

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Mémoire présenté à*

**L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

**Faculté des Sciences**

**Département de Chimie**

**Pour l'Obtention du diplôme de**

**MASTER**

**En Chimie**

**Option : *Catalyse et chimie verte***

*Par*

***KHERBOUCHÉ Souhila***

***(ep MOULLESSEHOU)***

***Application de catalyseurs à base d'or  
supportés sur argile  
à l'oxydation du cyclohexane***

Soutenu le 30/06/2011

**Président :** M<sup>me</sup> Cherif Leila

Professeur à U.A.B.B. Tlemcen

**Examineurs :** M<sup>r</sup> Choukhou-Braham Abderrahim

Professeur à U.A.B.B. Tlemcen

M<sup>me</sup> Bendahou Karima

Maitre de conférences à U.A.B.B. Tlemcen

**Rapporteur :** M<sup>me</sup> BENABADJI-SOULIMANE Ritha Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen

**Année Universitaire :2010/2011**

## *Dédicaces*

*Merci au bon Dieu qui m'a permis de faire ce travail, merci,  
A mes très chère parents qui m'ont toujours soutenus et encourager*

*Merci papa, merci maman,*

*Merci pour votre patience, amour, sacrifices*

*Merci pour toi très cher mari*

*Un grand merci pour*

*Mon frère Nazim,*

*Mon très cher petit frère Yassine,*

*A toute ma belle famille,*

*A tous ceux qui me sont chers...*

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **R. BACHIR**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné.*

*Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Madame **R. BENABADJI- SOULIMANE** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Madame **CHERIF LEILA** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

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

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

*Je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues «L.C.S.C.O», qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque matin au laboratoire.*



<b>Introduction générale</b>	01
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
<b>I. L'or</b>	02
1 .Généralité	02
2 . Propriétés physico-chimiques de l'or	03
3 . Catalyse à base des Nps d'or	04
<b>II. Argiles</b>	04
1. Introduction	04
2. Structure des argiles	05
3. Classification des argiles	05
a) Les argiles phylliteuses	05
b) Les minéraux argileux interstratifiés	05
c) Les argiles fibreuses	06
4. Propriétés caractéristiques des argiles	06
a) Propriétés de gonflement	06
b) Rôles des cations compensateurs	06
c) Propriétés colloïdales	06
d) Capacité d'échange cationique (CEC)	06
❖ Montmorillonite	07
1. Structure de la montmorillonite	07
2. Propriétés	08
3. Champs d'application des montmorillonites	08

<b>III.</b> Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile	09
<b>IV.</b> Oxydation du cyclohexane par des catalyseurs à base d'or supportés sur différents supports	10

### **Chapitre II : Etude expérimentale**

<b>I.</b> Caractérisation des catalyseurs par la réaction test	13
1. Conditions opératoires	13
2. Mode opératoire	14
❖ Chromatographie en phase gazeuse	14
1. Prélèvement	14
2. Principe	15
3. Appareillage	15
4. Conditions d'utilisation de la CPG	15
5. Etalonnage de la CPG	15
6. Calcul de la conversion du cyclohexane et du rendement des produits	16
❖ Dosage iodométrique	17
1. Principe	17
2. Calcul du nombre de mole de TBHP	17

## Chapitre III : Résultats et discussion

<b>I.</b> Etude selon la température de réduction des catalyseurs	18
Au/Al-B réduit sous H <sub>2</sub>	
1. T=200°C	18
2. T=500°C	19
<b>II.</b> Etude selon le solvant	21
1. Dichlorométhane	21
2. Acide acétique	22
<b>III.</b> Etude selon la nature du traitement thermique	22
1. O <sub>2</sub>	23
2. O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	23
<b>IV.</b> Etude selon la nature du support	25
1. Au/B	25
2. Au/Fe-B	26
<b>V.</b> Décomposition du TBHP	28
Conclusion générale	29

Références bibliographiques

# Introduction générale

---

Depuis toujours, l'or a fasciné les hommes par son aspect, sa rareté et sa maniabilité. L'histoire est marquée par sa présence dans l'antiquité jusqu'à nos jours. Les nanoparticules d'or possèdent des propriétés étonnantes variant en fonction de leur taille, leur forme et leur environnement. Elles trouvent des applications dans divers domaines : la santé (la recherche contre le cancer), l'environnement (la connectique via des nanotubes), l'électronique et la décoration (les peintures avec des effets visuels très tendance). Actuellement, Il existe sur le marché des crèmes énergisantes aux nanoparticules d'or ayant des effets anti-âge.

En 1987, le Pr. Haruta et ses collaborateurs ont découvert que les particules d'or (<5 nm) supportées sur oxyde approprié sont actives dans l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante et même inférieur (-70°C), cela fut le point de départ de l'énorme gain d'intérêt de la catalyse par l'or.

Aujourd'hui, la catalyse par l'or couvre de nombreuses réactions à intérêt environnemental et industriel, comme l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'un excès d'oxygène (PROX), la réaction du gaz à l'eau (water gas shift) et plus généralement en oxydation sélective, hydrogénation sélective et oxydation totale (notamment pour l'élimination des polluants) [1].

Les réactions d'oxydation sélectives, en utilisant les catalyseurs hétérogènes, ont contribué au développement de l'industrie chimique moderne. L'oxydation du cyclohexane, qui est le but de notre étude, a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années, en utilisant une variété d'oxydant et de catalyseurs. Les produits issus de cette réaction sont principalement le cyclohexanol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires importants dans la production d'acide adipique et du caprolactame qui sont utilisés dans la fabrication du nylon 6 et nylon 6,6. De plus, ils sont utilisés, comme solvants, stabilisants et homogénéisants pour les savons et les émulsions synthétisés.

Dans le but de rechercher de nouveaux types de catalyseurs plus actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et écologiques d'autre part, une nouvelle famille de solides à porosité contrôlée, semblables aux zéolithes dites "Argiles à piliers" est largement développée et étudiée actuellement. Dans notre étude nous valorisons une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental et sa disponibilité. Pour notre part, nous allons tester la bentonite intercalée par l'or dans la réaction d'oxydation du cyclohexane [2].

Dans ce manuscrit, nous présentons dans un premier chapitre une étude bibliographique regroupant des généralités sur les propriétés physico chimiques de l'or, des argiles et enfin les principaux travaux qui traitent l'oxydation du cyclohexane sur des catalyseurs à base d'or.

Dans la partie expérimentale (deuxième chapitre) nous citons les conditions réactionnelles. Nous avons ainsi étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'évolution de la réaction :

- Effet de la température de réduction des catalyseurs
- Effet de solvant
- Effet de la nature du traitement thermique
- Effet du support

Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats et discussions.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.



## I.L'or :

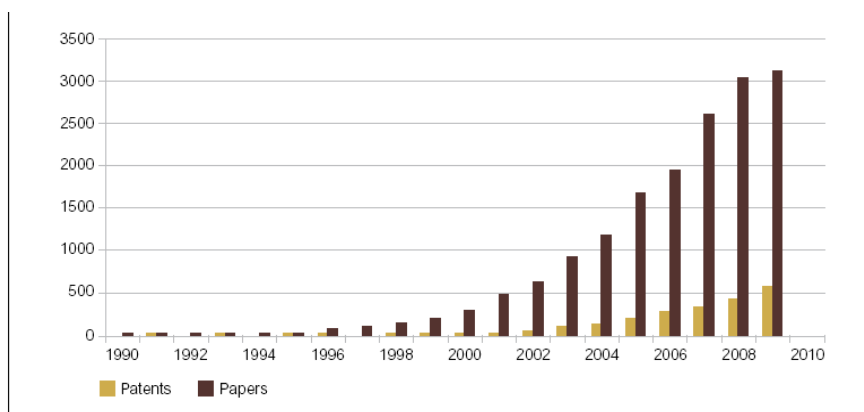
### 1.Généralité :

Depuis des décennies, l'or a fasciné et intéressé les Hommes. Deuxième métal connu après le cuivre, c'est un métal de transition, ductile, malléable, précieux, résistant à la corrosion, conducteur de courant (moins bon que l'Ag) et de chaleur, inoxydable ; et de couleur jaune éclatante. Toutes ces propriétés font de lui un métal très passionnant.

Le nom d'or vient du latin « aurum » ; qui a donné l'adjectif "aurifère" dans les anciens textes français, les réserves les plus importantes se trouvent en Afrique du sud, aux Etats-Unis et au Canada [3,4], il est presque exclusivement à l'état métallique dans la partie supérieure de la lithosphère ou sa concentration est d'environ 0.005ppm [5].

L'or a joué un rôle important dans les civilisations anciennes. Le plus vieil objet en or date du V<sup>ème</sup> millénaire avant J.-C. et a été trouvé dans la nécropole de Varna (Bulgarie). Symbole de puissance et de richesse, il était utilisé dans la joaillerie, l'ornementation d'édifice et d'armure ainsi que la création d'objet de culte. Les plus anciennes mines d'or retrouvées appartenant à la civilisation égyptienne remontent à 2000 ans avant J.-C.

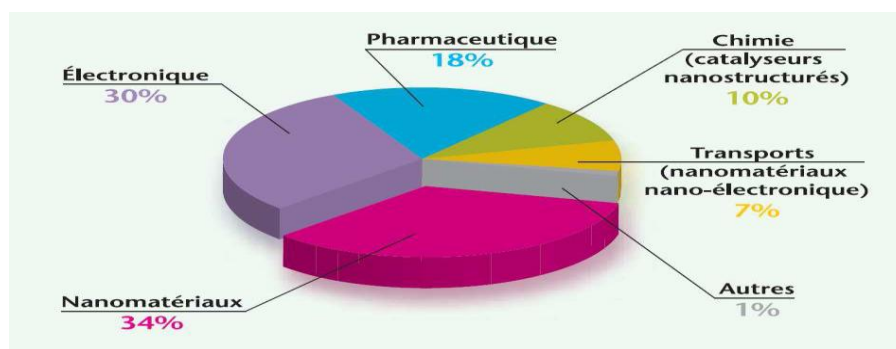
On peut dire que depuis le début des années 90 on assiste à une véritable ruée vers les nanoparticules d'or, et le nombre de publications concernant les études sur les nanoparticules d'or connaît une montée exponentielle (**Figure 1**).



**Figure 1** : Nombre de publications comportant le mot-clé « Gold et Nanoparticules » [6].

Le marché des nanotechnologies en général est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a découverte le potentiel de toutes les applications transversales possibles entre les différents secteurs.

La **Figure 2** montre que les nanoparticules d’or interviennent principalement dans les secteurs de la chimie catalytique ainsi que dans le secteur des nanomatériaux. Ces deux secteurs regroupent à eux seuls 44% du marché.



**Figure 2 :** Répartition en pourcent de l’impact économique global des nanotechnologies en 2010, (INERIS, [6]).

Citons quelques exemples employant déjà de l’or ou attendus dans un futur proche :

- Des nanotubes d’or pour l’électronique du futur.
- Des colloïdes (gels) pour des tests et des analyses biomédicales rapides.
- Des molécules à base d’or et de silice pour la destruction sélective de cellules cancéreuses.
- Des revêtements décoratifs utilisant des NPs d’or stabilisées avec des thiols (composés organiques comportant un groupement SH-sulfhydryle attaché à un atome de carbone)
- Des peintures à effets visuels basés sur des effets thermiques
- Des pots d’échappement catalytique [7].

