

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

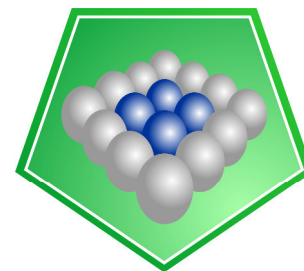
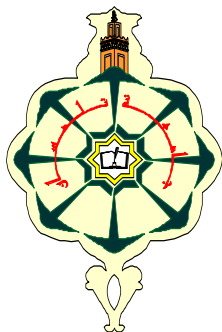
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

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 :

Saoula Chahrazed

Elaboration de catalyseurs x% Ru/Ti-PILC.

Application à l'oxydation du cyclohexène.

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

Président	Choukchou-Braham Noureddine	Professeur	Université de Tlemcen
Encadreur	Rekkab Ilhem	Maître de Conférences	Université de Tlemcen
Examineurs	Cherif Leila	Professeur	Université de Tlemcen
	Hamidi Fatiha	Maître Assistante	Université de Tlemcen

Dédicaces

Je dédie ce travail,

A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu durant toutes mes années d'étude.

A mes deux lumières, mes frères Sidahmed et Ayoub.

A mes amis de 2^{ième} année master catalyse et chimie vert.

A mes très chers amis Hafsa, Ahlem et Mama.

A tous ceux qui me sont chers

A ma famille

A tous mes enseignants

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen sous la direction de Monsieur Redouane BACHIR, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, madame REKKAB ILHEM Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail par ses encouragements et ses précieux conseils.

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

Je remercie également Madame CHERIF Leila Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle a bien voulu me réserver en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de HAMIDI Fatïha Maître assistante à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'offre en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur DALI Ahmed sans oublier tous mes amis du laboratoire (LCSCO) pour les bons moments passés et la bonne collaboration dans l'élaboration de ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction général.....	1
---------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les argiles.....	2
I.1. Généralité	2
a- Définition.....	2
b- Classification des argiles	2
I.2. La bentonite.....	3
a- Définition.....	3
b- Structure de la montmorillonite	3
c- Propriétés des argiles	4
I.3 Les argiles pontées	5
a- Généralité	5
b- Pontage au Titane	6
c- Propriétés catalytiques des argiles pontés	7
II. Matériaux à base de Ruthénium	7
III. Oxydation du Cyclohexène	8
Référence Bibliographique	10

Chapitre II : Etude expérimentale

I. Préparation des supports.....	12
----------------------------------	----

SOMMAIRE

I.1. Purification de la bentonite	12
I.2 Activation par l'acide HCl : Bentonite acidifiée (Mont-H)	12
I.3. Préparation des argiles pontées au titane	13
II. Imprégnation du Ruthénium	13
III. Caractérisation des catalyseurs	13
III .1. Capacité d'échange cationique (C.E.C)	13
III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)	14
III.3. IR-pyridine	14
III.4. Diffraction des rayons X (DRX)	15
III.5. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET)	16
IV. Tests catalytiques	17
Référence Bibliographique	21

Chapitre III : Résultats et discussion

I. Caractérisation des matériaux argileux	22
I.1. Analyse chimique	22
I.2. Capacité d'échange cationique	22
I.3. Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF	23
I.4/ Surface spécifique et volume poreux	24
I.5/ Diffraction des rayons X (DRX)	25

SOMMAIRE

I.6/ IR-Pyridine	27
II. Résultats des tests catalytiques	28
Référence Bibliographique	30
Conclusion générale.....	31

Introduction Générale

Introduction générale

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % de procédés que l'industrie chimique mis 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.

Ces dernières années, différents rapports de recherche ont attiré l'attention sur une nouvelle classe de solides microporeux et mésoporeux par intercalation des argiles, telles que la montmorillonite, avec des macrocations. Ces matériaux ont trouvé un large champ d'applications potentielles dans des procédés catalytiques. Le concept de piliers consiste à convertir les feuillets d'argile en matériaux de structure très poreuse par l'échange des cations de compensation avec une grande variété d'espèces inorganiques polycationiques. Après traitement à haute température, ces espèces polycationiques sont transformées en piliers rigides, reliant en permanence les feuilles de silicates. Ce processus « de pilier » conduit à la formation de deux dimensions micro et/ou des matériaux mésoporeux, connu sous le nom argiles pontées interstratifiées (PILC) qui est caractérisé par de grandes surfaces, porosités élevées, des propriétés acides et une bonne stabilité thermique. L'un des domaines les plus intéressants de PILC est la catalyse.

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).

Au vue de ce qui précède, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité catalytique des Ru/Ti-PILC(s), pour les appliquer dans le domaine de l'oxydation catalytique des alcènes par les hydropéxydes. L'oxydation du cyclohexène a été largement étudiée en utilisant à la fois, des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Par rapport aux catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes ont beaucoup d'avantages tels que leurs séparations et leurs récupérations faciles, à partir du mélange réactionnel pour leurs recyclages.

Dans notre étude, Nous avons utilisé une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, pour les propriétés intéressantes qu'elle possède : capacité d'échange cationique, surface spécifique et sa disponibilité. Nous l'avons utilisée comme supports catalytiques après des modifications chimiques dans le but d'obtenir une Bentonite intercalée qui s'est réalisée par l'intercalation d'un complexe cationique, le polycation intercalé augmente la distance interfoliaire de la Bentonite.

L'objectif de notre travail est de préparer des catalyseurs à base de ruthénium avec différentes teneurs supportés sur la Bentonite intercalée, en utilisant comme métal de transition le titane et nous les avons testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Les catalyseurs à base de ruthénium ont été rapportés comme étant intéressants pour les réactions d'oxydation sélective ou complète.

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, la préparation des catalyseurs, leurs caractérisations et le test catalytique.
- ❖ Les principaux résultats et leurs interprétations sont présentés dans le chapitre III.
- ❖ Enfin, la conclusion générale synthétise les résultats obtenus.

Etude Bibliographique

I/ Les argiles :

I.1/généralité :

a/Définition :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec (*Argos*) ou de latin (*Argilo*) qui veut dire blanc.

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaire. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles[1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dans la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ [2].

Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates.

b/classification des argiles[3]:

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- ✓ **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- ✓ **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- ✓ **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaire.
- ✓ **Minéraux interstratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1 (Tableau 1)

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau I.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

Tableau I. 1: Classification des phyllosilicates 1 : 1 et 2 : 1

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1:1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2:1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ My+ Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ , M _x ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ My+ Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ ,M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2	MICAS	
		Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺

I.2/ 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. Elle est considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite (Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·(H₂O)_n (80%), La charge élevée de ces argiles est due pour l’essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l’espace interfoliaire pour combler le déficit de charge.

Ces argiles ont une capacité d’échange cationique élevée. Des molécules d’eau sont susceptibles de s’intercaler dans l’espace interfoliaire et le degré d’hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l’humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaire conduit à désigner ces argiles par le terme d’« argiles gonflantes »[3].

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[4].

b/ Structure de la montmorillonite[1] :

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux

argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides comme ils peuvent contenir des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés.

L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale. Les entités de base composant ces minéraux sont des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles.

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires[5].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure1[6].

