

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

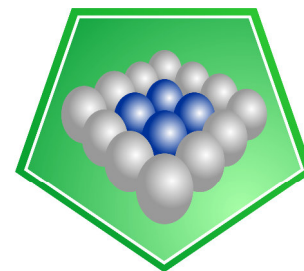
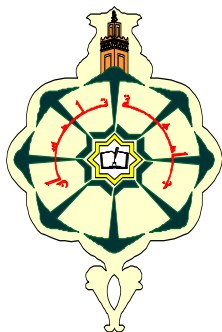
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présenté par :

Bensaad Meriem

**Etude de l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du
cyclohexène catalysé par 5% Ru/Ti-PILC**

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

Président	Mostefa Kara Bachir	Professeur	Université de Tlemcen
Encadreur	Rekkab Ilhem	Maître de Conférences	Université de Tlemcen
Examineurs	Merad-Bedrane Sumeya	Professeur	Université de Tlemcen
	Bouri Rokiya	Maître Assistante	Université de Sidi-Bel-Abbès

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma mère qui aurait été fière de moi, et évidemment à mon père, Une personne exceptionnelle pour moi ; qui par son amour, leur dévouement, sa patience et son Soutien inconditionnel m'a permis d'arriver là où je suis.

Sans oublier bien sur ma chère tante.

Je le dédie également :

- *A mes frères Okacha, Yassin, et Mohammed*
- *Ames sœurs Asma, et Fatima*

Je le dédié à mes amies les plus proches : Ahlem, Hafsa, Chahra, Amina, Imene, Souad, Fatima, et les membres de laboratoire de catalyse et Synthèse en chimie organique

et surtout à

Mr Dali Ahmed qui m'a beaucoup aidé pour terminer ce chemin. Et à tout ce qui me sont chers.

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, Madame Rekkab Ilhem Maître de conférences 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 Mostefa Kara Bachir Professeur Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier très sincèrement Madame Merad-Bedrane Sumeiya Professeur à Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Mademoiselle Bouri Rokiya, Maître Assistante à Université de Sidi-Bel-Abbès pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie autre fois M^{me} Rekkab Ilhem, M^{me} Bendahou Karima, M^{me} Cherif Leila et Mr Choukchou-Braham Abderrahim et tous mes professeurs qui m'ont aidé à accomplir jusqu'ici toutes les années de ma formation.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I-Les argiles	3
1-Originé	3
2-Minéralogie des argiles.....	3
3-Structure des argiles.....	4
4-Classifications des argiles.....	5
4-1 Bentonite.....	5
5-Propriétés et caractéristiques des argiles	6
5-1. Capacité d'échange cationique.....	6
5-2.Capacité de gonflement.....	6
5-3.Colloïdalité.....	7
II-Les argiles pontées	7
1- Généralités.....	7
2-Pontage du titane.....	8
III-Oxydation de cyclohexène	9
1-Introduction.....	10
2-Voies d'oxydation.....	10
VI-Matériaux à base de Ruthénium	10
Référence bibliographique.....	11
Chapitre II : Partie expérimentale	
I-Traitement de support	13
1- Purification de la Bentonite.....	13
2-Préparation de la bentonite acidifiée (Bent-H ⁺)	13
3-préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de Ti(OC ₃ H ₇) ₄ avec HCl .	13
II- Préparation des catalyseurs 5% Ru/Ti-PILC	14
III-Test catalytique	14
IV- Caractérisation des catalyseurs préparés	15
1- Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET.....	16
2- Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	17
3- Diffraction des rayons X (DRX).....	17

Sommaire

4- Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (F T I R).....	18
5- Mesure de l'acidité des catalyseurs.....	19
6- Analyse par Chromatographie en phase gaz (C.P.G)	20
Référence bibliographique.....	23
Chapitre III : Résultats et interprétations	
I- Caractérisation des matériaux	24
1- Analyse chimique de la Bentonite naturelle.....	24
2- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge FITR.....	25
3- Caractérisation par B.E.T	25
4- Mesure de l'acidité de surface des argiles	28
5- Caractérisations par diffraction des rayons DRX	29
II- Test catalytique	31
Référence Bibliographique.....	34
Conclusion Générale.....	35

Introduction

Introduction générale :

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % de l'industrie chimique 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 argiles ont été largement utilisées comme catalyseur et comme support dans plusieurs réactions organiques.

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment celle de la catalyse.

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clay (PILC) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires de l'argile avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métalliques. La distance basale interlamellaire d_{001} de l'argile intercalée par des espèces de polycations métalliques augmente par rapport à celle de l'argile de départ. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [1]. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux [2-6] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de Ti au sein des espaces interfoliaires de montmorillonite engendrant le plus grand espacement stable observé et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la catalyse.

De ce fait, l'idée de faire appel aux solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'argile intercalée au titane pour les tester sur une réaction aussi importante que la réaction d'oxydation du cyclohexène.

L'oxydation de 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 tertio butyle, ou l'eau oxygénée. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexenol, la cyclohexenone, et la cyclohexanone.....

Dans ce travail nous avons utilisé l'argile intercalée au titane comme support d'espèces catalytiques par la préparation de catalyseur dopé au ruthénium. En dépit des propriétés intéressantes catalytiques de TiO_2 , peu d'articles s'intéressent à la préparation et à l'activité catalytique des Ru/Ti-PILC(s). Nous avons donc testé ces matériaux dans l'oxydation du cyclohexène en présence de différents solvants

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 purification de la bentonite et la préparation des catalyseurs. Nous avons ainsi étudié l'effet de quelques solvants sur l'évolution de la réaction catalytique.
- Les principaux résultats et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre III.
- Enfin, la conclusion générale synthétise les résultats obtenus.

Références

- [1] F. Bergaya. Matériaux argileux; structure, propriétés et applications, Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990)511.
- [2] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Microporous Materials, 2 (1994)525.
- [3] Z. Ding, H. Zhu, G.Q. LU and P.F. Greenfield, Journal of Colloid and Interface Science 209(1999)193.
- [4] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sanchez, F. Dorado, A. Romero, Applied Catalysis B: Environmental, 43(2003) 43.
- [5] K. Shimizu, H. Murayama, A. Nagai, A. Shimada, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, Applied Catalysis B: Environmental, 55(2005)141.
- [6] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat et H. Khalaf, American Journal of Applied Science, 2 (2005)1136.

Chapitre I

Etude bibliographique

I- Les argiles :

1-Originé :

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit restées sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportées sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques) [1].

2-Minéralogie des argiles:

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [2].

Les termes : plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et ils sont utilisés de la manière suivante :

- **Les plans** (planes) : sont constitués par les atomes
- **Les couches** (sheets) : tétraédriques ou octaédriques, sont formées par une combinaison de plans
- **Les feuillets** (layer) : correspondent à des combinaisons de couches

La zone se situant entre les feuillets est appelée **zone interfoliaire** ou **un espace interlamellaire**.

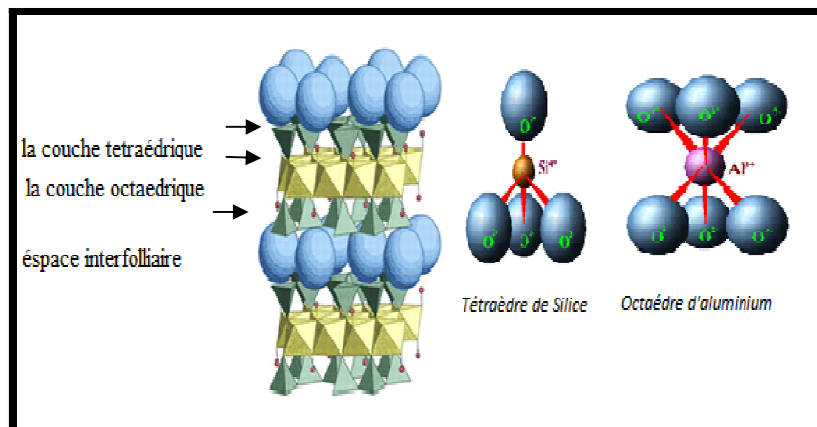


Figure 1 : Superposition des feuillets d'argile

3-Structure des argiles :

Les argiles sont des aluminosilicates à structure phylliteuse bidimensionnelle.

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constituée par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associés, des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédrique et octaédrique [3].

- Couches tétraédriques [T]:

Elles sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} et les sommets par des oxygènes.

- Couches octaédriques [O]:

Elles sont constituées par un enchaînement d'octaèdres, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} .

