



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEN

# MEMOIRE

présenté à la  
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

## MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

par

**BOUAYED AOUICHA MOUNIA**

sur le thème

**Etude par plan d'expériences de la réaction d'oxydation du cyclohexène  
sur catalyseur  $V_2O_5/CeO_2$**

*Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :*

<b>Président</b>	M <sup>eme</sup> KIBOU Zahira	MCA au C.U. Ain-Témouchent
<b>Encadreur</b>	Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur à U.Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Mr BACHIR Redouane	Professeur à U.Tlemcen
	M <sup>elle</sup> BOUDJEMAA Souheyla	MCB à U.Ouargla

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.  
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

# Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents : deux personnes exceptionnelles qui par leur amour, leur dévouement et leur soutien m'ont permis d'arriver là où je suis.

A ma très chère sœur Ghizlène.

A mes deux frères adorés Ryad et Mohammed.

A mon fiancé qui m'a beaucoup soutenu.

A mes chères oncles et tantes particulièrement « Fewzia ».

A mes cousins et cousines.

A la mémoire de mes grands-parents.

A tous les doctorants spécialement Mr Mustapha Zerrouki.

A tous mes amis particulièrement « DIB Nihel », « DIB Ghizlaine » et « TRIKI Chahinez » ainsi qu'à tous mes camarades de « master ».

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir acceptée dans son laboratoire.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim, pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je le remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.

Je remercie sincèrement Madame KIBOU Zahira pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à Monsieur BACHIR Redouane et Mademoiselle BOUDJEMAA Souheyla qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier « MoKRI Fatima », « NACER Amina » et « NEGADI Sofiane » qui m'ont beaucoup aidé à réaliser mon travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à l'équipe de laboratoire de catalyse, et chimie fine et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Partie bibliographique.....	3
I. Epoxydation du cyclohexène .....	3
I. 1. Introduction .....	3
I.2. L'oxyde de vanadium supporté sur la cérine.....	4
II. Plans d'expériences .....	7
II.1. Introduction.....	7
II.2. Notions sur les plans d'expériences .....	7
II.3. Modélisation mathématiques .....	8
II.4. Différents plan d'expériences .....	8
II.5. Calcul de variance et l'intervalle de confiance .....	11
Chapitre II : Partie expérimentale.....	12
I. Les réactions du test catalytique.....	12
I.1. Choix des facteurs .....	12
I.2. Préparation de X% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub> .....	12
I.3. Test catalytique.....	13
I.3.1. Titrage iodométrique .....	13
i Principe .....	13
ii. Préparation des échantillons à doser .....	14
I.3.2. Mode opératoire du test catalytique .....	14
I.3.3. Analyse par chromatographie en phase gaz .....	15
i Principe de la CPG.....	15
ii. Condition d'utilisation de la CPG.....	16
II. Technique de caractérisation des catalyseurs .....	17
II.1. Diffraction des rayons X .....	17
II.1.1. Principe .....	17
II.1.2. Condition d'analyse .....	18
II.2. Adsorption-Désorption d'azote (BET).....	18
II.2.1. Principe .....	18
II.2.2. Condition d'analyse .....	21
Chapitre III : Résultats et discussion.....	22

I. Caractérisation des catalyseurs $V_2O_5/CeO_2$ .....	22
I.1. Analyse texturale .....	22
I.2. Analyse structurale .....	23
II. Présentation des résultats du test catalytique .....	24
II .1. Expérimentation .....	24
II.2. Interprétation des résultats .....	24
II.2.1. Modèle mathématique .....	24
II.2.2. Réponse conversion.....	26
II.2.3. Réponse sélectivité .....	27
II.2.4. Optimisation .....	28
Conclusion générale.....	29
Références bibliographiques.....	30

## **Abréviation**

M : masse.

T : température.

t : temps.

R<sub>m</sub> : rapport molaire.

% : pourcentage.

°C : degré Celsius.

h : heure.

g : gramme.

mL : millilitre.

min : minute.

t<sub>0</sub> : temps initial.

t<sub>f</sub> : temps final.

Conv : conversion.

S : sélectivité.

Epoxy : époxyde.

Diol : cyclohexane diol.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : oxyde de Vanadium.

CeO<sub>2</sub> : oxyde de Cerium.

Mont : montmorillonite.

# Introduction générale

La catalyse a permis un développement important dans l'industrie chimique principalement la catalyse hétérogène.

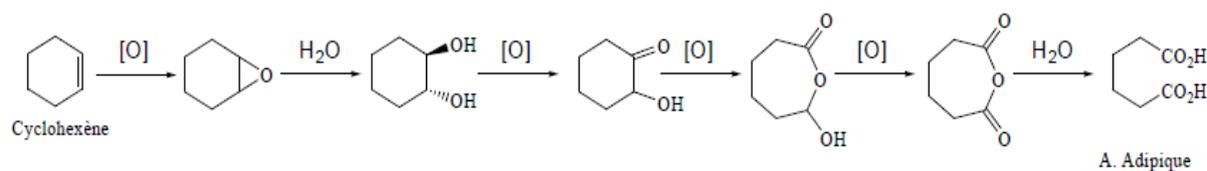
La chimie fine est une partie de l'industrie chimique qui vise à produire, en quantités plus limitées, des produits répondant à des besoins très spécifiques : médicaments pour l'industrie pharmaceutique, industrie phytosanitaire, bases de parfums synthétiques.

Durant ces dernières années, les réactions d'époxydations sont devenues très importantes et très utiles dans la synthèse organique industrielle<sup>[1]</sup> pour leur facilités à transformer les oléfines en composés oxygénés<sup>[2]</sup>. Les époxydes sont des précurseurs indispensables pour la synthèse de différentes substances<sup>[3]</sup>.

Le design des catalyseurs est très important dans la synthèse industrielle<sup>[3]</sup>. Donc, la nouvelle tendance s'oriente vers l'emploi de catalyseurs hétérogènes dans les procédés industriels. C'est pour cela qu'il faut préparer des catalyseurs performants qui répondent à certains critères tels que : la sélectivité, la stabilité, l'activité<sup>[2]</sup> pour avoir les produits désirés tout en minimisant les produits secondaires<sup>[2]</sup>.

Les catalyseurs à base de métaux de transition sont les plus utilisés dans les réactions d'oxydation. Parmi ces métaux, le vanadium qui est très utilisé en catalyse comme oxyde métallique<sup>[2]</sup>. Les oxydes de vanadium supportés ont un grand rôle à cause de leurs grande activité dans les réactions d'oxydations<sup>[4]</sup> tels que : l'oxydation des oléfines... Les supports généralement utilisés sont :  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ...<sup>[3]</sup>

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction importante utilisée pour produire l'époxyde qui ouvre la voie au développement des processus de la chimie douce et verte pour la synthèse de l'acide adipique comme le montre la figure 1, matière première utilisée dans la production du nylon 6,6 en utilisant l'hydroperoxyde du tertio-butyle (70 % TBHP) comme oxydant<sup>[5]</sup>, il est utilisé surtout comme source d'oxygène pour les réactions d'époxydation et présente quelques avantages tels qu'il est doux, sélectif, peu corrosif, pourcentage en eau faible (30 %) et est transformé en tertio-butanol après oxydation des oléfines<sup>[2]</sup>. La majorité des catalyseurs à base de métaux de transition sont très sensibles à l'eau qui engendre une lixiviation des sites métalliques<sup>[2]</sup>.



**Figure 1** : Procédés d'obtention de l'acide adipique<sup>[2]</sup>.

Dans ce mémoire nous allons nous intéresser à l'étude de certains paramètres influençant la réaction d'oxydation du cyclohexène en utilisant le  $V_2O_5/CeO_2$  comme catalyseur et le TBHP comme oxydant en adoptant la méthode mathématique qui est le plan d'expérience spécifiquement le **plan factoriel fractionnaire**. Les facteurs choisis sont : la masse du catalyseur, la température, le temps, le pourcentage en phase active et le rapport molaire cyclohexène/TBHP. Les réponses étudiées sont la **conversion** et la **sélectivité** en époxyde.

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

- Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique de la réaction d'oxydation du cyclohexène en utilisant l'oxyde de vanadium supporté comme catalyseur et de présenter les notions du plan d'expérience fractionnaire.
- Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale à savoir, la méthode de préparation de nos catalyseurs à différentes teneurs en vanadium, les différentes techniques de caractérisation utilisées : BET, DRX ainsi que les détails des conditions du test catalytique.
- Le troisième chapitre nous discuterons les résultats des caractérisations des matériaux préparés ainsi que les résultats des tests catalytiques en utilisant le plan d'expérience.
- Enfin, nous présenterons une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.

# **Chapitre I**

## **Partie bibliographique**

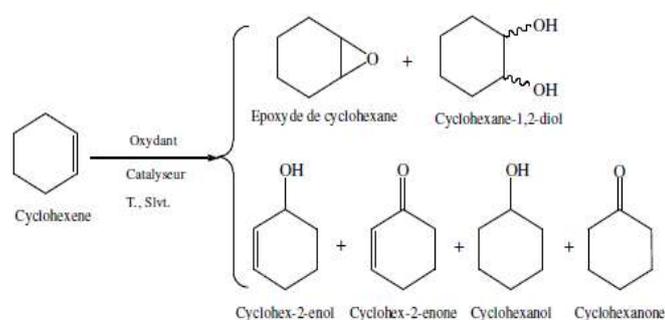
## I. Epoxydation du cyclohexène

### I. 1. Introduction

La réaction d'époxydation des oléfines est indispensable pour l'industrie chimique à cause de la facilité avec laquelle elle peut convertir des alcènes en molécules oxygénées par la réaction de transfert d'oxygène <sup>[6]</sup>. L'emploi des oxydants est nécessaire tels que : l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP). Il a été prouvé que l'emploi de l'hydroperoxyde dans la réaction est très efficace et sélectif <sup>[7]</sup>.

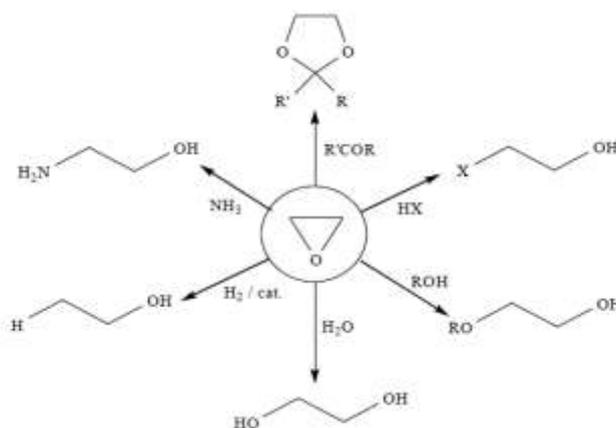
Parmi ces oléfines, l'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide a été étudié de façon approfondie sur l'oxyde de vanadium supporté sur la cérine comme catalyseur en utilisant le TBHP comme oxydant pour évaluer les performances de ce catalyseur à différente teneur en phase active.