**2. Propriétés physico-chimiques d’or :**

Les cristallites d’or possèdent une structure cubique à face centré (CFC), l’électronégativité d’or est de 2.4 unité, très proche de celle du Sélénium (2,55) et celle du soufre et d’iode (2,5). Il possède quelques propriétés d’halogènes, sa structure détermine sa noblesse, son potentiel électrochimique ( $E_0=1,691v$ ) est considéré comme élevé pour un métal [8].

L’or à l’état massique ne réagit pas avec l’oxygène ou les composés soufrés c.à.d. il ne forme pas d’oxydes , à cause de l’instabilité de son oxyde  $Au_2O_3$  qui se décompose à 433K et qui possède une chaleur de formation positive :  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$  [9,10].

**Tableau 1 :** Propriétés physico-chimiques de l’or

Numéro atomique	79
Masse atomique	196,9665
Configuration électronique	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Structure	CFC
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	19,32
Température de fusion(K)	1337
Température d’ébullition(K)	3081
Enthalpie de sublimation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$343 \pm 11$
Première énergie d’ionisation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	890
Electronégativité	2,4
$E^\circ_{Au+/Au^0}$	1,691

Les propriétés physiques de l'or ne sont pas les mêmes lorsqu'il est à l'état massif ou dispersé sous forme de nanoparticules. La température de Taman, (température à laquelle les atomes de surface commencent à être mobiles) et la température de fusion diminuent quand la taille des particules d'or diminue [11,12].

La chimie de l'or ( $5d^{10}6s^1$ ) est déterminée par :

- Son pouvoir à acquérir un électron pour compléter le niveau  $S^2$  ; et non pas le perdre (responsable du grand potentiel d'ionisation de l'or et son affinité électronique par rapport à celles du Cu et d'Ag, et lui offre la capacité de former l'espèce Au(I) ).
- L'activation facile des e- du niveau 5d (responsable de la formation d'or dans son état Au(III) ; qui possède la configuration 5ds ; de l'état Au(V) ( $5d^6$ ).

### 3.Catalyse à base des NPs d'or :

Les particules dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm sont dites nanoparticules. La nanoparticule constitue un ensemble de quelques atomes ou molécules et possède des propriétés qui ne se trouvent ni à échelle atomique ni à l'état massif.

Il est bien connu que l'or est un élément chimiquement inerte. Cependant, quand il est présent en taille nanométrique (<5nm), il devient réactif, cette réactivité est due à l'augmentation du nombre de sites à faible coordination à la surface quand la taille des NPs d'or diminue.

En 1987, le Pr. Haruta et son groupe découvrent que les particules d'or présentent une activité surprenante dans l'oxydation de CO à température ambiante et même plus basse sur des supports : des oxydes réductibles ( $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ )[13]. Depuis, la fièvre de l'or gagne le domaine de la catalyse si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôt de brevet, ainsi que par le nombre de réactions que l'or peut catalyser.

## II.Argiles :

### 1.Introduction :

Dans la littérature, il existe deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [14].

En 1546, la première définition scientifique de l'argile apparaît. Ensuite il y'a eu une succession de définitions ayant toutes en commun des critères de **plasticité**, de **taille de particules** et présentent les argiles comme des **matériaux réfractaires** [15]. L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [16].

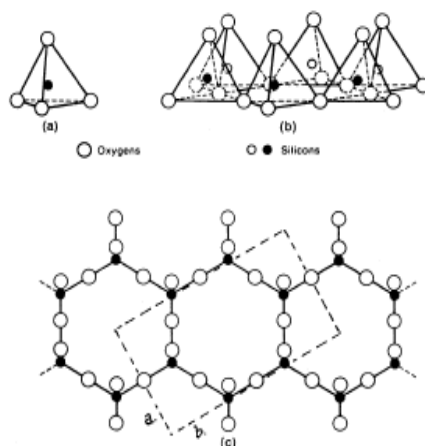
Le terme *argile* se réfère en général à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du  $\mu m$ ), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates [16].

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.

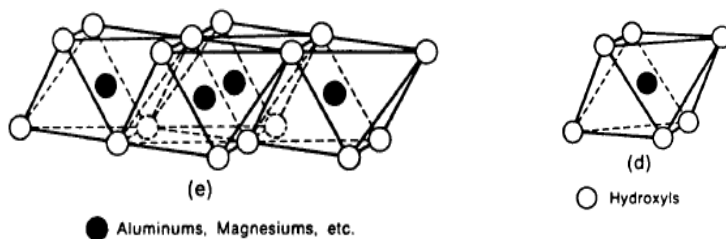
Ces dernières années de nombreux laboratoires ont accordé le grand intérêt à l'étude des argiles, cela se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur ces surfaces et surtout l'échange des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

## 2. Structure des argiles :

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes [17]. Ces feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires vides ou contenant des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés [17 - 18]. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale [18]. 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. (Voir **Figure 3-a** et **Figure 3-b**).



**Figure 3-a :** Eléments structuraux (a, b, c) : les tétraèdres [17].



**Figure 3-b:** Eléments structuraux (d, e) : les octaèdres [17].

## 3. Classifications des argiles :

La classification suivante est donnée par Millot [19], Caillère [20], Brindley [21] et Brown [22]. il existe 3 types d'argiles :

### a) Les argiles phylliteuses :

Elles sont basées sur la disposition, le nombre de couches tétraédriques et octaédriques ainsi que la distance interréticulaire  $d_{001}$ . On distingue alors :

- Des minéraux à 7 Å (type 1/1 ou TO) ;
- Des minéraux à 10 Å (type 2/1 ou TOT) ;
- Des minéraux à 14 Å (type 2/1/1 ou TOTO).

### b) Les minéraux argileux interstratifiés :

Ces minéraux sont formés par un mélange d'argiles phylliteuses, c'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alterne de différentes manières:

- Irrégulière comme la sudoite (chlorite- montmorillonite).
- Régulière comme la bravaisite (illite- montmorillonite).

**c) Les argiles fibreuses :**

Les argiles fibreuses appartiennent à deux familles: les sépiolites et les palygorskites. Ces minéraux sont formés par une série de rubans et sont caractérisés par un réseau monodimensionnel. Il existe trois familles d'argiles fibreuses : les kaolinites, les illites et les smectites.

**4. Propriétés caractéristiques des argiles :**

Les argiles possèdent de nombreuses propriétés qui peuvent être physiques ou chimiques. Les plus importantes sont :

**a) Propriétés de gonflement :**

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau ou de cations volumineux dans leur structure en modifiant la dimension de la couche et provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, par exemple les smectites, les vermiculites et les minéraux interstratifiés.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer d'eau. C'est grâce à cette propriété particulière que les argiles pontées ont connue le jour.

**b) Rôles des cations compensateurs :**

Le gonflement peut être qualifié d'idéal. Il est observé dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks et al. [23] se sont intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Des études ont montrés l'existence de deux groupes de cations compensateurs [24] :

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) :  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

**c) Propriétés colloïdales :**

Cette propriété est très importante 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.

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

La capacité d'échange cationique d'une argile résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et de la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs [25].

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 ».

La capacité d'échange cationique est fonction du pH est généralement donnée pour un pH neutre (7).

## ❖ Les montmorillonites :

D'après les études de William Taylor Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de Montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [26].

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [27].

### 1. Structure de la montmorillonite

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



Où : M représente les cations échangeables ;

VI : désigne la couche octaédrique ;

IV : désigne la couche tétraédrique ;

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

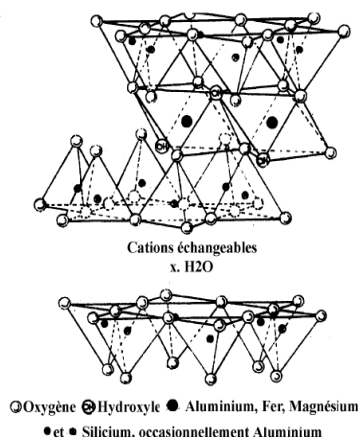
$$a = 5,2 \text{ \AA}$$

$$8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA}$$

$$95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

Plusieurs études ont été effectuées sur la structure de la Montmorillonite, une seule hypothèse a été retenue, celle d'Hoffman [28], Hendricks [29] et Marshel [30].

La Montmorillonite est un aluminosilicate phyllosique, c'est une smectite avec des feuillets constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2: 1) voir **Figure 4**.



**Figure 4** : Structure de la montmorillonite [17].

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à l'extérieur d'un tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygène.

Les ions aluminium sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles.

## 2. Propriétés [31] :

La montmorillonite fait partie des phyllosilicates à 10 Å et possède deux propriétés remarquables :

- Une capacité d'échange cationique importante (due au fait des substitutions isomorphiques des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de magnésium entraînant une charge négative globale du feuillet. Elle est compensée par la présence de cations échangeable localisés dans l'espace interfoliaire. La quantité des cations échangeables, qui dépend de la charge du feuillet est appelée la capacité d'échange cationique (CEC), elle est exprimée en meq/g).
- Une aptitude à l'expansion du domaine interfoliaire appelée capacité de gonflement (résulte de la pénétration dans le domaine interfoliaire de l'eau ou d'un autre liquide polaire pouvant vaincre les forces de type Van der Waals existant entre les feuillets de l'argile).

## 3. Champs d'application des montmorillonites:

La montmorillonite possède des propriétés importantes telles que le gonflement et la capacité d'échange cationique. Pour cela, elle connaît un champ d'application très varié :

- Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [32], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [33], synthèse d'aldéhydes [34], Formation d'esters [35]).
- Les Montmorillonites possèdent des capacités d'adsorption très poussées : elles servent à clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés.
- Utilisées comme source de silice et d'alumine, les Montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants.
- les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols.
- Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [31].
- Dans les industries pharmaceutiques et médicales, elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.
- Dans le forage comme fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champs d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs [36, 37].
- En chromatographie comme phase stationnaire [38].
- En travaux publics dans l'aménagement des barrages et des routes [39].

### III. Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile :

**Tableau 2** : différentes réactions catalysées par des matériaux Au/Bentonite.

Auteur	Catalyseur	Taille des particules (nm)	Réaction catalytique
1/ Hakkoum (2010) [40]	Au/B-Al Au/B-Fe Au/B	~7	Hydrogénation du crotonaldéhyde
2/ Jingyi Li et coll. (2009) [41]	Au-TiO <sub>2</sub> /Bentonite	9	Photodégradation du sulforhodamine B
3/ L.M. Martinez T et coll. (2009) [42]	Au/B-AlFe	5	Oxydation du CO et oxydation du phénol
4/ J.G. Carriazo et coll. (2007) [43]	Au/B-Al Au/B-Al-Fe Au/B-Al-Ce Au/B-Al-Ce-Fe	4-5	Oxydation du CO
5/ Li Chang-Yan et coll. (2007) [44]	2,01 Au/Fe-PILC 2,52 Au/Fe-oxide (Fe-PILC : iron. polymeric hydroxygroups pillared clay)	2-5 10-15	Combustion catalytique du formaldéhyde

◆ **Remarque :**

1/ Les catalyseurs prétraités sous flux d'hydrogène sont légèrement plus actifs à cause de leur faible taille des particules. Les propriétés catalytiques de ces matériaux ne sont pas seulement fonction de la dispersion des particules d'or mais aussi d'autres paramètres comme : la nature des espèces actives à la surface des catalyseurs, l'interaction du métal actif avec le support ...