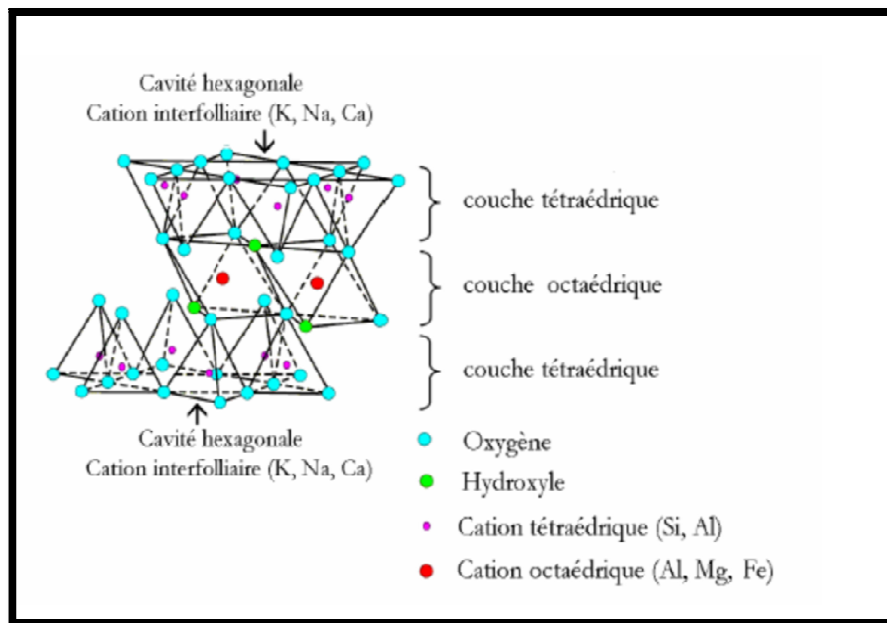


Figure2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate (2 :1) [1]

Cet enchaînement est caractérisé par :

- ❖ Un caractère di octaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations trivalents.
- ❖ Un caractère tri octaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents.

4-Classifications des argiles [4]:

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classiques est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

1-Minéraux de type 1:1(ou T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. A ce type correspond le groupe de la Kaolinite.

2-Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites, des montmorillonites, et des micas.

3-Minéraux du type 2:1:1(ou T-O-T-O) :

Ce type de minéraux est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, à ce type correspond le groupe du chlorite

4-Minéraux inter stratifiés :

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la Kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite.

4-1 la bentonite :

a) Définition:

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 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, 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 les opérations d'adsorption, pharmacie, cosmétique, génie civil, agroalimentaire et aussi pour la plastification et la manipulation de la viscosité des pâtes céramiques [5].

b) Structure de la montmorillonite :

La montmorillonite c'est l'argile la plus étudiée dans la catalyse. La structure de montmorillonite se compose d'une couche octaédrique d'alumine entre deux couches tétraédrique de silice sous forme d'un sandwich ; ensuite les feuillets d'argile sont disposés dans la direction Z pour former la structure de montmorillonite selon la représentation schématique suivant [6]:

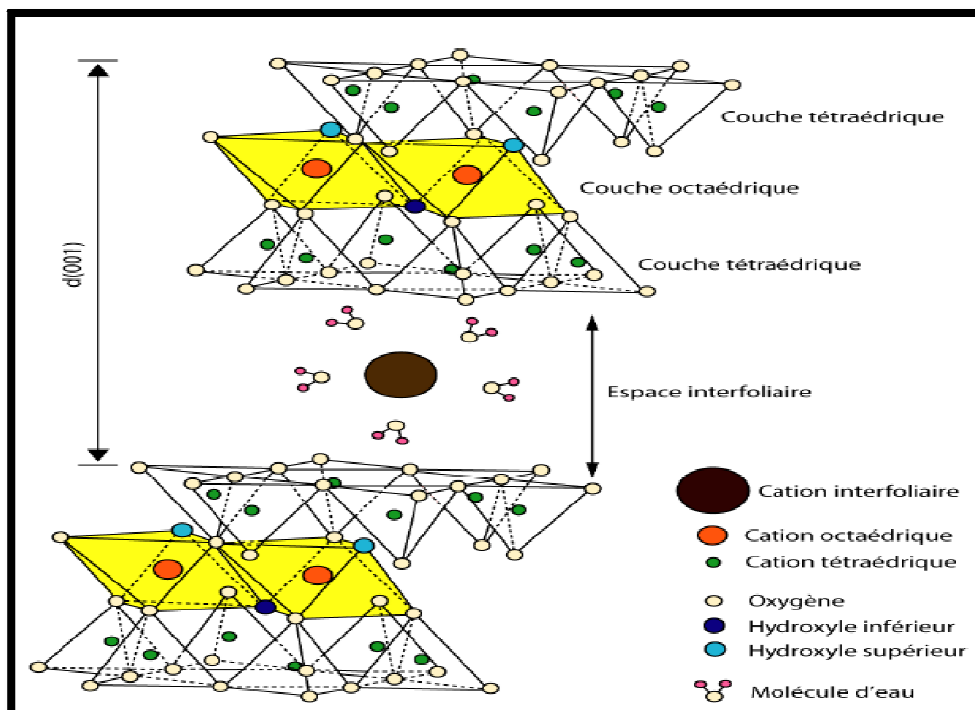


Figure 3: structure de la montmorillonite

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



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 :

$$\bullet \quad a = 5,2 \text{ \AA} \quad , \quad 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} \quad , \quad 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ \text{ [7].}$$

C-Domaine d'utilisation de la montmorillonite :

Puis que la montmorillonite possède un gonflement important et une grande capacité d'échange elle a connu un champ d'application très varié exemple :

- ✚ Fabrication des boues de forage.
- ✚ Travaux publics (aménagement des barrages, routes).
- ✚ Peinture et vernis (émulsionnant).
- ✚ Pharmacie (pour certaines préparations).
- ✚ Industrie du pétrole (catalyseur).
- ✚ Epuration des eaux usées.
- ✚ Céramique.

5-Propriétés et caractéristiques des argiles :

5-1 : Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution d'atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{3+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs. Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile, ces cations sont appelés « cations échangeables » [8].

Tableau1 : Caractéristiques des minéraux [1]

mineral	Capacité d'échange cationique (meq/100g d'argile)
kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40

5-2 :Capacité de gonflement[9]:

Le gonflement d'une argile est le résultat d'une introduction de molécules d'eau entre les feuillets. Si la distance interfoliaire est supérieure à 3\AA (dimension de la molécule d'eau), l'accès de l'eau est possible. Les forces d'attraction entre les feuillets sont alors affaiblies du fait de la présence d'eau, c'est cet affaiblissement qui donne aux feuillets d'argile une tendance de s'éloigner les uns des autres en augmentant l'espace interfoliaires, ce qui provoque par conséquent le phénomène de gonflement.

5-3 : Colloïdalité [1]:

Cette propriété est d'une grande importance pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par **une double couche** d'ions hydrosolubles de charges opposées.

La notion de la double couche :

D'après le modèle de Gouy-Chapman [10], des smectites sont mises en solution. Si la concentration en smectites est faible, ils se dispersent en formant une solution colloïdale. Sans eau, les couches T-O-T sont liées par des forces électrostatiques. Par contre, en solution, il y aura isolement de ces dernières ; et vu la surface négative des argiles, les cations de la solution vont être attirés, créant ainsi un nouvel équilibre. La concentration en cation sera plus grande à proximité de la surface des argiles, un gradient va s'établir et les cations auront tendance à diffuser vers la solution. Ce gradient de diffusion va s'amenuisant avec la distance jusqu'à l'équilibre avec la solution, créant ainsi deux couches : une couche négative à la surface, et l'autre positive juste à côté.

II-Les argiles pontées :

1-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[11]. Cette technique a été appliquée aux métaux Al [12], Ti [13], Cr [14], Zr [15] ; après calcination, les précurseurs insérés de cations deviennent des oxydes, espèces rigides thermiquement stable appelées piliers. Ils maintiennent les couches d'argiles et empêchent leur effondrement à des températures élevées. Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par un acide fort (ou une base forte) selon la nature du métal choisi. Après calcination à différentes températures, les polycations intercalés, se transforment en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants. Ils confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité. Le protocole général de pontage est décrit dans la Figure 4 :

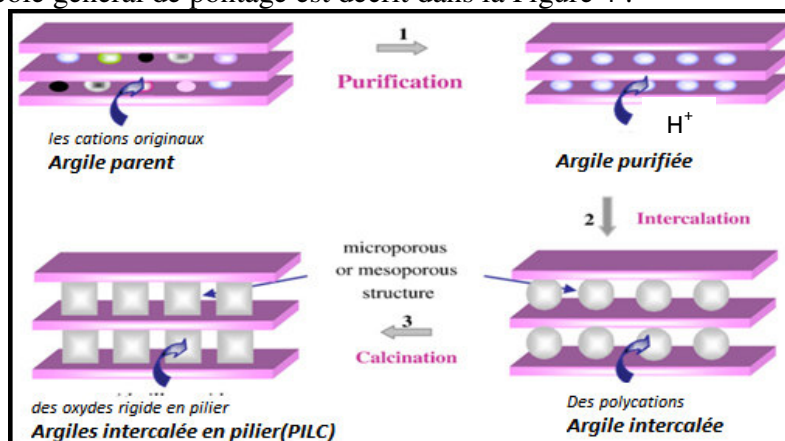


Figure 4 : Méthode de préparation des argiles pontées[1]:

Caractéristiques des argiles pontées [16]:

Les caractéristiques recherchées lors du pontage sont les suivantes :

- Un écartement Δd entre les feuillets 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 (acidité de Brönsted ou de Lewis).