Les différents produits issus de cette réaction sont :



**Figure 2** : Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène <sup>[2]</sup>.

La production de l'époxyde (appelé aussi oxirane) <sup>[8]</sup>, un intermédiaire stratégique dans l'industrie chimique, qui peut être transformé par attaque nucléophile en alcools, aldéhydes et polyéthers comme l'indique la figure 2 <sup>[2]</sup>. Ces derniers sont des composés présentant des applications dans la chimie, l'agrochimie et l'industrie pharmaceutique <sup>[7]</sup>.



**Figure 3** : Différents composés résultant de l'ouverture de l'époxyde <sup>[2]</sup>.

### **I.2. L'oxyde de vanadium supporté sur la cérine**

Le vanadium est un métal de transition connu par ces propriétés redox <sup>[9]</sup> et qui est très souvent utilisé dans les réactions organiques <sup>[7]</sup> notamment l'oxydation des hydrocarbures <sup>[9]</sup>. Ces principaux oxydes sont :  $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $VO$  avec un état d'oxydation allant de +V jusqu'à +II qui peuvent être utilisés autant que catalyseurs parce qu'ils sont sélectifs <sup>[6]</sup>.

Ils sont connus par une faible stabilité thermique, une faible résistance mécanique et une surface spécifique faible <sup>[6]</sup>, c'est pour cela qu'ils ne peuvent pas être employés directement autant que catalyseurs dans l'industrie <sup>[2]</sup>.

Les scientifiques ont trouvé que les oxydes de vanadium supportés sur des supports d'oxyde métallique tels que :  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ... améliorent leurs restrictions <sup>[3]</sup> et de ce fait leurs utilisations autant que catalyseurs améliorent l'activité et la sélectivité catalytique <sup>[3]</sup>.

Parmi ces oxydes, l'oxyde de cérium a été choisi comme support adéquat à cause de la grande mobilité de son oxygène à la surface ainsi que ses propriétés redox ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$ ) <sup>[10]</sup>. Il est souvent utilisé aussi comme espèce active et comme catalyseur trois voies (TWC) <sup>[10]</sup> c'est-à-dire que la cérine peut être utilisée comme un additif dans les catalyseurs trois-voies élargissant ainsi la région autour de l'air/carburant (valeur stœchiométrique) dans lequel les catalyseurs sont efficaces .

### **I.3 Recherche bibliographique sur l'époxydation catalytique du cyclohexène**

Les tableaux ci-dessous (1 et 2) récapitulent les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de différents catalyseurs à base de vanadium. Différents oxydants et différents paramètres ont été étudiés pour voir lequel d'entre eux a la meilleure conversion et la meilleure sélectivité.

D'après cette étude bibliographique, nous remarquons que la réaction d'époxydation du cyclohexène est influencée par différents paramètres tels que : la masse du catalyseur, le pourcentage de la phase active déposée sur le support, la nature du support, la nature du catalyseur, le type de l'oxydant, la température de la réaction, le temps de la réaction, le rapport molaire (cyclohexène/TBHP)...

La difficulté d'interprétation de chaque paramètre seul pour chercher les conditions optimales nous mène à utiliser un outil mathématique. Pour cela nous allons étudier notre système par un plan d'expérience dans le but d'optimiser notre système pour avoir de meilleures conversions et de meilleures sélectivités.

Deux questions peuvent être posées :

- Quels sont les facteurs les plus influents sur cette réaction ?
- Quel est le nombre minimal d'essais dont on a besoin pour déterminer les conditions optimales ?

**Tableau 1** : Les réactions d'oxydation du cyclohexène.

Catalyseurs	Oxydant	Paramètres étudiés	Paramètres optimaux	résultats	références
Na <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ]/CNT (CNT: nanotube de carbone)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 10 h Mode de chauffage	t = 10 h Sous reflux	Conv = 72 % S(époxy) = 96 %	H. Salavati et al <sup>[111]</sup> .
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 40 min Mode de chauffage	t = 40min Irradiation ultrasonic	Conv = 88 % S(époxy) = 95 %	H. Salavati et al <sup>[111]</sup> .
Na <sub>5</sub> [PV <sub>2</sub> Mo <sub>10</sub> O <sub>40</sub> ]/PANI (PANI: polyaniline nanocompos-ite)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 10 h Mode de chauffage	t = 10 h Sous reflux	Conv = 51 % S(époxy) = 86 %	H. Salavati et al <sup>[112]</sup> .
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 40 min Mode de chauffage	t = 40 min Irradiation ultrasonic	Conv = 80 % S(époxy) = 95%	H. Salavati et al <sup>[112]</sup> .
V-MMS (MMS: Tamis moléculaire mésoporeux type MCM-41)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 1 ; 3 ; 5 ; 7 h T = 70 °C Rm (C <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 4/1 m = 0,0045g	t = 7 h T = 70 °C m = 0,0045g Rm (C <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 4/1	Conv = 92 % S(époxy) = 24 %	C.M. Chanquia et al <sup>[113]</sup> .
V-MCM-41	TBHP	T = 2 ; 4 ; 6 ; 8 h m = 0,2 g T = 65 °C	t = 6 h m = 0,2 g T = 65°C	Conv = 27% S(époxy) = 92%	F. Farzaneh et al <sup>[114]</sup> .
[VO (hecen)]-Y	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	t = 6 ; 12 ; 18 ; 24 h m = 0,0125 à 0,075 g T = 30 à 80 °C Rm (C <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 1 à 0,5	t = 18 h m = 0,0125 g T = 80 °C Rm (C <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 1/1	Conv = 28 % S(époxy) = 26 %	R. Godhani et al <sup>[115]</sup> .
	TBHP	m = 0,025 g t = 12 h T = 70 °C	m = 0,025g t = 12 h T = 70 °C	Conv = 27 % S(époxy) = 36 %	R. Godhani et al <sup>[115]</sup> .
V-ZSM-5	TBHP	t = 1 à 10h T = 40 à 70°C Rm (C <sub>6</sub> /TBHP) = 1/2 m = 0,1g	t = 4 h T = 50 °C Rm (C <sub>6</sub> /TBHP) = 1/2 m = 0,1g	Conv = 91 % S(époxy) = 73 %	M. Nandi et al <sup>[116]</sup> .

**Tableau 2** : Les travaux effectués dans notre laboratoire.

Catalyseurs	Oxydant	Paramètres étudiés	Paramètres optimaux	Résultats	Références
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	TBHP	% V = 5 à 15 % T = 80 °C m = 0,1 g t = 6 h	% V = 15 % T = 80 °C m = 0,1 g t = 6h	Conv = 46 % S(époxy) = 75 %	D. Lahcene et al <sup>[5]</sup> .
VO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	TBHP	% V = 5 à 20 % Rm = 1/2 ; 1/0,5	% V = 5 % Rm = 1/1,3	Conv = 21 % S(époxy) = 84 %	S. EL-Korso et al <sup>[1]</sup> .
VO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	TBHP	% V = 5 à 20 % Rm = 1/2 ; 1/0,5 m = 0,025 ; 0,3 g	% V = 5 % Rm = 1/1,3 m = 0,1 g	Conv = 45 % S(époxy) = 77 %	S. EL-Korso et al <sup>[4]</sup> .
V/Cr-AAC Argile activée à l'acide	TBHP	Rm = 1,3 ; 2 ; 3 % V = 5 à 15 % T = 60 à 120 °C t = 6 h	Rm = 3 % V = 5 T = 100 °C t = 6 h	Conv = 43 % S(époxy) = 71 %	N. Belaidi et al <sup>[9]</sup> .
V/Fe-Mont	TBHP	% V = 3 ; 6 ; 9 m = 0,025 ; 0,2g Rm = 1/1 ; 1/1,3 ; 1/1,2 T = 50 à 70°C	% V = 6 m = 0,1g Rm = 1/1,3 T = 70°C	Conv = 87 % S(époxy) = 68 %	S. Brahimi et al <sup>[7]</sup> .

Rm : Rapport molaire C<sub>6</sub>/TBHP

## II. Plans d'expériences

### II.1. Introduction

Lorsqu'on fait une expérience quelconque, on cherche toujours à la bonne organisation pour apporter les meilleures informations expérimentales qu'on puisse espérer. Souvent, on est amené à rencontrer des problèmes et à se poser des questions sur comment choisir ses expériences pour :

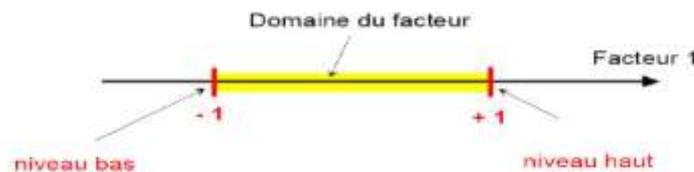
- Arriver rapidement aux meilleurs résultats possibles.
- Eviter de réaliser les expériences inutiles.
- Etablir le modèle adéquat du phénomène étudié.
- Découvrir la solution optimale.

Pour cela, il existe un outil mathématique très efficace et fiable permettant d'atteindre ces objectifs décrit ci-dessus : c'est le plan d'expérience. Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles <sup>[17]</sup>.

Le choix de la méthode expérimentale doit avoir la meilleure précision possible avec le minimum d'essais et donc permettre un gain de temps et en coût financier <sup>[17]</sup>. L'analyse des résultats se fait grâce aux logiciels de construction des plans d'expériences (comme SPSS, design-expert...) qui nous donne les calculs nécessaires et les représentations graphiques qui les illustrent <sup>[17]</sup>.

### II.2. Notions sur les plans d'expériences

L'expérimentateur qui traite une étude ou une expérience s'intéresse principalement à la **réponse** (c'est-à-dire la grandeur mesurée à chaque essai : conversion, sélectivité...). Il constate que cette dernière est influencée par plusieurs **facteurs** (c'est-à-dire le paramètre qu'il varie dans l'expérience : température, temps, masse...). Pour étudier l'influence des ces facteurs, on les limite entre deux bornes, la borne inférieure qui est le **niveau bas** (noté -1) et la borne supérieure qui est le **niveau haut** (noté +1) et l'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux s'appelle le **domaine de variation du facteur** <sup>[17]</sup> comme le montre la figure 3.