2/ Le catalyseur Au-TiO<sub>2</sub>/Bentonite montre une bonne activité catalytique. Cela est dû à la grande surface spécifique du catalyseur. Cette étude montre que la structure et la morphologie de ce catalyseur présente une importante performance catalytique.

3/ L'utilisation de monolithes améliore l'activité dans les deux réactions : Oxydation du CO (dans un milieu gazeux) et oxydation du phénol (dans un milieu liquide) et offre l'avantage supplémentaire de faciliter la séparation du catalyseur du milieu réactionnel.

4/ Les catalyseurs à base d'or supportés sur bentonite intercalés à l'Al, au Fe et au Ce montrent une bonne activité catalytique. Les catalyseurs intercalés au Fe et au Ce sont les meilleurs. À température ambiante, l'activité catalytique augmente continuellement avec la concentration de l'eau à l'état gazeux.



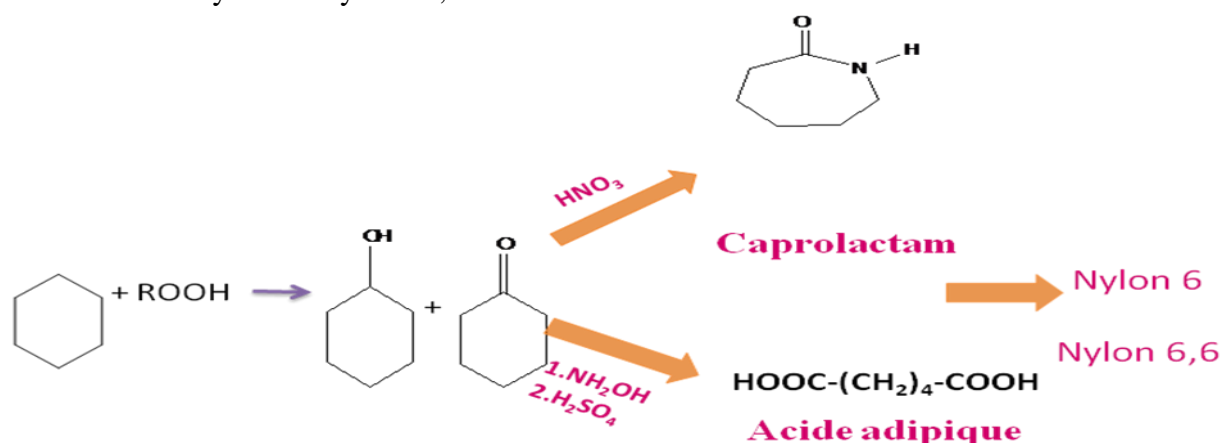
5/ Le catalyseur 2,01Au/Fe-PILC montre une grande activité catalytique. La taille, la bonne dispersion des nanoparticules d'or, les bonnes propriétés d'adsorption du support sont nécessaires à l'obtention de la grande activité catalytique des catalyseurs à base d'or pour la réaction de combustion catalytique du formaldéhyde.

◆ **Conclusion :**

- En utilisant la Bentonite intercalée, on peut avoir des particules d'or comprise entre 2nm et 7 nm et par conséquent une bonne activité catalytique.
- Pour la Bentonite non modifiée, la taille des particules peut aller de 60nm à 100nm.

### IV.Oxydation du cyclohexane par des catalyseurs à base d'or supportés sur différents supports :

L'oxydation du cyclohexane conduit à la formation de cyclohexanol et cyclohexanone qui sont des intermédiaires pour la production de caprolactame et acide adipique ,produits de base pour la fabrication du nylon6 et nylon6-6,selon le schéma réactionnel suivant :



**Figure 5 :** Schéma réactionnel simplifié de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

**Tableau 3 :** Etat de l'art sur les résultats de l'oxydation du cyclohexane sur differents catalyseurs à base d'or supportés.

Auteur	Catalyseur	oxydant	Taille des particules (nm)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
1/ Pingping Wu et coll. (2011) [45]	Au/2,5MPTMS-cal (MPTMS :mercapto propyl trimethoxy silane)	O <sub>2</sub>	2-4	12,2	90 (olone) 35,2(ol) 59,3(one)
2/ Pingping Wu et coll. (2011) [46]	Au/2,5TESPTS-SiO <sub>2</sub> (TESPTS-SiO <sub>2</sub> : Bis (triethoxysilyl) propane tetrasulfide)	O <sub>2</sub>	5,5	31,7	24,0(ol) 69,5(one)

Auteur	Catalyseur	oxydant	Taille des particules (nm)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
3/ Joana T Carneiro et coll. (2011) [47]	Au/TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	~ 6	2	98(olone)
4/ Bart P C Hereijgers et coll. (2010) [48]	Au/TiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	4,7	4	45(ol),20(one)
	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,8	4	42(ol),18(one)
	Au/SBA-15		4,0	4	43(ol),28(one)
5/ Juan Xie et coll. (2009) [49]	Au/SiO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	/	4,15	81,20(olone)
	Mn(III) TPP-Au/SiO <sub>2</sub> (Mn(III) TPP tetraphénylporphérine de Mn)		/	5,39	88,74(olone)
6/ Li –Xin Xu et coll. (2008) [50]	Au <sub>0,79</sub> Si <sub>13,9</sub> Al	O <sub>2</sub>	6,1±1,3	9,8	52,4(ol) 35,8(one)
7/ Li –Xin Xu et coll. (2007) [51]	1% Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	>10	10,9	54(ol) 30,3(one)
8/ Gaomeng Lu et coll. (2005) [52]	0,77Au/SBA-15	O <sub>2</sub>	6,8	18	18(ol)
					75(one)
9/ Gaomeng Lu et coll. (2004) [53]	1,21Au/MCM-41	O <sub>2</sub>	3,8	19	21(ol)
					73(one)

◆ **Remarque :**

Toutes les réactions citées dans le tableau sont effectuées dans un milieu sans solvant.

1/ Le MPTMS joue un double rôle : il coordine entre le précurseur d'or et les ligands thiols et il forme des liaisons covalentes avec la matrice silicatée. la formation de Au(I)-complexe thiolate joue un rôle crucial dans la distribution des Nps Au sur le support. ces catalyseurs montrent une grande activité catalytique.

2/ L'utilisation des groupes de thioether avec les anions tetrachloroauriques forme des complexes donnant une bonne dispersion des Nps Au sur les mésoporeux silicatés. Les catalyseurs préparés par calcination directe montre une grande activité catalytique grâce à la taille des Nps (petite). Ces catalyseurs sont très stables et recyclables.

3/ Au diminue la désorption de la cyclohexanone donnant une faible production de cette dernière.

4/ Les catalyseurs à base d'or n'ont pas une grande activité catalytique en les comparant avec le processus d'oxydation au cobalt. Cette faible activité des catalyseurs à base d'or est due à la formation de l'hydroxycaproic et l'acide adipique.

5/ Les catalyseurs peuvent être utilisés jusqu'à 4 fois de suite sans baisse de sélectivité ou de conversion.

6/ Les catalyseurs préparés par la méthode post-modification sol gel montrent une grande stabilité des Nps d'Au. La bonne sélectivité en cyclohexanone est probablement due à la baisse en acidité et hydrophobicité par la substitution d'Al avec Si.

7/ Les catalyseurs préparés par la méthode modifiée de l'échange anionique montrent une grande activité catalytique.

8/ Les catalyseurs préparés par la méthode sol gel sont efficaces pour une oxydation quantitative du cyclohexane pouvant être utilisés jusqu'à 3 fois de suite sans baisse de conversion ou de sélectivité.

9/ Les catalyseurs en phase liquide sont très sélectifs en cyclohexanone.

◆ **Conclusion :**

- On utilise de plus en plus l'oxygène moléculaire sous haute pression (MPa) comme oxydant d'après les publications récentes.
- Les réactions sont étudiées sans solvant (catalyseur + cyclohexane).
- Selon les travaux cités dans le tableau : la taille des Nps d'or est comprise entre 2 nm et 6 nm à l'exception du catalyseur 1% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> où la taille est 10 nm.
- La conversion de cyclohexane est comprise entre 2 % et 20 %. La plus grande conversion (31,7%) [46] a été observée sur des Nps de taille 5,5 nm avec le catalyseur Au/2,5TESPTS-SiO<sub>2</sub>.
- Les particules d'or favorisent la formation du mélange olone. Selon les supports, les sélectivités diffèrent.
- Une conversion relativement importante n'est pas forcément obtenue sur des particules de plus petite taille. Par exemple, selon le support, une taille de 6 nm peut conduire à une conversion de 2 % [47] ou 18 % [52].
- Il ya une sélectivité en cyclohexanone par rapport au cyclohexanol qui peut aller jusqu'à 70% [52] et [53].

## I. Caractérisation des catalyseurs par la réaction test :

Les catalyseurs étudiés ont été préparés par Mr Hakkoum [40] par la méthode de déposition-précipitation dans le cadre de son travail de magister et ont été caractérisés essentiellement par UV-Vis et DRX.

L'activité catalytique des catalyseurs a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio butyle. Plusieurs paramètres ont été étudiés:

- **Etude selon l'effet de la température de réduction :**

Catalyseur	Température de réduction sous H <sub>2</sub> (°C)
Au/Al-B	200
	500

- **Effet du solvant :**

Catalyseur	Solvants
Au/Al-B réduit sous H <sub>2</sub> à 200°C	Acétonitrile
	Dichlorométhane
	Acide acétique

- **Etude selon la nature du traitement thermique:**

Catalyseur	Traitement thermique à 200°C
Au/Al-B	H <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub>
	O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>

- **Effet du support :**

Catalyseurs Au/support réduit à 200°C
Au/Al-B
Au/Fe-B
Au/B

### 1. Les conditions opératoires :

Les conditions opératoires adoptées pour cette réaction sont :

Température : 65°C-70°C.

Pression : 1 atm.

Masse du catalyseur : 100mg.

Réactif : Cyclohexane C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (M=84,16g/mol, d= 0,779 , BIOCHEM).

Solvants : Acétonitrile C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (M=41,05g/mol, d=0,78 , Riedel de Haen).

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M=84,93g/mol, d=1,320-1,332 , BIOCHEM chemopharma).

Acide acétique  $C_2H_4O_2$  ( $M=60,04g/mol$ ,  $d=1,048-1,051$ , BIOCHEM chemopharma).

Oxydant: Tert-Butyl hydro peroxide (TBHP)  $C_4H_{10}O_2$  ( $M=90,12g/mol$ , pureté: 70%,  $d=0,9$ , BIOCHEM chemopharma).

## 2.Mode opératoire :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons le cyclohexane 6,5 ml (60 mmol) avec la quantité approprié de TBHP pendant 24 h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Dans un ballon tri-col équipé d'un réfrigérant (**Figure 5**) nous introduisons 0,1 g de catalyseur, 25ml de solvant, et la phase organique du (TBHP +  $C_6H_{12}$ ). Le mélange est mis sous agitation magnétique et thermorégulée par un bain marie.

