides sont séparées par centrifugation, ensuite lavées plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures puis séchées à une température de 80 °C. Les solides séchés sont calcinés sous air à 450 °C pendant 3 h avec une montée de température de 2 °C/min.

### II. Préparation des catalyseurs 5% Ru/Mont-Ti :

Les matériaux contenant 5 % du ruthénium sont préparés à une température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de l'argile intercalée par le titane en tant que support avec la quantité appropriée du  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  dissout dans l'acétone, en laissant en contact pendant 24 h. L'échantillon est séché à 80 °C pendant 24 h ensuite calciné sous air à 220 °C avec une montée de 2 °C/min pendant 4 h.

Donc le protocole suivi pour la préparation de nos catalyseurs est comme suit :

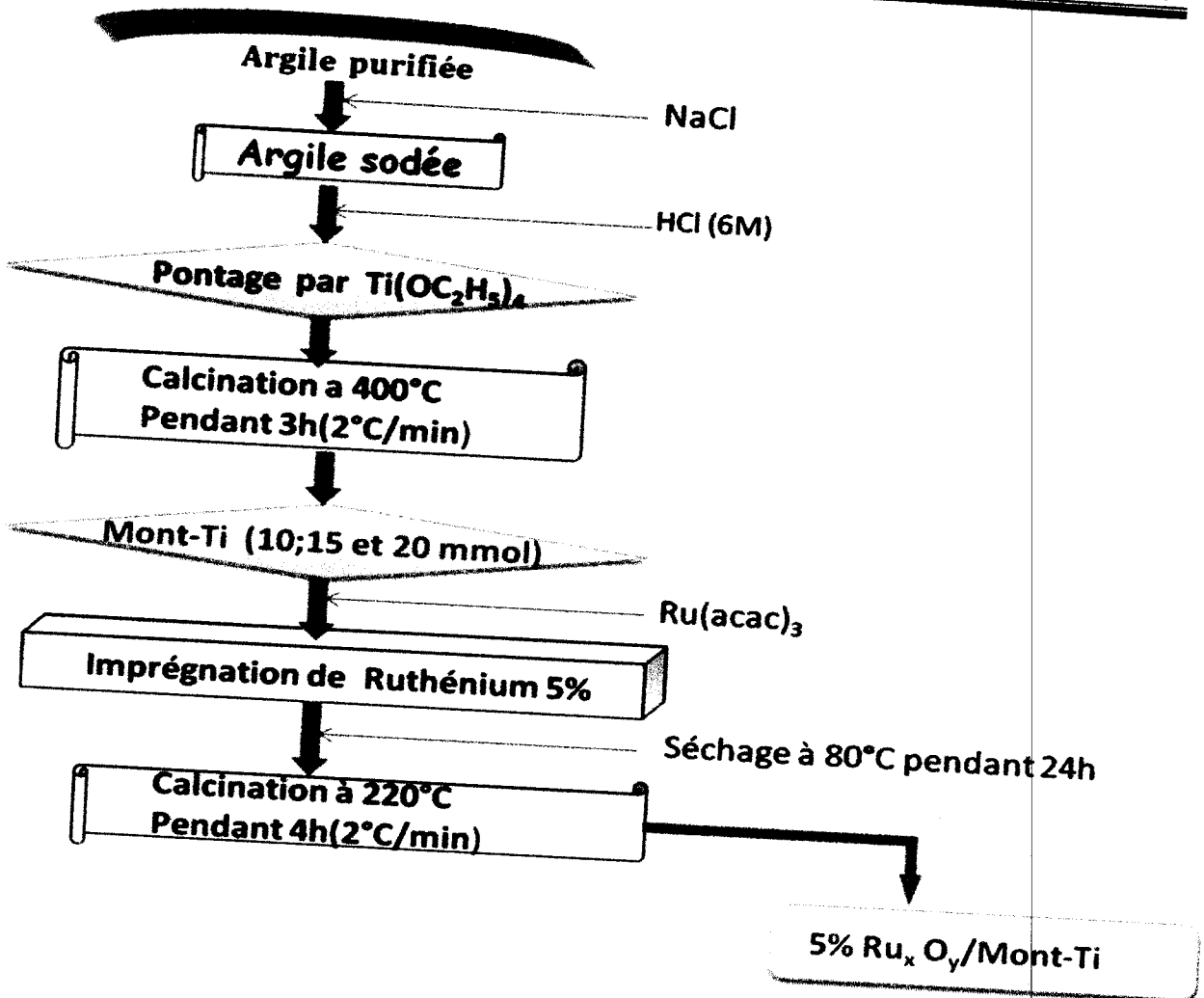


Schéma II .3: Représente simplifiée de la préparation des catalyseurs.

### III. Caractérisation des catalyseurs préparés

#### III. 1. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) [4]

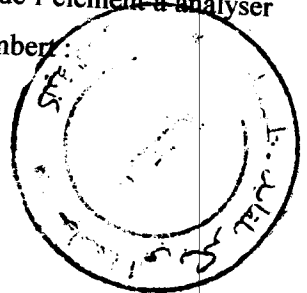
Principe :

La méthode repose sur une mesure effectuée à l'état atomique libre des éléments, pour cela l'échantillon qui doit être en solution aqueuse est nébulisé, puis porté à une température supérieure à 1200 °C de degrés, à l'aide d'un dispositif thermique qui est constitué d'un brûleur alimenté par un mélange comburant. Les éléments présents dans l'échantillon passent à l'état atomique sous forme de gaz ; un parcours optique traverse la flamme qui crée un petit nuage d'atomes de l'élément à analyser. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$\text{Log } I_0/I = K L C$$

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente.

$I$  : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.



$L$  : longueur du chemin optique.

$C$  : Concentration de l'élément.

Cette technique permet donc de déterminer la concentration de l'élément à analyser et de calculer la teneur en espèce active dans le cas des métaux supportés. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer instrument (Figure II.1).