**Figure 3** : Schéma représentant le domaine d'un facteur <sup>[18]</sup>.

Et chaque variable est codée par la formule suivante <sup>[17]</sup> :

$$X_i = (x_i - x_{i0}) / \Delta x_i \quad \text{avec } i = 1, \dots, k$$

Ou :  $X_i$  : Variable codée.

$x_i$  : variable naturelle.

$x_{i0}$  : le milieu de l'intervalle du domaine d'étude.

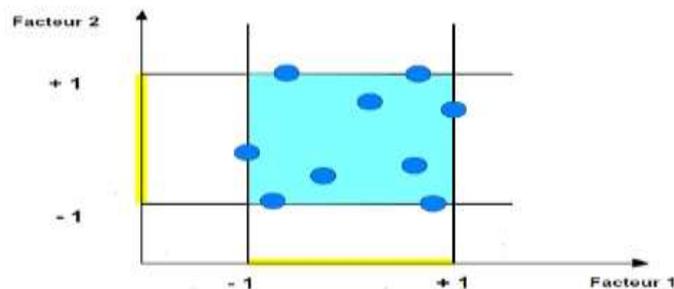
$\Delta x_i$  : la moitié de la largeur du domaine d'étude.

Si l'expérimentateur étudie deux facteurs, chacun d'eux est orienté sur un axe bien défini. Le second axe est disposé orthogonalement par rapport au premier. On obtient ainsi un espace appelé **l'espace expérimental** comme le montre la figure 4 <sup>[17]</sup>.



**Figure 4** : Représentation du domaine d'étude.

A partir de cette espace expérimental, il peut déterminer son domaine d'étude c'est-à-dire la zone où il veut réaliser son étude comme le montre la figure 5 <sup>[17]</sup>.



**Figure 5** : Représentation du domaine d'étude <sup>[18]</sup>.

### **II.3. Modélisation mathématiques**

La fonction mathématique reliant la réponse aux facteurs est comme suit <sup>[17]</sup> :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{a}_0 + \sum \mathbf{a}_i \mathbf{X}_i + \sum \mathbf{a}_{ij} \mathbf{X}_{ij} \pm \varepsilon.$$

Ou :  $a_0$  : la moyenne des réponses.

$X_i$  : Représente le niveau de facteur i.

$X_{ij}$  : Représente l'interaction entre le facteur i et j.

$a_i, a_{ij}$  : Les Coefficients du modèle.

$\varepsilon$  : l'écart type expérimental.

**Remarque :** Plus la valeur absolue du coefficient ( $a_i, a_j, a_{ij}$ ) est élevée, plus le facteur simple ou son interaction influencera sur la réponse étudiée <sup>[17]</sup>.

### **II.4. Différents plan d'expériences**

Il existe plusieurs genres de plans d'expériences <sup>[18]</sup>:

- Plan factoriel complet à deux niveaux.
- Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux.
- Plan pour surface de réponse.
- Plan de mélange....

Dans cette étude, on a choisi le plan factoriel fractionnaire. Parmi ses avantages, la minimisation du nombre d'essais si on a un grand nombre d'essai mais il a aussi ses inconvénients, c'est la difficulté de l'interprétation puisqu'on possède moins d'informations [17].

Les 5 facteurs principaux sont : la masse du catalyseur, la température, le temps, le pourcentage en vanadium et le rapport molaire cyclohexène/TBHP. Si on utilise un plan factoriel complet, on aura  $2^5 = 32$  expériences mais pour un stage de fin d'étude de trois mois c'est impossible donc si on utilise un plan factoriel fractionnaire, on réalisera que  $2^{5-1} = 16$  expériences c'est la moitié avec [17] :

2 indique que les facteurs prennent chacun deux niveaux [17],

5 signifie que l'on étudie 5 facteurs. Enfin,  $5 - 1 = 4$  facteurs signifient que nous utilisons un plan analogue au plan factoriel complet  $2^4$  qui ne comprend que 16 essais [17].

**Tableau 3** : Matrice du plan factoriel fractionnaire.

	Les facteurs					Les réponses	
	% Catalyseur	Température (°C)	Temps (h)	Rapport molaire	Masse (g)	Conversion (%)	Sélectivité (%)
Essais	A	B	C	D	E = ABCD	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
1	-1	-1	-1	-1	+1		
2	+1	-1	-1	-1	-1		
3	-1	+1	-1	-1	-1		
4	+1	+1	-1	-1	+1		
5	-1	-1	+1	-1	-1		
6	+1	-1	+1	-1	+1		
7	-1	+1	+1	-1	+1		
8	+1	+1	+1	-1	-1		
9	-1	-1	-1	+1	-1		
10	+1	-1	-1	+1	+1		
11	-1	+1	-1	+1	+1		
12	+1	+1	-1	+1	-1		
13	-1	-1	+1	+1	+1		
14	+1	-1	+1	+1	-1		
15	-1	+1	+1	+1	-1		
16	+1	+1	+1	+1	+1		
Niveau -1	5	60	4	1/2	0,05		
Niveau +1	15	80	8	1/0,5	0,1		

On construit cette matrice selon la règle suivante :

- colonne du 1<sup>er</sup> facteur : alternance de -1 et +1.
- colonne du 2<sup>ème</sup> facteur : alternance de -1 et +1 de 2 en 2.
- colonne du 3<sup>ème</sup> facteur : alternance de -1 et +1 de 4 en 4.
- colonne du 4<sup>ème</sup> facteur : alternance de -1 et +1 de 8 en 8.
- colonne du 5<sup>ème</sup> facteur : multiplication des signes de chaque facteur entre eux.

La difficulté d'interprétation des plans fractionnaire exige la connaissance des notions d'alias et de contraste <sup>[17]</sup> d'où:

**Alias** : c'est la confusion entre un facteur et une interaction des autres facteurs.

**Contraste** : c'est l'effet d'un facteur additionné à une interaction double ou triple.

Pour le plan factoriel fractionnaire  $2^{5-1}$ , on a choisi comme alias la masse du catalyseur qui est confondu avec l'interaction ABCD (E=ABCD). Pour le nombre de générateur d'alias, il est égal à  $2^P - 1$  dans notre cas p=1 (un seul alias) donc on a un seul générateur d'alias.

$$E = ABCD \quad \implies \quad E.E = ABCD.E \quad \implies \quad I = ABCDE$$

Les autres alias sont obtenus en multipliant chaque colonne des facteurs principaux et les interactions par le générateur d'alias comme l'indique le tableau 4.

**Tableau 4** : La matrice des alias.

I	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD
ABCDE	BCDE	ACDE	ABDE	ABCE	CDE	BDE	BCE	ADE	ACE	ABE	DE	CE	BE	AE	E

Pour calculer les coefficients (on peut également les nommer contrastes dans notre cas) et leur interaction, on a des hypothèses d'interprétation des contrastes et la principales d'entre elle est la suivante <sup>[17]</sup>:

**Hypothèse 1** : les interactions d'ordre égal ou supérieur à 3 peuvent être négligées.

Donc :

$$\begin{aligned}
 h_1 &= a_A + a_{BCDE} = a_A & h_9 &= a_{BC} + a_{ADE} = a_{BC} \\
 h_2 &= a_B + a_{ACDE} = a_B & h_{10} &= a_{BD} + a_{ACE} = a_{BD} \\
 h_3 &= a_C + a_{ABDE} = a_C & h_{11} &= a_{CD} + a_{ABE} = a_{CD} \\
 h_4 &= a_D + a_{ABCE} = a_D & h_{12} &= a_{DE} + a_{ABC} = a_{DE} \\
 h_5 &= a_E + a_{ABCD} = a_E & h_{13} &= a_{CE} + a_{ABD} = a_{CE} \\
 h_6 &= a_{AB} + a_{CDE} = a_{AB} & h_{14} &= a_{AE} + a_{BCD} = a_{AE} \\
 h_7 &= a_{AC} + a_{BDE} = a_{AC} & h_{15} &= a_{BE} + a_{ACD} = a_{BE} \\
 h_8 &= a_{AD} + a_{BCE} = a_{AD} & h_{16} &= a_0 + a_{ABCDE} = a_0
 \end{aligned}$$

Les autres hypothèses sont :

**Hypothèse 2** : si un contraste est négligeable, tous les termes aliasés sont négligeables.

**Hypothèse 3** : une interaction comportant deux facteurs dont l'un est négligeable, est généralement une interaction négligeable.

### II.5. Calcul de variance et l'intervalle de confiance

La détermination de la variance se fait en effectuant des expériences supplémentaires au centre ( $k + 1$  avec  $k$  : le nombre de facteur  $\Rightarrow 4 + 1 = 5$  expériences supplémentaires.

**Tableau 5** : Matrice des expériences aux centres.

Nombre d'essai au centre	A % de la phase active	B Température (°C)	C Temps (h)	D Rapport molaire	E Masse (g)
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
Niveau 0	10	70	6	1 / 1,25	0,075

Si les mesures des réponses  $Y_i$  sont répétées  $n$  fois au centre du domaine, on aura une estimation de la variance  $s$  qui est donnée par la relation suivante <sup>[17]</sup>:

$$s^2 = \sum (y_i - \bar{y}_i)^2 / n - 1$$

Ou :  $\bar{y}_i$  : étant la moyenne de ces réponses avec :  $\bar{y}_i = \sum y_i / n$   
 $n - 1$  : degrés de liberté. Dans notre étude  $n = 5$

L'intervalle de confiance pour tous les coefficients s'écrit <sup>[8]</sup> :

$$a_i \pm t_{0,975} \cdot s / \sqrt{N}$$

Ou :  $N$  : nombre d'essai égal à 16

$t_{0,975}$  : variable de student avec le nombre de degrés de liberté (DDL) utilisés pour la détermination de  $s$  avec un certain pourcentage de seuil de risque.

# Chapitre II

## Partie expérimentale

## I. Les réactions du test catalytique

### I.1. Choix des facteurs

D'après la recherche bibliographique, les facteurs quantitatifs influençant la réaction d'époxydation du cyclohexène sont :

**Tableau 1 :** Les facteurs quantitatifs avec leurs niveaux correspondants.

Facteurs	Facteurs codés	Niveaux		
		Bas (-1)	Haut (+1)	Centre (0)
% de la phase active	A	5	15	10
Température (°C)	B	60	80	70
Temps (h)	C	4	8	6
Rapport molaire (C <sub>6</sub> /TBHP)	D	1/2	1/0,5	1/1 ,25
Masse (g)	E	0,050	0,100	0,075

Les conditions opératoires fixes: Solvant : Heptane ; catalyseur : X% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>; Oxydant : TBHP 70 %.