1 : réfrigérant

2 : thermomètre

3 : bain d'huile

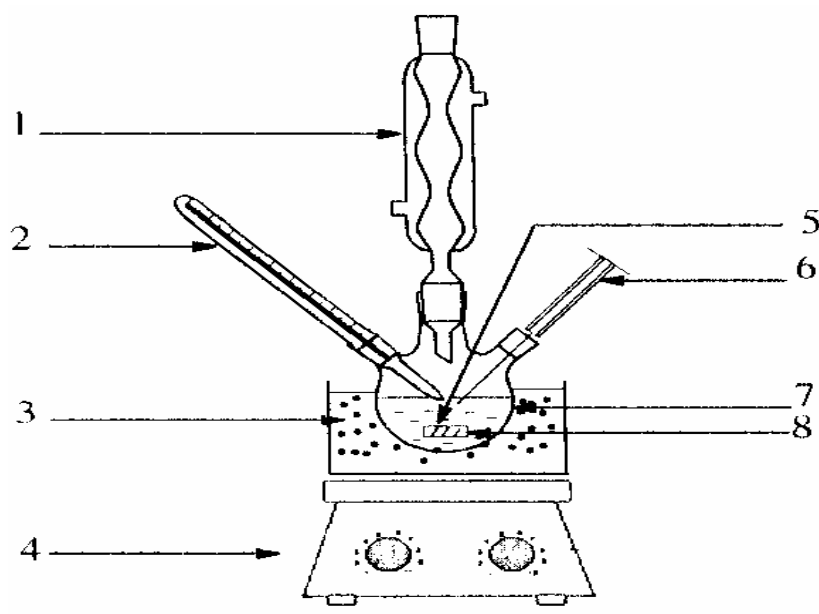
4 : plaque chauffante agitatrice

5 : entrée du gaz

6 : seringue

7 : ballon tri coll.

8 : barreau magnétique



**Figure 5 :** Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

La réaction d'oxydation du cyclohexane conduit essentiellement à la formation du cyclohexanol et ou la cyclohexanone.

### ❖ La chromatographie en phase gazeuse [9] :

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gaz (CPG). C'est une technique qui permet la séparation des composés gazeux et permet ainsi l'analyse des mélanges.

Notre travail a été effectué avec un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Carbowax sol gel » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

### 1.Prélèvement :

On prélève 0,6 ml de la phase organique, à l'instant t, et on ajoute 1 ml d'acétonitrile et 0,1g de triphénylphosphine pour détruire le TBHP restant afin de ne pas abimer la colonne, on agite pendant 30 min ,ensuite on rajoute 0,2 ml de pentanol (étalon interne) sous agitation pendant 5 min, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,5  $\mu l$  de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

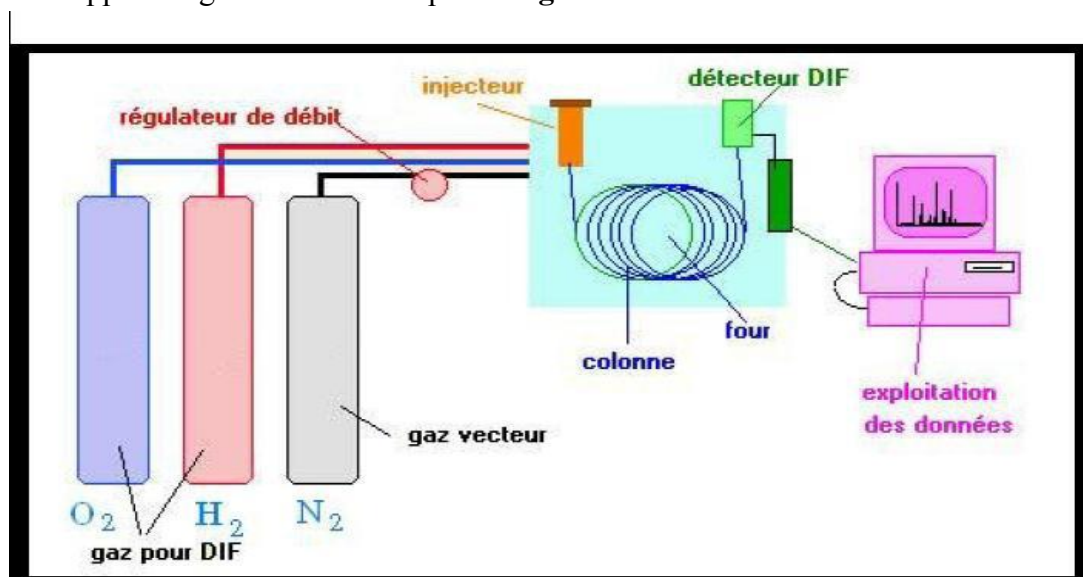
## 2.Principe :

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

La chromatographie en phase gaz est alimentée d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur.

## 3.Appareillage :

Un chromatographe est constitué de trois compartiments essentiels : l'injecteur, le détecteur et la colonne. L'appareillage est schématisé par la **Figure 6** ci-dessous :



**Figure 6** : Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz.

## 4.Conditions d'utilisation de la CPG :

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Pressions :

$P(N_2) = 25 \text{ KPa}$  ;  $P(O_2) = 20 \text{ KPa}$  ;  $P(H_2) = 40 \text{ KPa}$ .

Température initiale du four :  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  ;

Température finale du four :  $120^\circ\text{C}$  ;

Temps initial : 4min ;

Temps final : 2min ;

Montée de température :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 5.Etalonnage de la CPG :

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Dans ce contexte, nous avons préparé des mélanges de compositions différentes et connues des produits et réactifs de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les mélanges contiennent du cyclohexane, du cyclohexanol, du cyclohexanone et l'étalon interne (le pentanol). (Voir **Figure 7-8**).

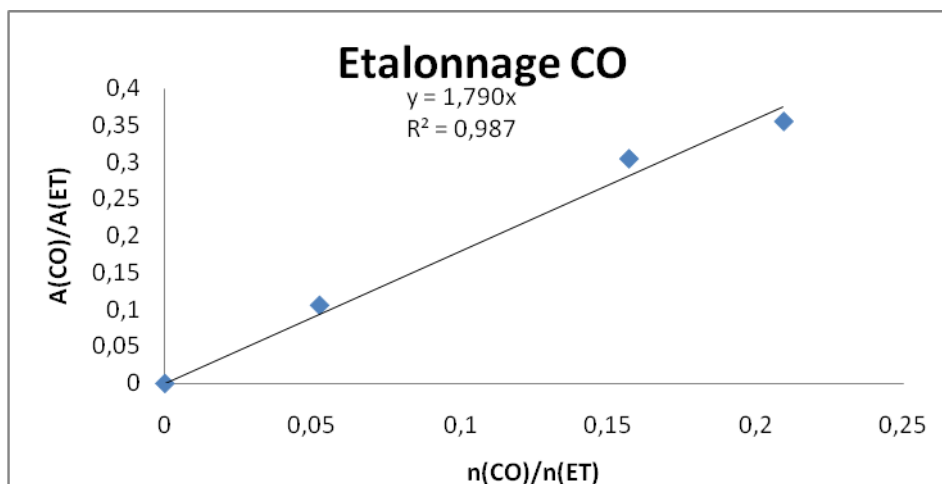


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de cyclohexanone.

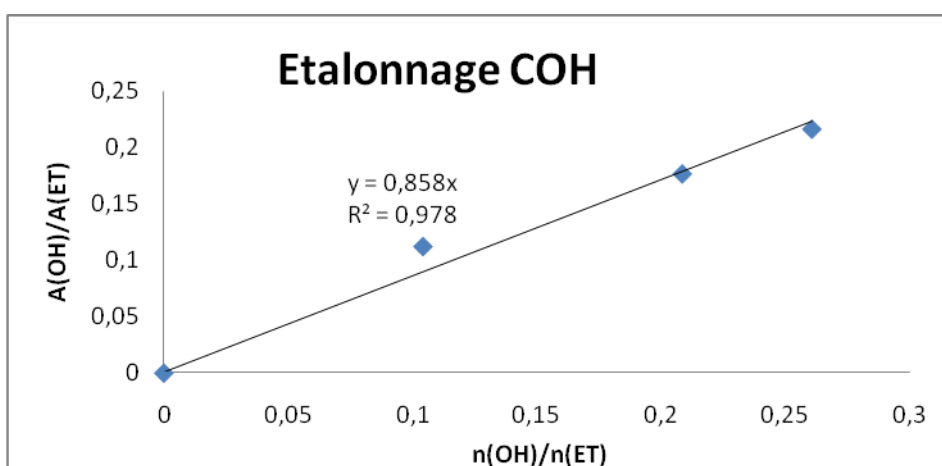


Figure 8 : Courbe d'étalonnage de cyclohexanol.

De plus tous ces composés doivent être injecté, chacun seul, dans le but de connaître le temps de rétention de chacun deux. Enfin ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

L'étalonnage est basée sur l'utilisation des aires et des concentrations des réactifs et produits.

La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$$A = \lambda * C$$

Avec : A : l'aire du pic ;

$\lambda$  : le coefficient de réponse ;

C : la concentration (réactif ou produit).

## 6. Calcul de la conversion du cyclohexane et du rendement des produits :

### • Taux de conversion (%) :

La conversion du cyclohexane, en pourcentage, est calculée pour chaque catalyseur à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = [(n_0 - n) / n_0] \cdot 100$$

$n_0$  : nombre de mole initial de cyclohexane.

$n$  : nombre de mole du cyclohexane à l'instant  $t$ .

• **Rendement :**

Le rendement en cyclohexanone et le cyclohexanol est calculé suivant cette formule :

$$\text{CO \%} = (n_{\text{CO}} / n_0 \text{ C}_6) * 100$$

$$\text{COH \%} = (n_{\text{COH}} / n_0 \text{ C}_6) * 100$$

$n_0 \text{ C}_6$  : nombre de mole initial de cyclohexane.

$n_{\text{COH}}$  : nombre de mole de cyclohexanol à l'instant  $t$ .

$n_{\text{CO}}$  : nombre de mole de cyclohexanone à l'instant  $t$ .

❖ **Dosage Iodométrique:**

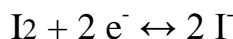
On verse 2ml d'acide sulfurique( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dans une fiole jaugée de 100ml contenant 10ml d'eau distillé. On ajoute ensuite 1ml de la solution de TBHP à titrer. On complète jusqu'à 100ml.

On prélève 10ml de cette solution auquel on y ajoute un mélange contenant 2g d'iodure de potassium dilué dans 10ml d'eau distillé.

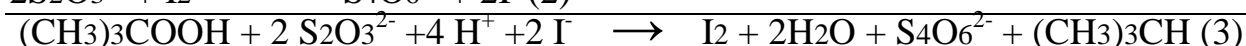
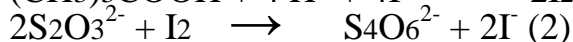
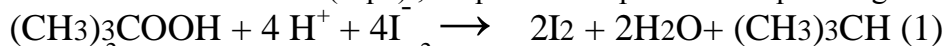
La solution devient jaunâtre par formation de  $\text{I}_3^-$ . on agite pendant 30min à  $40^\circ\text{C}$  puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 M [2].

**1.Principe :**

La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur des phénomènes d'oxydoréduction, liés à la transformation de l'iode élémentaire en ion  $\text{I}^-$  ou inversement :



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions  $\text{I}^-$  en iode  $\text{I}_2$  (en milieu acide) (Eq 1) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Eq 2) ; l'équation 3 représente l'équation générale du dosage.