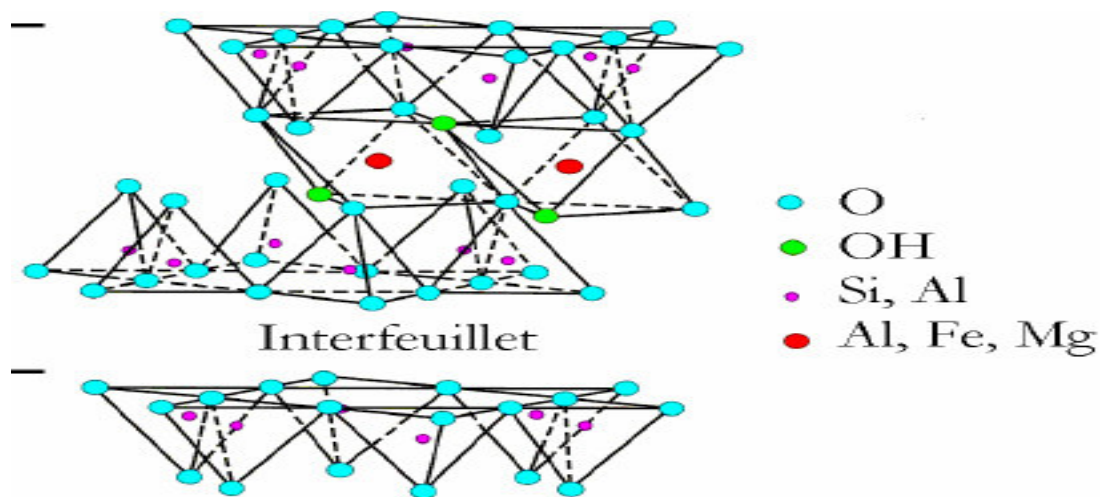


Figure I. 1 : Modèle présentant la structure de feuillet

C/ Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

➤ Capacité d'échange cationique (CEC)[1]:

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphe des 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 ».

➤ **Capacité de gonflement :**

Le gonflement d'une argile est le résultat d'une introduction de molécule d'eau entre les feuillets. Si la distance interfoliaire est supérieure à 3 Å (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 interfoliaire, ce qui provoque par conséquent le phénomène de gonflement.

➤ **Colloïdalité[7] :**

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.

I.3 Les argiles pontées :

a / Généralité :

L'intérêt accordé ces dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métallique par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytiques exceptionnelles. Depuis les années 70, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels a connu le jour appelée « argiles pontées », semblables aux zéolites. Elle a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type Montmorillonites ou Beidellites par des polycations hydroxymétallique, directement par échange cationique.

Les argiles intercalées sont obtenues à partir de montmorillonite par insertion de polycations métalliques dans le domaine interfoliaire. Après calcination, les polycations intercalés se transforment en piliers d'oxydes rigides, ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une structure microporeuse développée. Ces piliers consistent en agrégats d'oxyde, et non en ions isolés[8].

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales [8-11].

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[12]. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure I.2

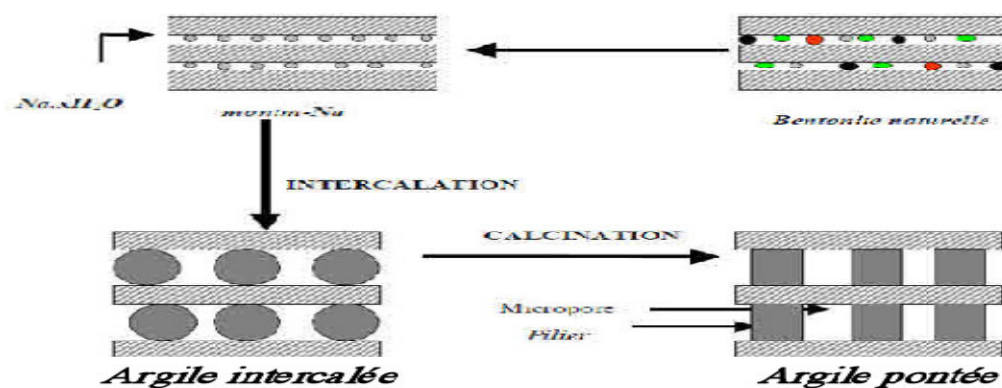


Figure I. 2: Méthodes de préparation des argiles pontée[13].

b/ Pontage au Titane:

L'argile intercalée au titane a été étudiée depuis plusieurs années et une stabilité thermique intéressante et une acidité ont été rapportés [14-16]. Les argiles intercalées au titane ont fait l'objet de peu de travaux en catalyse. La solution d'intercalation contenant les polycations métalliques est préparée par hydrolyse contrôlée de TiCl_4 ou $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ avec HCl . Une étude systématique de la préparation de l'argile intercalée par Ti a montré que l'acidité superficielle était modifiée dans une assez large gamme, par la nature des sels de départ et les conditions d'intercalation. L'utilisation de TiCl_4 comme précurseur conduit à une acidité de Bronsted faible et une acidité de Lewis forte attribuée à Ti^{4+} , ce qui est un facteur favorable pour l'époxydation [8].

C'est ainsi que les travaux de Sterte[17], A. Bernier[11], L.K. Boudali[18], J.L.Valverde[19] et H.L.Del Castillo [20] 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^+/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.

Selon certains chercheurs l'espèce présente lors de l'hydrolyse de titane est $[\text{TiO}_2(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ [1].

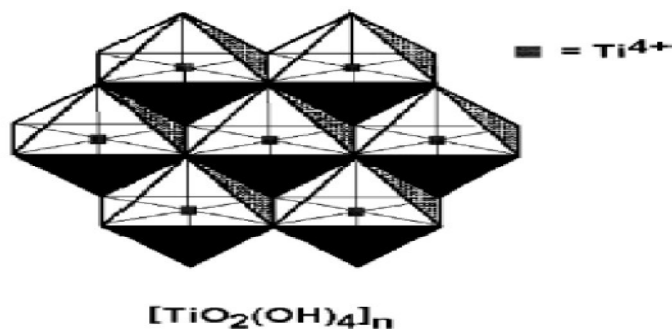


Figure I. 3: Complexe du titane $[\text{TiO}_2(\text{OH})_4]_x$

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 [21] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus [21] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7nm) [21] 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[18, 19], 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 I. 2 un petit aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées aux titanes.

Tableau I. 2 : Réactions catalysées par les argiles pontées au titane.

Auteurs	Catalyseur	Réactions
G. Qi et coll. 2004[22]	Réduction de NO	Pd/Ti-PILC
N. Jagtap et coll 2006 [23]	L'oxydation de l'aniline	Ti-PILC.
J. Arfaoui et coll. 2006 [24]	L'époxydation de l'alcool allylique (E)-2-hexen-1-ol	V/Ti-PILC
J. Arfaoui et coll. 2010 [25]	Epoxydation catalytique de l'alcool allylique(E) - 2-Hexen-1-ol	Ti-PILC (non sulfaté) Ti-PILC (sulfaté)
K.M. Parida et coll. 2010 [26]	Epoxydation du cyclohexène	Complexe de titane intercalé sur une argile LDH

II / Matériaux à base de Ruthénium :

Très peu de travaux ont été consacrés à l'application du Ruthénium déposé sur les argiles, nous citons comme exemple les travaux regroupés dans le tableau I. 3 suivant :

Tableau I. 3 : Réactions réalisées en présence de catalyseur à base de Ruthénium.

Auteurs	Catalyseur	Réaction
T. Sreethawong et coll (2005)[27]	RuO ₂ / TiO ₂ mésoporeux	Epoxydation du cyclohexène
T. Sreethawong et coll (2006) [28]	RuO ₂ / TiO ₂ mésoporeux	Epoxydation du cyclohexène
A.B.Boricha et coll (2006) [29]	Ruthénium/Montmorillonite	Hydrogénation du benzène
H. Chen et coll (2009) [12]	Ru/CTAB-MMT*	Hydrogénation de la quinoléine
P. Zhang et coll (2013) [30]	Ru /HAP** Ru-Zn/HAP	Hydrogénation du benzène

* Montmorillonite intercalée au bromure de cétyltriméthylammonium

** Hydroxyapatite

III/ Oxydation du Cyclohexène :

I.1/ Introduction :

L'oxydation sélective du cyclohexène est largement utilisée comme un itinéraire alternatif possible pour la production d'acide adipique, qui est un intermédiaire dans la fabrication de nylon- 6,6. Ces dernières années, cette réaction a fait l'objet de plusieurs recherches en utilisant une variété d'oxydant, principalement, l'oxygène moléculaire [26, 31], l'hydroperoxyde de tertiobutyle [14, 32, 33] et l'eau oxygénée [34]. Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexenol, la cyclohexenone, le cyclohexane diol et la cyclohexanone (figure I. 4) qui sont des intermédiaires importants qui montrent des applications répandues dans l'industrie chimique, agrochimique et pharmaceutique.