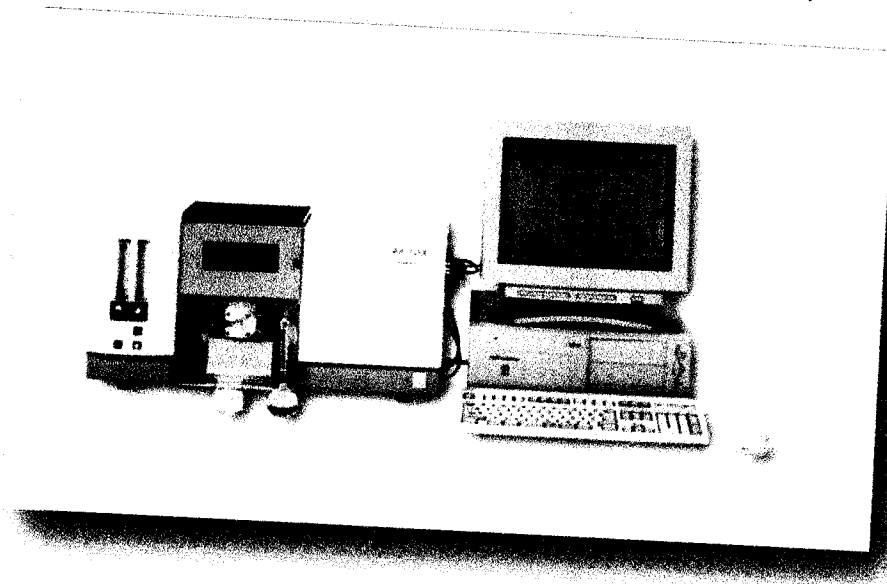


Figure II.1 : Appareil d'absorption atomique

### III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) : [5]

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

*Principe :*

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

*Appareillage :* Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. 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  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR; Perkin Elmer).



Figure. II.2 : Appareil de spectroscopie infrarouge.

### III. 3. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [6]

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [7, 8]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

#### Principe [9] :

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement, et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à  $n$  fois ( $n =$  nombre entier) leur longueur d'onde :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

Avec  $\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

$\theta$  : l'angle de réflexion. ;

$d$  : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

$n$  : l'ordre de réflexion.

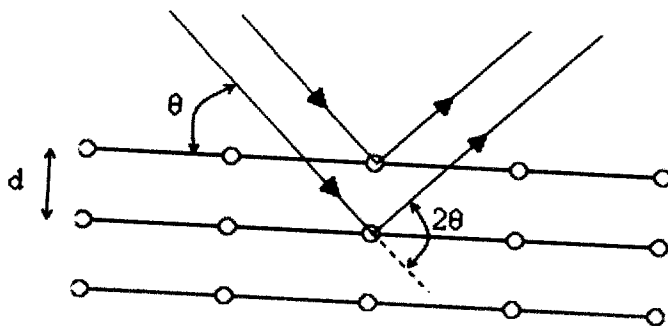


Figure. II.3 : Loi de Bragg

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction.

Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographique (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

**H** : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental

**k** : rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic « typique ». On utilise souvent la valeur arrondie  $k=0,9$ . Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type PW.1830. Philips, avec une anticathode Cu ( $\lambda K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ).

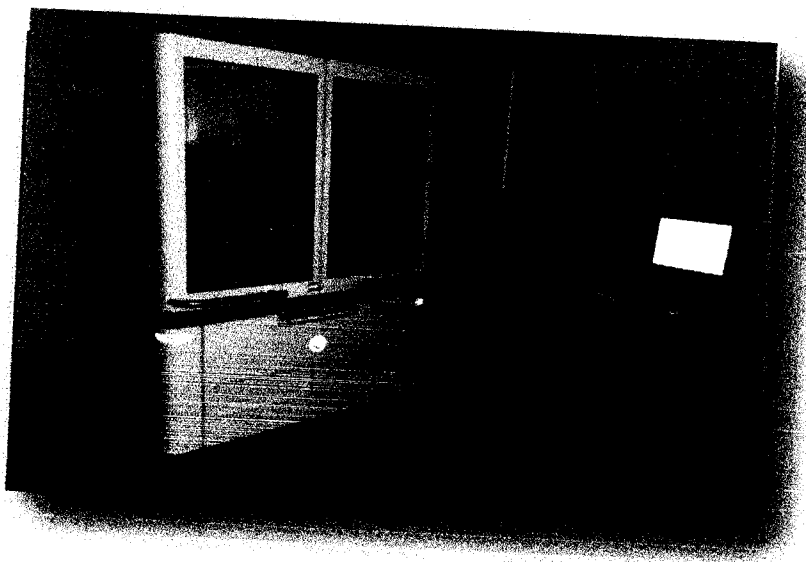


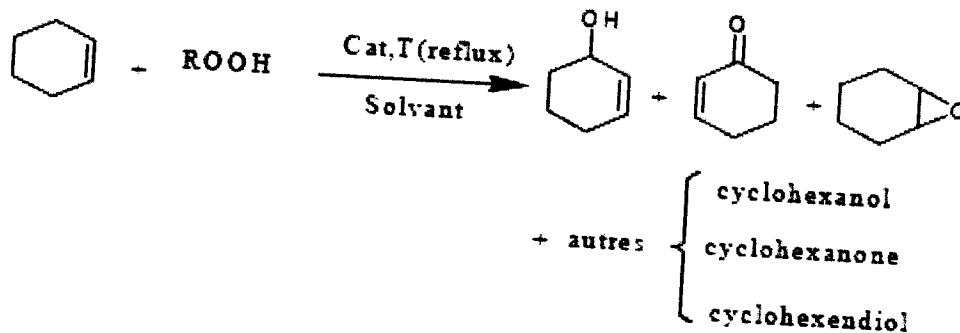
Figure. II.4 : Diffractomètre de rayon X



## IV. Test catalytique :

L'activité catalytique des supports et des catalyseurs préparés a été testée sur la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP).

La réaction suivante peut avoir lieu :



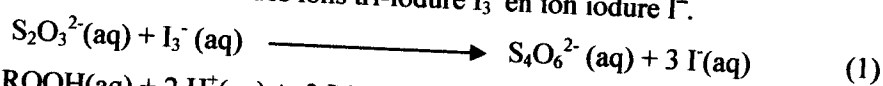
L'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) qui est utilisé comme oxydant, est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse ; il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, nous avons laissé le mélange (d'heptane + TBHP) sous l'agitation dans un erlenmeyer pendant 24 h. A l'aide d'une ampoule à décanter la phase organique est séparée de la phase aqueuse.

Le tableau suivant montre quelques propriétés des produits utilisés dans notre manipulation :

Le tableau II.1 : Caractérisation des réactifs utilisés.

