



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

Mme BOUZAR Nassima

Sur le thème

Optimisation des paramètres d'oxydation catalytique de cyclohexène par les polyoxométalates à l'aide de la méthodologie de surface de réponse

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Mr HASSAINE Reda	MRB	CRAPC
Encadrante	M ^{elle} BOUDJEMA Souheyla	MCA	Université de Ouargla
Examineur	Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	M ^{elle} AMEUR Nawel	MCA	EPSTO-Oran

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

Remerciement

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **Noureddine CHOUKCHOU BRAHAM**, Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen a qui nous avons le plaisir d'exprimer notre gratitude.*

*Tous mes remerciements à Madame **Souheyla BOUDJEMA**, Maître de conférences A à l'université d'Ouargla qui m'a encadrée tout le long de la réalisation de ce modeste mémoire et qui par son dévouement actif dans le milieu universitaire, était pour moi une source de motivation, et surtout sa disponibilité, ses connaissances et ses conseils qui m'ont été très utiles théoriquement et pratiquement. Une fois encore mes remerciements et mes gratitudees à Monsieur **Mostapha ZERROUKI** qui a beaucoup sacrifié de son temps et d'important effort pour m'orienter dans le bon sens.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Réda HASSAINE**, Maître de conférence, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*J'associe à ces remerciements **Abderrahim CHOUKCHOU BRAHAM**, professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner mon travail.*

*Je suis également très honorée de la présence de Madame **Nawel AMEUR**, Maître Assistante à l'université de Oran. Je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier **Fatima MOKRI**, **Soumia OUMILOUD** et **Sofiane NEGADI** qui m'ont beaucoup aidé à réaliser mon travail.*

Je dois exprimer mes reconnaissances affectueuses à tous nos professeurs qui ont participé à notre formation.

Enfin j'adresse également mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire LCSCO, pour leur sympathie, leur amitié et leur bonne humeur. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec eux.....

Dédicaces

Je dédie ce mémoire

A mes chers parents qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.

QU'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A ma petite sœur Ghizlene, mes frères Ramzi et Charaf Eldine , ma grande mère et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion de la réalisation de ce travail. Ils ont

Chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A mon marie qui m'a donné l'amour et la vivacité.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de

Succès.

A tous ceux que j'aime.

Merci !



Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Polyoxométalates 2

I.1 Définition 2

I.2. Structure des POMs 2

I.3. La structures de type Keggin ($m/x = 12/2$).....3

I.4. Propriétés des POMs 3

II. Les argiles activées par l'acide.....4

III. L'oxydation du cyclohexène.....4

III.1. Introduction.....5

IV. La théorie des plans d'expériences.....7

IV.1 Définition.....7

IV.2. Modélisation mathématiques.....7

IV.3. Différents types de plan d'expérience.....8

IV.4 Le plan surface de réponse :

a Introduction.....8

b Procédure de méthodologie des surfaces de réponse (Stratégie d'optimisation)..9

c Plan des surfaces de réponse.....10

Chapitre II: Partie expérimentale

I. Préparation des catalyseurs 11

I.1 Préparation de l'hétéro-polyanion $H_4 [PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O]$ 11

I.2 Préparation du support11

I.3 Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation (x %PVW/H-mont):

I.4 Préparation des catalyseurs par voie d'intercalation :..... 11

II Techniques de caractérisation des catalyseurs 12

II.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)12

II.2. Diffraction des rayons X12

II.3. Analyse texturales (BET)	14
III. Epoxydation du cyclohexène.....	15
III.1. Choix des facteurs	15
III.2. Mode opératoire du test	15
III.3. Dosage iodométrique	16
III.4. Chromatographie en phase gazeuse.....	17
Principe.....	17
IV. Optimisation de la performance de la réaction d'oxydation	18
Chapitre III : Résultats et Discussions	
I. Caractérisation des catalyseurs préparé.....	19
I.1 Analyse texturale BET	19
I.2 Analyse structurale DRX.....	20
I.3 Analyse par infra-rouge à transformé de Fourier : IR-TF.....	22
II. Plan d'expérience.....	23
1. La sélection des facteurs influents la réponse et de leurs domaines d'études.....	23
2 Le choix de plan d'expérimentation et la réalisation des expériences.....	24
3. Analyse statistique et optimisation.....	25
a. Analyse de variance.....	25
b. Vérification de l'adéquation du modèle.....	26
4 La génération d'équation du modèle de régression linéaire.....	28
5. La représentation graphique du modèle et L'obtenir des conditions optimales.....	28
a. Représentation graphique du modèle.....	28
b. Optimisation.....	31
IV Conclusion générale.....	33