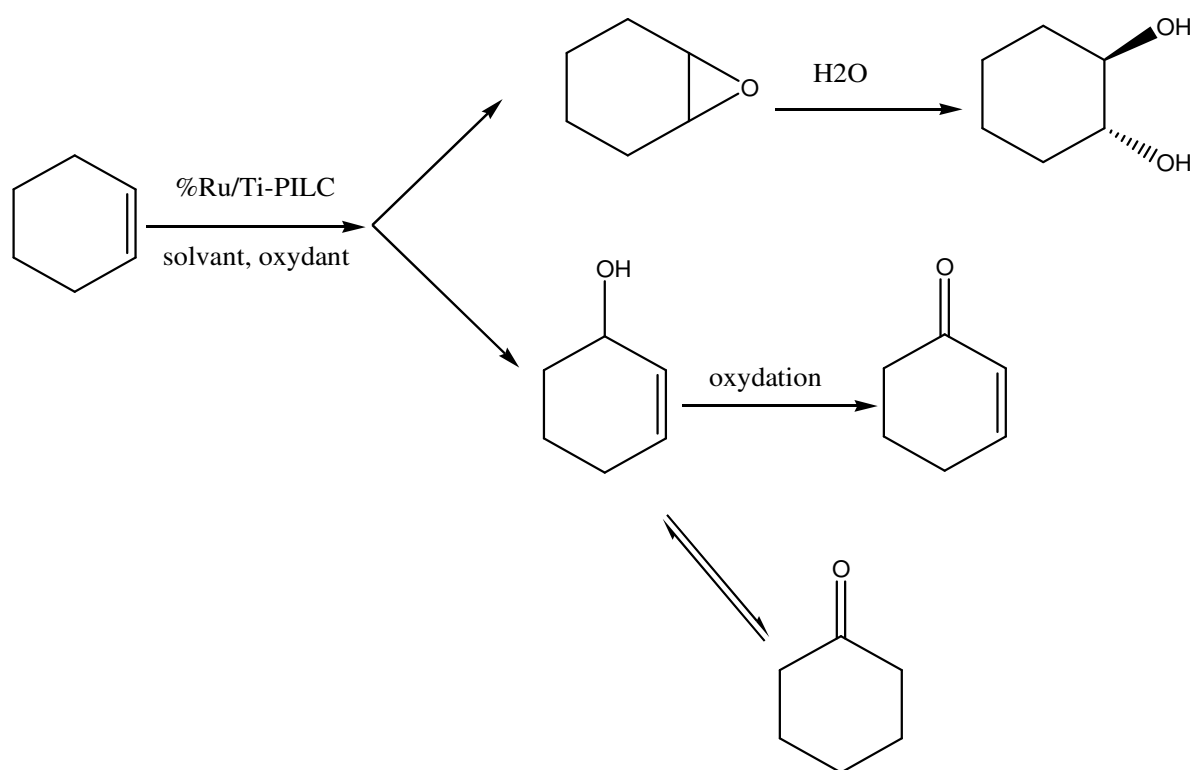


Figure I. 4 : Produits d'oxydation du cyclohexène [35].

Nous avons choisi d'étudier l'oxydation du cyclohexène en fonction de la nature de la réaction, celle-ci peut être non catalytique comme elle peut être catalysée de façon homogène ou hétérogène ou non catalysée.

Tableau I. 4 : Différentes voies d'oxydation.

	Auteurs	catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Catalyse homogène	S. Mohebbia et coll. (2006) [36]	Complexes mono oxovanadium	91	Epoxyde : 58% Alcool : 28% cétone : 41%
	H.Garcia et coll. (2011) [37]	Complexes de sélénium	100	Epoxyde : 97%
	J.A. Camerano et coll. (2011) [12]	Complexe d'Iridium	Rendement en époxyde élevé	/
Catalyse hétérogène	J. Arfaoui et coll. (2006) [24]	vanadium supporté sur argile intercalée au titane V/Ti-PILC	43	Epoxyde : 89%
	M.S.Niasari et coll. (2007) [32]	complexe du cuivre intercalé sur Montmorillonite(K10)	45,3	Peroxyde : 6.6% Alcool : 24.5% Cétone : 16.8% Epoxyde : 52.1%
	H. Mao et coll. (2010) [14]	Titane supporté sur argile intercalé au silicium Ti/Si-PILC	69,8%	Epoxyde : 99%
	K.M. Parida et coll. (2010) [26]	Complexe du titane intercalé sur argile de type LDH	95%	Epoxyde : 84%
	N.Ameur et coll (2014) [33]	1 %Au/TiO ₂ 1 %Au/ZrO ₂	58,4% 39,5%	81% : Enol 85% : Enone
	S. EL Korso et coll. (2014) [35]	X%VO ₂ /SiO ₂	21%	Epoxyde : 84%
	A. Dali et coll. (2015) [38]	5% Ru / Ti-PILC	59%	Enol : 87% Enone : 13%
	N. Belaidi et coll (2015) [39]	5% V/Cr-PILC	32,3%	Epoxyde : 69,7% One : 16.3% Enone : 11% Enol : 3%
	S. Brahimi et coll (2015) [40]	6% V/Fe-PILC	87%	Epoxyde : 67% Diol : 7% One : 16% Enone : 7% Enol : 3%
non catalytique	S.M. Mahajani et coll.(1999) [41]	/	15%	Hydroperoxyde : 80 %
	Z.Ping et coll. (2007) [34]	Réacteur ultrason	95,2%	Enol : 3% Enone : 5.5% Epoxyde : 90.7%

Référence :

- [1] N. Belaidi, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2010.
- [2] S. Bendou, Mémoire de magistère, Université M'Hamed Bougara Boumerdaes, 2009.
- [3] N. Jozja, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [4] A.Dali, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011.
- [5] L.L. Pluart, Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [6] S. Barama, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie-Houari Boumediene, 2012.
- [7] A. Amiri, Mémoire de master Abou Bekr Belkaid – Tlemcen, 2011.
- [8] L. K. Boudali, A. Ghorbel, H. Amri, F. Figueras, *Surface chemistry and catalysis*, 4 (2001) 67-72.
- [9] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, *Journal of Applied Clay Science*, 48 (2010) 431-437.
- [10] K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang, H. Su, *Journal of Applied Surface Science*, 257 (2011) 7276–7285.
- [11] A. Bernier, L.F. Adamaiai, P. Grange, *Applied Catalysis*, 77 (1991) 269-281.
- [12] A. Lashaf, Mémoire de master, Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [13] O. Bouras, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [14] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (2010) 314-321.
- [15] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil a, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 164-173.
- [16] K. Vijayan Bineesh, D. Kim, M. Kim, D. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204-211.
- [17] J. Sterte, *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 658-664.
- [18] L.K. Boudali, A.Ghorbel, D.Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, *Microporous Materials*, 2 (1994) 525-535.
- [19] J.L. Valverde, P.Sanchez, F. Dorado, C.B. Molina, A. Romero, *Microporous and Mesoporous Materials*, 54 (2002) 155-165.
- [20] H. L. D. Castillo, A. Gil, P. Grange, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 1053-1062.
- [21] A. Mansri, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011.
- [22] G. Qi, R. T. Yang, L.T. Thompson, *Applied Catalysis*, 259 (2004) 261-267.
- [23] N. Jagtap, V. Ramaswamy, *Applied Clay Science*, 33 (2006) 89-98.
- [24] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 86-90.
- [25] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 171-178.
- [26] K.M. Parida, M. Sahoo, S. Singha, *Journal of Catalysis*, 276 (2010) 161-169.
- [27] S. Thammanoon, Y. Yusuke, K. Tetsuhiko, Y. Susumu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241 (2005) 23-32.
- [28] S. Thammanoon, Y. Yusuke, K. Tetsuhiko, Y. Susumu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 248 (2006) 226-232.
- [29] A.B. Boricha, H.M. Mody, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *Applied Clay Science*, 31 (2006) 120-125.
- [30] P. Zhang, T. Wu, T. Jiang, W. Wang, H. Liu, H. Fan, Z. Zhang, B. Han, *Green Chemistry.*, 15 (2013) 152-159.
- [31] A. Feliczak-Guzik, A. Wawrzyńczak, I. Nowak, Selective catalytic oxidations of cyclohexene, thioether and geraniol with hydrogen peroxide. Sensitivity to the structure of mesoporous niobosilicates, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202 (2015) 80-89.
- [32] M. Salavati-Niasari, E. Zamani, M. Bazarganipour, *Applied Clay Science*, 38 (2007) 9-16.
- [33] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374-375 (2013) 1-6.
- [34] Z.Ping, Y.Mei, L.Xiaoping, *Chemical Engineering Journal* 15 (2007) 196-199.
- [35] 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.
- [36] S. Mohebbi, F. Nikpour, S. Raiati, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 256 (2006) 265-268.