Les réponses choisies sont la conversion en cyclohexène (Y<sub>1</sub>) et la sélectivité en époxyde (Y<sub>2</sub>).

Le plan d'expérience choisit  $N = 2^{k-1} = 2^{5-1} = 16$  expériences à réaliser

### I.2. Préparation de X% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>

Les catalyseurs X% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont préparés par imprégnation [3].

L'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>, Aldrich 99 %) sous la forme d'une poudre blanche a été auparavant calciné à 400 °C avec un pas de 5 °/min pendant 4 h sous air [3].

Les catalyseurs 5 % et 15% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> ont été préalablement préparés et fournis par M<sup>me</sup> S. El-Korso, quant à moi j'ai préparé le 10%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> selon le mode opératoire suivant :

**Tableau 2 :** Quantités des réactifs pour 2g de 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>.

Catalyseur	m <sub>NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub></sub> (g)	m <sub>CeO<sub>2</sub></sub> (g)	V <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (mL)
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	0,46	1,8	32

Le support est imprégné avec une solution de sel précurseur dans l'acide nitrique de la manière suivante :

- Dans un bécher, une quantité de 32 mL d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) est ajoutée à 0,46g de sel précurseur (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) et laissé sous agitation pendant 2 h. Puis, 1,8 g de support (CeO<sub>2</sub>) est ajouté à la solution. Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 h [4].
- Le mélange est mis dans un bain de sable à 60 °C pendant une nuit afin d'évaporer le solvant et obtenir une poudre sèche [4].
- Ensuite le solide obtenu est mis dans l'étuve à 120 °C pendant une nuit [4].
- Le solide est calciné à 400 °C sous air pendant 4 h avec un pas de 5 °/min [4].

### I.3. Test catalytique

Afin de réaliser la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de TBHP, les produits utilisés sont donnés dans le tableau 3.

**Tableau 3** : Caractéristiques des réactifs utilisés.

Réactifs	Origine	Pureté
Cyclohexène (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> , M = 82,15 g/mol)	Sigma-Aldrich	99 %
Hydroperoxyde de tertiobutyle (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> , M = 90,12 g/mol)	Aldrich Chemistry	70 % en H <sub>2</sub> O
Heptane (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> , M = 100,21 g/mol)	LiChrosolv	95 %
Triphenyl phosphine	Sigma-Aldrich	99 %
Thiosulfate de sodium (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , M = 158,11 g/mol)	Fluka	> 98 %
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , M = 98,08 g/mol)	Fluka	95 %
Iodure de potassium (KI, M = 166,00 g/mol)	Riedel-de Haën	99 %
1,2-diméthoxyéthane (M = 90,12 g/mol)	Sigma-Aldrich	≥ 99 %

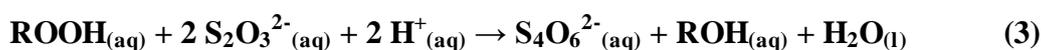
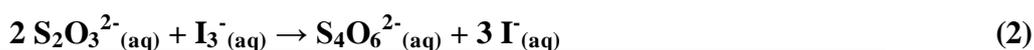
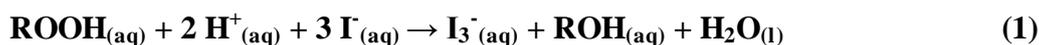
L'oxydant utilisé (TBHP) est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration de 70 % en masse. C'est pour cela qu'il faut tout d'abord éliminer la phase aqueuse en mélangeant 10ml d'Heptane avec un volume en TBHP respectivement : 8 mL (58 mmol), 5 mL (36,25 mmol), 2 mL (14,5 mmol) selon le rapport molaire choisi 1/2, 1/1,25 et 1/0,5 dans un erlenmeyer sous agitation pendant 24 h afin d'assurer le transfert total de la phase aqueuse se trouvant dans la phase organique [4].

La phase organique utilisée pour la réaction est séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter. La quantité de TBHP qui se trouve dans les deux phases est contrôlée par la méthode du titrage iodométrique.

#### I.3.1. Titrage iodométrique

##### i. Principe

Le pouvoir oxydant de TBHP nous permet d'oxyder les ions iodure I<sup>-</sup> en ions tri-iodure I<sub>3</sub><sup>-</sup> en milieu acide (Eq 1) puis titrer avec les ions thiosulfate (Eq 2) d'où les ions I<sub>3</sub><sup>-</sup> vont être réduits en ion I<sup>-</sup> [2]. Ces réactions sont appelées réaction d'oxydoréduction.



## **ii. Préparation des échantillons à doser**

### **➤ Phase aqueuse**

Dans un bécher, 1 mL de la phase aqueuse est dilué dans 10 mL d'eau. Dans un erlenmeyer, prendre 1 mL de la phase aqueuse diluée et la rajouter à 2 g de KI dissous préalablement dans 20 mL d'eau contenant 0,5 mL d'acide sulfurique. La solution de couleur transparente devient jaunâtre par l'apparition des ions  $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40°C puis dosé avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) [2].

### **➤ Phase organique**

Dans un erlenmeyer, 1ml de la phase organique est ajoutée à 1 g de KI dissous préalablement dans 20 mL d'eau contenant 0,5 ml d'acide sulfurique. La solution de couleur transparente devient jaunâtre par l'apparition des ions  $I_3^-$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C puis dosé avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) [2].

### **➤ Méthode de calcul**

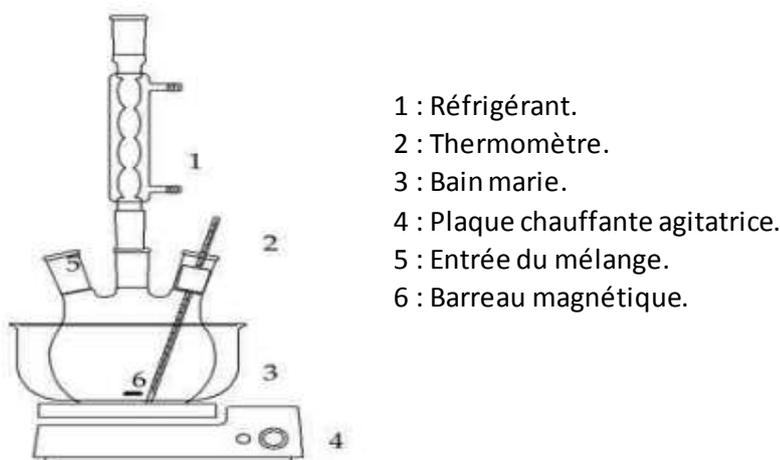
A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume équivalent du thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à déterminer la quantité de TBHP restant dans la réaction à l'instant t. D'après l'équation (3), on remarque qu'une mole de TBHP réagit avec deux moles de  $Na_2S_2O_3$ . Donc, le nombre de moles TBHP restant à l'instant t :  $n = C_0 * V_a / 2$  d'où  $C_0$  : La concentration de  $Na_2S_2O_3$  (0,1 M).

Ainsi, le nombre de moles de TBHP consommé :  $n_{TBHP} = n_0 - n$  d'où  $n_0$  : Le nombre de moles de TBHP à l'instant  $t_0$  [2].

## **I.3.2. Mode opératoire du test catalytique**

Les tests catalytiques d'époxydation du cyclohexène sont effectués comme suit : dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et d'un thermocouple, on introduit 3 mL (29 mmol) de cyclohexène, 15 mL (38,45 mmol) d'heptane et 1 mL d'étalon interne (1,2-diméthoxyéthane). Lorsqu'on aperçoit le reflux, on rajoute le mélange TBHP-Heptane (phase organique) [9].

A cet instant, on considère le temps  $t_0$  (avant l'ajout du catalyseur) sur lequel on fait un prélèvement dans un pilulier et à l'aide d'une seringue on prend 0,9 mL du mélange réactionnel auquel on ajoute 1 mL d'heptane et 0,1 g de triphényl phosphine. Ensuite, on introduit la masse du catalyseur. A  $t_f$ , on fait le même prélèvement qu'à  $t_0$ .

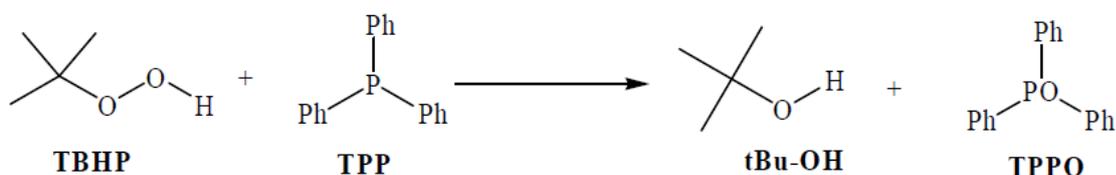


- 1 : Réfrigérant.
- 2 : Thermomètre.
- 3 : Bain marie.
- 4 : Plaque chauffante agitatrice.
- 5 : Entrée du mélange.
- 6 : Barreau magnétique.

**Figure 1** : Montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène.

L'analyse des produits de la réaction se fait par chromatographie en phase gaz en injectant à l'aide d'une micro seringue 0,2  $\mu\text{L}$  prise à partir du prélèvement de  $t_0$  et  $t_f$  et on obtient un chromatogramme.

L'ajout de la triphényl phosphine à chaque prélèvement est indispensable car le TBHP étant un oxydant fort se transforme en tertio-butanol pour éviter la détérioration de la colonne de la CPG <sup>[2]</sup>.



**Figure 2** : Transformation de TBHP en tertio-butanol.

### **I.3.3. Analyse par chromatographie en phase gaz**

#### **i. Principe de la CPG**

La chromatographie en phase gaz est une méthode d'analyse basée sur la séparation d'un soluté selon son partage entre deux phases dont l'une est fixe ou stationnaire (liquide ou solide) et l'autre mobile et gazeuse (gaz vecteur). Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges de composés organiques complexes volatils sans être décomposé par chauffage.

Le gaz vecteur utilisé doit être chimiquement inerte vis-à-vis des substances à éluer tels que :  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , son choix dépend du détecteur utilisé. La phase stationnaire fixée sur un support poreux inactif, est placée dans la colonne.

Lorsque le mélange de composés à analyser est injecté dans la chambre d'injection en petites quantités de l'ordre de microgramme, il est transporté par le gaz vecteur en traversant la colonne à des vitesses différentes et donc le partage de chacun des constituants est

différent, l'un sera plus soluble et s'enrichira dans la phase stationnaire et l'autre plus volatil s'enrichira dans la phase gazeuse.