Liste des figures

Figure I.1 : Les différentes structures des hétéropolyanions.....	3
Figure I.2 : La réaction d'oxydation du cyclohexène.....	5
Figure I.3 : Les points expérimentaux pour 3 facteurs suivant un plan composite centrale	10
Figure II.1 : Isothermes d'adsorption selon classification UPAC.....	14
Figure III. 1 :Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs préparés.....	19

Figure III.2 : Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminées par la méthode BJH.....	19
Figure III.3.et III.4 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs.....	21.
Figure III.5 : Spectres IRTF des matériaux : (a) Argile purifiée, (b) Hmont, (c) : PVW, (d) 20%PVW/H-mont, (e) 20%PVW intercale.....	22
Figure III.6 : Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour la conversion et la sélectivité en époxyde et cyclohexane diol.....	26
Figure III.7 : Les courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes à l'interaction CD et AD pour la conversion de cyclohexène.....	27
Figure III.8 : Les courbes de réponses en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes à l'interaction BD et CD pour la sélectivité en époxyde de cyclohexane et trans-1,2-cyclohexanediol.....	28
Liste des tableaux :	
Tableau I.1 : Les réactions d'oxydations du cyclohexène avec différentes conditions catalysées par les POMs à base de Ru,V,Mo et W.....	6
Tableau I. 2 : Conditions optimales de l'oxydation catalytique du cyclohexène.....	6
Tableau II. 2 : Les paramètres étudiés dans la réaction.....	14
Tableau II.3. La matrice d'expérience en fonction des différents facteurs.....	15
Tableau II.4 : Les temps de rétention de chaque constituant.....	16
Tableau III. 1 : Les propriétés texturales des catalyseurs.....	18
Tableau III.2. Les facteurs indépendants et leurs niveaux codés et réel pour le PCC.....	22
Tableau III.3. Matrice de plan composite centré fractionnaire pour cinq facteurs, ainsi que les réponses expérimentales.....	23
Tableau III.4. Analyse de la variance et effets des coefficients du modèle qui relie les réponses aux facteurs.....	24
Tableau III.5. Les coefficients statistiques pour valider les modèles.....	26

Introduction

-

L'oxydation sélective du cyclohexène présente un grand intérêt en raison de la possibilité d'obtenir une variété de produits utiles, à la fois par oxydation directe de la double liaison carbone-carbone et par oxydation allylique [1]. Cependant, ces réactions sont généralement conduites en utilisant des oxydants (H_2O_2 , TBHP, O_2 ...). Cette oxydation est une méthode importante pour la synthèse d'intermédiaires chimiques dans la fabrication de produits de base (produits chimiques de grande valeur, produits pétrochimiques, produits agrochimiques et pharmaceutiques) [2].

Différents paramètres influencent la réaction d'oxydation du cyclohexène (la conversion et les sélectivités), tels que la masse de catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire (oxydant / cyclohexène), le solvant, le type et la méthode de préparation du catalyse, etc... Ces facteurs doivent être pris en compte afin de déterminer les conditions opératoires pour avoir la meilleure conversion avec la meilleure sélectivité.

Les matériaux poreux à base de polyoxométalates et d'argile (20%PVW/H-mont et 20% PVW-inter) ont été synthétisés et caractérisés par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX) et adsorption-désorption de N_2 (BET). L'activité catalytique de ces catalyseurs obtenus a été examinée par l'oxydation du cyclohexène avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les produits obtenus par la réaction ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

La méthodologie de surface de réponse (MSR) basée sur le plan composite centré (PCD) en tant que technique statistique multivariée [3] a été utilisée pour optimiser les niveaux des facteurs de fonctionnement les plus importants permettant d'améliorer les taux des réponses [4]. Les deux réponses choisies sont la conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde de cyclohexane et en trans-1,2-cyclohexanediol. La génération du plan d'expériences, l'analyse statistique et l'optimisation ont été réalisés à l'aide du logiciel design-Expert version 7.0.0.



Etude Bibliographique

I. Les polyoxométalates :

I-1 Définition :

Les polyoxométalates (POMs) sont des catégories de grappes nanométriques de métal-oxoanion de métal de transition du groupe IV à VI [5]. Ce sont des anions métal-oxygène qui montrent des structures variées de composition chimique et d'architecture [6]. Ils ont montré aussi des activités biologiques: anticancéreuse, antibactérienne, antiprotozoaire et autres antivirales et antidiabétiques [7].