- [37] H. Garcia-Marin, J. C.van der Toorn, J. A. Mayoral, J. I.Garcia, I. Arends, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 334 (2011) 83-88.
- [38] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Royal Society Of Chemistry, 5 (2015) 29167-29178.
- [39] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Applied Clay Science, 107 (2015) 14-20.
- [40] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, R. Bachir., Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 3 (2015) 63-76.
- [41] S.M. Mahajani, M.M. Sharma, T. Sridhar, Chemical Engineering Science, 54 (1999) 3967-3976.

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 catalytique. En dernier, les catalyseurs préparés à différentes teneurs en ruthénium (1 % ; 2 % ; 3 % ; 5 %) seront testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène.

I. Préparation des supports :

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

L'échantillon brute, qui provient du milieu naturel contient de par sa formation des impuretés qu'il est préférable d'éliminer. Parmi elles, se trouvent de la silice libre, du quartz, de la cristobalite et une certaine quantité d'oxydes dont du fer. Donc le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes ces phases cristallines, ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de H^+ , permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

Diverses étapes existent dans la purification de la bentonite naturelle:

- Le premier point consiste à effectuer les opérations unitaires suivantes:
- concassage des roches de la bentonite en morceaux par un mortier.
- broyage des morceaux de la bentonite dans le broyeur.
- tamisage de la poudre de la bentonite.
- la sédimentation pour enlever des impuretés et les grosses particules, la partie surnageant est séparée par centrifugation puis séchée dans l'étuve à 80°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

Nous avons effectué la sédimentation, qui consiste à mélanger 10 g d'argile avec 1 L d'eau distillée dans un bêcher sous une agitation pendant 2 heures ; ensuite nous avons versé le mélange dans des éprouvettes (1 L) que nous avons laissé se décanter pendant une nuit. Dans le but d'obtenir une bentonite de diamètre inférieur à 2 μm ; la partie minérale (<2 μm) est récupérée par centrifugation, ensuite est séchée à l'étuve à 80°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

I-2 Activation par l'acide HCl : Bentonite acidifiée (Mont- H^+)

L'activation acide comprend le traitement de l'argile purifiée avec une solution d'acide HCl dans le but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface.

Elle fait augmenter la surface spécifique par la désagrégation des particules de l'argile, l'élimination de plusieurs impuretés minérales et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique.

L'activation des matériaux argileux s'effectue selon le protocole suivant:

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, une quantité d'acide chlorhydrique HCl (1M) et d'eau distillée sont chauffées à 80 °C pendant 4 h ; à cette température 5g d'argile brute sont ajoutées et laissées 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, avec une montée de température de 3°C/min.

I.3. Préparation des argiles pontées au titane :

La solution à pilier est préparée en ajoutant goutte à goutte le Ti(OC₃H₇)₄ à 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 0,25M et en HCl de 1M, donc un rapport H⁺/Ti=4 est ainsi obtenu. Ces solution à piliers sont laissées vieillir durant 1 h, ensuite une quantité de cette solution est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 4 g d'argile dans 400 mL d'eau distillé afin d'obtenir 10 mmol Ti/1g d'argile. Après 24h d'agitation, les suspensions solides sont lavées plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures, ensuite sont séparées par centrifugation puis séchées à une température de 80°C. Les solides séchées sont calcinés sous air à 400°C pendant 4h avec une montée de température de 4°C/min.

II. Imprégnation du Ruthénium:

Les matériaux contenant x % 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 Ru (acac)₃ dissoute dans l'acétone, en laissant en contact pendant 24 h. 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 5 h.

III. Caractérisation des catalyseurs :

III .1. Capacité d'échange cationique (C.E.C)[2] :

Les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres ; plus ils sont chargés, plus l'échange d'ions sera total dès le premier contact. Cette propriété est quantifiée par la C.E.C, caractéristique de chaque type d'argile, qui s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeables rapportés à 100 g d'argile.

L'agent de dosage utilisé est le chlorure de cobaltihexamine (Cl₃CO(NH₃)₆], sel jaune orangé dont les solutions aqueuses sont dosées par UV- Visible, à une longueur d'onde de 472 nm en référence à une solution étalon de 0,05 N.

Mode opératoire :

- ✓ La solution étalon de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence A = 472°.
- ✓ 2 g d'argile séchée est ajoutée à 40 mL de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N).
- ✓ Après un temps d'agitation de 1h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance A= 472af.
- ✓ la Capacité d'échange cationique C.E.C est calculée comme suite :

$$CEC A472 = [(A472e - A472af) / A472e] * 50 * V/m * 100$$

Où A472e et A472af correspondant respectivement aux absorbances de la solution (0,05 N) de cobaltihexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté à l'argile (0.04 L), m : masse d'argile utilisée (2 g).

III.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR) [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.

a- 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).

b-Appareillage :

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



Figure II.1 : (a) Appareil de l'infrarouge, (b) Pastilleuse

III.3. IR-pyridine [4]:

a- 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}).

b- 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 °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.

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 thermodésorption 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.

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)[5] :

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

a- Principe :

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques présentant des longueurs d'onde de l'ordre de l'angström. Ces longueurs d'onde étant proches des distances interatomiques des solides que nous désirons analyser, les rayons X sont diffractés lorsqu'ils traversent un réseau cristallin. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans atomiques. Si l'on considère une famille de plans réticulaires (**hkl**) parallèles et équidistants de d_{hkl} , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 , faisant avec les plans un angle θ , appelé angle de Bragg.

Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, il faut que la différence de chemin optique entre ces deux rayons soit un multiple de la longueur d'onde λ , ce que traduit la loi de Bragg.

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

Cette équation comporte deux paramètres expérimentaux variables, θ et λ , dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (**hkl**). Nous utilisons la méthode des poudres, pour laquelle λ est fixé et θ variable. Des interférences constructives seront donc observées uniquement aux angles vérifiant la loi de Bragg. Le nombre entier n , qui représente l'ordre de réflexion, peut être inclus dans la distance d . $\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$

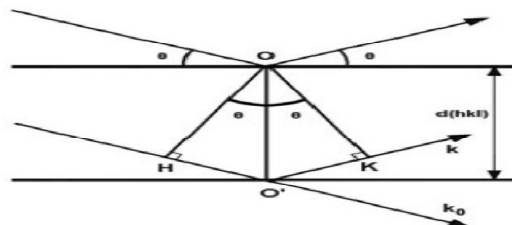


Figure II.2: Loi de Bragg

b- Appareillage :

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 faibles masses (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 est la taille moyenne des cristallites (Å), $k=0,9$ la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident. Les mesures ont été réalisées sur un Bruker AXS D8advance.