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

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP, nous avons utilisé la méthode iodométrique de titrage volumétrique qui est basée sur des réactions d'oxydo-réduction, liées à la réduction des ions tri-iodure  $I_3^-$  en ion iodure  $I^-$ .



*Mode opératoire de dosage iodométrique des phases aqueuse et organique:*

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse (ou organique) est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 2 g de KI est dissout dans 10 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 titré avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 mol.L<sup>-1</sup>).

➤ *Méthode de calcul :*

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à doser le TBHP dans le mélange à  $t_0$  et  $t_f$ . En examinant les équations précédentes, 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 :  $n = C_a * V_a / 2$

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

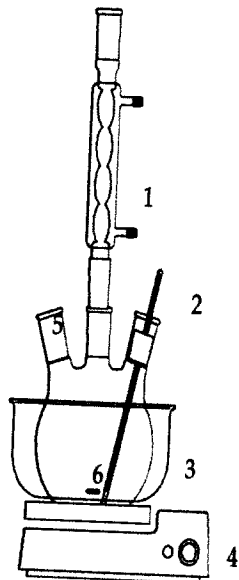
Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction est :  $n_{TBHP} = n_0 - n$

$n_0$  est le nombre de TBHP à l'instant  $t_0$ .

➤ *Mode opératoire des tests catalytiques:*

Le test catalytiques d'époxydation du cyclohexène est effectué comme suit : Le test catalytique d'époxydation du cyclohexène est effectué comme suit : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant (Figure II.5), nous introduisons le mélange heptane-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique) et 3 mL (29 mmole) de cyclohexène. Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux nous additionnons 0,1 g de catalyseur. A cet instant, nous considérons le temps  $t_0$ . Le chauffage à reflux permet de travailler à température modérée en évitant les pertes de matière. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant à eau et retombent dans le ballon.

- 1 : Réfrigérant
- 2 : Thermomètre
- 3 : Bain marie
- 4 : plaque chauffante
- 5 : Ballon tricol
- 6 : Barreau magnétique



Conditions opératoires
Température : 65-70°C.
Temps : 6 h.
Agent oxydant : TBHP.
Solvant : Heptane
Catalyseur: 0,1 g.

Figure. II.5 : Montage de test catalytique

➤ *Analyse des produits :*

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gaz (CPG). Cette technique permet la séparation des composés gazeux et l'analyse des mélanges. Nos résultats ont été donnés par un chromatographe 6500 GC System équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).



*Figure. II.4 : Chromatographe en phase gazeuse*

Des prélèvements de 0,9 mL sont effectués à la seringue dans le ballon : avant ajout de catalyseur, tout juste après ajout du catalyseur ( $t_0$ ) et à 6 h ( $t_f$ ). Afin d'éliminer le TBHP restant et d'éviter qu'il ne détruise la colonne, le prélèvement est mis en contact avec 0,1 g de triphénylphosphine. Enfin 0,5  $\mu$ L de la solution (prélèvement+ solution de  $(P(Ph)_3)$ ) est injecté dans la colonne de la chromatographie à phase gazeuse. Les analyses ont été effectuées dans les conditions notées dans le tableau ci-dessous.

*Le Tableau II. 2 : Détail des conditions d'analyse par CPG.*

Chromatographie	6500 GC system
Colonne	HP-FFAP
Température injecteur	250 °C
Température détecteur	300 °C
Température initiale	80 °C
Température finale	120 °C
Durée de l'analyse	30 min
Débit d'air	350 mL/min
Débit H <sub>2</sub>	35 mL/min
Débit N <sub>2</sub>	8 mL/min

Le Tableau II.3 détaille les temps de rétention des produits purs (cyclohexène, époxyde, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénone, cyclohexénol, Cyclohexen-diol, heptane)

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

Composé	Temps de rétention (min)
heptane	5,16
cyclohexène	5,67
Epoxyde de cyclohexane (epox)	9,76
Cyclohexanone (one)	13,06
cyclohexanol (ol)	16,04
Cyclohexenone (enone)	17,86
Cyclohexenol (enol)	18,61
Cyclohexadiol (diol)	21,81

➤ *Calcul de conversion et de sélectivité :*

La conversion est calculée à l'aide de la formule suivante :  $Conversion (\%) = 100 * (n_0 - n_1 / n_0)$

Où :

La sélectivité est calculée à l'aide de la relation suivante :  $Sélectivité (\%) = 100 * S_i / \sum S_i$

Avec  $S_i$  : la surface du produit i.

**Références :**

- [1] :B. Makhoukhi, Thèse doctorat, Université de Tlemcen, 2008.
- [2] : L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras., C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chem, 4 (2001) 67.
- [3] :J. Afraoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel. Catal. Commun. 7 (2006) 86 .
- [4] : F. Hamidi, Mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de Tlemcen (2005).
- [5]: S. Ivanova, Thèse Doctorat. Université Louis Pasteur De Strasbourg, (2004).
- [6]: J. Sei, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix, S. Straunton, Clays and Clay minerals, 50 (2002) 212.
- [7]:N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.M.Jumas, et J. P. Bonnet, Journal of American Ceramic Society, 86(2003)129
- [8] :S. Touati, Mémoire magister, université d'Oran, (2005)
- [9]:G. Ranga Rao, B.G. Mishra, Material Chemistry and Physic 89 (2005) 110

*Chapitre III:*

**Résultats et Discussions**

## RESULTATS ET DISCUSSIONS :

## I. Caractérisation des matériaux argileux

## I.1. Analyse chimique de la Bentonite naturelle :

Le tableau III.1 montre les résultats de l'analyse chimique de notre échantillon.

Tableau III. 1. Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids) [1].

Oxydes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O et autres	Total
Roussel (%)	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	100,01

Éléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO <sub>4</sub>
Roussel (ppm)	210	160	20	35	70	270	810

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60 %). Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si<sup>4+</sup> par Al<sup>3+</sup>) et 4,8 (substitution maximale d'Al<sup>3+</sup> par Mg<sup>2+</sup>). Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature, le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et la maghémite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO<sub>3</sub>, et de dolomite, MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse ou d'anhydride.