**2.Calcul du nombre de mole de TBHP:**

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction à l'instant  $t$ . En examinant l'équation (3), on remarque qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1M)

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

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

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



Les résultats des tests catalytiques sont regroupés ci-après et complétés par les caractérisations en UV-Vis effectués par Mr Hakkoum [40], des catalyseurs étudiés.

## I. Etude selon la température (T) de réduction sous H<sub>2</sub> des catalyseurs Au/Al-B:

On appellera CO : cyclohexanone et COH : cyclohexanol dans ce qui va suivre.

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été étudiée avec le catalyseur Au/Al-B réduit sous H<sub>2</sub> à différentes températures de réduction.

### 1. T= 200°C :

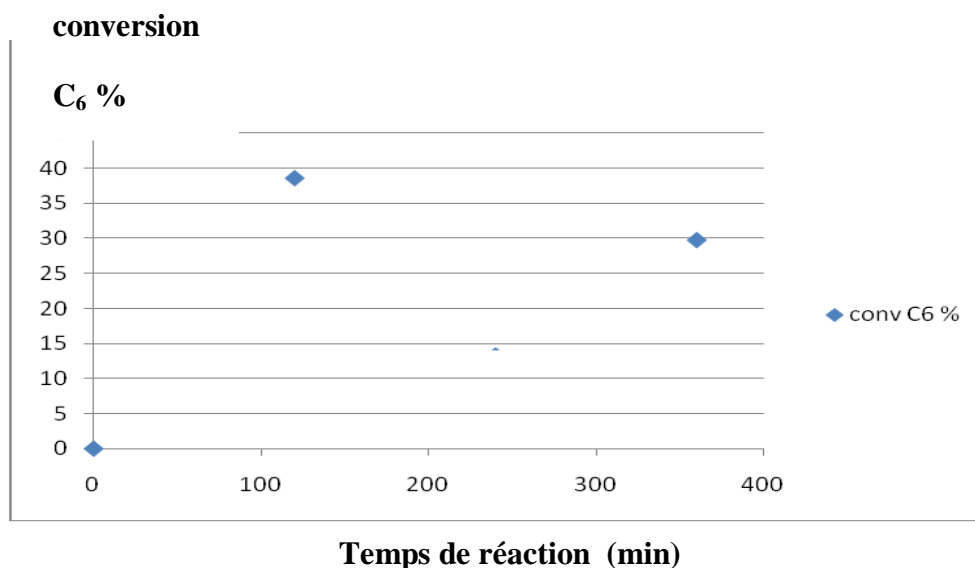


Figure 1 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.

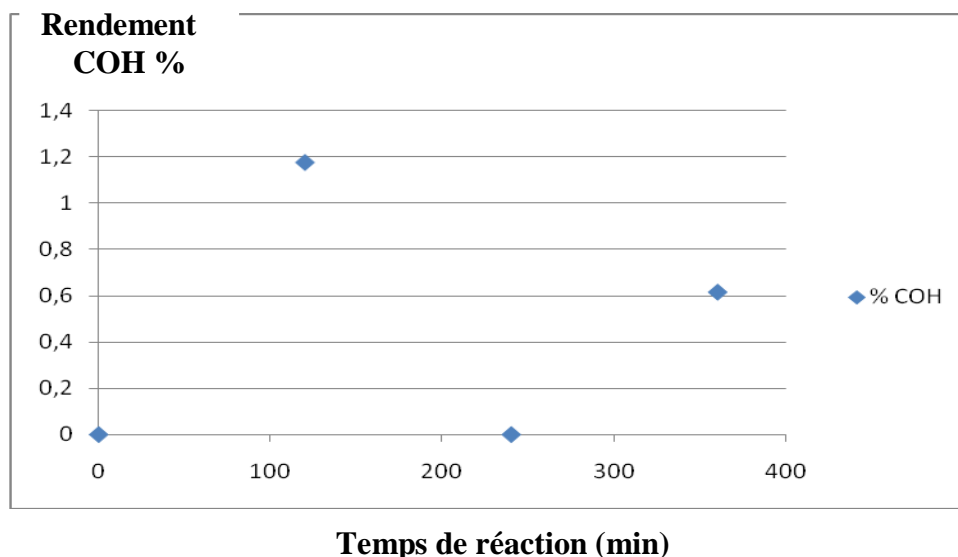


Figure 2 : production de cyclohexanol en fonction du temps.

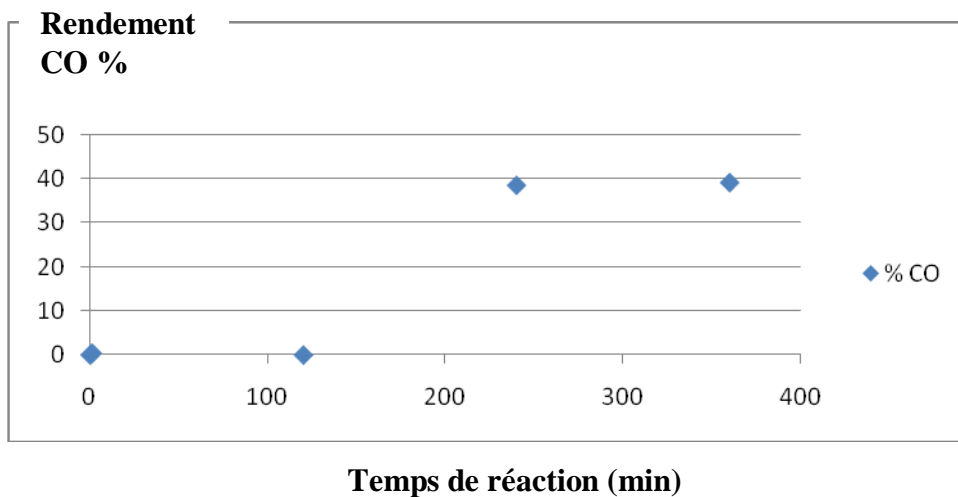


Figure 3 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

2. T = 500°C :

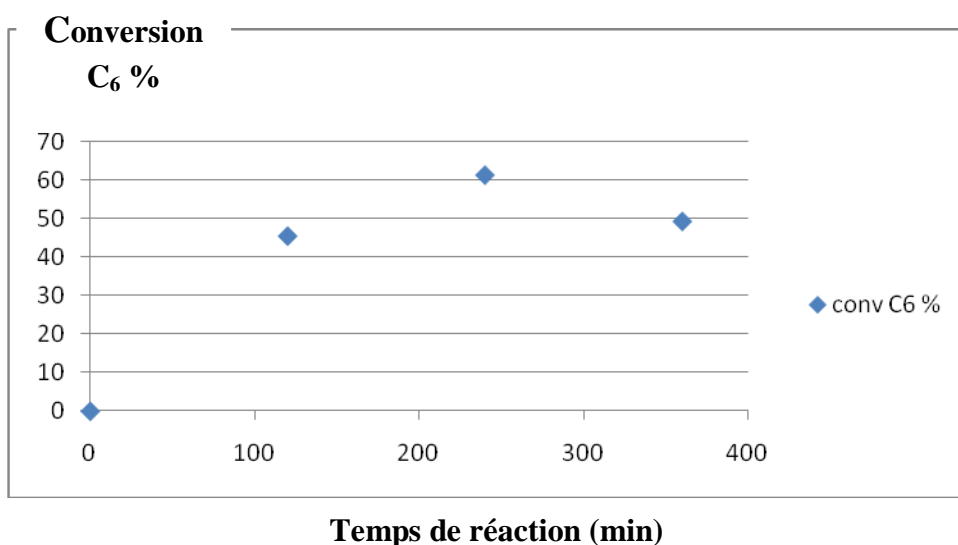


Figure 4 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.

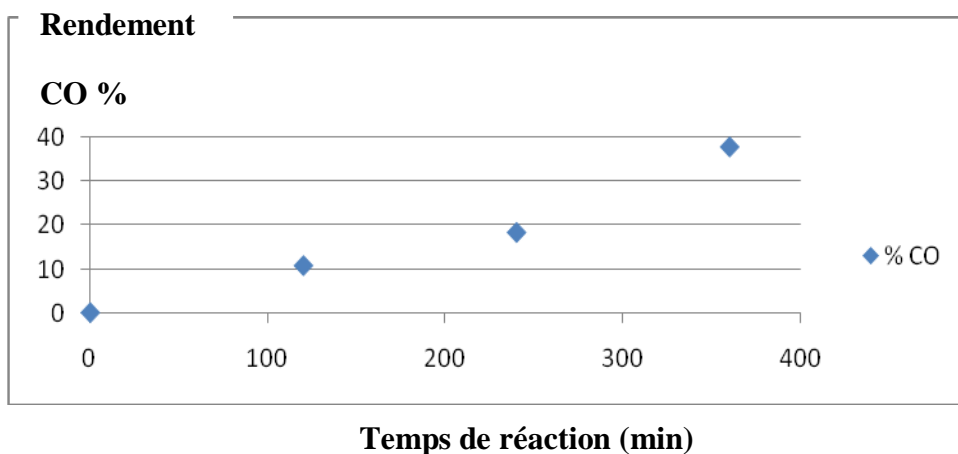


Figure 5 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

**Tableau 1** : Résultats de l'oxydation du cyclohexane sur des catalyseurs Au/Al-B réduit sous H<sub>2</sub>, à différentes températures.

T réduction (°C)	Temps de réaction (heure)	Conversion (%)	Rendement (%)	
			COH	CO
200	2	38,5	2,73	0
	4	/	0	38,51
500	2	45,2	0	10,69
	4	60,9	0	18,22

D'après le tableau 1, et après 2h de réaction, on remarque une production d'environ 3% de cyclohexanol avec le catalyseur Au/Al-B réduit à 200°C. Cependant, avec le catalyseur réduit à 500°C, on n'observe pas de COH.

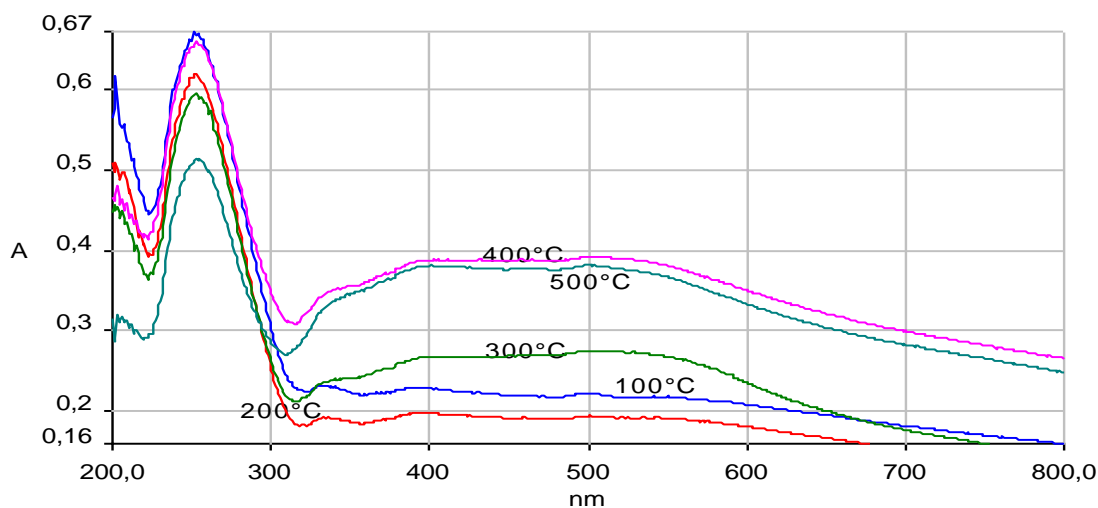
**On peut déduire alors qu'avec le catalyseur réduit à 200°C, on a une oxydation lente de COH en CO.**

Après 4h de réaction, il n'ya que la cyclohexanone comme produit réactionnel.