III.5. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET) :

a- Principe[6] :

L'adsorption physique d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. Pour un système particulier et à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression. $v = f(P/P_0)$

Bien que de nombreuses méthodes aient été développées pour rendre compte de la forme des isothermes, c'est la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1940) qui reste la plus utilisée. Lorsque le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité (Baroghel, 1994) l'équation BET des isothermes d'adsorption peut s'écrire :

$$P/v (P-P_0) = (c-1) P/v_m c P_0 + 1/v_m c$$

Avec :

v : le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [cm^3/g] sous une pression P ,

P_0 : la pression atmosphérique,

v_m : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [cm^3/g d'adsorbant],

c : une constante caractéristique du système gaz – solide étudié.

D'après l'équation de BET, les points obtenus expérimentalement s'alignent selon une droite dans le graphique de coordonnées $(P/P_0, P/v (P-P_0))$, encore appelé diagramme B.E.T. La pente α et l'ordonnée β à l'origine de la régression linéaire des points expérimentaux permettent alors calculer le volume d'une monocouche v_m et la constante c . A partir de v_m , il devient possible de calculer la surface spécifique S_g du solide. $S_g = \sigma v_m N/V$

Avec :

σ : La surface occupée par une monocouche ($\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ pour N_2 à 77 K)

N : le nombre d'Avogadro [mole^{-1}]

V_m : le volume occupé par une mole de vapeur [cm^3/mole]

b- Appareillage[4] :

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 sous un mélange d'hélium et d'azote. 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. Les mesures ont été réalisées sur un appareil NOVA 1000e.



Figure II.3 : Appareil micromeritics NOVA 1000e

IV. Tests catalytiques :

L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP). Afin de réaliser les expériences nous avons utilisé les produits suivants :

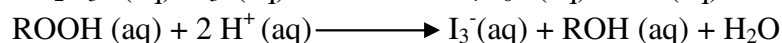
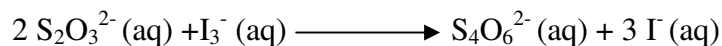
Tableau II. 1: Toxicité, origine et pureté des composés utilisés dans le test catalytique.

Réactif	Toxicité	Origine	Pureté (%)
Cyclohexène	Facilement inflammable Irritant pour la peau Peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.	Aldrich	99
Hydroperoxyde de tertiobutyle TBHP	Corrosif et oxydant En contact avec matériaux combustible peut causer du feu Toxique par inhalation, en contact avec la peau, et par ingestion. Cancérogène	Aldrich Chemistry	70
Triphenylphosphine	Nocif	Sigma-Aldrich	99
Heptane	Inflammable Nocif par inhalation	Fluka	99

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 (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.

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse et la phase organique en TBHP, nous avons utilisé le titrage iodométrique 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:**

a- Phase aqueuse :

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est diluée dans 10 mL d'eau. Dans un autre bécher, 1 g de KI est dissout dans 20 mL d'eau contenant 0,5 mL d'acide sulfurique, ensuite 1 mL de la solution de la phase aqueuse diluée est 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 titré avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol.L⁻¹).

b- Phase organique :

Dans un erlenmeyer, on mélange 1 mL de la phase organique, 1 g d'iodure de potassium KI (1,2.10⁻² mol) préalablement dissout 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 titré avec $Na_2S_2O_3$ (0,1 mol.L⁻¹).

c- 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 du test catalytique :**

Les tests catalytiques d'oxydation du cyclohexène sont effectuées comme suit : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, nous introduisons le mélange heptane-hydroperoxyde de tertio-butyle (phase organique) et 3 mL 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 .

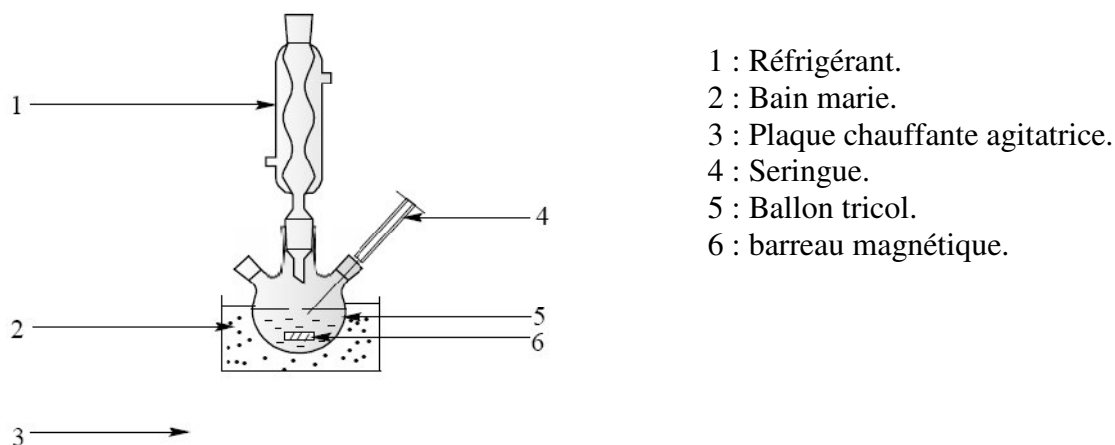


Figure II.4 : Schéma du montage de la réaction l'oxydation du cyclohexène.

➤ 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.

Chromatographie en phase gaz (CPG)[7] :

Principe : La chromatographie en phase gazeuse (CPG) 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 II. 5.

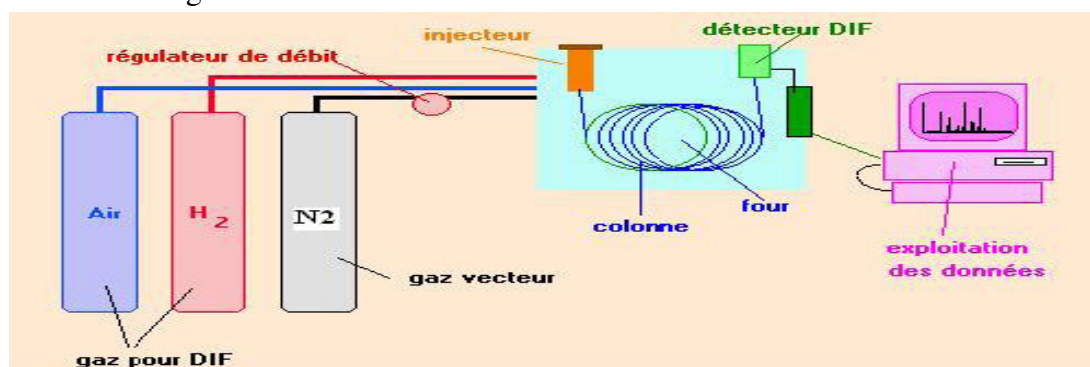


Figure II.5 : Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme.

Condition d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe YL-instrument 6500 GC système, 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 II.2 : conditions d'analyse en CPG

Temps initial (min)	3
Temps final (min)	3
Montée de la température	10°C
Température initiale	60°C
Température finale	170°C
Pression de N ₂	8 mL/min
Pression de H ₂	35 mL/min
Pression d'O ₂	350 mL/min

Des prélèvements de 0,9 mL sont effectués à la seringue dans le ballon : avant l'ajout du catalyseur et tout juste après l'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 μ L de la solution (prélèvement+ solution de (P(Ph)₃) est injecté dans la colonne de la chromatographie à phase gazeuse.

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

Composé	Temps de rétention (min)
Heptane	5.41
cyclohexène	5.8
Epoxyde	10
Cyclohexanone (one)	12.55
Cyclohexanol (ol)	14.14
Cyclohexenone (Enone)	15.23
Cyclohexenol (Enol)	15.39



Figure II.6 : Appareil de la Chromatographie en phase gaz

➤ Calcul de conversion et de sélectivité :

- ✚ La conversion est calculée à l'aide de la formule suivante :

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

Où : n_0 : Le nombre de mole initiale du cyclohexène.

n_1 : Le nombre de mole du cyclohexène à l'instant t.