Les différentes molécules du mélange vont être séparées les unes après les autres à la sortie de la colonne après un certain temps qui est en fonction de leurs affinité avec la phase stationnaire.

A la sortie de la colonne est placé un détecteur qui conduit les signaux électriques à un enregistreur pour l'identification des composés au fur et à mesure de leur élution qui figurent sur le chromatogramme sous forme de pics.

Un appareil de CPG comprend différentes parties :

- Une source de gaz ;
- Une chambre d'injection ;
- Un four dans lequel est placée la colonne ;
- Un système d'acquisition des données.

### **ii. Conditions d'utilisation de la CPG**

Le mélange réactionnel injecté est exploré grâce au chromatographe **YL instrument 6500 GC system**, associé a une colonne capillaire **HP-FFAP** avec une phase stationnaire de **polyéthylène glycol** et d'un détecteur à **ionisation de flamme (FID)** couplé à un PC muni d'un logiciel **YL- Clarity**.

Les analyses sont faites selon les conditions suivantes :

- Pressions :  
P (N<sub>2</sub>) = 8 mL/min.  
P (Air) = 350 mL/min.  
P (H<sub>2</sub>) = 35 mL/min.
- Température du four : de 60 °C (3 min) jusqu'à 170 °C avec une montée de 10 °C/min.
- Température de la colonne : 250 °C.  
Température du détecteur FID : 300 °C.

### **iii. Principe d'étalonnage**

L'étalonnage de la CPG a pour objectif de déterminer les coefficients de réponse ainsi que les temps de rétention de chaque réactif et produit de la réaction. Pour cela, nous avons préparé une série de solutions étalons à différentes concentrations connues de réactifs et de produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène. De plus, chaque composé pur doit être injecté l'un après l'autre pour savoir le temps de rétention de chacun d'entre eux <sup>[18]</sup>.

La colonne utilisée pour la séparation de ces composés doit être dans les mêmes conditions que pour l'étude des produits de la réaction.

On trace la courbe d'étalonnage qui reporte l'aire des pics de chaque constituant en fonction de la concentration  $A_i/A_{ET} = f(C_i/C_{ET})$ . La fonction obtenue doit être une droite qui

passé par l'origine et sa pente représente le coefficient de réponse  $\lambda_i / \lambda_{EI}$ . La relation est la suivante :  $A_i / A_{EI} = \lambda_i / \lambda_{EI} * C_i / C_{EI}$  [18]

Ou :

$A_i$  et  $A_{EI}$  : Sont respectivement Surface du pic de chaque constituant  $i$  et l'étalon interne.

$C_i$  et  $C_{EI}$  : Sont respectivement la Concentration de chaque constituant  $i$  et l'étalon interne.

$\lambda_i$  et  $\lambda_{EI}$  : Sont respectivement le Coefficient de réponse de chaque constituant  $i$  et l'étalon interne.

Pour déterminer la concentration des produits présents dans le mélange réactionnel, on utilise l'équation suivante :  $C_i = A_i / A_{EI} * \lambda_{EI} / \lambda_i * C_{EI}$

La conversion et la sélectivité sont calculées par les formules suivantes [6] :

$$\text{Conversion (\%)} = [C_0 (\text{C}_6\text{H}_{10}) - C_t (\text{C}_6\text{H}_{10}) / C_0 (\text{C}_6\text{H}_{10})] * 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = [C_i (t) / \sum C_i (t)] * 100$$

Ou :

$C_0$  : Concentration initiale du cyclohexène à  $t = 0$ .

$C_t$  : Concentration finale du cyclohexène à  $t = t_f$  (celle qui n'a pas réagi).

$C_i$  : Concentration du constituant  $i$ .

**Tableau 4** : Temps de rétention de chaque constituant.

Constituant	Temps de rétention (s)
Heptane	3,98
Cyclohexène	4,22
Tertiobutanol	4,77
Etalon interne	4,98
Epoxyde	8,01
Cyclohexanone	10,45
Cyclohexanol	12,09
Cyclohexènone	13,00
Cyclohexènol	13,24
Cis diol	21,99
Trans diol	23,26

## **II. Technique de caractérisation des catalyseurs**

La caractérisation des catalyseurs est nécessaire pour savoir si les catalyseurs synthétisés disposent des caractéristiques physicochimiques souhaitées.

Les différentes méthodes utilisées montrent d'importantes informations sur la nature des catalyseurs préparés.

### **II.1. Diffraction des rayons X**

#### **II.1.1. Principe**

C'est une technique d'analyse structurale basée sur la détermination de la cristallinité d'un échantillon avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International

Center of Diffraction Data). Lorsque un faisceau de rayon X pénètre dans l'échantillon sous forme de photon "hv" avec une longueur d'onde  $\lambda$  bien définie du même ordre que la distance interatomique. Ces photons se transforment en électron et ces électrons se photo multiplient par la suite jusqu'à l'émission d'un signal électrique <sup>[19]</sup>.

Pour l'obtention de beaux diffractogrammes, il est préférable de travailler avec des poudres et d'avoir des grains d'environ 10 $\mu$ m. Pour cela l'échantillon doit être broyé finement, tamisé puis fixé sur un porte échantillon en verre.

Cette méthode est basée sur la relation de Bragg <sup>[19]</sup> :

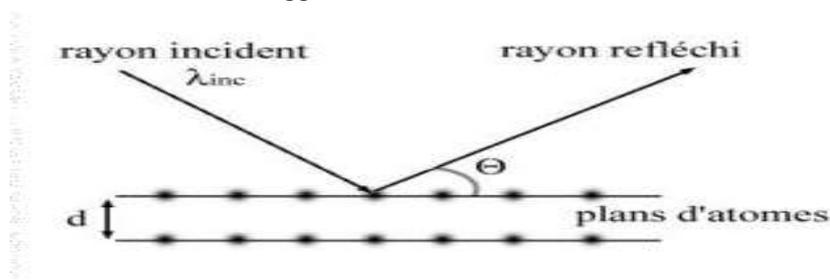
$$2 d_{hkl} \sin(\Theta) = n \lambda$$

$d_{hkl}$  : La distance interréticulaire entre deux plans réticulaires exprimée en Å.

$\Theta$  : L'angle de Bragg formé entre un faisceau incident et réfléchi exprimé en degré.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement monochromatique exprimée en Å.

$n$  : L'indice de diffraction de Bragg.



**Figure 4:** Principe de la loi de Bragg.

La taille moyenne des cristallites est calculée à partir de la relation de Scherrer <sup>[19]</sup> :

$$d = k * \lambda / \beta \cos(\Theta)$$

Ou :

$d$  : La taille moyenne des cristallites (Å).

$k$  : Constante de Scherrer.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement monochromatique (Å).

$\beta$  : Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radian (rad).

### **II.1.2. Conditions d'analyse**

Marque : Rigaku.

Modèle : Miniflex 600 Guidance.

Nom du logiciel : PDX L2.

L'anode : en cuivre Cu ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54060$ ).

L'intervalle angulaire  $2\Theta$  allant de 20 à 80 °C avec un pas de 0,01 °/min.

## **II.2. Adsorption-Désorption d'azote (BET)**

### **II.2.1. Principe**

L'adsorption/désorption d'azote est une technique d'analyse texturale basée sur l'étude des composés poreux et de pouvoir déterminer leur surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) par la

méthode de Brunauer, Emmet et Teller [20]. Le volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et le diamètre des pores sont déterminés par la méthode BJH dans le cas de mésopores ou par la méthode  $t_{\text{plot}}$  ou  $\alpha_{\text{plot}}$  dans le cas de micropores.

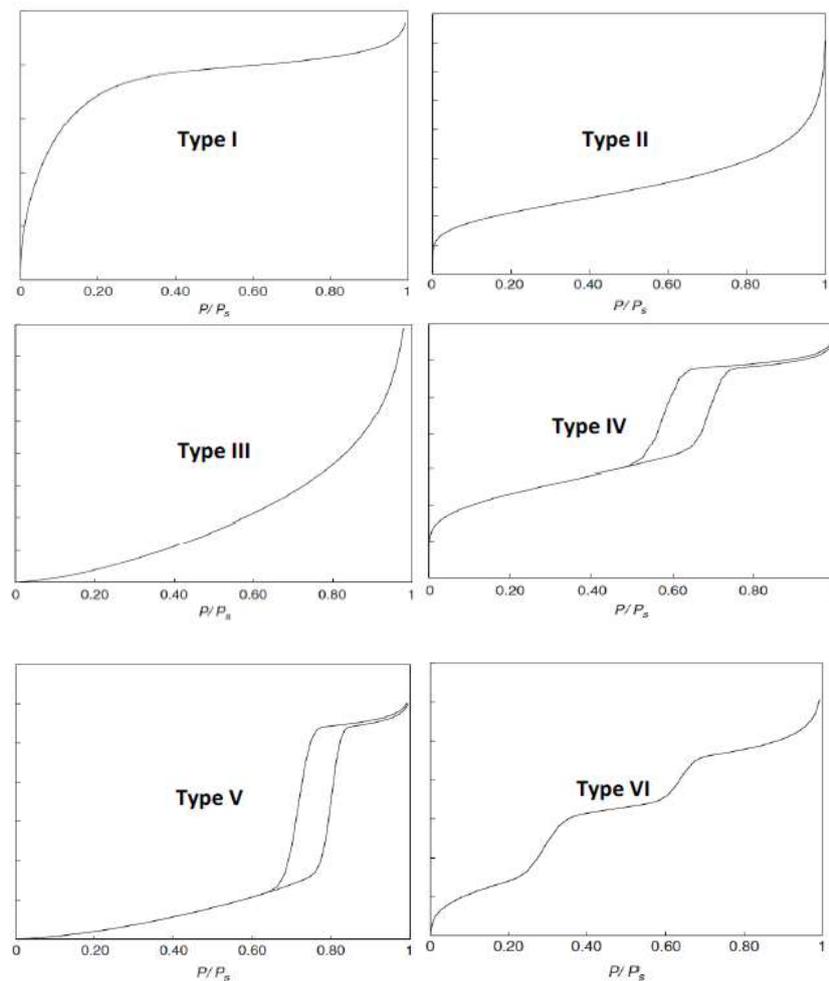
Cette méthode consiste à tracer la courbe :  $V = f(P/P_0)$ . Cette relation est appelée **isotherme d'adsorption** d'où :

V : Volume du gaz adsorbé.

P : La pression réelle du gaz utilisé.

$P_0$  : La pression de vapeur saturante du gaz.

L'allure des isothermes nous donne les renseignements sur la nature des matériaux : microporeux, mésoporeux ou macroporeux [20].