2-Pontage du titane :

Les argiles pontées au titane présentent des distances inter réticulaires de l'ordre de 24-28 Å et des surfaces spécifiques de 260 à 350 m²/g [17]. C'est ainsi, les travaux de H.L Del Castillo et coll. [18], A. Bernier et coll.[19] et K. Boudali et coll.[20] ont porté sur l'étude des conditions de synthèse de l'argile intercalée au titane. 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⁺/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 [19]. L'ion Ti (IV) existe à pH = 0 sous la forme [Ti(OH)(H₂O)₅]³⁺ qui est en équilibre avec le complexe [Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺. Peu de travaux sont reportés dans la littérature concernant la condensation en solution du titane (IV) excepté celle concernant un octamère [Ti₈(OH)₁₂(H₂O)_x]⁴⁺ dont la structure est peu connue [21].

Selon certains chercheurs [21] l'espèce présente lors de l'hydrolyse de titane est [TiO₂(OH)₁₂(H₂O)_x]⁴⁺, dont la structure est représentée dans la figure 5 :

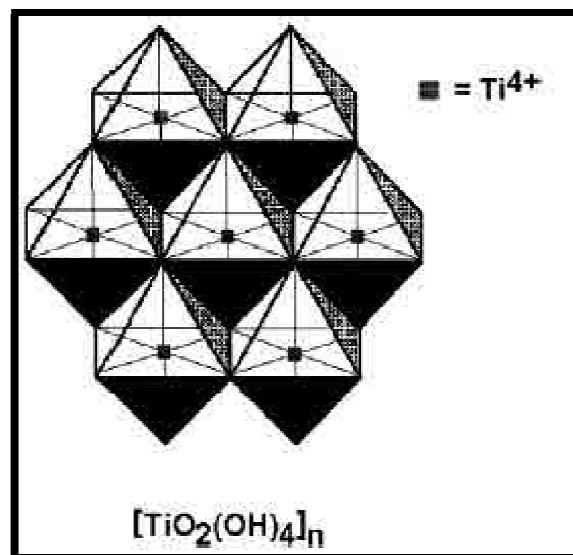


Figure 5: Complexe du titane [TiO₂(OH)₄]_x

Nous présentons dans le tableau 2 un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées aux titanes.

Tableau 2 : Réactions catalysées par les argiles pontées aux titanes

Auteurs	Réactions	Catalyseur	Référence
K. M.Parida et coll.	Epoxydation du cyclohexène	Argile de type LDH Intercalée par un complexe de titane	[22]
J. Arfaoui et coll.	Epoxydation allylique de l'alcool allylique E-2-hexen-1-ol	V/Ti-PILC	[23]
K.V.Bineesh et coll.	Oxydation catalytique sélective de H ₂ S	V/Ti-PILC	[24]
J. Arfaoui et coll.	Epoxydation de l'alcool allylique E-2-hexen-1-ol	V/TiE-PILC et V/STiE-PILC	[25]
B.Shen et coll.	Réduction de NO	Mn-CeO _x /Ti-PILC	[26]

ATS : thiosulfated'ammoniumV/STiE-PILC : le support sulfaté.

S : soufreV/TiE-PILC : le support non sulfaté.

III-Oxydation du cyclohexène :

1- Introduction :

Ces dernières années, cette réaction a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydants, principalement, l'oxygène moléculaire [27, 28], l'hydroperoxyde de tertiobutyle [29, 30], et l'eau oxygénée [31, 32]. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexénol, la cyclohexénone, le cyclohexane -diol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires importants qui montrent des applications répandues dans l'industrie chimique, agrochimique et pharmaceutique (Figure 5).

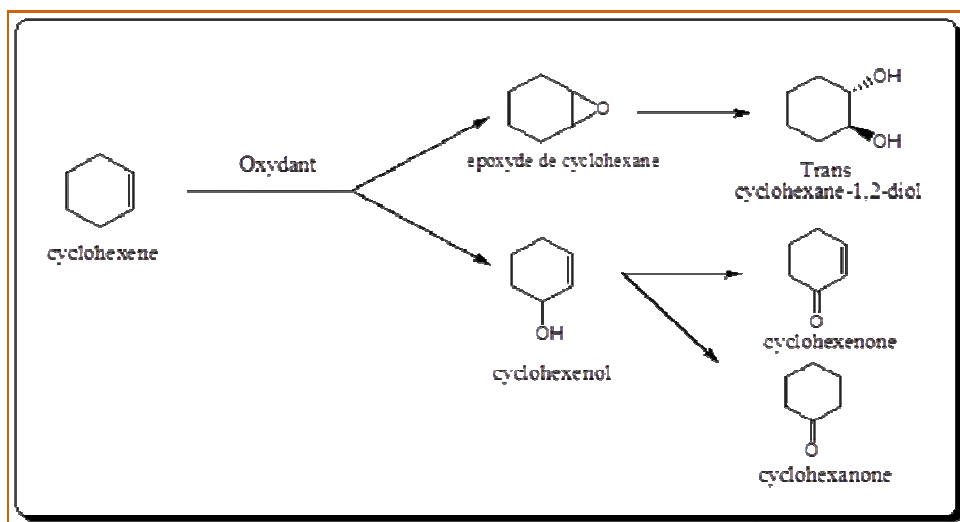


Figure 5 : Produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène

2-Voies d'oxydation :

Nous avons choisi de les étudier en fonction de la nature de la réaction, celle-ci peut être catalysée de façon homogène ou hétérogène.

Tableau 3: Voies d'oxydation du cyclohexène

	Catalyseur	Conv %	Sélectivité (%)				Référence
			énone	énol	diol	époxyde	
Homogène	Mn-analcime	68,2	46,4	30,8	20,1	2,7	[33]
	Fe-pc	89	18	60	/	11	[34]
	Co-pc	75	12	53	/	8	[34]
Hétérogène	MTO/Zr pp	47	/	/	/	95	[35]
	Al ₂ O ₃	20	/	/	/	77	[36]
	PW/SPC	95,6	/	/	/	49,7	[37]

Mn-analcime : L'analcime est une espèce minérale du groupe des silicates composée de sodium hydraté et d'aluminium. Sa formule chimique est NaAlSi₂O₆·H₂O

Pc : phthalocyanine (C₃₂H₁₈N₈)

MTO/Zr pp : methyltrioxorhenium supporté sur zircon-phenylphosphonate

PW/SPC : H₃PW₁₂O₄₀ supporté sur les argiles intercalées à la silice

VI-Matériaux à base de Ruthénium :

Peu de travaux ont été consacrés à l'application du ruthénium comme catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, nous citons comme exemples les travaux de Thammanoon et coll. en 2005, sur l'oxydation de cyclohexène en présence de **RuO₂/TiO₂** comme catalyseur, **H₂O₂** comme oxydant, et le tertiobutanol comme solvant [38]. Au sein de notre laboratoire, la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydropéroxyde ou H₂O₂ a été largement étudiée en présence de différents catalyseurs. Le tableau suivant les rassemble :

Tableau 4: Travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène au laboratoire LCSCO

	Catalyseur	Oxydant	Conv (%)	Sélectivité (%)						Réf
				ène-ol	ène-one	époxyde	one	Ol	Diol	
A. Dali et coll. (2015)	Ru/Ti-PILC	TBHP	59%	13%	87%	/	/	/	/	[39]
N. Belaidi et coll. (2015)	V/Cr-AAC	TBHP	31,5%	4,7%	11%	71,1%	23,2%	/	/	[40]
S. Brahimi et coll. (2015)	V/Fe-PILC	H ₂ O ₂	50%	12%	13%	51%	20%	4%	/	[41]
S. Boudjema et coll. (2014)	PVMo/HMont	H ₂ O ₂	59,7%	Allylique : 4,9%		12,8%	/	/	82,3%	[42]
S. El-Korso et coll. (2014)	VO ₂ -SiO ₂	TBHP	39%	3%	3%	82%	12%	/	/	[43]
N. Ameur et coll. (2014)	Au/Al ₂ O ₃	TBHP	63%	43%	/	/	57%	/	/	[44]
N. Ameur et coll. (2013)	Au/ZrO ₂	TBHP	28,6%	/	30,4%	18%	20,7%	30,9%	/	[45]
D. Lahcen et coll. (2012)	V ₂ O ₅ -TiO ₂	TBHP	38%	6%	10%	74%	6%	/	3%	[46]

Les travaux réalisés au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique indiquent une évolution importante en ce qui concerne la réaction d'oxydation du cyclohexène. En effet différents types de catalyseurs ont été testés en présence de différents oxydants et solvants. Les argiles semblent être des catalyseurs prometteurs pour les attaques allyliques alors que les oxydes mixtes semblent orientés l'oxydation vers la formation de l'époxyde.