### I.2. Caractérisation par Absorption atomique AA :

Les catalyseurs 5 % Ru/Ti-PILC (10 mmol), 5 % Ru/Ti-PILC (15 mmol) et 5 % Ru/Ti-PILC (20 mmol) ont été analysés par spectroscopie d'absorption atomique de type Perkin Elmer Analyst 300, en utilisant la lampe du ruthénium. Les résultats de l'analyse par AA sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III. 2 :** Caractérisation par absorption atomique des catalyseurs

catalyseur	Teneur théorique	Teneur expérimentale
5% Ru/Ti-PILC(10)	5 %	4 %
5% Ru/Ti-PILC(15)	5 %	4,2 %
5% Ru/Ti-PILC(20)	5 %	4,5 %

La caractérisation de ces matériaux par absorption atomique montre que le ruthénium est incorporé en grande partie dans la matrice argileuse.

### I.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge FITR :

Les figures suivantes représentent les spectres IRTF des échantillons à analyser : argile, argile sodée, supports intercalées et catalyseurs :

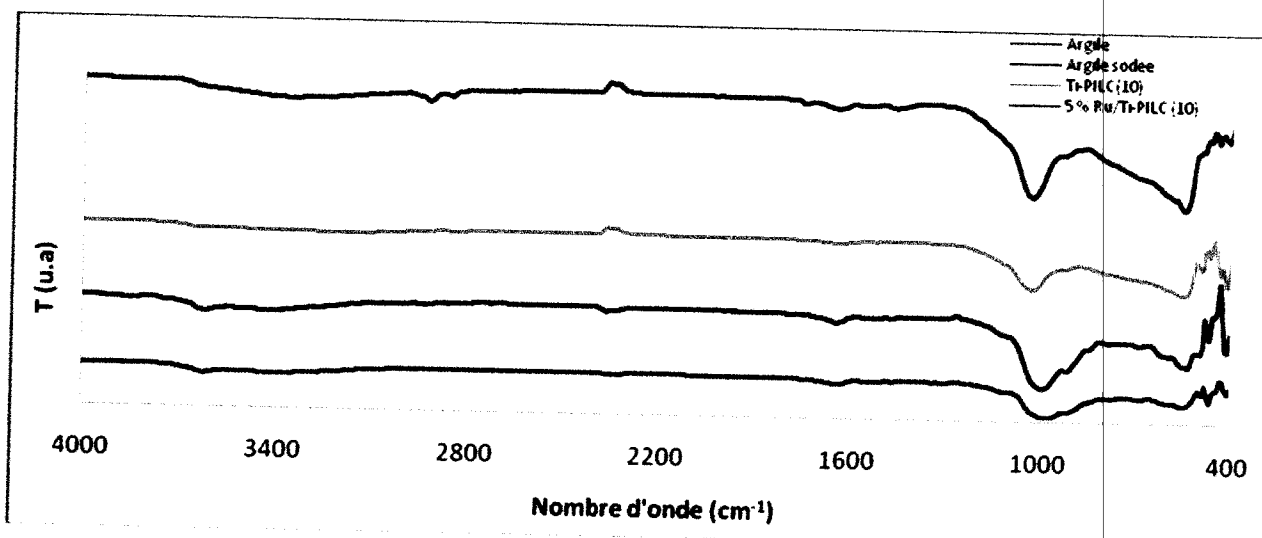


Tableau III. 2 : Les fréquences IR des vibrations des liaisons de la Bentonite Brute

	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): OH	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): Si-O- $\text{Al}^{\text{VI}}$	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ): $\text{Al}^{\text{VI}}$ -OH
Argile de Roussel	3621, 1634	990,16	692	912

### Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

- Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

#### - Liaisons O-H

Le spectre de la Bentonite brute présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$ . La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [1].

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

#### - Liaisons Si-O

Le spectre enregistré de la Bentonite brute présente une bande d'absorption intense entre 900 - 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 990,26  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. Habituellement, dans les montmorillonites, cette bande apparaît à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ce léger déplacement vers les basses fréquences serait dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents ( $\text{Al}^{3+}$ ) substitués au silicium et aux ions ferriques en sites octaédriques.

#### - Liaisons Si-O- $\text{M}^{\text{VI}}$

La notation  $\text{M}^{\text{VI}}$  désigne les métaux Al, Mg, et Fe situés en position octaédrique. Les bandes de vibration de ces liaisons apparaissent dans l'intervalle 400 - 550  $\text{cm}^{-1}$  [2].

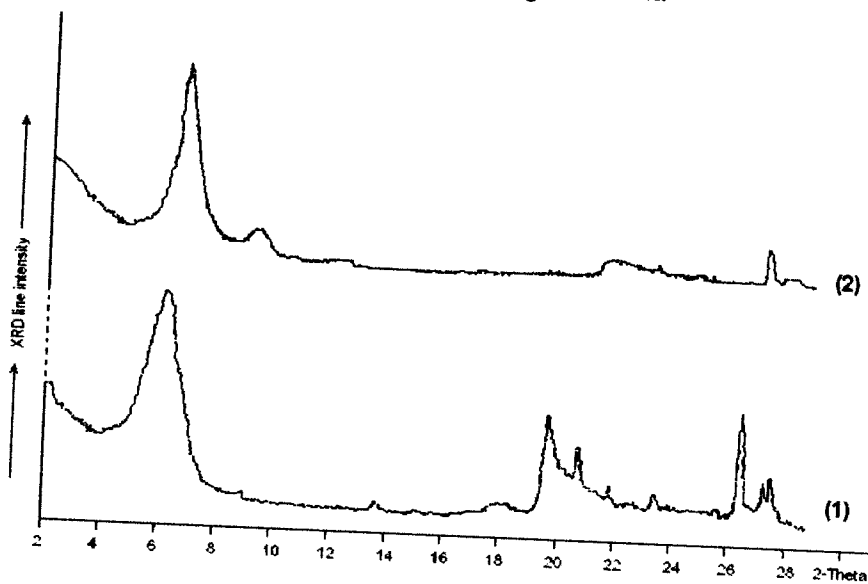
#### Liaisons $\text{M}^{\text{VI}}$ -OH ( $\text{M}^{\text{VI}}$ = Al, Mg et Fe)