**Tout le COH produit est probablement transformé en CO.**

Le rendement en CO est **plus grand** dans le cas du catalyseur réduit à 200°C (38%) par rapport à celui réduit à 500 °C (18%).

La **Figure 6** montre les résultats des caractérisations UV-Vis des catalyseurs Au/Al-B réduits à différentes températures.



**Figure 6** : Spectres DR UV-VIS : Effet de la température de la réduction sur le catalyseur Au/Al-B.

D'après la **Figure 6**, le catalyseur réduit à 500°C a des tailles de particules d'or plus grandes que celui réduit à 200°C.

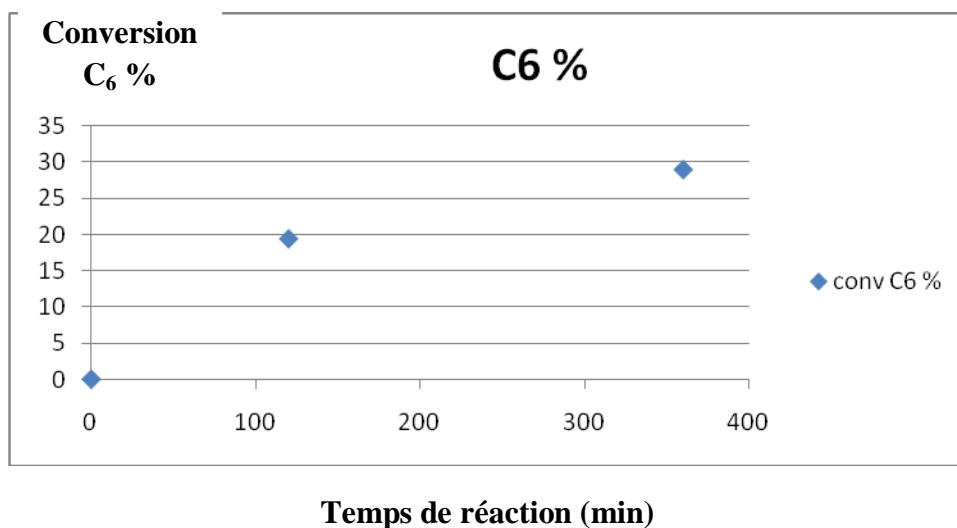
Ce résultat est similaire à celui rapporté par Haruta et coll. [54]: la réduction des particules d'or à basse température provoque une forte interaction entre le métal et le support ce qui empêche l'agglomération des particules d'or.

**On peut déduire que plus les particules sont petites plus l'oxydation de COH en CO est lente et plus la production en CO est grande.**

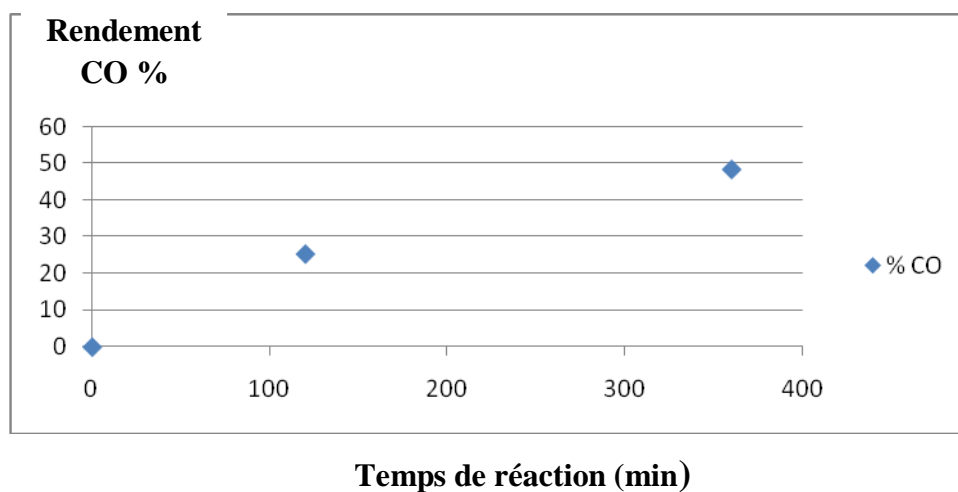
## II. Etude selon le solvant :

La réaction d'oxydation du cyclohexane avec le catalyseur Au/Al-B réduit à 200 °C a été effectuée avec plusieurs solvants.

### 1. Dichloromethane :

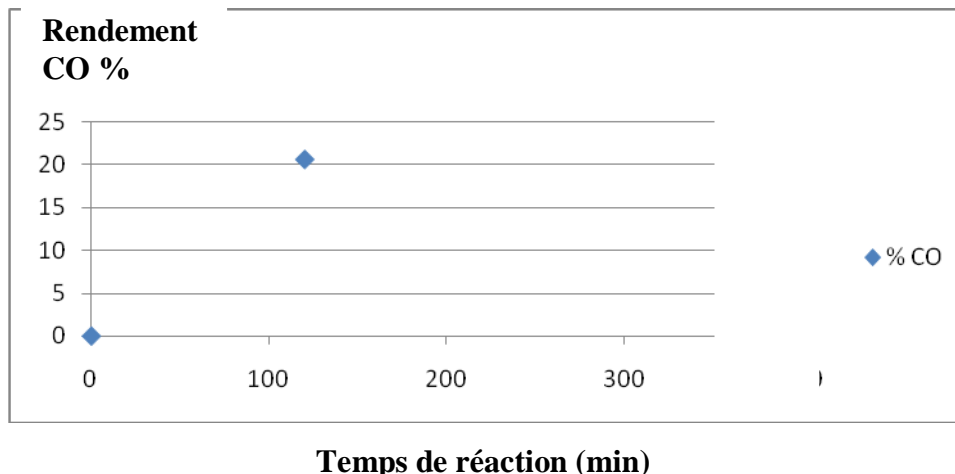


**Figure 7 :** Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.



**Figure 8 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

## 2. Acide acétique :



**Figure 9 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

**Tableau 3 :** Rendement en CO et COH après 2h de réaction pour différents solvants.

Solvant	CO (%)	COH (%)
Acétonitrile	0	2,73
Dichlorométhane	25,41	0
Acide acétique	20,66	0

L'utilisation des solvants : dichlorométhane et acide acétique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et après 2 heures de réaction conduit à une production de plus de 20% en cyclohexanone (25,41% et 20,66 % respectivement). Cependant, on a pu observer la production de cyclohexanol lorsque le solvant utilisé est l'acétonitrile.

**On peut émettre l'hypothèse suivante : l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant ralentit l'oxydation immédiate de COH en CO.**

## III. Etude selon la nature du traitement thermique :

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été étudiée avec le catalyseur Au/Al-B à 200 °C soumis à différents traitements thermiques.

1. O<sub>2</sub>:

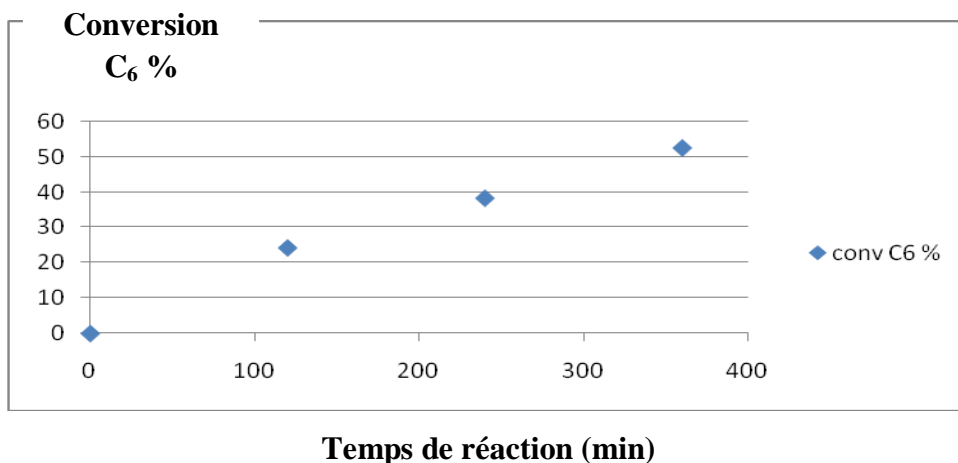


Figure 10 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.