**Figure 6** : Les différentes isothermes d'adsorption-désorption selon la classification d'IUPAC.

D'après la classification de l'IUPAC, les matériaux poreux sont classés :  
 $d < 2 \text{ nm}$  : Matériau microporeux.

$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$  : Matériau mésoporeux.

$d > 50 \text{ nm}$  : Matériau macroporeux.

L'isotherme de **type I** correspond à la formation de la monocouche soit physiquement soit chimiquement. Ce type d'isotherme est caractéristique des **matériaux microporeux** [20].

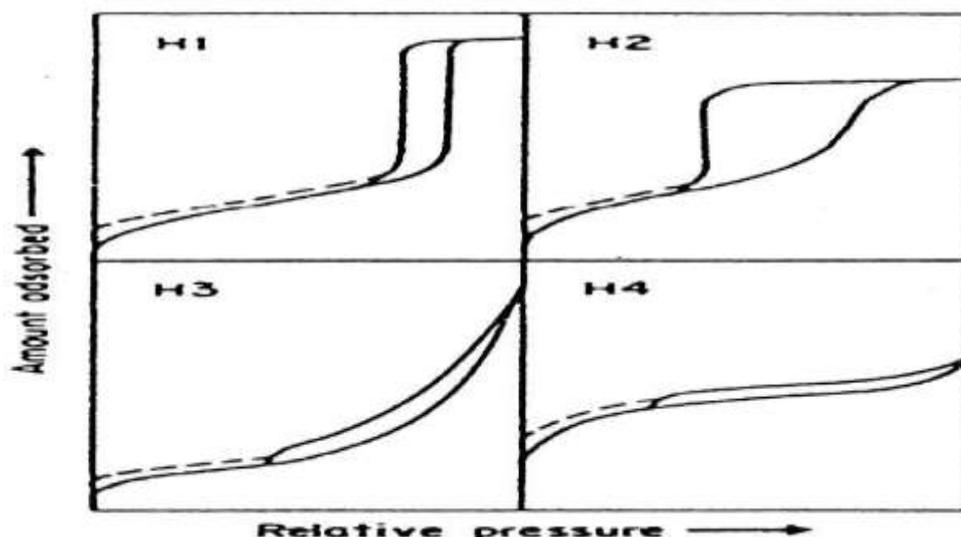
L'isotherme de **type II**, La surface est presque entièrement recouverte d'une monocouche pour que les polycouches apparaissent. Ce type d'isotherme est caractéristique des **matériaux macroporeux** [20].

L'isotherme de **type III**, il ya formation de polycouches avant même que la surface ne soit recouverte de monocouche. Ceci implique que la surface n'est pas homogène et il y a des sites préférentiels d'adsorption. Ce type d'isotherme est **rare** [20].

L'isotherme de type I, II, III sont réversible c'est-à-dire que l'isotherme de désorption suit la même allure que l'isotherme d'adsorption [20].

L'isotherme de **type IV et V** sont obtenues pour des gaz facilement liquéfiable. À la pression élevée, nous obtenons une boucle d'hystérésis. Ce type d'isotherme est caractéristique des **matériaux mésoporeux** [20].

L'isotherme de **type VI** sont dues à un processus d'adsorption par couche [20].



**Figure 7 :** Les différentes boucles d'hystérésis selon la classification d'IUPAC.

Le type H<sub>1</sub> est caractéristique des matériaux poreux homogène [20].

Le type H<sub>2</sub> est caractéristique des matériaux ayant une structure et une distribution de taille de pore désordonnée [20].

Le type H<sub>3</sub> ne possède pas de limite d'adsorption aux hautes pressions relatives et correspond à des agrégats de particules non rigides [20].

Le type H<sub>4</sub> représente de pores possédant un réseau microporeux [20].

L'équation caractéristique pour le calcul de la surface BET est la suivante [20] :

$$(P/P_0) / V (1-P/P_0) = (1/V_m * C_{BET}) + (C_{BET} - 1/V_m * C_{BET}) * P/P_0$$

V : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression (cm<sup>3</sup>/g).

V<sub>m</sub> : Volume à la monocouche dans les conditions normales de température et pression.

P<sub>0</sub> : Tension de vapeur de l'adsorbant liquide (gaz).

C<sub>BET</sub> : Constante BET.

D'où on peut déterminer la surface BET [20] :

$$S_{BET} = V_m * N_{AV} * \sigma / V$$

S<sub>BET</sub> : Surface spécifique du matériau (m<sup>2</sup>/g).

N<sub>AV</sub> : Nombre d'Avogadro 6,023\*10<sup>23</sup> moles.

σ : La surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 Å<sup>2</sup>).

V : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression 22,4 L.

### **II.2.2. Conditions d'analyse**

Nom de l'appareil : NOVA 1000<sup>e</sup>.

Nom du logiciel : NOVA Win.

Avant les analyses, les catalyseurs ont été préalablement dégazés en flux d'azote liquide (77 K) pendant une nuit à 300°C sous vide. On a choisi cette température de telle sorte qu'elle ne va pas modifier la texture du catalyseur à analyser.

# **Chapitre III**

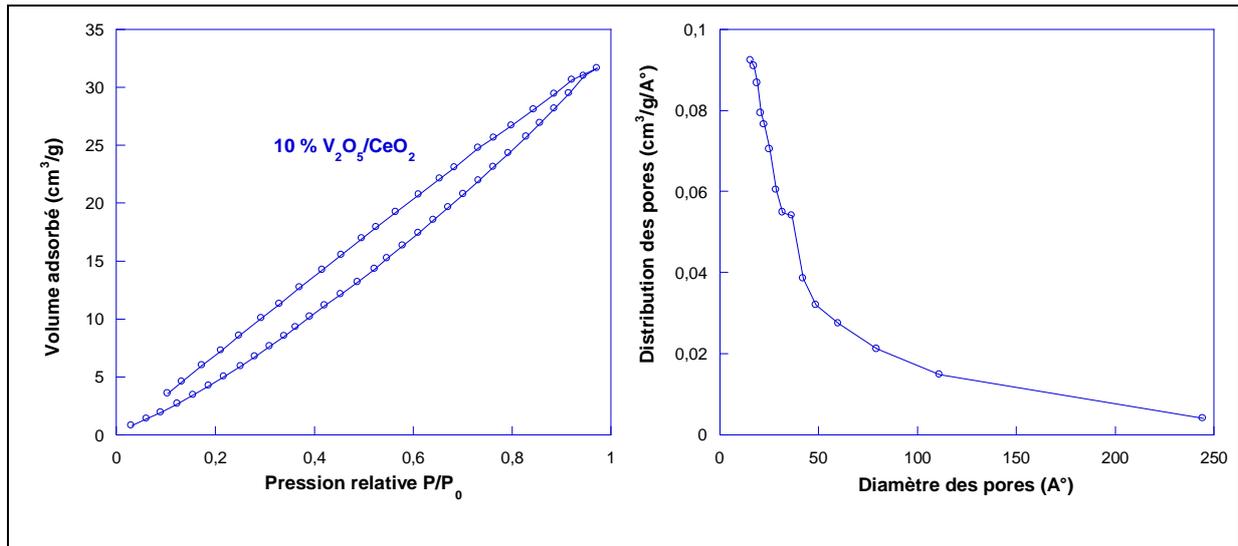
## **Résultats et discussion**

### I. Caractérisation des catalyseurs $V_2O_5/CeO_2$

L'oxyde de vanadium supporté sur la cérine est caractérisé avec BET et DRX pour corréler les caractéristiques physico-chimiques avec les performances catalytiques.

#### I.1. Analyse texturale

L'isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  de l'échantillon 10 %  $V_2O_5/CeO_2$  que j'ai préparé calciné à 400 °C ainsi que la distribution des tailles de pores BJH sont représentées dans la figure 1. Le 5 et 15 %  $V_2O_5/CeO_2$  ont été préparés par M<sup>eme</sup> S. EL-Korso [4].



**Figure 1** : Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  du matériau 10 %  $V_2O_5/CeO_2$ .

Tous les matériaux 5, 10, 15%  $V_2O_5/CeO_2$  ont la même allure et présentent une isotherme qui s'apparente à un type IV caractéristique des matériaux mésoporeux avec une hystérésis qui s'apparente à un type H<sub>3</sub> selon la classification de l'IUPAC [20].

**Tableau 1** : Caractéristiques texturales des différents matériaux déterminées par adsorption de  $N_2$ .

Matériaux	Température de calcination (°C)	Temps de dégazage (h)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)
CeO <sub>2</sub>	400	24	41	0,058	31
5 % $V_2O_5/CeO_2$	400	3	22	0,030	31
10% $V_2O_5/CeO_2$	400	24	45	0,048	31
15% $V_2O_5/CeO_2$	400	24	65	0,024	31

D'après ces résultats, nous remarquons que la cérine commercial possède une surface spécifique de 41 m<sup>2</sup>/g. L'impregnation de  $V_2O_5$  conduit initialement à une diminution de la

surface spécifique (5 %V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>, 22 m<sup>2</sup>/g [21]) cela est peut être due par une erreur de l'appareil ou à cause du temps de dégazage puis elle augmente par la suite lorsque les échantillons sont calcinés à 400 °C [21] dû à l'élimination des molécules d'eau physisorbée ainsi que la décomposition du sel précurseur (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) [21]. On peut déduire que la surface spécifique augmente avec la température de calcination (CeO<sub>2</sub>, 100 m<sup>2</sup>/g à 500 °C) et diminue au-dessus de 500 °C [21].