- ✚ La sélectivité est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Sélectivité (\%)} = 100 * S_i / \sum S_i n \quad \text{Avec } S_i : \text{ la surface du produit } i.$$

Références

- [1] D. Garmia, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Setif, 2014.
- [2] A.Dali, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011.
- [3] A. Mansri, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011.
- [4] I. Rekkab-Hammoumraoui, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2010.
- [5] S. Ivanova, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.
- [6] F.Michel, Thèse de doctorat, Université de Liège-Belgique, 2006.
- [7] S. El-Korso, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.

Résultats et Discussion

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

I- Caractérisation des matériaux argileux :

I.1. Analyse chimique [1] :

Le tableau III.1 montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de bentonite de Hammam Boughrara (carrière Roussel) à l'état naturel et qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs.

Tableau III.1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle [1]

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 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

Eléments en traces	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
Roussel (ppm)	210	160	20	35	70	270	810

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 de l'ion Al³⁺ par Mg²⁺). 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 par ICP-MS, 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 : $M_1 = 60,08 \text{ g/mole}$

Masse molaire de l'alumine Al₂O₃ : $M_2 = 101,98 \text{ g/mole}$,

Fraction molaire de la silice SiO₂ : $F_1 = 1,015 \text{ mole}$

Fraction molaire de l'alumine Al₂O₃ : $F_2 = 0,157 \text{ mole}$

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 (85% en masse).

I.2. Capacité d'échange cationique [2] :

Les valeurs de la capacité d'échange cationique de la Bentonite purifiée, activée par acide (B-H⁺) sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Capacité d'échange cationique de l'argile.

Echantillon	C.E.C (meq/100g d'argile)
Bentonite naturelle	89
B-H ⁺	34

Les résultats des C.E.C. résumés sur le tableau III.2 montrent que la diminution de la C.E.C de l'argile issue du traitement acide, est due à la nature électrostatique forte des protons qui

restent fortement liés à la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs remplacements par l'agent de dosage.

I.3/ Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IRTF :

Tableau III.3 : les fréquences IRTF des vibrations des liaisons de la bentonite brute [2]

Liaison	OH	Si-O	Si-O-Al ^{VI}	Al ^{VI} -OH
δ (cm ⁻¹)	3621 et 1634	990	694	913

Les bandes d'absorption présentées dans le tableau III.3 sont 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 présente deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700 cm⁻¹. La bande moyenne qui s'étale entre 1600 - 1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (élongation) 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.

La bande située dans l'intervalle 3200 - 3800 cm⁻¹, avec des pics intenses à 3620 - 3640 cm⁻¹ et à 3400 cm⁻¹, est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620 - 3640 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 cm⁻¹) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm⁻¹). [3]

Liaisons Si-O :

Le spectre enregistré de la Bentonite présente une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm⁻¹. Cette bande est centrée vers 990 cm⁻¹, elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O.[3]

Ti-OH :

Après le pontage on a une bande environ 1623cm⁻¹.

Après l'imprégnation de ruthénium sur l'argile intercalé au titane, la spectroscopie IR ne révèle pas de différences significatives entre les échantillons comme le montre la figure III.1 représentant la superposition des spectres des échantillons Ti-PILC, 1, 2, 3 et 5 % Ru/Ti-PILC.

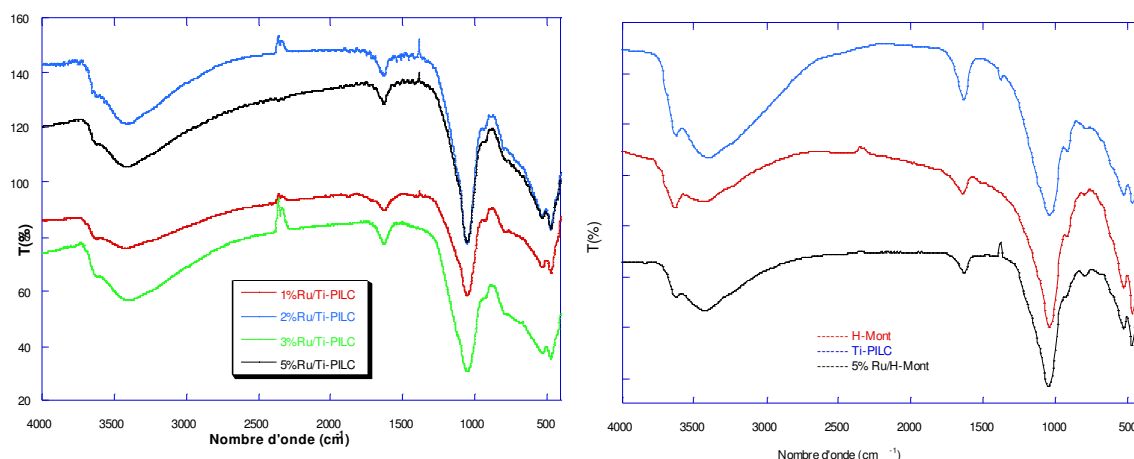


Figure III.1 : spectres IRTF des différents matériaux

D'autre part, les bandes d'absorption associées avec les groupes Ru-O étaient observées à 442, 430, 428 cm^{-1} et autour de 668 cm^{-1} .

En outre, un pic a été détecté à 880 cm^{-1} correspond à celui de Ru=O. Les bandes 1457, 1540, 2903 cm^{-1} ont été observés seulement pour les catalyseurs supportés ; ils peuvent être attribués à la présence de C=C, C=O et C=H, respectivement. Cependant, ces bandes ne sont pas observées dans l'argile purifiée pontée, ce qui suggère que le sel acétylatonate de ruthénium n'a pas été complètement décomposé après la calcination des échantillons supportés.

I.4/ Surface spécifique et volume poreux:

Tous les échantillons ont montré une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H₄ selon la classification de l'IUPAC [4], ce qui est typique des matériaux microporeux incluant aussi la présence des mesopores. Nous présentons uniquement celle de l'échantillon 5% Ru/Ti-PILC (figure III.2).

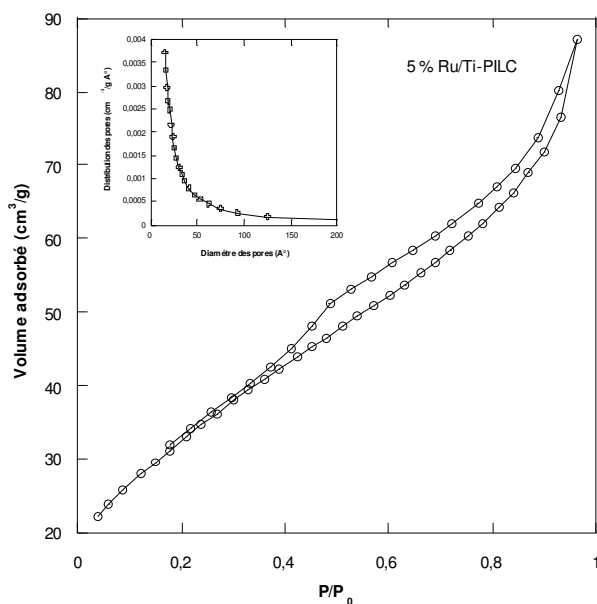


Figure III.2 : Isotherme d'adsorption-désorption de 5% Ru /Ti-PILC

Pour tous les échantillons, 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 mesopores. Le tableau III.4 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

Tableau III.4 : Surface spécifique et caractéristiques de la porosité des matériaux

Catalyseurs	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_p (Å)
H-Mont	195	0,27	19
Ti-PILC	278	0,33	15
5% Ru/H-Mont	180	0,25	18
1%Ru/Ti-PILC	248	0,30	15
2%Ru/Ti-PILC	259	0,32	15
3%Ru/Ti-PILC	246	0,30	15
5%Ru/Ti-PILC	243	0,29	19

La surface spécifique BET de Ti-PILC est $278 \text{ m}^2/\text{g}$ tandis que celle de l'argile acidifiée initiale est de $195 \text{ m}^2/\text{g}$. Ceci suggère que le processus d'intercalation a conduit à une augmentation de la surface spécifique de l'argile. N.N. Binitha et coll [5] ont expliqué cette augmentation de la surface par un effet de désalumination et de déamination au cours de l'intercalation [6]. J.arfaoui et coll [7] ont obtenu la même surface BET pour Ti-PILC. Après l'imprégnation de l'argile pontée avec ruthénium Ru/Ti-PILC, la surface BET a diminué (Tableau III.4). Cet effet peut être expliqué par le blocage des pores par le ruthénium [8]. On note que la surface diminue avec l'augmentation de la teneur en oxyde de ruthénium alors que le volume poreux et la taille des pores restent inchangés (tableau III. 4). La distribution de tous les échantillons montre un pic unimodal et étroit.