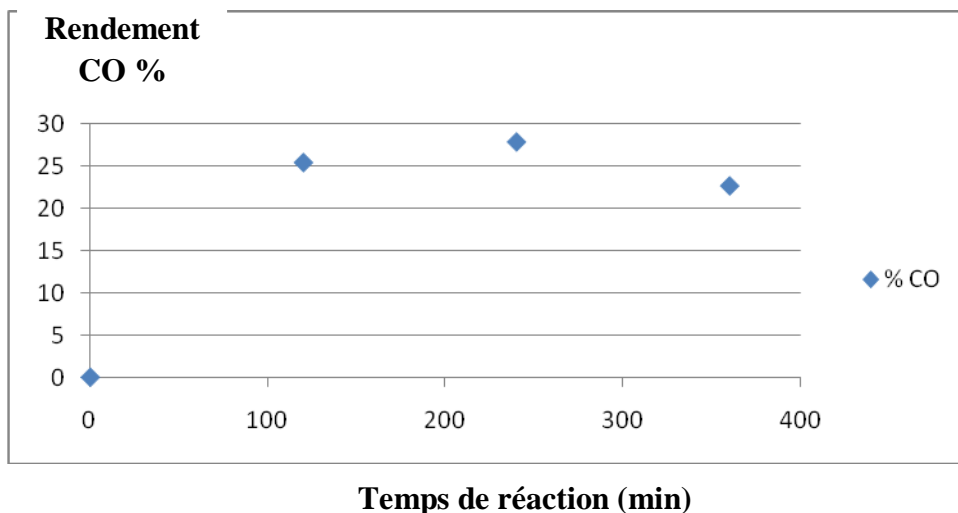


Figure 11 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

2. O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>:

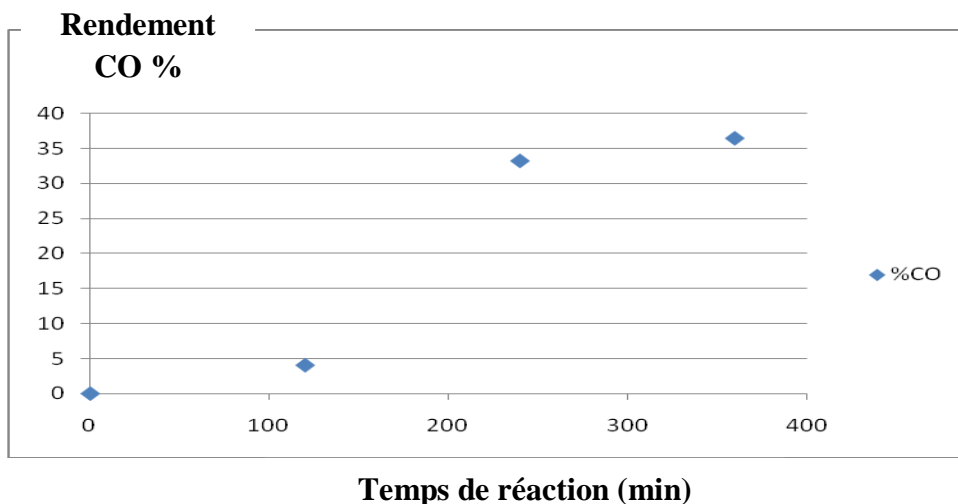
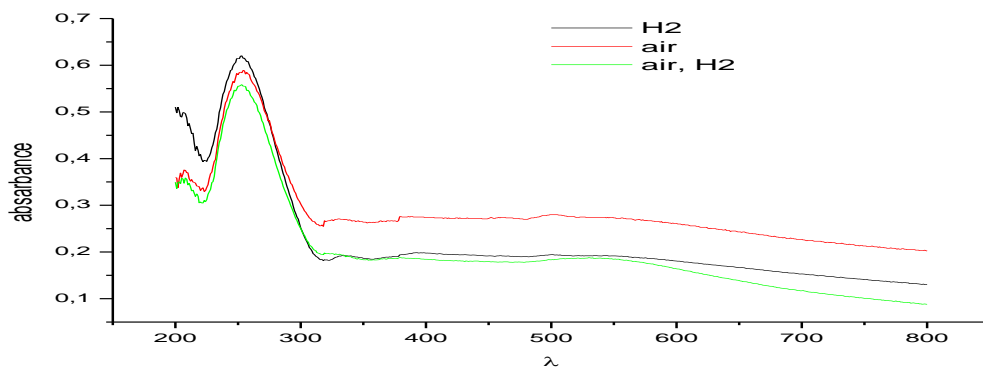


Figure 12 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

**Tableau 4 :** Pourcentage de production de CO et COH à 2h de réaction par le catalyseur Au/Al-B traité par différents traitements thermiques.

Q	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	Rendement (%)	
			COH	CO
H <sub>2</sub>	2	38,5	2,73	0
	4	/	0	38,51
O <sub>2</sub>	2	24,1	0	25,47
	4	38,2	0	27,91
O <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	2	/	0	4,05
	4	/	0	33,20

La **Figure 13** montre les résultats des caractérisations UV-Vis des catalyseurs Au/Al-B soumis à différents traitements thermiques.



**Figure 13 :** Spectres DR UV-VIS : Au/Al-B traité sous air, H<sub>2</sub> et air puis H<sub>2</sub> à 200°C.

Après 4h de réaction, on remarque que la production en CO est plus importante avec le catalyseur réduit sous H<sub>2</sub>. d'après la figure 14, le catalyseur traité sous air pourrait avoir les particules les plus grandes.

D'après les travaux de Zanella et coll. [55], le prétraitement des catalyseur sous hydrogène conduit à la formation des particules d'or de taille moyenne inférieure à celle observée pour les catalyseur prétraités sous air dans la gamme de température de 200-400°C.

Un résultat similaire a été trouvé par le groupe de Tuobnota et coll. [54]. Ils ont remarqué que les catalyseurs qui sont prétraités sous H<sub>2</sub> ont une taille moyenne plus petite que celle prétraités sous

air (2,1 nm et 3.3nm à 250°C). Ils ont proposé l'hypothèse suivante : le H<sub>2</sub> réduit les espèces Au<sup>3+</sup> à basse température.

On peut déduire que le catalyseur réduit sous H<sub>2</sub>, qui semble avoir les particules les plus petites, conduit à la production la plus importante en CO.

#### IV. Etude selon la nature du support :

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été suivie en utilisant des catalyseurs à base d'or supportés sur différents supports et réduits à 200°C.

##### 1. Au/B :

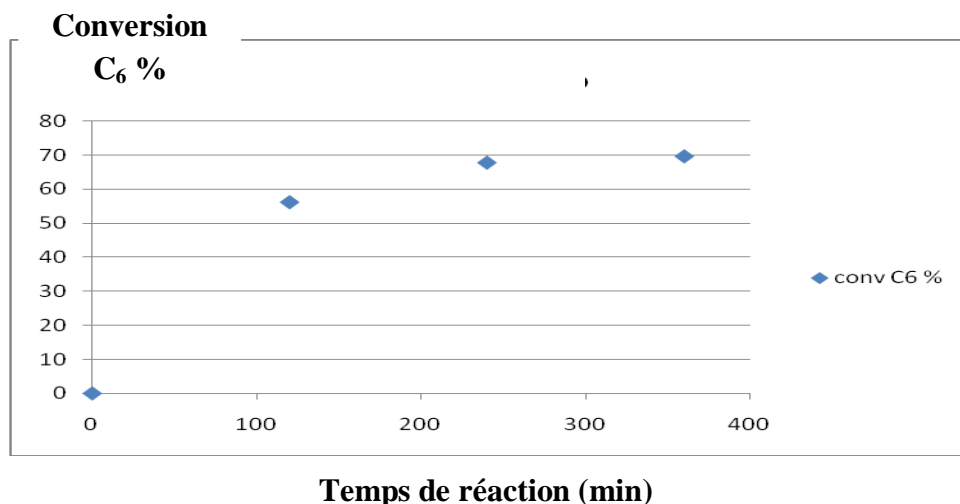


Figure 14 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.

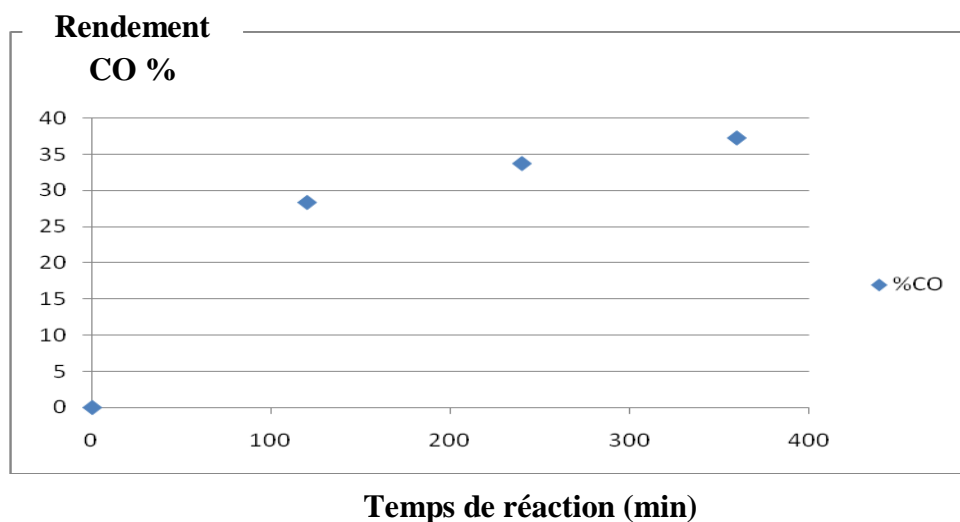
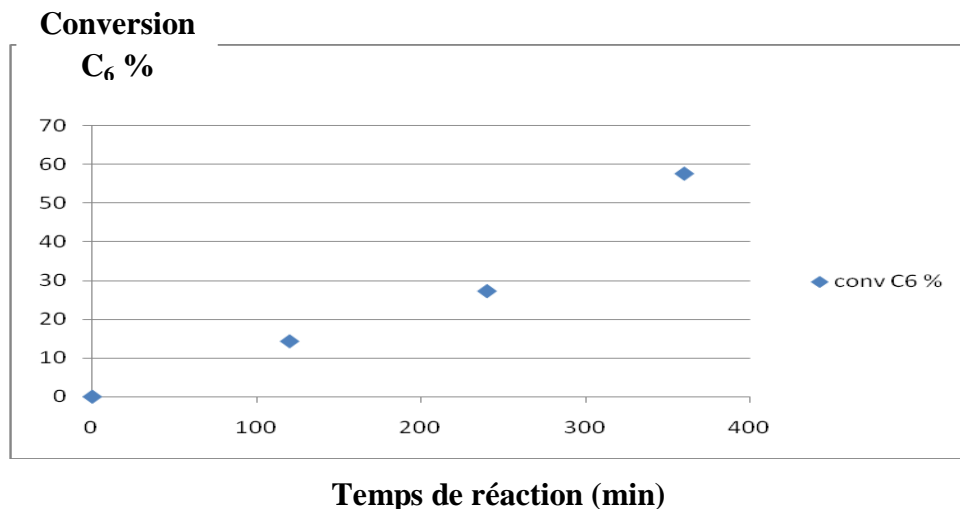


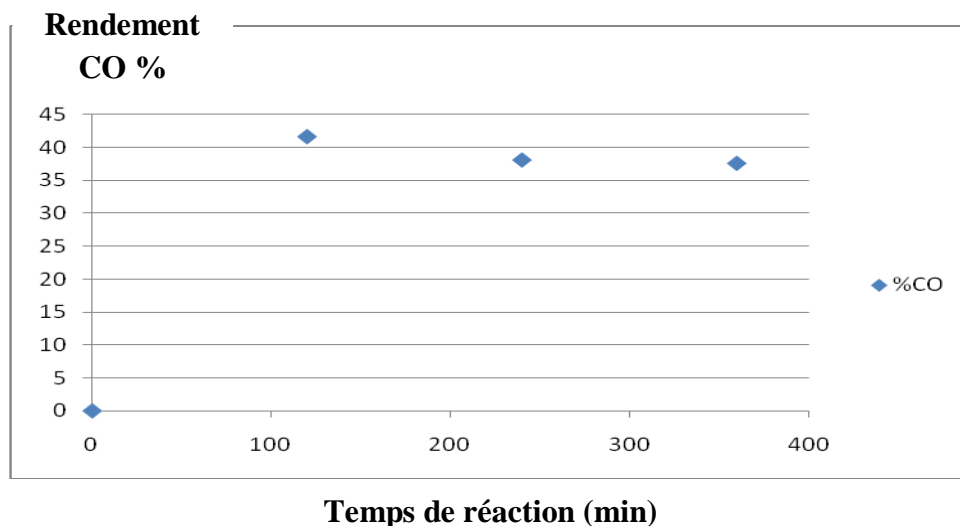
Figure 15 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps.



2. **Au/Fe-B :**



**Figure 16 :** Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps.



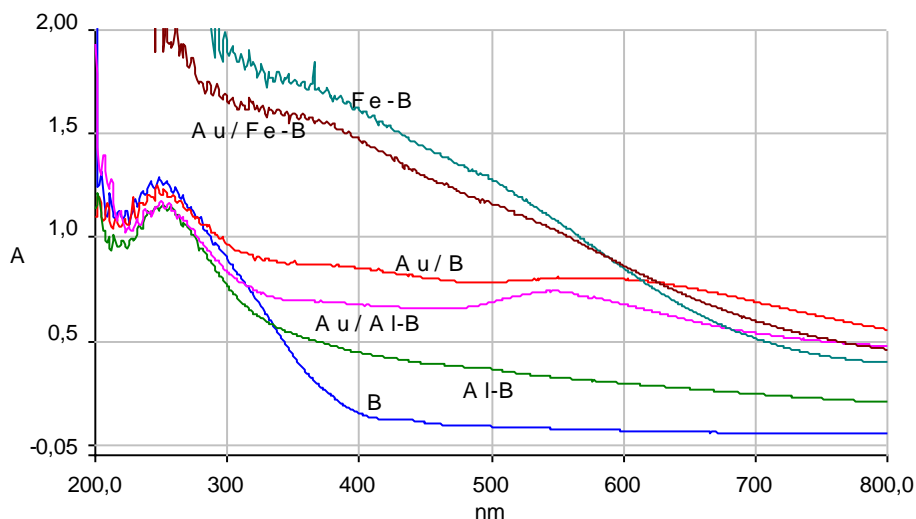
**Figure 17 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps.