Dans les montmorillonites, les vibrations  $Al^{VI}-OH$  se manifestent à  $920\text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $815 - 915\text{ cm}^{-1}$  [2], c'est le cas de l'échantillon analysé de la Bentonite brute qui présente un pic à  $912\text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées. De plus une modification du spectre due à l'incorporation de  $TiO_2$  est notée dans les régions  $[400-600\text{ cm}^{-1}]$ ,  $[2500 - 3600\text{ cm}^{-1}]$ . [3-6]

#### 1.4. Caractérisation par Diffraction de rayon X :

La bentonite a été caractérisée après l'opération de sodification par diffraction des rayons X (DRX) par B. Makhoukhi et al. [1]. Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite  $Na^+$ ) présentés sur la Figure III 2.a



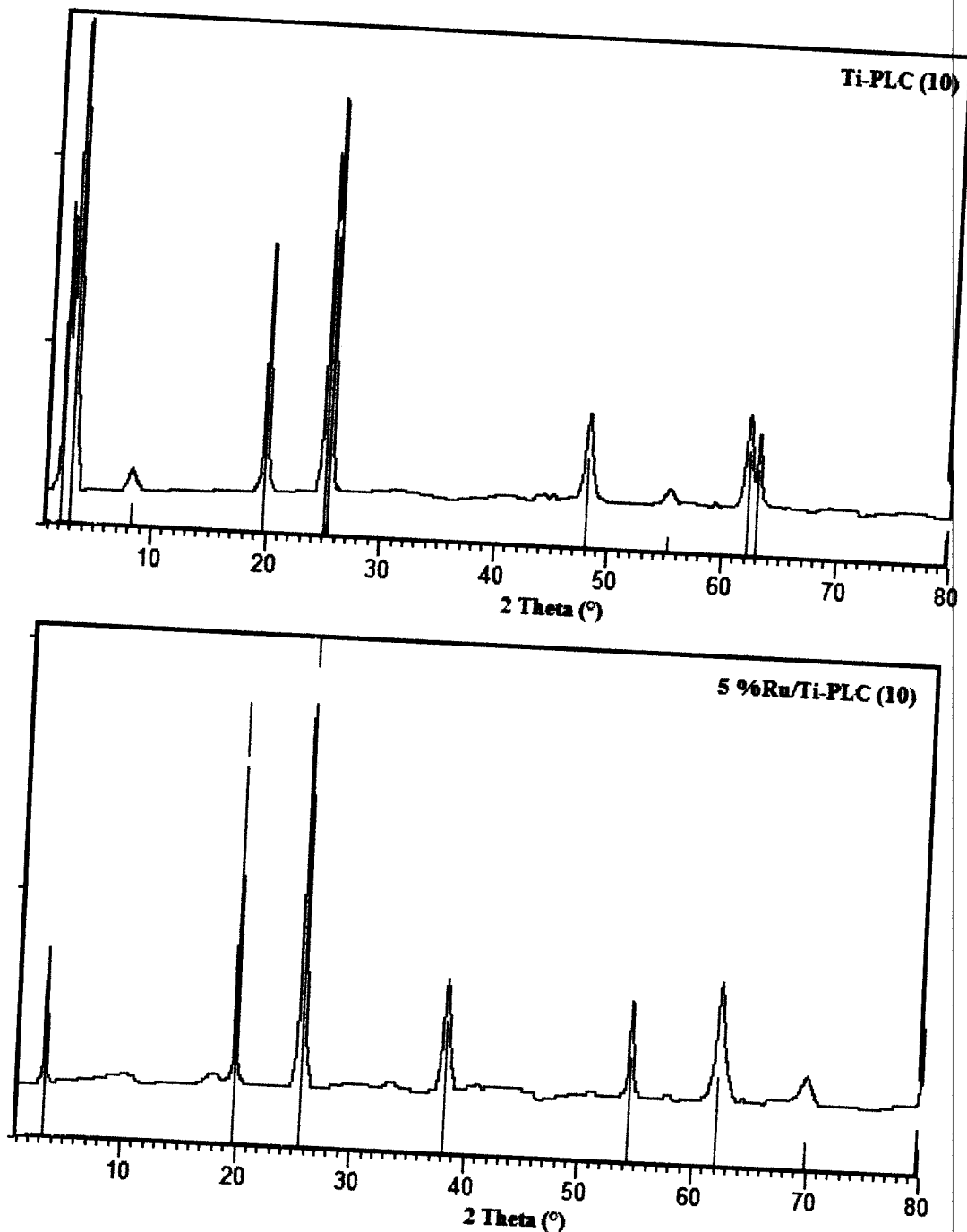
**Figures III. 2.** :Diffractogramme de la bentonite avant et après purification  
(1) bentonite naturelle, (2) bentonite sodique [1]

Nous remarquons que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de  $14,5\text{ \AA}$  dans la bentonite naturelle à  $13,2\text{ \AA}$  dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $K^+$ , remplacés par  $Na^+$  de rayon atomique plus petit.

Les diffractogrammes DRX des bentonites modifiées permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite- $Na^+$  présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 13,2\text{ \AA}$ ) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001). On observe l'apparition d'un pic large dans la région des faibles angles, ce qui permet de déduire qu'il y a formation d'une structure partiellement exfoliée/intercalée, correspondant aux distances de  $32,92\text{ \AA}$  et  $29,6\text{ \AA}$ .

Les diffractogrammes des supports et les catalyseurs sont représentés dans les figures suivantes:

*a) 5 % Ru/Ti-PILC (10 mmol)*

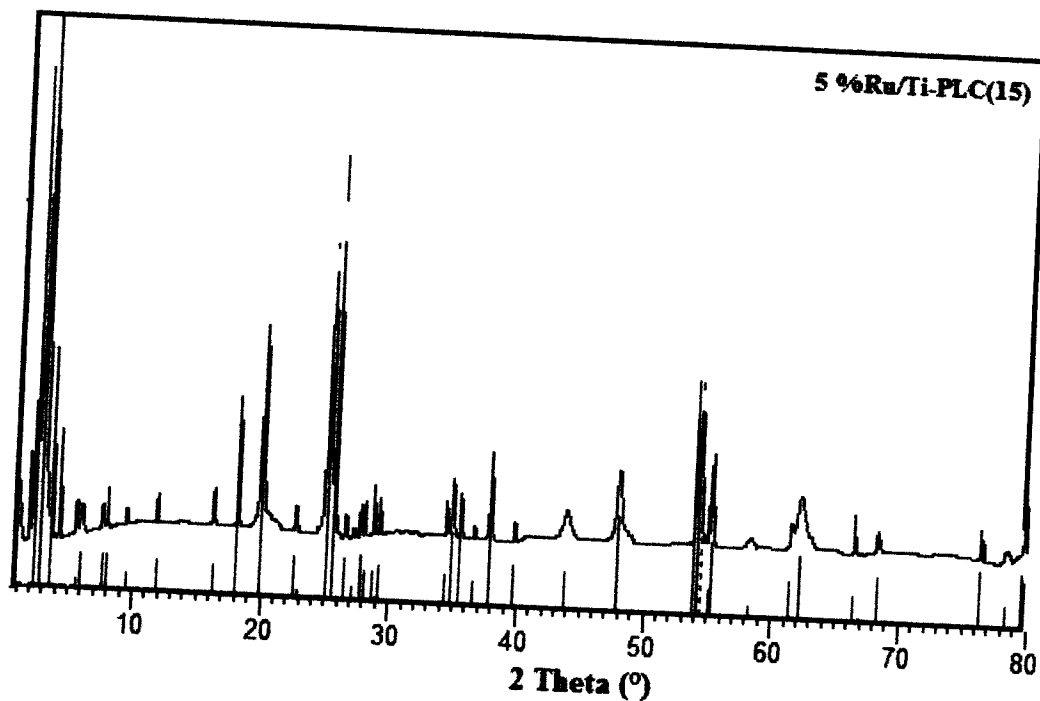
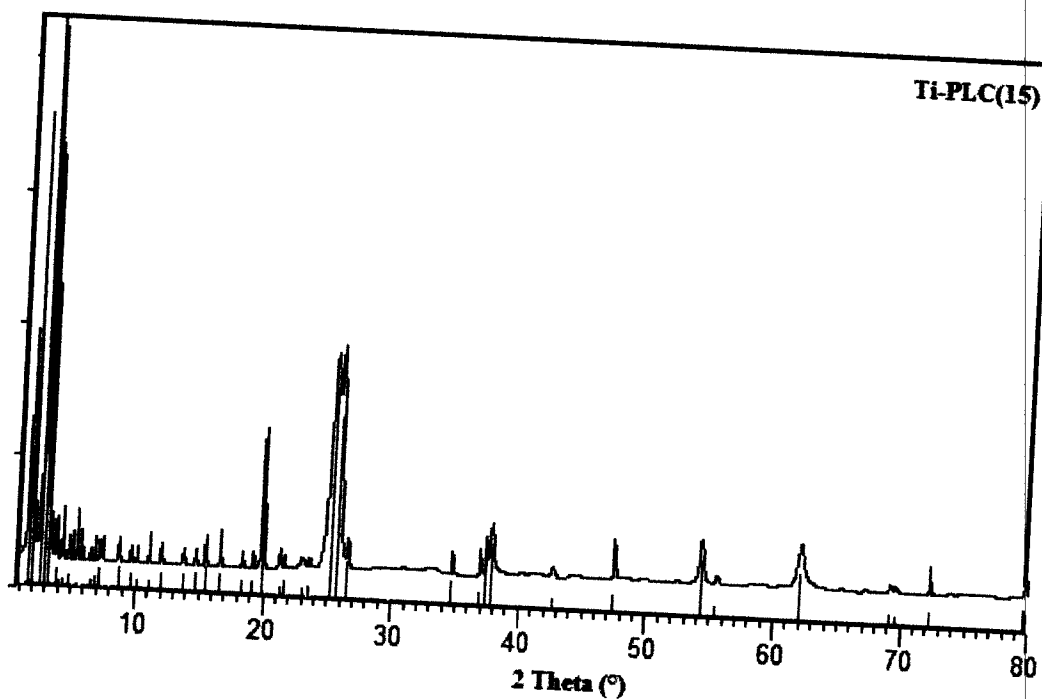


Figures III.3-4 : Diffractogrammes du support Ti-PILC (10 mmol) et du catalyseur 5 % Ru/Ti-PILC (10 mmol)

Nous observons sur le diffractogramme du support Ti-PILC (10 mmol) l'apparition des diffractions de  $\text{TiO}_2$  sous la variété anatase à  $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ$  et  $64^\circ$ . De plus à  $2\theta = 4.2^\circ$  et  $20^\circ$  des diffractions caractéristiques de la bentonite intercalée. La distance réticulaire a augmentée pour atteindre 20.8 Å. Ceci est du à la formation des piliers de titane. [7] Le

diffractogramme du catalyseur montre des diffractions caractéristiques de  $\text{RuO}_2$  à  $2\theta = 38^\circ$  et  $70.18^\circ$ .

b) 5 % Ru/Ti-PILC (15 mmol)