I.5/ Diffraction des rayons X (DRX) :

La figure III.3 présente les diagrammes de diffraction des différents échantillons préparés.

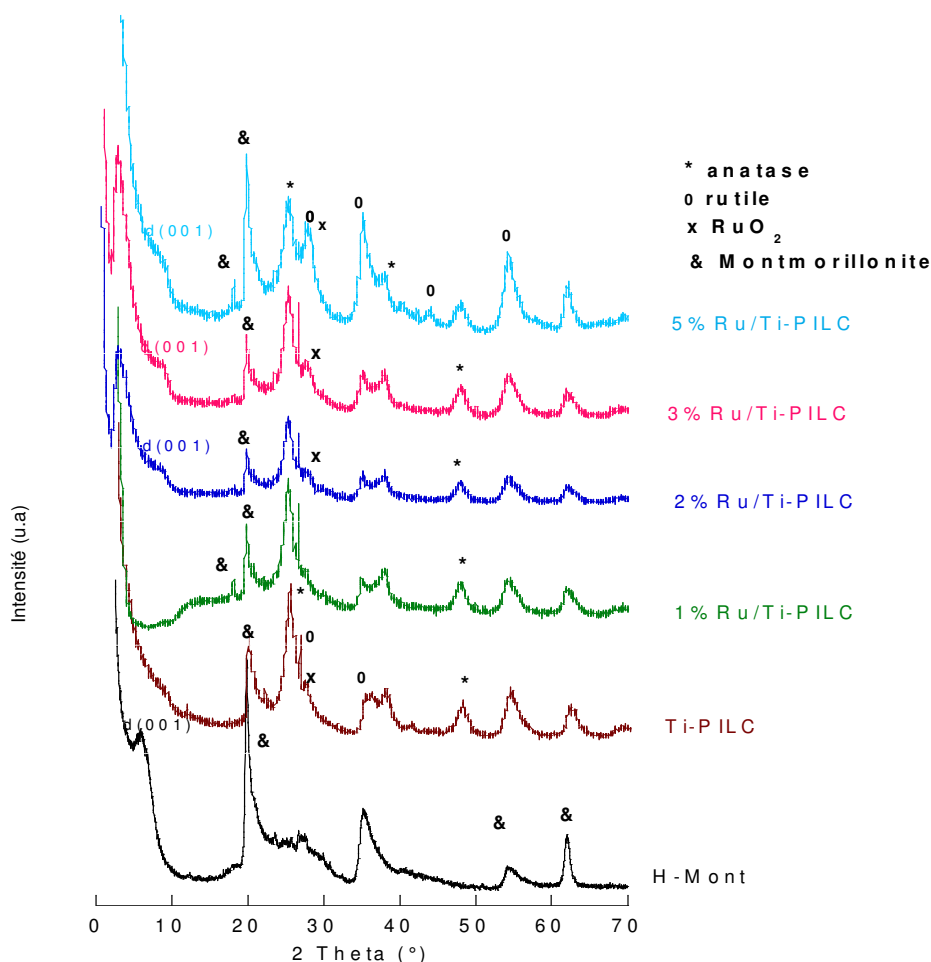


Figure III.3: Diffractogrammes des différents matériaux

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 $x\%$ 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 ruthénium imprégnée de 1% à 5% engendre une augmentation de l'intensité des pics de rutile.

La réflexion principale de H-Mont observée à $2\theta = 5,83^\circ$ correspond à la distance basale $d_{001} = 15,2 \text{ \AA}$.

Le diagramme enregistré sur l'échantillon ponté (Ti-PILC) révèle en particulier l'absence du pic basal (001). Ce résultat indique qu'à priori l'intercalation des polycations de Ti dans les espaces interfoliaires a provoqué une délamellation de l'argile. D'autre part, la structure de l'argile a été partiellement détruite en raison des conditions très acides du sol de polycations de Ti requises pour l'hydrolyse du précurseur de Ti [9]. Après imprégnation du ruthénium, la

réflexion basale réapparaît à partir de 2% avec un déplacement. On note une diminution de l'espace interfoliaire (tableau III. 5)

Tableau III.5 : Distance réticulaire des différents matériaux préparés

Catalyseur	2θ (°)	Distance réticulaire (Å)
H-Mont	5,83	15,2
1%Ru/Ti-PILC	/	/
2%Ru/Ti-PILC	8,5	10,4
3%Ru/Ti-PILC	8,42	10,5
5%Ru/Ti-PILC	9,07	9,74

I.6/ IR-Pyridine :

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 paire d'électron) et des sites acides de Bronsted (donneur de proton) (Figure III.4) [10, 11]. 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 intercalé [12].

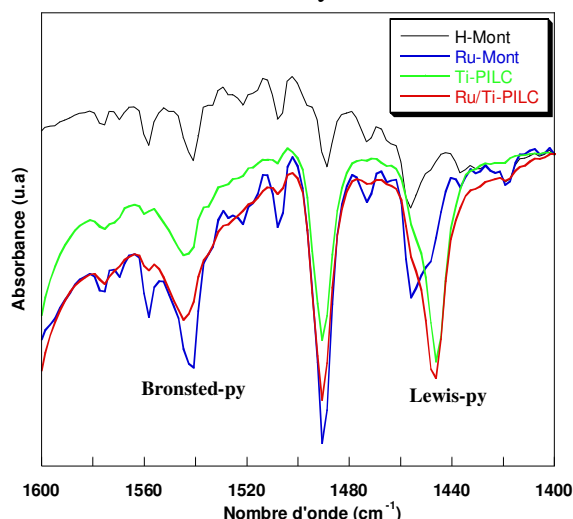


Figure III.4 : Spectres d'absorption de la pyridine sur les matériaux

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Brönsted (1540 cm^{-1}) et aux sites de Lewis (1455 cm^{-1}) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en μmol par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation[13] :

$$Q = \frac{A \cdot S}{\epsilon \cdot m} \times 1000$$

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 ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)

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 $1,13 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Brønsted) et de $1,28 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Lewis). Les résultats sont regroupés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Quantification des sites acides de Brønsted et Lewis par Thermodésorption de la pyridine

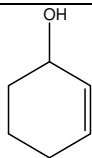
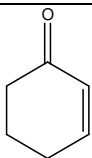
Catalyseur	Sites acides de Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Sites acides de Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
H-Mont	60	41
Ti-PILC	260	87
5% Ru/ H-Mont	108	144
1% Ru/Ti- PILC	186	93
5% Ru/Ti- PILC	434	116

La quantification du nombre de sites montre que la montmorillonite possède un grand nombre de sites de Lewis par rapport aux sites de Brønsted. 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 Brønsted. De plus, L'acidité totale augmente avec la teneur en ruthénium. Les échantillons peuvent être classés selon leurs forces d'acidité comme suit: Ru/Ti-PILC > Ti-PILC > Ru/H-Mont > H-Mont.

II. Résultats des tests catalytiques :

Nous avons testés nos catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.7 :

Tableau III.7 : Oxydation du cyclohexene en présence des matériaux préparés

Catalyseur	Quantité de TBHP consommé	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
				
Blanc	0	0	0	0
H-Mont	3	0	0	0
5%Ru/H-Mont	31	22	33	67
Ti-PILC	42	35	53	46
1%Ru/Ti-PILC	43	18	61	39
2%Ru/Ti-PILC	44	42	24	75
3%Ru/Ti-PILC	40	44	39	60
5%Ru/Ti-PILC	73	59	13	87

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

Nous avons réalisé un test d'oxydation catalytique du cyclohexène à blanc (sans catalyseur) dans des conditions de la réaction typique et aucun produit n'a été formé [14, 15].