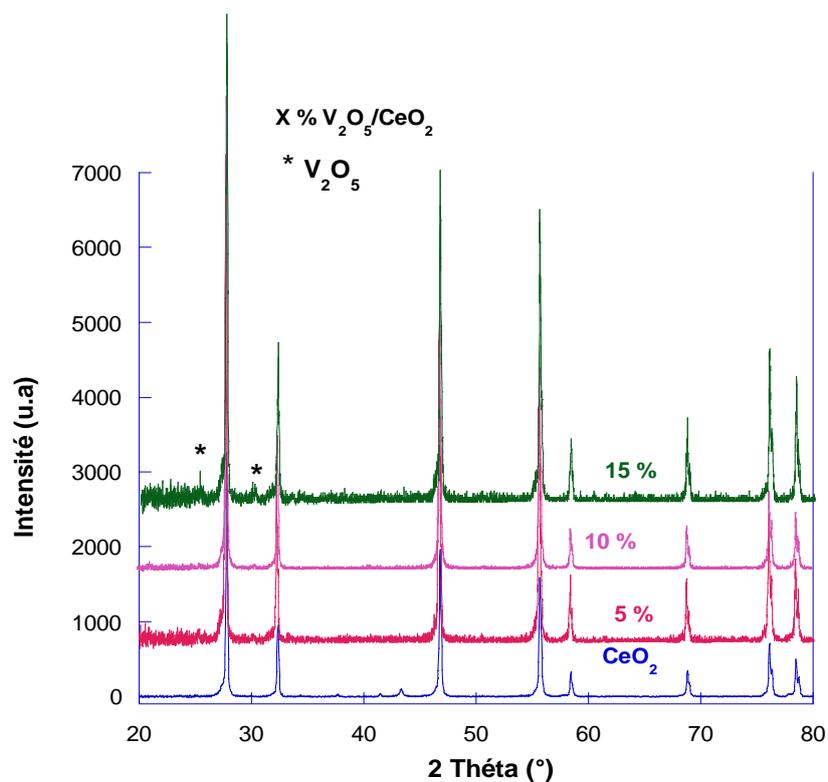
Cette augmentation peut être aussi expliquée par la dissolution et la re-précipitation de la cérine dans la solution acide du sel précurseur [22], ou bien que les particules d'oxyde de vanadium isolés contribuent à la surface [23].

Nous remarquons aussi que le volume poreux diminue après l'imprégnation, cela est dû à l'obstruction partielle des pores de la cérine par le dépôt des particules métallique de vanadium sur la surface externe et la rendant moins accessible à l'adsorption d'azote [16].

Tous les échantillons ont à peu près le même diamètre des pores environ 31 Å (3,1 nm) confirmant la présence des mesopores dans la structure du catalyseur.

### I.2. Analyse structurale

Les différents diffractogrammes correspondant aux matériaux X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub> à différentes teneurs en vanadium 5, 10, 15 % sont représentés dans la figure 2.



**Figure 2** : Diffractogrammes de CeO<sub>2</sub> et X%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CeO<sub>2</sub>.

Les diffractogrammes présentent des pics aux alentours de  $2\Theta = 27,8^\circ ; 32,3^\circ ; 46,7^\circ ; 55,7^\circ ; 58,4^\circ ; 68,8^\circ ; 76,1^\circ$  et  $78,5^\circ$  associés à la cérine pure et correspondent respectivement aux indices de Miller (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) et (420). Ceci montre que la cérine présente la structure fluorite, cubique à faces centrées [24].

Le tableau 2 nous donne les valeurs de la distance interréticulaire ' $d_{hkl}$ ' et une estimation de la taille moyenne des cristaux ' $D$ '.

**Tableau 2** : Caractéristiques structurales du spectre de diffraction X

2 Théta ( $^\circ$ )	27,8	32,3	46,7	55,7	58,4	68,8	76,1	78,5
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(311)	(420)
$d_{hkl}$ (Å)	1,65	1,44	1,06	0,93	0,90	0,82	0,79	0,78
D (Å)	12	14	15	18	19	29	39	47

La comparaison des spectres de diffraction de la cérine et ceux des différents pourcentages en vanadium indiquent qu'il n'y a pas d'impureté cristalline et qu'après imprégnation, les pics de diffraction sont déplacés vers les  $2\Theta$  plus élevés et vers les distances inter réticulaires plus faibles.

Nous remarquons que le dépôt de  $V_2O_5$  n'influe pas sur la structure du support et reste conservée tout au long de l'imprégnation et les pics de  $V_2O_5$  ne sont pas observés à faible teneur.

La phase cristalline de  $V_2O_5$  est détectée à des teneurs en vanadium élevés préparé par imprégnation [9], Dans le cas de 15 %  $V_2O_5/CeO_2$  des pics de faible intensité apparaissent à  $2\Theta = 25,1^\circ, 30,2^\circ$  indiquent la formation de la phase cristalline  $V_2O_5$  [25].

## II. Présentation des résultats du test catalytique

### II.1. Expérimentation

Les valeurs des réponses (conversion et sélectivité) ainsi que la consommation du TBHP qui ont été obtenus en effectuant 16 expériences + 5 expériences au centre sous des conditions expérimentales précises sont données dans le tableau 3.

### II.2. Interprétation des résultats

L'analyse des résultats du plan se fait par le logiciel Design-Expert. L'influence des facteurs principaux ainsi que leurs interactions est calculée par l'analyse de la variance (ANOVA) avec un seuil de risque de 5 % ( $\alpha = 0,05$  ; intervalle de confiance de 95 %) [26].

Pour interpréter un plan fractionnaire, il faut savoir la manière dont les coefficients sont aliasés dans les contrastes et l'hypothèse d'interprétation 1 qui élimine tous les interactions d'ordre  $\geq 3$  et laisse que les interactions d'ordre 2 [17].

#### II.2.1. Modèle mathématique

On choisit le modèle mathématique comportant le coefficient constant, les coefficients des facteurs principaux et les interactions d'ordre 2.

$$y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_5E + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{14}AD + a_{15}AE + a_{23}BC + a_{24}BD + a_{25}BE + a_{34}CD + a_{35}CE + a_{45}DE \pm \epsilon.$$

D'où : y la variable dépendante (les deux réponses) et les facteurs ainsi que leur interactions sont les variables indépendantes <sup>[26]</sup>.

**Tableau 3** : Essais et réponse du plan factoriel fractionnaire sur l'époxydation catalytique du cyclohexène.

Essais	Les facteurs					Les réponses		Consom. TBHP (%)
	Phase active (%)	Température (°C)	Temps (h)	Rapport molaire	Masse (g)	Conver. (%)	Sélect. Epoxyde (%)	
	A	B	C	D	E = ABCD	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	
1	- 1	- 1	- 1	- 1	+1	38	68	12
2	+1	- 1	- 1	- 1	- 1	27	39	15
3	- 1	+1	- 1	- 1	- 1	29	68	25
4	+1	+1	- 1	- 1	+1	56	45	23
5	- 1	- 1	+1	- 1	- 1	29	68	31
6	+1	- 1	+1	- 1	+1	34	58	35
7	- 1	+1	+1	- 1	+1	30	35	66
8	+1	+1	+1	- 1	- 1	58	44	58
9	- 1	- 1	- 1	+1	- 1	18	75	27
10	+1	- 1	- 1	+1	+1	48	78	23
11	- 1	+1	- 1	+1	+1	35	78	42
12	+1	+1	- 1	+1	- 1	39	78	40
13	- 1	- 1	+1	+1	+1	37	77	33
14	+1	- 1	+1	+1	- 1	35	66	30
15	- 1	+1	+1	+1	- 1	17	73	33
16	+1	+1	+1	+1	+1	22	81	41
17	0	0	0	0	0	48	73	22
18	0	0	0	0	0	50	77	20
19	0	0	0	0	0	68	64	20
20	0	0	0	0	0	54	84	40
21	0	0	0	0	0	63	64	39

### II.2.2. Réponse conversion

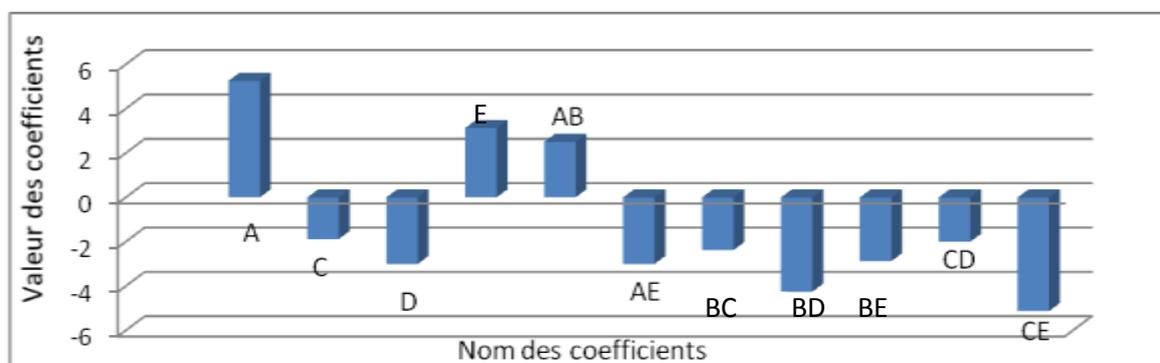
Le tableau 4 indique les résultats du calcul des coefficients des contrastes. Le diagramme à barre de la figure 3 illustre ce tableau.

Toutes les valeurs inférieures à 0,05 (p-value) indiquent que les termes du modèle sont significatifs et qui sont : A, BD, CE (le zéro n'appartient pas au domaine de confiance). Les autres termes ont un effet mais n'atteignent pas leurs valeurs limites pour être significatifs et le zéro appartient à leurs domaines de confiance.

**Tableau 4** : Les valeurs des Coefficients du modèle conversion.

Facteurs réels	Facteurs codés	Estimation des coefficients	p-value	Signification	Intervalle de confiance à 95 %	
					Borne inférieure	Borne supérieure
Constante	/	<b>34,63</b>	<b>0,03</b>	<b>Signifiant</b>	<b>30,70</b>	<b>38,55</b>
% de la phase active (%)	A	<b>5,25</b>	<b>0,02</b>	<b>Signifiant</b>	<b>1,32</b>	<b>9,18</b>
Température (°C)	B	1,37	0,41	Non signifiant	-4,59	7,34
Temps (h)	C	-1,87	0,30	Non signifiant	-5,80	2,05
Rapport molaire	D	-3,00	0,12	Non signifiant	-6,93	0,93
Masse (g)	E	3,13	0,10	Non signifiant	-0,80	7,05
	AB	2,50	0,18	Non signifiant	-1,43	6,43
	AC	-0,75	0,12	Non signifiant	-6,71	5,21
	AD	-0,88	0,17	Non signifiant	-6,84	5,09
	AE	-3,00	0,12	Non signifiant	-6,93	0,93
	BC	-2,38	0,20	Non signifiant	-6,30	1,55
	<b>BD</b>	<b>-4,25</b>	<b>0,04</b>	<b>Signifiant</b>	<b>-8,18</b>	<b>-0,32</b>
	BE	-2,87	0,13	Non Signifiant	-6,80	1,05
	CD	-2,00	0,27	Non Signifiant	-5,93	1,93
	<b>CE</b>	<b>-5,13</b>	<b>0,02</b>	<b>Signifiant</b>	<b>-9,05</b>	<b>-1,20</b>
	DE	1,25	0,34	Non signifiant	-4,71	7,21

$R^2 = 0,85$  et  $R^2_{adj} = 0,63$  veut dire que le modèle conversion est fiable à 85 %.