Référence :

- [1] N. Belaidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [2] S. Guggenheim, R.T. Martin, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995) 255.
- [3] J. Thorez, *Bulletin de la société Royale des sciences de Liege* 72 (2003) 19.
- [4] N. Jozja, Thèse de Doctorat, Université d'Orleans, 2003.
- [5] A. Dali, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2011.
- [6] S. Adhikari, Mémoire de Master, National institute of technology, Rourkela, 2001.
- [7] S. Bendou, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, 2009.
- [8] A. Amiri, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2011.
- [9] L. Bouna, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2012.
- [10] J. Berger, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur, 2008.
- [11] A. Mansri, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2011.
- [12] A. Olaya, S. Moreno, R. Molina, *Catalysis Communications* 10 (2009) 697.
- [13] Z.p. L. chmielarz, P. kuśtrowski, A. wężryzn, B.gil ,A.kowalczyk, *Applied Clay Science* (2011).
- [14] M. Sychev, Vincent H.J de Beer, R.A.v. Santenb, *Microporous Materials* 8 (1997) 255.
- [15] B. Vijayan, D. Kim, H. Cho, D. Park, *Journal of Industrial and Engineerin Chemistry* 16 (2010) 593.
- [16] S. Boudjemaa, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2011.
- [17] A. Leshaf, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2013.
- [18] H.L.D. castillo, A. Gilt, P. Grange, *Applied Catalysis* 58 (1996) 1053.
- [19] A. Bernier, L. F. Admaiai, P. Grange, *Applied Catalysis* 77 (1991) 269.
- [20] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, *Microporous Materials* 2 (1994) 525.
- [21] H.L.Del Castillo, A.Gilt, P.Grange, *Applied Catalysis* 58 (1996) 1053.
- [22] K. M. Parida, M. SahoO, S. Singha, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 161.
- [23] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7 (2006) 86.
- [24] K. Vijayan Bineesh, D. Kim, M. Kim, D. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204.
- [25] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science* 48 (2010) 171.
- [26] B. Shen, H. Ma, Y. Yao, *Journal of Environmental Sciences* 24 (2012) 499.
- [27] X.D. Li, Y.C. Zhu, L.J. Yang, *Chinese Chemical Letters* 23 (2012) 375.
- [28] P. J. Baricelli, V. J. Sánchez, A. J. Pardey, S.A. Moya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 164 (2000) 77.
- [29] M. Salavati-Niasari, F. Farzaneh, M. Ghandi, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 186 (2002) 101.
- [30] M. Salavati-Niasari, S.H. Banitaba, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 201 (2003).
- [31] S. Kwon, N. Schweitzer, S. Park, P. Stair, R. Snurr, *Journal of Catalysis* 326 (2015) 107.
- [32] O. A. Kholdeeva, T. A. Trubitsina, M. N. Timofeeva, G. M. Maksimov, R. I. Maksimovskaya, V. A. Rogov, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 232 (2005) 173.

- [33] A. Bejar, S.Ben Chaabene , M.Jaber, J.Lambert, L.Bergaoui, *Microporous and Mesoporous Materials* 196 (2014) 158.
- [34] Z.Bıyıklıoğlu, E.Saka, S.Gokce, H.Kantekin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378 (2013) 156.
- [35] S. He, X. Liu, H. Zhao, Y. Zhu, F. Zhang, *Journal of colloid and interface science* 437 (2015) 58.
- [36] N.E.Valderruten , W.F.Peña, A.E. Ramírez , J.E. Rodríguez-Páez, *Materials Research Bulletin* 62 (2015) 80.
- [37] H.Mao, K.Zhu, X.Lu, G.Zhang, C.Yao, Y.Kong, J.Liu, *Journal of colloid and interface science* 446 (2015) 141-199.
- [38] S. Thammanoon , Y. Yamadab, T. Kobayashib, S. Yoshikawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 241 (2005) 23.
- [39] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Royal Society Of Chemistry Advances* 5 (2015) 29167.
- [40] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14.
- [41] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6 (2015) 63.
- [42] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *Royal Society Of Chemistry Advances* (2014).
- [43] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 394 (2014) 89.
- [44] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachird, *Advanced Materials Research* 856 (2014) 48.
- [45] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 374 (2013) 1.
- [46] D. Lahcen, A. choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 64 (2012) 642.

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 leur surface spécifique et de créer une structure microporeuse pour son utilisation comme support catalytique. En dernier, les catalyseurs préparés seront testés dans les réactions d'oxydation du cyclohexène.

I)-Traitement de support :

1- Purification de la Bentonite:

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite....). Ce procédé est réalisé selon le mode opératoire suivants:

1. Concassage des roches de bentonite en morceaux.
2. Broyage de l'argile dans le broyeur.
3. Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de 50 μ m).
4. Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

Dans le but d'obtenir une bentonite dediamètre inférieur à 2 μ m, nous avons effectué la sédimentation, qui consiste à mélanger 10 g d'argile (Mont) avec 1 L d'eau distillée dans un bêcher sous une agitation pendant 2 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.

2-Préparation de la bentonite acidifiée (Mont-H⁺) :

L'activation par acide de la bentonite a pour effet de rendre celle-ci plus acide pour une surface spécifique plus grande ; cela est dû essentiellement au remplacement des cations (Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺...) par le H⁺.

Le protocole de préparation de l'argile acidifiée est le suivant : Dans un ballon muni d'un réfrigérant, une quantité d'acide chlorhydrique HCl (1M) et d'eau distillée sont chauffées à 80°C pendant 4h , à cette température l'argile brute est ajoutée et laissée pendant 24 h sous agitation. Après plusieurs lavages avec l'eau distillée (élimination des Cl⁻) et après séchage dans l'étuve, l'argile acidifiée est calcinée à 250 °C pendant 2 h.

3-preparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de Ti(OC₃H₇)₄ avec HCl :

La solution à pilier est préparée en ajoutant goutte à goutte le Ti(OC₃H₇)₄à une solution de HCl (6M) sous forte agitation. 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 1M, et un rapport $H^+/Ti^+=4$ est ainsi obtenu. Ces solutions piliers sont laissées agiter pendant 1h, ensuite une quantité de cette solution est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 3g d'argile dans 400 mL d'eau distillé afin d'obtenir 5 ; 10 et 15 mmol Ti/1g d'argile. Après 24h 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 3h avec une montée de température de 2°C/min.

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

Les matériaux contenant 5% de ruthénium sont préparés à 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 $Ru(acac)_3$ dissout dans 80 mL d'acétone, en laissant en contact pendant 24h. L'échantillon est séché à 60 °C pendant 3 jours ensuite calciné sous air à 240°C avec une montée de 3°C /min pendant 5h.

III-Test catalytique :

Afin de réaliser les expériences nous avons utilisé les produits suivants :

Tableau 1 : Caractérisation des réactifs utilisés :

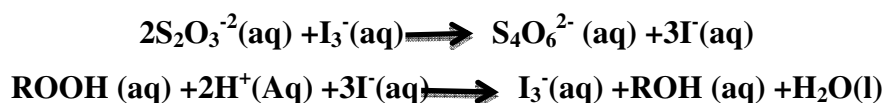
Réactif	origine	pureté
cyclohexène	Sigma-Aldrich	99%
Hydropéroxyde de tertiobutyle	Aldrich chemistry	70 % dans l'eau
Triphenylphosphine	Sigma-Aldrich	99%
Heptane	Fluka	99%

L'oxydant utilisé, l'hydropéroxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse. Aussi, il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse. Pour cela, 10 mL d'heptane sont mélangés à 5,5 mL de TBHP en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24 h. La phase organique est par la suite séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter. La quantité de TBHP qui se trouve dans la phase aqueuse et organique, est quantifiée par la méthode de dosage iodométrique qui se fait comme suit :

a)- Phase aqueuse

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 1g 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 ajoutée 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, 1 g d'iodure de potassium KI 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 $Na_2S_2O_3$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

- Les tests catalytiques d'oxydation du cyclohexène sont effectués comme suit :

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant, nous introduisons 10 mL d'heptane et 3 mL de cyclohexène, quand la température atteint 70 °C on ajoute le mélange solvant-hydroperoxyde de tertiobutyle (phase organique), Après avoir maintenu sous agitation le mélange à reflux nous additionnons 0,1 g de catalyseur.

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.

Les produits de la réaction d'oxydation de cyclohexène, sont suivis par analyse de la chromatographie en phase gaz, Pour cela des prélèvements de 0,9 mL sont pris par la microsiringue à partir du mélange réactionnel : avant ajout de catalyseur (t_0), et après 6 h (t_f) de réaction.

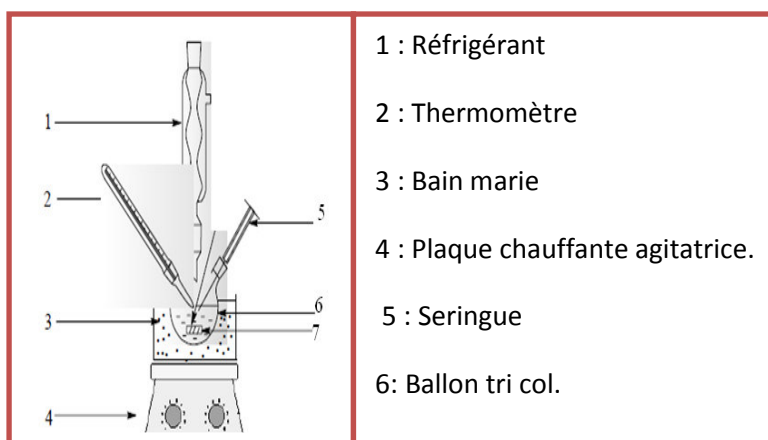


Figure 1 : Montage du test catalytique

IV- Caractérisation des catalyseurs préparés :

1. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux par la méthode de BET[1] :

La surface spécifique des supports a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (quantachrome instrument) du laboratoire LCSCO. Cette méthode repose sur l'adsorption de multiples couches de molécules d'azote à 77 K, la quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. Il est alors possible de tracer l'isotherme d'adsorption et d'en déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche. Connaissant l'aire occupée par une mole d'azote, on peut déduire la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

avec :

S : la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

V_m : le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3).