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 [16].

D'autre part, en testant le support Ti-PILC autant que catalyseur nous avons obtenu une conversion de 35% avec une sélectivité de 53 % et 46 % pour le cyclohex-2-enol et le cyclohex-2-enone, respectivement. Il apparait que l'intercalation de TiO_2 dans l'argile pourrait promouvoir davantage l'activité du catalyseur et la sélectivité des produits.

Les argiles ont été largement utilisées autant que catalyseurs acides et autant que supports. La spectroscopie IR a montré que les piliers d'oxydes métalliques sont responsables de l'acidité de Lewis, les sites acides de Brönsted sont situés sur les feuilles d'argile. D'autre part, le TBHP comme un oxydant favorise la voie de l'oxydation allylique [17-19].

Après l'imprégnation de ruthénium sur H-Mont ou Ti-PILC, le cyclohexène a été convertie en cyclohex-2-enone (67 % et 87 %) en tant que produit principal et de cyclohex-2-enol (33 % et 13%) en présence du catalyseur 5 % Ru/H-Mont et 5 %Ru/Ti-PILC respectivement. Cela signifie que ruthénium contribue efficacement dans l'activité catalytique. Des comportements similaires ont été observés par J. Arfaoui et al [20], avec un catalyseur de type vanadium supporté sur un montmorillonite intercalé au titane dans l'oxydation de (E) -2-hexen-1-ol. Dans ce travail, les seuls produits de la réaction étaient 2-cyclohexène-1-one et 2-cyclohexène-1-ol (attaque en position allylique).

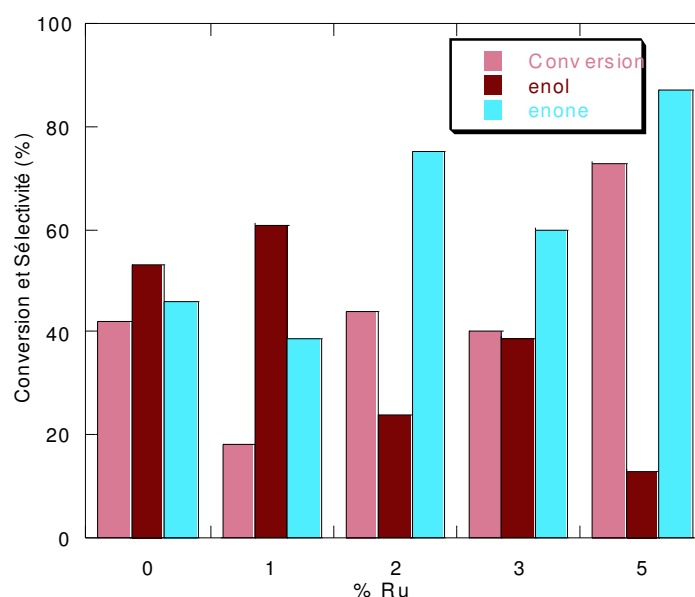


Figure III.5 : Effet de la teneur en ruthénium sur la conversion et la sélectivité des produits.

En comparant les différentes teneurs en oxyde métallique, nous remarquons que la conversion et la sélectivité en cyclohexenone augmentent. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'acidité des catalyseurs avec la teneur en ruthénium et aussi par la présence de la variété rutile dans l'argile. En effet, la présence de quantité considérable de sites acides contribue à l'activité catalytique du système [21]. Un constat similaire a également été rapporté par S. EL Korso et coll. [22] 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. M. Kim et coll. [23]. Ont montré que l'incorporation du

pentoxyde de niobium sur l'argile intercalée au Fer Nb₂O₅ / Fe-PILC améliore la stabilité thermique et l'acidité de surface pour le catalyseur final, ce qui a entraîné une plus grande activité dans l'oxydation de H₂S.

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

- L'argile acidifiée ne présente aucune activité en oxydation
- L'attaque du cyclohexène ne se fait qu'en position allylique engendrant ainsi que deux produits : 2-cyclohexène-1-one et 2-cyclohexène-1-ol
- Le support seul donne une bonne conversion et sélectivités en produits.
- La conversion augmente avec la teneur en ruthénium orientant la réaction vers la formation du 2-cyclohexène-1-one.

Référence :

- [1] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat, Université Abou beker Belkaid-Tlemcen, 2008.
- [2] A. Mansri, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2011.
- [3] N. Belaidi, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2010.
- [4] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, surface area and porosity,, London, Academic Press, (1982).
- [5] N.N. Binitha, S. Sugunan, Journal of Microporous and Mesoporous Materials 93 (2006) 82-89.
- [6] N. Jagtap, V. Ramaswamy, Applied Clay Science, 33 (2006) 89-98.
- [7] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, Catalysis Communications, 7 (2006) 86-90.
- [8] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, 9 (2008) 2040–2043.
- [9] 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.
- [10] S.Chevalier, R. Franck, H. Suquet, JH. Lambert, D. Barthomeuf, Journal of Chemistry Soc Faraday Trans 90 (1994) 667–674.
- [11] H. Auer, H. Hofmann, Journal of Applied Catalysis, 97 (1993) 23-38.
- [12] T. Mishra, Transition Metal Oxide-Pillared Clay Catalyst: Synthesis to Application, (2010) 99-128.
- [13] V. Guismet, P. Ayrault, J. Datka, Journal of Chemistry, 71 (1997) 1455-1997.
- [14] 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.
- [15] I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, Journal of Catalysis, 298 (2013) 61-69.
- [16] H. Salavati, N. Rasouli, Journal of Materials Research Bulletin, 46 (2011) 1853-1859.
- [17] M. Salavati Niasari, M. Shaterian, M. R. Ganjali, P. Norouzi, Journal of Catalysis, 261 (2007) 147–155.
- [18] G. Von Willingh, H. S. Abbo, S. J. J. Titinchi, Journal of Catalysis Today, 227 (2014) 96–104.
- [19] M. R. Maurya, M. Kumar, A. Kumar, J. Costa Pessoa, Journal of Dalton Trans, (2008) 4220–4232.
- [20] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, Applied Clay Science, 48 (2010) 171-178.
- [21] K.V. Bineesh, D.R. Cho, S.Y. Kim, B.R. Jermy, D.W. Park, Journal of Catalysis Communications 9(2008) 2040–2043.
- [22] 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.
- [23] M. Kim, G. Lee, D. Kim, D. Kang, D. Park, Journal of Korean Chemical Engineering, 31 (2014) 2162-2169.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale:

Ce travail est consacré à la préparation de catalyseurs à base de ruthénium supportés sur une argile intercalée au titane pour les tester dans la réaction 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.

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

L'intercalation du titane sous forme de piliers d'oxyde dans l'espace interfoliaire de l'argile avec un rapport de 10 mmol a été réalisée en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature.

L'imprégnation du ruthénium a été effectuée par voie humide avec différents pourcentage de 1%, 2%, 3% et 5% en poids.

Les matériaux préparés ont été caractérisés 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 rutile pour les différents teneurs 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), Ces analyses nous permettront de comparer la surface spécifique des quatre matériaux catalytiques et de leurs supports précurseurs.

Les matériaux sont testés en oxydation de cyclohexène. L'argile acidifiée n'est pas active alors que le support Ti-PILC donne une bonne conversion par rapport à H-Mont, cette conversion a été augmentée avec la teneur en ruthénium.

Les sélectivités en cyclohex-2-enone ont augmenté avec l'augmentation de la teneur en ruthénium, et les sélectivités en cyclohex-2-enol diminuent.

D'après les résultats obtenus dans les réactions d'oxydation du cyclohexène, nous pouvons conclure que la conversion et la sélectivité sont influencées par l'acidité des matériaux provenant de l'activation acide de la bentonite et aussi à l'introduction du titane intercalé et le ruthénium imprégné.