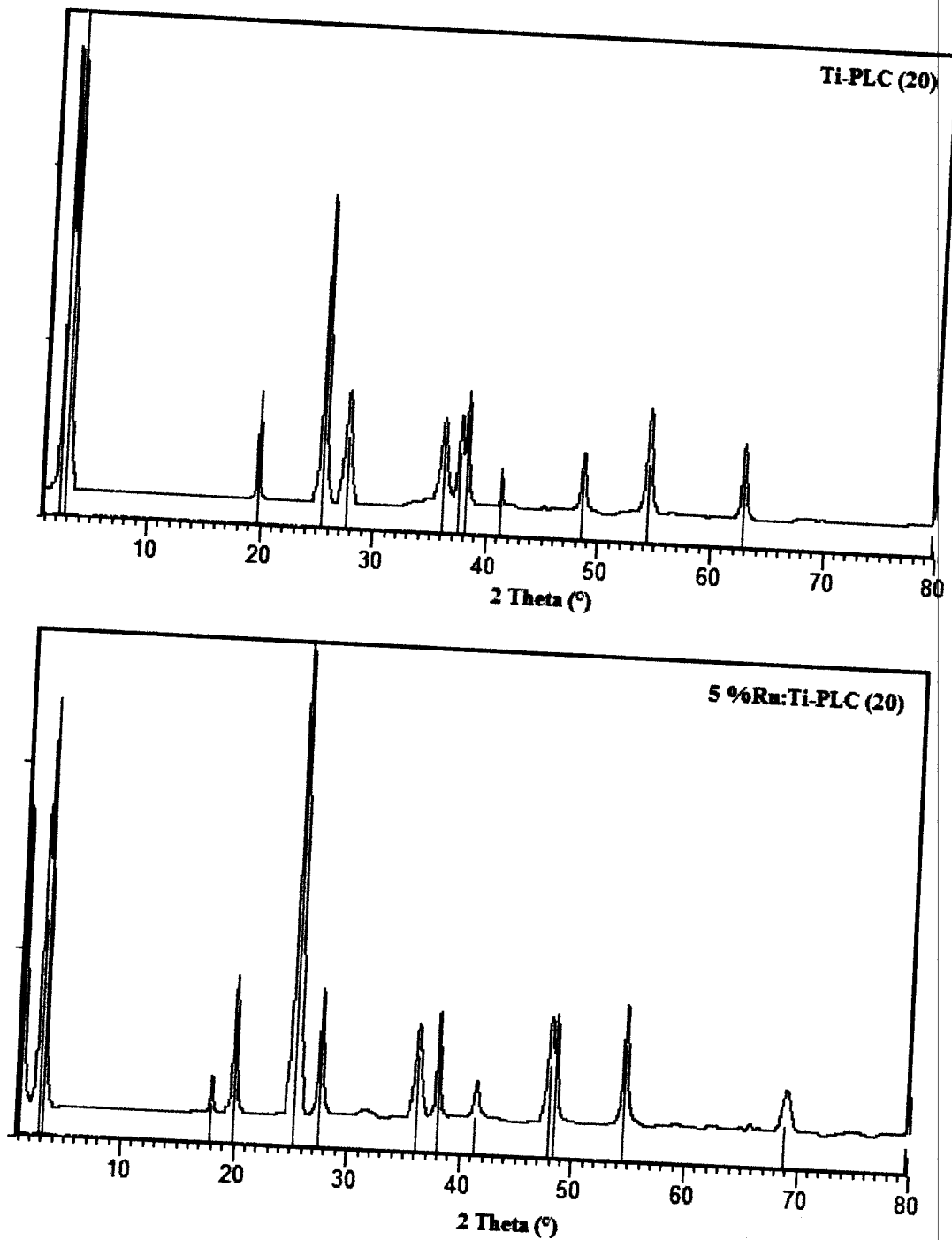


Figures III.5-6 : Diffractogrammes du support Ti-PILC (15 mmol) et du catalyseur 5 % Ru/Ti-PILC (15 mmol)

Pour les argiles intercalée au titane avec un rapport Ti/Argile = 15 mmole/g ; nous notons sur le diffractogramme l'apparition de la phase rutile à  $2\theta = 27.5^\circ, 36^\circ, 64^\circ$  et  $69^\circ$ . Celui de  $\text{RuO}_2$

apparaît aussi sur le diffractogramme du catalyseur à  $2\theta = 38^\circ$  et  $70.18^\circ$ . La distance réticulaire est de  $30.6 \text{ \AA}$ .

c) 5 % Ru/Ti-PILC (20 mmol)



Figures III.7-8 : Diffractogrammes du support Ti-PILC (20 mmol) et du catalyseur 5 % Ru/Ti-PILC (20 mmol)

Les diffractogrammes du support Ti-PILC (20 mmol) et de son catalyseur correspondant montrent l'existence des deux phases de TiO<sub>2</sub> anatase et rutile. La distance réticulaire obtenue est de  $33,02 \text{ \AA}$ . La diffraction de RuO<sub>2</sub> apparaît également.

Nous notons ainsi que l'augmentation de la quantité de titane intercalée engendre l'apparition de la phase rutille avec l'augmentation de la distance réticulaire.

## II. Résultats des tests catalytiques

### II.1. L'époxydation du cyclohexène :

La réaction d'époxydation de cyclohexène se fait, en général, par action d'un oxydant sur le cyclohexène en présence d'un catalyseur. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane (epox), le cyclohexenol (enol), la cyclohexenone (enone), le cyclohexanediol (diol) et la cyclohexanone (one). Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour différents matériaux catalytiques sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau III.3 : Résultats des tests catalytiques.**

Support	Conv (%)	TBHP (%)	Sélectivité (%)						
			époxy	One	ol	énone	énol	diol	autre
Argile sodée	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Ti-PILC (10)	34,95	40	20,79	46,03	/	17,32	15,84	/	/
5 %Ru/Ti-PILC (10)	28,26	35	30,55	15,74	/	46,29	7,40	/	/
Ti-PILC (15)	64,3	49	17,77	42,22	/	33,33	6,66	/	/
5 %Ru/Ti-PILC (15)	39,3	50	23,36	43,92	/	21,44	11,21	/	/
Ti-PILC (20)	81,69	76	17,37	21,45	/	39,60	38,54	/	/
5 %Ru/Ti-PILC (20)	64,94	55	19,46	32,89	/	34,89	12,75	/	/

TBHP = 38,4 mmol (5,5 mL), solvant : heptane (20 mL),  $C_6H_{10}$  = 29 mmol (3 mL), Catalyseur = 0,1 g  
T = 70 °C.

Dans le cadre de notre travail, nous avons testé l'argile sodée pour la réaction d'oxydation du cyclohexène. Nous n'avons détecté aucune activité catalytique chez l'argile sodée.

En testant les supports autant que catalyseurs nous avons obtenu de bonnes conversions qui semblent augmenter avec la teneur en titane intercalé. La sélectivité en époxyde diminue avec l'augmentation de cette teneur. En observant les résultats de l'analyse DRX, nous avons noté l'apparition de la phase rutille de  $TiO_2$  pour les rapports Ti/g d'argile de 15 et 20 mmole. Beaucoup de travaux ont démontré l'effet néfaste de la phase rutille sur l'époxydation du cyclohexène [8-11].

Ces supports ont donné aussi des sélectivités variées en cyclohexène, cyclohexenone et cyclohexenol.