N_A : le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

S' : la surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 , $S' = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$).

V_M : le volume molaire de l'azote ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

m : la masse de l'échantillon (g).

Pour réaliser la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 150 °C. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée sur un poste de mesure puis dans un Dewar d'azote liquide (77 K) pour déterminer l'isotherme d'adsorption. Le modèle BET permet de quantifier le volume adsorbé sous forme de monocouche à partir des premiers points de l'isotherme d'adsorption ($0,01 < P/P_0 < 0,2$), puis d'en déduire la surface de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis les plus grands.

La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption.

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation suivante :

$$d = (4V/S) \cdot 10^4$$

d : diamètre moyen (Å)

V : volume poreux total (cm³ / g)

S : surface spécifique (m² / g)



Figure 2 : Appareil micromeritics NOVA 1000e

2-Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA) :

+ 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, à l'aide d'une diapositive thermique qui est constituée 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 » :

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

I₀ : 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.

L'appareil utilisé est spectrophotomètre d'absorption atomique (AA300) (Perkin Elmer)

3-Diffraction des rayons X (DRX) [2]:

La diffraction des rayons X est une méthode classique de caractérisation des aluminosilicates, elle permet d'identifier les phases cristallines présentes et de mettre en évidence l'écartement entre les feuillets des argiles et de détecter la présence éventuelle d'autres phases. Du fait du caractère bidimensionnel du réseau de la montmorillonite on observe sur les diffractogrammes de rayons X que les raies (hk0), (0k0) et (001), qui sont les raies les plus intenses et qui correspondent aux réflexions perpendiculaires aux plans de feuillets et sont donc représentatives des distance réticulaire d_{001} (faible angle). Cette technique de caractérisation se base sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin et du rayonnement incident par « la loi de Bragg » :

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

Où :

θ (°) : angle de diffraction de rayons se traduisant par une raie d'intensité I.

d_{hkl} (nm) : distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl).

λ (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé.

n (nombre entier) : ordre de diffraction.

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est ensuite déposée sur un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faible masse (5 mg à 20 mg d'échantillon). L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical afin que les cristallites soient orientées d'une manière aléatoire et qu'ainsi aucune direction de diffraction ne soit privilégiée. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches **PDF** (**Powder Diffraction File**) de l'ICDD (**International Center of Diffraction Data**).

Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

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

Où :

D : la taille moyenne des cristallines (Å°).

K : la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites).

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type Bruker AXS D8 Advance du Laboratoire de Chimie des Polymères LCP de l'Université d'Oran.

4-Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [3]:

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque 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 mouvement 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. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine d'infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.

5-Mesure de l'acidité des catalyseurs [1] :

Principe :

L'acidité d'un matériau peut être suivie par l'adsorption de molécules sonde à la surface. Le suivi peut se faire par spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de vibration d'élongation ou de vibration des molécules adsorbées. L'adsorption de la pyridine permet de différencier les sites de Bronsted (bandes pyridine PyH^+ 1540 cm^{-1}) et les sites acides de Lewis (bandes pyridinium PyL 1455 cm^{-1}).

Protocole :

L'analyse infrarouge s'effectue sur une pastille de 16 mm de diamètre et de masse variant entre 20 et 30 mg. La pastille subit un traitement sous vide secondaire à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h. Le spectre de référence est alors enregistré à température ambiante. La pyridine est ensuite

injectée après refroidissement de l'échantillon à 150°C. On procède ensuite à l'élimination totale sous vide de la pyridine faiblement adsorbée pendant une heure à 150°C. Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre 1300 à 4000 cm^{-1} avec un spectrophotomètre spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 séries du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.

Le nombre total de sites acides de Bronsted et de Lewis est déterminé de la soustraction entre le spectre enregistré à 150 °C et le spectre de référence. On peut ainsi éliminer l'absorbance intrinsèque du catalyseur. D'autre part la température de 150 °C permet d'ignorer la pyridine physisorbée. Le catalyseur subit alors une thermo désorption progressive à 250 °C, 350 °C et 450 °C afin de mesurer les forces des sites acides. Un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température.

6-Analyse par Chromatographie en phase gaz (C.P.G) [4] :

⚡ principe

La chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) est une méthode séparative parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la figure 3 :

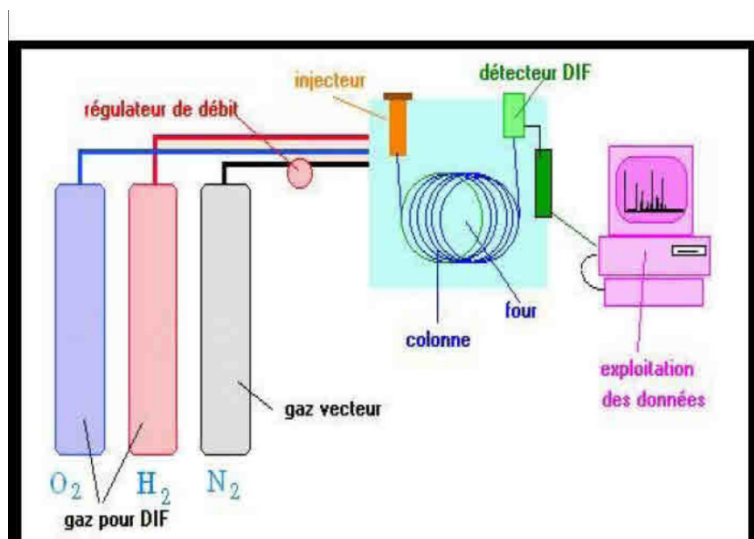


Figure 3: Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

✚ Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe YL Instrument 6500GC System, équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Tableau 2 : Conditions d'analyse par chromatographie en phase gazeuse

Températures	T° initiale	T° finale	Monté de Température
	60°C	170°C	10°C
Pression	Pression de N ₂	Pression de H ₂	Pression de O ₂
	8 mL/min	35 mL/min	35 mL/min

Les temps de rétention des produits purs (cyclohexène, époxyde, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexénone, cyclohexénol, Cyclohexen-diol, heptane) sont donnés ci-dessous :

Tableau 3 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse

Composé	Temps de rétention
Heptane	5.41min
Cyclohexène	5.8min
Epoxyde	10min
cyclohexanol	14.14min
cyclohexanone	12.55min
cyclohexénone	15.23min
cyclohexénol	15.39min

A partir de ces données, une analyse qualitative des chromatogrammes obtenus permet d'identifier les produits formés et de suivre leur évolution au cours de la réaction

✚ Etalonnage de la CPG :

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

$$A_X / A_{eth} = \lambda_X / \lambda_{eth} * n_X / n_{eth}$$

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

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

En traçant $n_X / n_{eth} = f(A_X / A_{eth})$ nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse $\lambda_X / \lambda_{eth}$.

Ainsi, la conversion du cyclohexène et la sélectivité des différents catalyseurs testés peuvent être évaluées par les équations ci-dessus :

Ou :

n_0 (C_6H_{10}) : est la quantité du cyclohexène injectée à $t = 0$.

n_t (C_6H_{10}) : est la quantité du cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi).

n_i : est la quantité de l'espèce i au temps t .



Figure 4 : Appareil de la chromatographie en phase gazeuse

Références :

- [1] I. Rekkab, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2010.
- [2] N. Belaidi, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2010.
- [3] A. Dali, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2011.
- [4] S.El-Korso, Thèse de Doctorat, Université de tlemcen, 2013.

Chapitre III

Résultats et Discussions

L'objectif de cette étude est de préparer des catalyseurs à base de Ruthénium supportés sur l'argile intercalée par le titane et de les caractériser par des techniques complémentaires. Ces échantillons sont destinés à être évalués en oxydation du cyclohexène

1-Analyse chimique de la Bentonite naturelle [1] :

Le tableau 1 montre les résultats de l'analyse chimique de l'argile naturelle :

Tableau 1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids).

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O et d'autre	Totale
Roussel(%)	61.0	16.10	2.80	3.53	3.15	1.50	1.60	0.04	0.22	10.16	100.01

Eléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
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 Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺). Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

Pour évaluer le degré de pureté de notre bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif.

Le rapport pour la bentonite de Roussel à l'état brute a été calculé, en estimant les fractions molaires de la silice SiO₂ et de l'alumine Al₂O₃, à partir de leurs pourcentages massiques, selon la séquence de calcul suivante :

Masse molaire de la silice SiO₂ : M1 = 60,08 g/mole

Masse molaire de l'alumine Al₂O₃ : M2 = 101,98 g/mole,

Fraction molaire de la silice SiO₂ : F1 = 1,015 mole

Fraction molaire de l'alumine Al₂O₃ : F2 = 0,157 mole

Le rapport molaire silice sur alumine : 6,46

Le rapport molaire silice sur alumine est évalué à 6,46. Nous remarquons que cette valeur ne cadre pas avec l'intervalle [3,2 ; 4,8] correspondant à une montmorillonite pure. Donc, la bentonite de Roussel n'est pas une montmorillonite pure.

2- Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge FITR :[2]

Le spectre infrarouge des échantillons Ti-PILC (5mmol), Ti-PILC (10mmol), Ti-PILC (15mmol), 5 %Ru/Ti-PILC (5mmol), 5 %Ru/Ti-PILC (10mmol), 5 %Ru/Ti-PILC (15mmol) sont illustrés dans la figure 1 :

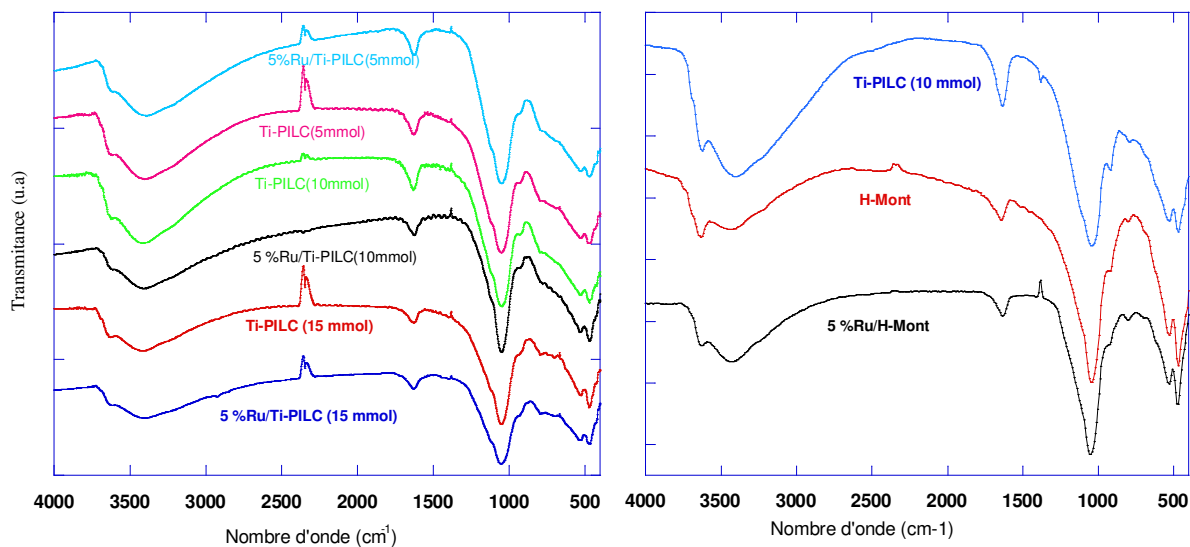


Figure 1 : Spectre IR des matériaux préparés

D'après les spectres de l'infrarouge on remarque l'apparition de bandes suivantes :

Liaisons OH :

Le spectre IR de H-mont montre des bandes à 3642 cm^{-1} et 3448 cm^{-1} ; ces deux bandes sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison OH liés à l'aluminium octaédrique. 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.

Liaisons Si-O :

Les spectres enregistrés d'IR présentent des bandes d'absorption à environ 530 cm^{-1} elles caractérisent les vibrations d'élongation des liaisons Si-O dans les couches tétraédriques. Les bandes à environ 1080 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des tétraèdres SiO_2 .

Liaisons Ti-OH :

Les bandes à 1623 cm^{-1} caractérisent les vibrations de la liaison Ti-OH.

Liaisons Ru=O :

Les bandes d'absorption associées au groupe Ru=O ont été observées à environ 472 cm^{-1} .

D'autres bandes à environ $1457,1547, 2923\text{cm}^{-1}$ caractérisent les liaisons $-\text{C}=\text{C}, -\text{C}=\text{O}, -\text{C}-\text{H}$ respectivement. Ces bandes ne sont pas observées dans l'argile intercalée ce qui suggère que le sel d'acétylacétonate de ruthénium n'a pas été totalement détruit au cours de la calcination.

3-Mesure de surface spécifique et volume poreux :

Nous remarquons que les matériaux préparés présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC. Ce type d'isotherme montre la présence des micropores dans la structure de nos matériaux incluant aussi la présence des mésopores.

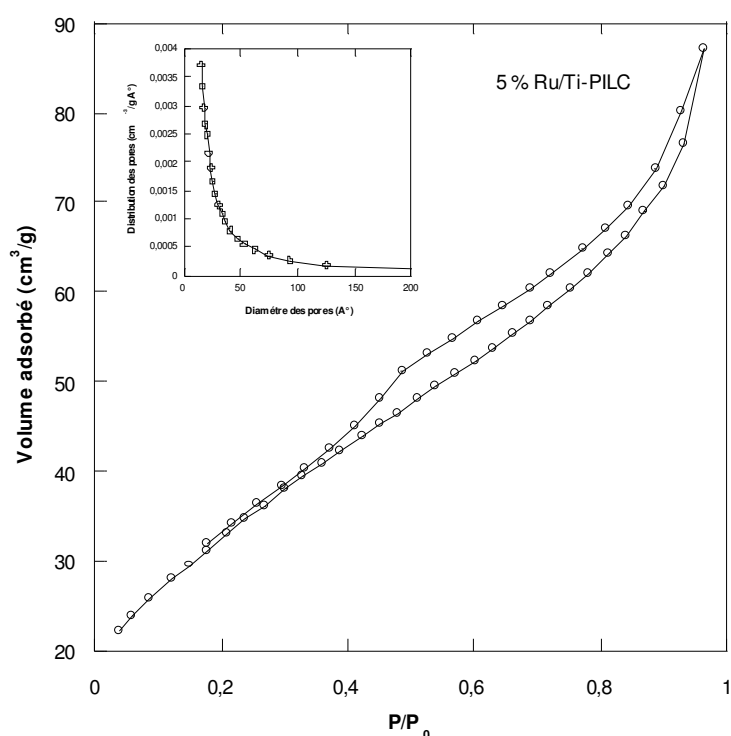


Figure 2: Isotherme d'adsorption-désorption de 5% Ru /Ti-PILC (10mmol)

Nous avons remarqué une augmentation significative du volume adsorbé pour des pressions relatives $P/P_0 < 0,01$, ce qui indique la présence de micropores. Par ailleurs la boucle d'hystérésis H4 observée pour les pressions relatives $0,4 < P/P_0 < 0,99$ indique la présence des mésopores. Les résultats de la caractérisation des différents catalyseurs par adsorption d'azote sont représentés dans le Tableau 2; Ces résultats ont été obtenus à l'aide des méthodes BET et BJH.

Tableau 2 : Propriétés texturale des matériaux

Matériau	% Ru	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille moyenne des pores (Å)
H-mont	/	195	0,27	19
5%Ru/H-mont	4,25	180	0,25	18
Ti-PILC (5 mmol)	/	263	0,30	15
5%Ru/Ti-PILC (5 mmol)	/	144	0,32	15
Ti-PILC (10 mmol)	/	278	0,30	15
5%Ru/Ti-PILC (10 mmol)	4,75	143	0,29	19
Ti-PILC (15 mmol)	/	281	0,31	15
5%Ru/Ti-PILC (15 mmol)	/	160	0,34	15

Le tableau 2 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes. Nous remarquons une augmentation importante de la surface spécifique de la Bentonite après l'intercalation du titane où elle est passée de 195 à 281 m^2/g , ce qui indique la formation des piliers d'oxyde de titane dans l'espace interfoliaire. Cette surface élevée favorise une bonne dispersion du ruthénium sur la bentonite intercalée par le titane. N.N. Binitha et coll. [3] ont expliqué cette augmentation de la surface par un effet de désalumination au cours de l'intercalation. Après imprégnation du ruthénium dans la Bentonite intercalée au titane, la surface spécifique diminue de façon significative, on notera aussi que le volume poreux ne change presque pas et reste aux alentours de $0.30 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce phénomène a été observé par J. Arfaoui et coll.[4].

L'analyse par absorption atomique des échantillons Ru/H-mont et Ru/Ti-PILC (10 mmol) confirme que la quantité de ruthénium déposée est proche de la quantité théorique (tableau 2).

4-Mesure de l'acidité de surface des argiles :

Les spectres d'adsorption de la pyridine sur les supports (H-Mont, Ti-PILC) et les catalyseurs (5% Ru/ H-Mont, 5% Ru/Ti- PILC) confirment l'existence des sites acides Lewis (accepteur de pair d'électron) et des sites acides de Bronsted (donneur de proton) (Figure 3) [5, 6]. En général, l'acidité de Bronsted est principalement due aux groupes hydroxyle de l'argile, tandis que l'acidité de Lewis est attribuée à l'oxyde de métal [7].