**Figure 3** : Diagramme à barre des coefficients.

L'équation du modèle conversion s'écrit donc:

$$Y_1 = 34,63 + 5,25A - 4,25BD - 5,13CE \pm \varepsilon.$$

Classification des coefficients par ordre croissant :  $a_A > a_{CE} > a_{BD}$ .

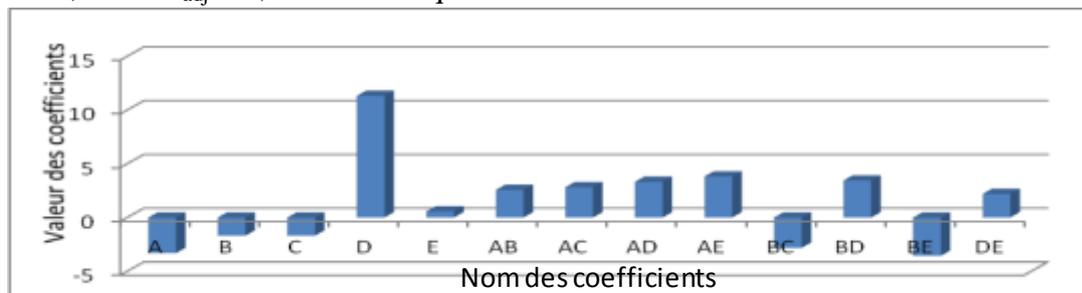
### II.2.3. Réponse sélectivité

Le tableau 5 indique les résultats du calcul des coefficients des contrastes. Le diagramme à barre de la figure 4 illustre ce tableau.

**Tableau 5** : Les valeurs des Coefficients du modèle sélectivité.

Facteurs réels	Facteurs codés	Estimation des coefficients	p-value	Signification	Intervalle de confiance à 95 %	
					Borne inférieure	Borne supérieure
<b>Constante</b>	/	<b>66,44</b>	<b>0,02</b>	<b>Signifiant</b>	<b>60,09</b>	<b>68,78</b>
% de la phase active (%)	A	-3,31	0,11	Non Signifiant	-7,66	1,03
Température (°C)	B	-1,69	0,38	Non signifiant	-6,03	2,66
Temps (h)	C	-1,69	0,38	Non signifiant	-6,03	2,66
<b>Rapport molaire</b>	<b>D</b>	<b>11,31</b>	<b>0,01</b>	<b>Signifiant</b>	<b>6,97</b>	<b>15,66</b>
Masse (g)	E	0,56	0,76	Non signifiant	-3,78	4,91
	AB	2,56	0,20	Non signifiant	-1,78	6,91
	AC	2,81	0,16	Non signifiant	-1,53	7,16
	AD	3,31	0,11	Non signifiant	-1,03	7,66
	AE	3,81	0,07	Non signifiant	-0,53	8,16
	BC	-2,81	0,16	Non signifiant	-7,16	1,53
	BD	3,43	0,10	Non Signifiant	-0,91	7,78
	BE	-3,56	0,09	Non Signifiant	-7,91	0,78
	CD	0,19	0,93	Non Signifiant	-5,80	6,17
	CE	-0,56	0,81	Non Signifiant	-6,55	5,42
	DE	2,19	0,26	Non signifiant	-2,16	6,53

$R^2 = 0,92$  et  $R^2_{adj} = 0,75$  veut dire que le modèle sélectivité est fiable à 92 %.



**Figure 4** : Diagramme à barre des coefficients.

L'équation du modèle sélectivité s'écrit :

$$Y_2 = 64,44 + 11,31D \pm \varepsilon..$$

Toutes les valeurs inférieures à 0,05 (p-value) indiquent que les termes du modèle sont significatifs et qui sont : D (le zéro n'appartient pas au domaine de confiance). Les autres termes ont un effet mais n'atteignent pas leurs valeurs limites pour être significatifs et le zéro appartient à leurs domaines de confiance.

#### **II.2.4. Optimisation**

L'optimisation (avec le logiciel Design-Expert) sert à trouver les conditions optimales de chaque paramètre pour maximiser la conversion en cyclohexène et la sélectivité en époxyde.

La fonction de désirabilité a été utilisée pour avoir les paramètres optimaux. Ceci a été obtenu en sélectionnant les conditions souhaitées afin d'avoir une conversion et une sélectivité maximale avec des intervalles égaux pour chacun d'eux. L'Expert-Design génère une liste de réponses qui les ordonnent selon la désirabilité des paramètres définis.

Rappelons que nous avons éliminé tous les facteurs et interactions dont le domaine de confiance comprend le zéro.

**Tableau 6** : Les paramètres de la réaction donnant les réponses optimales.

Réponses	Valeur maximum	Paramètres optimaux pour les deux réponses				
		A (%)	B (°C)	C (h)	D	E (g)
Conversion (%)	46	+1 (15)	+0,93 (74)	-1 (4)	+1 (1/0,5)	+1 (0,1)
Sélectivité (%)	84	+1 (15)	+0,93 (74)	-1 (4)	+1 (1/0,5)	+1 (0,1)

**Tableau 7** : Les paramètres optimaux trouvés par M<sup>eme</sup> S. EL-Korso.

Réponses	Valeur maximum	Paramètres optimaux pour les deux réponses			
		% de la phase active	Température (°C)	Rapport molaire	Masse (g)
Conversion (%)	45	5	70	1/1,3	0,1
Sélectivité (%)	77	5	70	1/1,3	0,1

En comparant entre les deux tableaux, nous pouvons dire que nous avons augmenté la sélectivité de **7 %** en travaillant dans les mêmes conditions en masse avec un pourcentage en vanadium élevé et dans un milieu pauvre en TBHP.

# Conclusion générale

Les matériaux X %  $V_2O_5/CeO_2$  avec X = 5, 10 et 15 % ont été préparés par imprégnation. D'après l'analyse DRX, la cérine est préservée après imprégnation du vanadium et les résultats de l'analyse par adsorption d'azote montrent une augmentation de la surface spécifique due à la dissolution et la re-précipitation de la cérine lors de la préparation du catalyseur.

L'activité de ces matériaux a été testée par la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant et l'heptane comme solvant. Plusieurs paramètres influent sur la conversion en cyclohexène et la sélectivité en époxyde parmi eux : **le pourcentage de la phase active, la température, le temps, le rapport molaire et la masse.**

Pour étudier l'influence de chaque paramètre seul ainsi que son interaction avec un autre paramètre, nous avons adopté un modèle mathématique simple et facile à interpréter : **le plan factoriel fractionnaire  $2^4$**  analogue au plan factoriel complet.

Les paramètres significatifs influençant sur la conversion sont : la masse, l'interaction température-rapport molaire et temps-masse, les autres paramètres n'ont pas d'effet.

Les paramètres significatifs influençant sur la sélectivité sont : le rapport molaire, les autres paramètres n'ont pas d'effet.

Les conditions optimales de la réaction d'époxydation du cyclohexène sont : masse du catalyseur = **0,1 g**, % de la phase active = **15 %**, Température = **74 °C** et le temps = **4 h**.

Ces résultats sont valables pour un seuil de risque de 5 % par rapport aux choix du modèle et des hypothèses introduites.

- [1] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk and R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2014**, *394*, 89-96.
- [2] S. Hamza Reguig épouse El-Korso in *Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de vanadium: VO<sub>2</sub>-MxOy (M= Ti, Si, Al, Zr, Ce). Application à l'oxydation du cyclohexène, Vol. Thèse de doctorat Tlemcen, Algeria* **2014**, p. 165.
- [3] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances* **2016**, *6*, 110375-110383.
- [4] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances* **2015**, *5*, 63382-63392.
- [5] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein and L. Pirault-Roy, *Journal of sol-gel science and technology* **2012**, *64*, 637-642.
- [6] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy and C. Kappenstein, *Bulletin of Materials Science* **2012**, *35*, 1187-1194.
- [7] S. Brahimi, S. Boudjema, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham and R. Bachir., *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* **2015**, *12*, 63-75.
- [8] G. Lewandowski and E. Milchert, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40*, 2402-2408.
- [9] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *Applied Clay Science* **2015**, *107*, 14-20.
- [10] A. S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen and S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *318*, 60-67.
- [11] H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani and I. Mohammadpoor-Baltork, *Ultrasonics Sonochemistry* **2010**, *17*, 453-459.
- [12] H. Salavati and N. Rasouli, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 4532-4538.
- [13] C. M. Chanquia, A. L. Canepa, K. Sapag, P. Reyes, E. R. Herrero, S. G. Casuscelli and G. A. Eimer, *Topics in Catalysis* **2011**, *54*, 160-169.
- [14] F. Farzaneh, E. Zamanifar and C. D. Williams, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *218*, 203-209.
- [15] D. R. Godhani, H. D. Nakum, D. K. Parmar, J. P. Mehta and N. C. Desai, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *415*, 37-55.
- [16] M. Nandi and A. K. Talukdar, *Journal of Porous Materials* **2016**, *23*, 1143-1154.
- [17] J. Goupy and L. Creighton, *Introduction aux plans d'expérience*, Dunod, Paris, **2000**, p. 304.

- [18] M. Zerrouki in *Etude de l'oxydation catalytique du cyclohexène par plan d'expérience*, Vol. *Mémoire de master* Tlemcen, Algeria, **2015**, p. 33.
- [19] M. Bensaad in *Etude de l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène catalysé par 5% Ru/Ti-PILC*, Vol. *Mémoire de master* Tlemcen, Algeria, **2015**, p. 33.
- [20] S. Boudjema in *Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène.*, Vol. *Thèse de doctorat* Tlemcen, Algeria, **2015**, p. 76.
- [21] J. Matta, D. Courcot, E. Abi-Aad and A. Aboukais, *Chemistry of materials* **2002**, *14*, 4118-4125.
- [22] W. Daniell, A. Ponchel, S. Kuba, F. Anderle, T. Weingand, D. Gregory and H. Knözinger, *Topics in Catalysis* **2002**, *20*, 65-74.
- [23] J. H. Kwak, J. E. Herrera, J. Z. Hu, Y. Wang and C. H. Peden, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *300*, 109-119.
- [24] F. Roozeboom, M. Mittelmeijer-Hazeleger, J. Moulijn, J. Medema, V. De Beer and P. Gellings, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 2783-2791.
- [25] X. Gu, J. Ge, H. Zhang, A. Auroux and J. Shen, *Thermochimica Acta* **2006**, *451*, 84-93.
- [26] S. Boudjema, M. Zerrouki and A. Choukchou-Braham, *International Journal of Scientific and Engineering Research* **2016**, *7*, 2229-5518.