En testant les catalyseurs, nous remarquons que la conversion augmente avec l'augmentation du rapport Ti/g d'argile alors que la sélectivité en époxyde diminue. Les Figures III.9-10 représentent une comparaison de la conversion et la sélectivité en époxyde (produit désiré) des supports et leurs catalyseurs correspondants

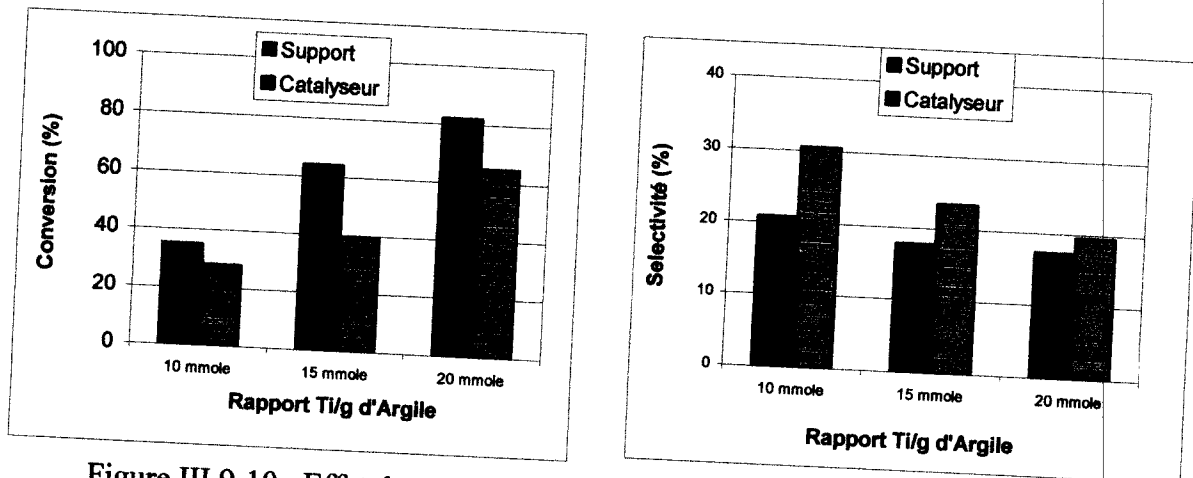


Figure III.9-10 : Effet des supports sur la conversion et la sélectivité en époxyde

Ainsi nous avons testé l'activité catalytique de nos matériaux en époxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de la teneur en titane intercalée dans l'argile sur l'activité et la sélectivité. Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont :

- L'argile sodée ne présente aucune activité en époxydation
- Les supports seuls donnent de bonnes conversions et sélectivités en époxydes.
- La conversion diminue avec le rapport Ti/g d'argile alors que la sélectivité en époxyde augmente

Références :

- [1]: B. Makhoukhi. Thèse de doctorat. Université Tlemcen (2008).
- [2]: L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, H. Amrib, F. Figueras, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie 4 (2001) 67.
- [3] : B. Sharon, M. Nogami , Materials Chemistry and Physics, 59 (1999) 254.
- [4]: Y .Chen, M .Yeng, Journal of Crystal Growth, 247 (2003) 363.
- [5]: P. Kolinko, D.Kozlov, A. Vorontsov, V.Preis. Catalyst Today 122(2007)178–185.
- [6]: J.G. Carriazo, M. Moreno-Forero, R.A. Molina, S. Moreno; Applied Clay Science 50 (2010) 401
- [7]: J. L. Valverde, P. Sanchez, F. Dorado ,C. Molina, A. Romero, Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002) 155.
- [8]: H.P. Maruska, A.K. Ghosh, Solar Energy 20 (1978) 443.
- [9]: K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga, Chem. Phys. Lett. 187 (1991) 73.
- [10]: R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.L. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178.
- [11]:T. Sreethawong, Y. Yamadab, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 241 (2005) 23.

Nom du document : Chapitre3  
dis~1  
Répertoire : C:\Users\fff\Documents  
Modèle : C:\Users\fff\AppData\Roaming\Microsoft\Templates\Normal.dotm  
Titre : Chapitre III  
interprétations  
Sujet :  
Auteur : SWEET  
Mots clés :  
Commentaires :  
Date de création : 22/06/2013 18:58:00  
N° de révision : 21  
Dernier enregistr. le : 02/07/2013 15:27:00  
Dernier enregistrement par : NEWTECH-USER  
Temps total d'édition : 176 Minutes  
Dernière impression sur : 02/07/2013 16:47:00  
Tel qu'à la dernière impression  
Nombre de pages : 11  
Nombre de mots : 1 914 (approx.)  
Nombre de caractères : 10 531 (approx.)

R+®sultats et

Résultats et





# Conclusion

**Conclusion générale:**

Ce travail est consacré à la préparation de catalyseurs à base de Ruthénium supportés sur une argile intercalée par le titane pour les tester dans les réactions d'époxydation du cyclohexène.

L'argile utilisée est la Bentonite de Hammam Bouhrara (carrière de Roussel), en raison des caractéristiques qu'elle présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique et sa disponibilité.

Cette argile a été utilisée après purification suivie par des modifications chimiques (l'échange cationique).

L'intercalation de titane sous forme de piliers d'oxyde dans l'espace interfoliaire de l'argile avec les différents rapports molaires Ti/g d'argile : 10,15 et 20 mmol ont été réalisés en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature.

L'imprégnation du Ruthénium a été effectuée par voie humide avec un pourcentage de 5% en poids.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par absorption atomique qui a confirmé la teneur réelle de métal déposée, par spectroscopie infrarouge qui a permis d'identifier les espèces existantes dans nos matériaux et par diffraction de rayon X qui a permis de mettre en évidence la coexistence des phase anatase et rutil pour les rapport 15 et 20 mmole de Ti/g d'argile.

Les matériaux sont testés en époxydation du cyclohexène. L'argile sodée n'est pas active alors que les supports donnent des conversions élevées qui augmentent avec la teneur en titane. Les sélectivités en époxyde diminuent avec cette teneur à cause de l'apparition de la phase rutil de  $TiO_2$  qui a un effet néfaste sur l'époxydation.

En introduisant la phase métallique, les conversions baissent considérablement, probablement il y a une décomposition de l'oxydant.

Dans la continuation de ce travail nous proposons :

- de mesurer la surface spécifique par la technique BET. Ces analyses nous permettront de comparer la surface spécifique des matériaux catalytiques et de leurs supports précurseurs.
- d'optimiser les conditions opératoires de la réaction d'époxydation.
- de vérifier l'influence de la teneur en ruthénium.
- de réaliser des études plus approfondie sur le comportement de l'oxydant durant la réaction.