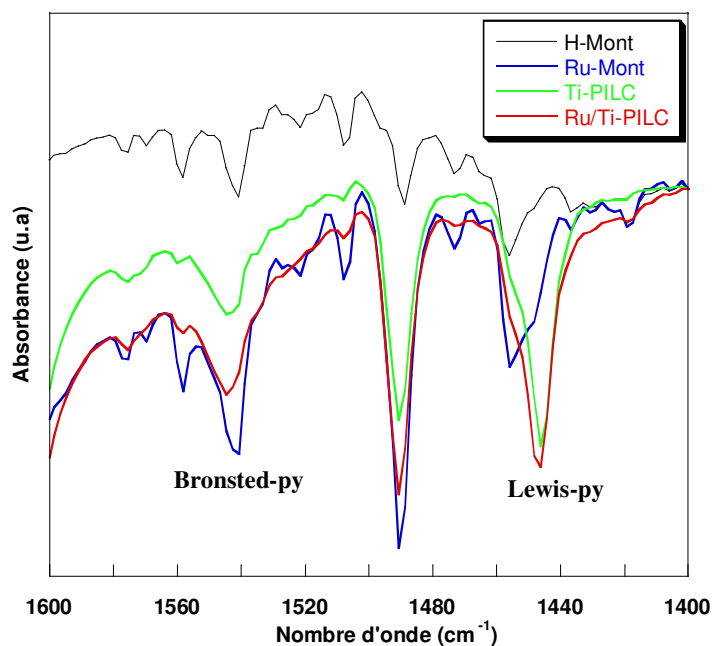


Figure 3 : Spectres d'absorption de la pyridine sur les matériaux

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Brønsted (1540 cm^{-1}) et aux sites de Lewis (1455 cm^{-1}) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en μmole par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation [8].

$$Q = \frac{A.S}{\varepsilon.m} \times 1000$$

Avec

A : aire intégrée de bande IR en unité d'absorbance (cm^{-1})

S : surface de la pastille (cm^2)

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}.\mu\text{mol}^{-1}$)

m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Brønsted et de Lewis est déterminé à l'aide des raies caractéristiques de l'interaction entre la pyridine et le solide sur les spectres d'absorbance et en utilisant les coefficients d'extinction de $1,13\text{ cm}.\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Brønsted) et de $1,28\text{ cm}.\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Lewis) [9]. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3

Tableau 3: Quantification des sites acides de Brønsted et Lewis par thermodésorption de la pyridine

Catalyseur	Sites acides de Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Sites acides de Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
H-Mont	60	41
Ti-PILC (5 mmol)	86	51
Ti-PILC (10 mmol)	260	87
5% Ru/ H-Mont	108	144
5% Ru/Ti- PILC	434	116

La quantification du nombre de sites montre que la montmorillonite possède un grand nombre de sites de Lewis par rapport aux sites de Bronsted. On remarque que le pontage de l'argile provoque une augmentation considérable de l'acidité. L'addition de l'oxyde de ruthénium à Ti-PILC ou à H-Mont, augmente l'intensité des bandes d'acidité de Lewis et de Bronsted. En augmentant la quantité de titane intercalée, le nombre de site acide de Lewis et de Bronsted augmentent également. Les échantillons peuvent être classés selon leurs forces d'acidité comme suit: Ru/Ti-PILC > Ti-PILC > Ru/H-Mont > H-Mont.

5- Caractérisations par diffraction des rayons DRX :

La figure 4 présente les diagrammes de diffraction des différents échantillons préparés. Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite ($5,83^\circ$; $19,7^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°) sont principalement observées.

Nous observons sur le diffractogramme du support Ti-PILC l'apparition des diffractions de TiO_2 sous la variété anatase à $2\theta = 25^\circ$, 38° , 48° et 54° et sous la variété rutile à $2\theta = 27^\circ$, 36° . Les diffractogrammes des catalyseurs 5 % Ru/Ti-PILC montrent des diffractions caractéristiques de RuO_2 à $2\theta = 28^\circ$, 35° . Nous remarquons aussi que l'augmentation de la teneur de titane engendre une augmentation de l'intensité des pics de rutile. Ceci peut être expliqué par le traitement thermique des catalyseurs [10]. La réflexion principale de H-Mont observée à $2\theta = 5.83^\circ$ correspond à la distance basale $d_{001} = 15.15 \text{ \AA}$.

Les diagrammes enregistrés sur les échantillons pontés Ti-PILC (x mmol) révèlent le déplacement du pic basal (001) et par conséquent la distance interfoliaire a diminuée. Ce résultat indique qu'à priori l'intercalation des polycations de Ti dans les espaces interfoliaires a provoqué une délamellation de l'argile.

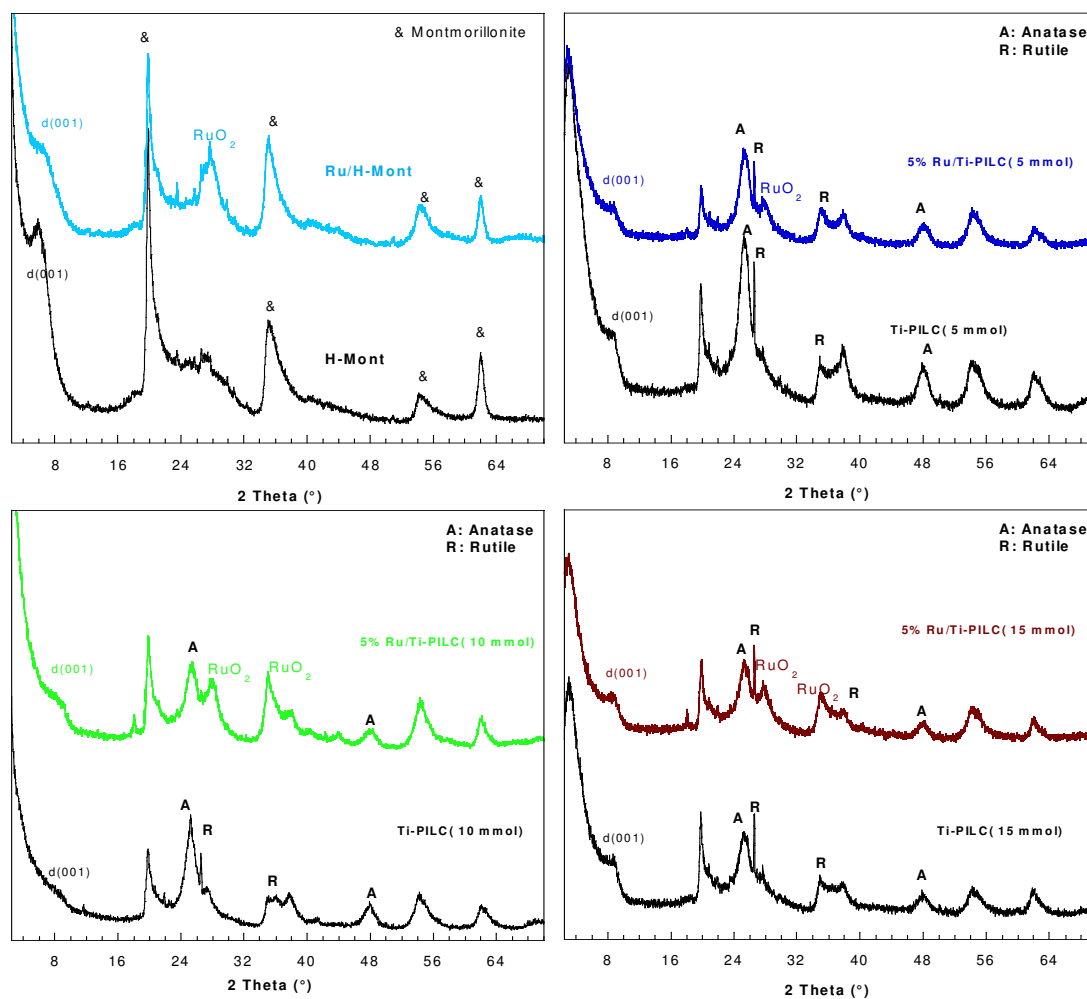


Figure 4 : Diffractogrammes des échantillons

D'autre part, la structure de l'argile a vraisemblablement été désordonnée en raison des conditions très acides du sol de polycations de Ti requises pour l'hydrolyse du précurseur de Ti [11]. Après imprégnation du ruthénium, la réflexion basale diminue et reste identique quel que soit la teneur en titane utilisée (tableau 4).

Tableau 4 : Distance réticulaire des différents matériaux préparés

Quantité de Titane (mmol/g)	d_{001} (Å)	
	Ti-PILC	5%Ru/Ti-PILC
0	15,15	13,74
5	10,40	10,17
10	/	10,05
15	10,40	10,18

Résultat des tests catalytiques

La réaction d'oxydation 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 le cyclohexenol, lacyclohexenone, l'oxyde de cyclohexane, le cyclohexanediol et la cyclohexanone. Les résultats obtenus après 6 h de réaction pour les différents catalyseurs et en présence des différents solvants sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 5: Oxydation du cyclohexène en présence des matériaux préparés

Solvant	Catalyseur	Consommation TBHP(%)	Conversion (* (%)	Sélectivité (%)		
				énol	énone	époxyde
Heptane (apolaire aprot)	Test a Blanc	0	0	0	0	0
	H-mont	3	0	0	0	0
	5%Ru/H-mont	31	22	33	67	0
	Ti-PILC(5mmol)	15	31	82	18	0
	5%Ru/Ti-PILC(5mmol)	29	61	43	57	0
	Ti-PILC(10mmol)	42	35	53	46	0
	5%Ru/Ti-PILC(10mmol)	33	59 (0,1)	13	87	0
	Ti-PILC (15mmol)	14	37	44	55	0
5%Ru/Ti-PILC(15mmol)	42	63	39	60	0	
Acétonitrile (polaire aprot)	5%Ru/Ti-PILC(10mmol)	26	33 (6,2)	14	5	81
Acétate d'éthyle (polaire aprot)	5%Ru/Ti-PILC (10mmol)	35	53 (4,3)	42	7	51
Méthanol (polaire prot)	5%Ru/Ti-PILC(10mmol)	/	61 (6,6)	68	3	28

Conditions opératoires : 20mL solvant, 3mL cyclohexène, 5,5mL TBHP, $m_{\text{cata}} = 0,1\text{g}$, T (Reflux)= 70°C.