**Tableau 5 :** Pourcentage de production de CO et COH par des catalyseurs à base d’or supportés sur différents supports.

Support	Temps de réaction (heure)	Conversion (%)	Rendement (%)	
			COH	CO
Au/Al-B	2	38,5	2,73	0
	4	0	0	38,51
Au/Fe-B	2	14,4	0	41,63
	4	28,5	0	38,08

Au/B	2	58,3	0	28,34
	4	68,6	0	33,72

La **Figure 18** montre les résultats des caractérisations UV-Vis des catalyseurs à base d'or supportés sur différents supports.



**Figure 18** : Spectres DR UV-VIS : catalyseurs Au/B, Au/Al-B, et Au/Fe-B

Après 4h de réaction, le catalyseur Au/B conduit à une production plus faible en CO.

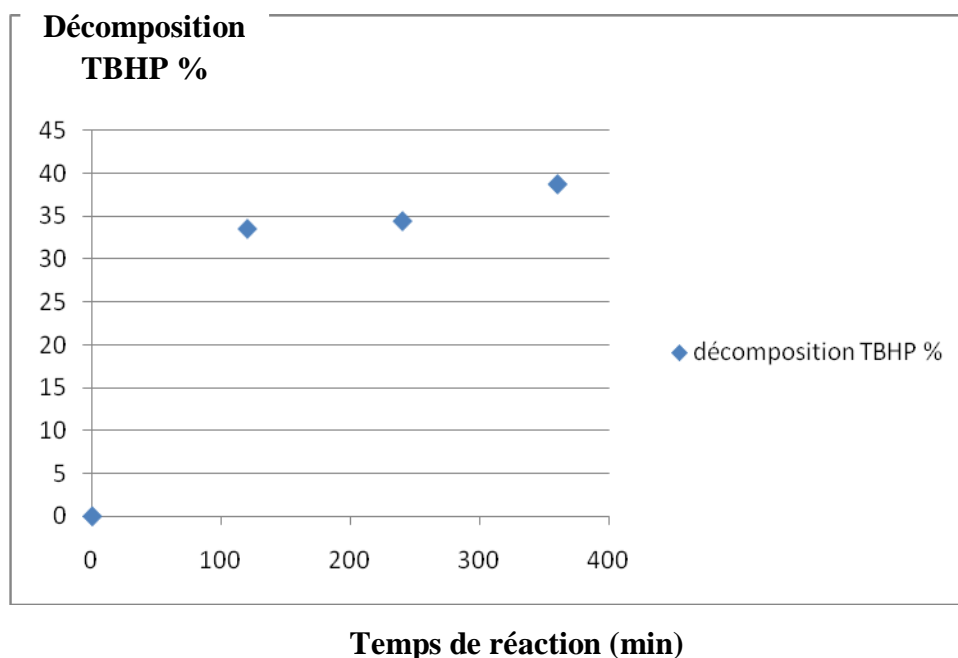
D'après la **Figure 18**, ce catalyseur pourrait avoir les particules les plus grandes par rapport aux deux autres où l'Or est déposé sur l'argile intercalée.

Selon les travaux de Carriazo et coll. [43], la taille des particules d'or déposés sur l'argile non modifiée peut atteindre 60 nm jusqu'à 100 nm. Cependant, une meilleure distribution de l'or est obtenue dans le cas de la Bentonite intercalée par Al, avec des tailles de particules allant jusqu'à 4-5nm.

Les catalyseurs étudiés dans ce travail conduisent à la production sélective en cyclohexanone. Cette grande sélectivité en CO est due à la grande activité catalytique des Nps d'Or pour l'oxydation du cyclohexanol [44]. Ceci démontre un potentiel attractif pour l'application de ces catalyseurs à quelques réactions d'oxydation importantes des alcools [56-57].

## V. Décomposition du TBHP :

L'évolution de la décomposition de l'oxydant TBHP en fonction du temps, pendant la réaction d'oxydation du cyclohexane est reportée dans la figure 19



**Figure 19 :** Exemple de courbe de décomposition de TBHP au cours d'une réaction avec le catalyseur Au/Al-B réduit sous  $H_2$  .

A la fin des réactions (6h), entre 20% et 40% de TBHP est décomposé.

**On peut donc affirmer que l'oxydant utilisé est conservé en milieu réactionnel durant tout le temps de réaction.**

## Conclusion générale

---

- ◆ Les catalyseurs avec les particules d'or les plus petites conduisent à une meilleure production de cyclohexanone après 4h de réaction.
- ◆ Les interactions métal-support influent sur la taille des particules et par conséquent sur la production de cyclohexanone.
- ◆ Le solvant joue un rôle important par rapport aux produits de la réaction : on a pu observer le cyclohexanol lorsque le solvant utilisé est l'acétonitrile après deux heures de réaction avec Au/Al-B ( $H_2$ ,  $200^\circ C$ ).
- ◆ Le TBHP ne se décompose pas entièrement durant la réaction.

## Référence bibliographique

---

- [1] N. Ameer, thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [2] N. Belaidi, thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010).
- [3] H. Breuer, Encyclopédies d'aujourd'hui 2000, 205.
- [4] <http://www.quid.fr>.
- [5] E.-A. J. Pierre Blazy, Techniques de l'Ingénieur 2004.
- [6] T. Keel, Gold Bulletin 43(2010) 2
- [7] Centre National de la Recherche Scientifique, France, 2006.
- [8] G.C.Bond, C.Louis, D.T.Thompson, CATALYSIS BY GOLD, Catalytic Science Series.2004, 6.
- [9] S.J. Ashcroft, E. Schwarzmann, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972, 768, 1360.
- [10] J. Chevrier, L. Huang, P. Zeppenfeld, G. Comsa, Surf. Sci. 1996,355, 1.
- [11] Ph. Buffat, J-P. Borel, Physical review A, 13 (1976) 2287.
- [12] J. Ross and R. P. Andres, Surface Science 106 (1981) 11.
- [13] M.Haruta, T.Kobayashi, H.Sano, N.Yamada, Chem.Lett.1987, 2, 405.
- [14] R.C. Mackenzie, De Natura Lutorum, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Miner, Pergamon Press, (1963) 11.
- [15] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees., Clays and Clay Miner, 43 (2), (1995) 255.
- [16] S.W. Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, Clays and Clay Miner, 28 (1980) 73.
- [17] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau « Minéralogie des argiles », 1ère édition, Masson, Paris, 1963.
- [18] R. Stevens, Géologie-surv., Bull, 950 (1945) 101.
- [19] G. Millot, « Géologie des argiles », Masson, Paris (1954).
- [20] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau « Minéralogie des argiles », tome II, 2ème édition, Masson, Paris (1982).
- [21] G.W. Brindley, Min, SOC, Great Britain Monograph, Londres, (1951) 345.
- [22] C. Brown.Min.Soc Londres, (1961) 544.
- [23] S.B. Hendricks, R.A. Nelson, L.T. Alexander., J. Am. Chem. Soci, (1940) 62.
- [24] K. Faisandier, C.H. Pons, F. Thomas., Clays and Clay Miner, 46 (1998) 636.
- [25] A. Ruellan, J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, Orstorm, Paris (1997).
- [26] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988) 450 .
- [27] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} << [http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY\\_f.pdf](http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf)>>.
- [28] H. Hoffman, K. Endel, D. Wiln, Z. Krist., 86 (1933) 340.
- [29] S.B. Hendricks., J. Geol, 50 (1942) 276.
- [30] C.E. Marshal, Z. Krist., 91 (1935) 433.
- [31] K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006.
- [32] J. M.Watts, L. M.Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [33] J. M Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315.
- [34] J.A.Ballantine., J.H.Purnell., J. M.Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [35] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J.Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431.
- [36] Y.H. Shen., Water Research, 36 (2002) 1107.
- [37] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki., Chemosphère, 47 (2002) 711.
- [38] P. Meunier, Vineta., Bull. Soc. Chim. Biol, 25 (1943) 327..
- [39] J. Ambroise, these de doctorat, Université de Lyon (1984).

## Référence bibliographique

---

- [40] A. Hakkoum, thèse de magister, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2010) .
- [41] Jingyi Li, Suyoulema, Wenbo Wang, Sarina, Solid State Science xxx (2009) 1-7.
- [42] L.M. Martinez T, M.I. Dominguez, N. Sanabria, W.Y. Hernandez, S. Moreno, R. Molina, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, Applied Catalysis A: General 364 (2009) 166-173.
- [43] J.G. Carriazo, L.M. Martinez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R.Molina, M.A.Centeno, Appl.Catal B: Environmental 72 (2007) 157.
- [44] Li Chang-yan, SHEN Yue-nian, HU Rui-sheng, LiPei-pei, ZHANG Jun, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17(2007) s 1107-s1111.
- [45] Pinping Wu, Peng Bai, Zhibi Lei, Kian Ping Loh, X.S. Zhao, Microporous and Mesoporous Materials 141 (2011) 222-230.
- [46] Pingping Wu, Zhigang Xiong, Kian Ping Loh, X.S. Zhao, Catal. Sci. Technol. ,2011 1 ,285-294.
- [47] Joana T Carneiro, Tom J. Savenije, Jacob A. Moulijn, Guido Mul, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 217 (2011) 326-332.
- [48] Bart P. C Hereijgers, Bert M. Weckhuysen, JJournal of Cataysis 270 (2010) 16-25.
- [49] Juan Xie, Yanji Wang, Yu Wei, Catalysis Communications 11 (2009) 110-113.
- [50] Li -Xin Xu, Chao-Hong He, Ming-Qiao Zhu, Ke-Jun Wu, Yu-Long Lai, Catalysis Communications 9 (2008) 816-820.
- [51] Li -Xin Xu, Chao Hong He, Ming-Qiao Zhu, Sheng Fang, Catalysis Letters, Vol. 114, Nos. 3-4, April (2007).
- [52] Gaomeng Lu, Dong Ji, Guang Qian, Yanxing Qi, Xiaolai Wang, Jishuan Suo, Applied Catalysis A: General 280 (2005) 175-180.
- [53] Gaomeng Lu, Dong Ji, Guang Qian, Yanxing Qi, Xiaolai Wang, Jishuan Suo, Catalysis Letters Vol. 97, Nos. 3-4, September (2004).
- [54] M. Haruta, S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, Stud. Surf. Sci. Cata. 91(1995) 227.
- [55] R. Zanellsa, C. Louis, Catal. Today 107-108 (2005) 768-777.
- [56] N.F. Zheng, G.D. Stucky, Chem. Commun. (2007) 3862-3864.
- [57] A. Abad, C. Almela, A. Corma, H. Garcia, Chem. Commun. (2006) 3178-3180.