(*) Polarité du solvant

Nous avons commencé d'abord par étudier l'influence des différents catalyseurs préparés sur l'évolution de la réaction en présence de l'heptane comme solvant. Cette étude est suivie par l'étude de la contribution du solvant dans la réaction. Nous avons réalisé un test d'oxydation catalytique du cyclohexène à blanc (sans catalyseur) dans des conditions de la réaction typique (heptane comme solvant) et aucun produit n'a été formé [12, 13]. Dans le cadre de notre travail, nous avons aussi testé l'argile acidifiée H-Mont pour la réaction d'oxydation de cyclohexène. Nous n'avons détecté aucune activité catalytique chez l'argile

acidifiée [14]. En imprégnant le ruthénium sur le support H-Mont, une conversion de 22 % avec des sélectivités de 33 % et 67 % en cyclohex-2-enol et le cyclohex-2-enone, respectivement sont obtenues.

D'autre part, en testant les supports Ti-PILC (x mmol/ g d'argile) autant que catalyseurs nous avons remarqué une modeste augmentation de la conversion avec la quantité de TiO_2 intercalée, de même pour leurs catalyseurs respectifs (figure 5).

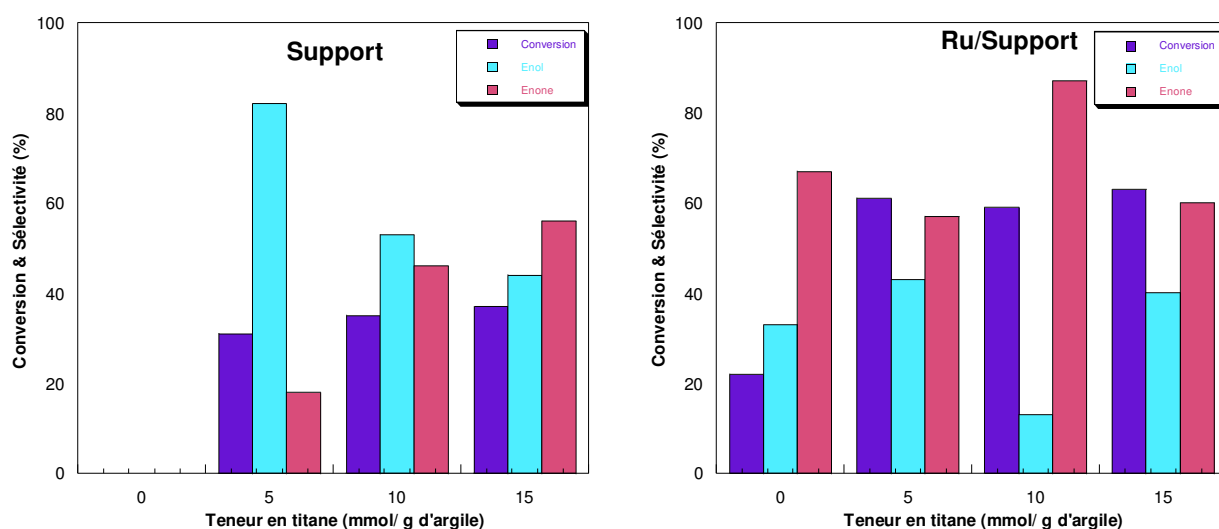


Figure 5 : Effet de la teneur en titane sur la conversion et la sélectivité des produits

Nous avons observé chez les supports une augmentation de sélectivité en cyclohex-2-enone avec la quantité de titane intercalée. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation du nombre de sites acides actifs. Un constat similaire a également été rapporté par S.El-Korso coll.[15] lors de l'oxydation du cyclohexène en présence de VO_2-SiO_2 . Ils ont conclu que l'augmentation de la force des sites acides de Lewis conduit à l'oxydation allylique. Les catalyseurs sont plutôt sélectifs en cyclohex-2-enone.

Le choix du solvant est une étape importante dans une réaction. Sa fonction principale est la solubilisation des réactifs et des produits. Cependant, la sélectivité, le taux et le rendement de la réaction peuvent être affectés de manière significative par la présence du solvant. L'objectif est de trouver des solvants qui pourraient favoriser la réaction (en termes de rendement et activité). Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés catalytiques des matériaux préparés dans l'oxydation du cyclohexène, une sélection de solvants avec des propriétés différentes a été réalisée.

- solvant Polaire Protique: le méthanol
- solvant polaire aprotique : l'acétate d'éthyle

- solvant aprotiques polaires: l'acétonitrile
- solvant aprotiques apolaire: l'heptane (étude préliminaire)

Selon les résultats obtenus, la réaction dans le solvant apolaire est orientée vers une attaque allylique, alors qu'en présence de solvants polaire, il y a formation de l'époxyde de cyclohexane issu de l'attaque sur la double liaison du cyclohexène. En comparant la propriété protique/aprotique des solvants polaires, il en sort que l'acétonitrile (aprotique) est le moins actif mais le plus sélectif en époxyde. Un résultat similaire est aussi observé par A. S. Reddy et coll. [16]. A. Bejar et coll. [17] ont expliqué la faible conversion du cyclohexène en présence de l'acétonitrile par les propriétés basiques de ce solvant qui probablement s'adsorbe sur les sites acides à la surface du catalyseur et partiellement les désactif.

Le méthanol qui est le plus polaire avec un caractère protique est le plus actif mais le moins sélectif en époxyde [18]. En conclusion, la réaction d'oxydation du cyclohexène peut être orientée vers les produits désirés en choisissant le solvant adéquat. Les produits issus d'une attaque allylique se feront dans un solvant apolaire et l'époxydation est plutôt favorisée dans des solvants polaires protiques.

Référence :

- [1] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2008).
- [2] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Royal Society Of Chemistry Advances 5 (2015) 29167.
- [3] N. N. Binitha, S. Sugunan, Journal of Microporous and Mesoporous Materials 93 (2006) 82.
- [4] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, Catalysis Communications 7 (2006) 86.
- [5] S. Chevalier, R. Franck, H. Suquet, J. F. Lambert, D. Barthomeuf, J. Chem Soc Faraday Trans 90 (1994) 667.
- [6] H. Auer, H. Hofmann, Applied Catalysis 97 (1993) 23.
- [7] T. Mishra, Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst: Synthesis to Application (2010) 99.
- [8] V. Guismet, P. Ayrault, J. Datka, Polish Journal of Chemistry 71 (1997) 1455.
- [9] K. L. Konan, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).
- [10] N. Jagtap, V. Ramaswamy, Applied Clay Science 33 (2006) 89.
- [11] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. International. editions/CNRS edition Paris (1994) 387.
- [12] A. Jana, S. Konar, K. Das, S. Ray, J. Golen, A. Rheingold, M. El Fallah, S. Mukherjee, S. Gupta, A. Pombeiro, S. Kar, Journal of Polyhedron 62 (2013) 51-60.
- [13] I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, Journal of Catalysis 298 (2013) 61-69.
- [14] H. Salavati, N. Rasouli, Journal of Materials Research Bulletin 46 (2011) 1853-1859.
- [15] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 394 (2014) 89-96.
- [16] A. S. Reddy, C.Y. Chen, S.H.C. C.C. Chen, C.J. Lin, K.H. Lin, C.L. Chen, S.C. Chang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 318 (2010) 60.
- [17] A. Bejar, S. Ben Chaabene, M. Jaber, J. Lambert, L. Bergaoui, Microporous and Mesoporous Materials 196 (2014) 158.
- [18] M.D. Romero, J.A. Calles, M.A. Ocana, J.M. Gomez, Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 243.

Conclusion générale

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'oxydation du cyclohexène.

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

L'intercalation de titanésous forme de piliers d'oxyde dans l'espace interfoliaire de l'argile avec les différents rapports molaires Ti/g d'argile : 5, 10 et 15 mmol/ g d'argile 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, par diffraction de rayon X qui a permis de mettre en évidence la coexistence des phases anatase et rutilé ainsi que la présence de l'oxyde de ruthénium, par infrarouge de pyridine pour étudier l'acidité de Lewis et Bronsted et par la mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET).

Les matériaux sont testés en oxydation du cyclohexène. L'argile acidifiée n'est pas active alors que les supports donnent des conversions élevées qui augmentent avec la teneur en titane. En introduisant la phase métallique, les conversions augmentent considérablement, probablement à cause de l'augmentation des sites acides. La réaction d'oxydation du cyclohexène peut être orientée vers les produits désirés en choisissant le solvant adéquat. Les produits issus d'une attaque allylique se feront dans un solvant apolaire (heptane) et l'oxydation est plutôt favorisée dans des solvants polaires protiques.