Les POMs peuvent être formés tout dépend du choix des réactifs, la température et l'ajustement du pH. Ils sont stables à l'état solide et en solution, ce qui les rend utilisables comme des catalyseurs homogènes et hétérogènes [8]. Ils sont plus avantageux que les métaux nobles dans les réactions catalytiques telles que le ruthénium, tungstène, vanadium, molybdène...[9].

I-2 Les différentes structures des POMs :

Les polyoxométalates sont classés en deux familles différentes : les isopolyanions et hétéropolyanions. Ces derniers sont très grands que les isopolyanions tel que leur diversité en taille, forme, polarité, distribution de la charge en surface et potentiel redox et aussi plus symétrique [9].

Les isopolyanions ont une formule générale $[M_mO_y]^{P-}$, où M :métal et O oxygène , composés octaèdres MO_6 [6]. Si il y a des hétéroatomes X (phosphore ,le silicium, l'arsenic, le fer ou le cobalt) , cette formule devient $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, avec M est métal de transition à haut degré d'oxydation telque : Mo, W, V, Nb [10].

Parmi les différentes classes structurales des POMs, et par précision **les hétéropolyanions**, on site 3 types (Figure I.1) :

- La structure de Keggin : $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$
- La structure de Dawson : $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$
- La structure d'Anderson : $[XM_6O_{24}]^{n-}$

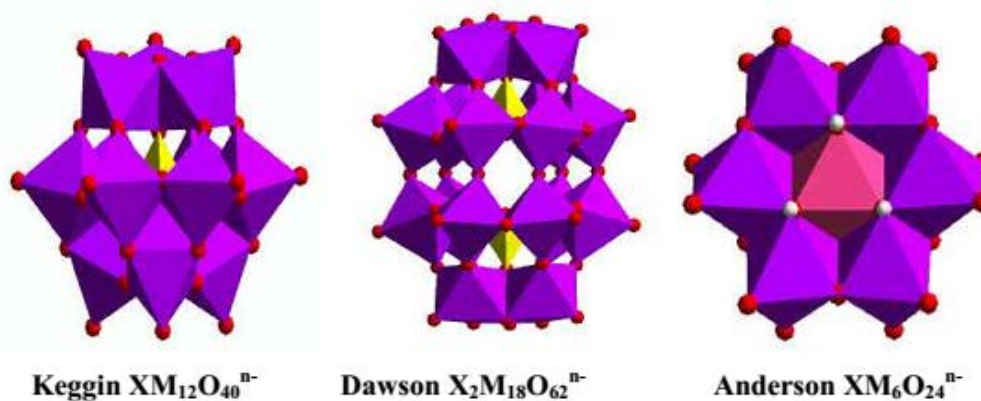


Figure I.1 : Les différentes structures des hétéropolyanions.[11]

I.3. La structure de type Keggin :

Nous décrivons l'un de ces structures la plus connue des POMs à base des hétéropolyanions d'un rapport M/X égale à 12 [11]. La forme Keggin qui joue un rôle important dans la recherche [12]. Ce modèle possède un tétraèdre XO_4 (quatre atomes liés avec l'hétéro-élément) qui est entouré par 12 octaèdres MO_6 dont l'atome métallique situe au centre et lié par six atomes d'oxygène aux sommets. Ces deux groupements sont associés mise en commun d'arête pour former un groupe trimétallique M_3O_{13} , et les atomes d'oxygène sont divisés en 4 types d'atomes :

O_a : 4 atomes, communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .

O_b : 12 atomes, communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} .

O_c : 12 atomes, communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .

O_d : 12 atomes, reliés à un seul atome métallique M [13].

I.4. Les propriétés des POMs :

Les polyoxométalates possèdent divers propriétés tels que :

- ✓ les POMs sont des meilleurs électrocatalyseurs à cause de leur électron et leur comportement de réservoir de protons [14].
- ✓ Leurs propriétés acides-bases telles que les acides de Bronsted présentent une résistance élevée par rapport aux acides solides classiques.
- ✓ Les POMs sont utilisés comme des supports pour les nanoparticules[15].

Par contre, ils ont quelques inconvénients communs aux systèmes homogènes. Nous citons principalement le problème de séparation et donc de leur réutilisation, sachant que ces derniers sont relativement chers. Aussi, ils présentent une faible surface spécifique ($1-10 \text{ m}^2/\text{g}$) [14].

II. Les argiles activées par l'acide :

Les argiles activées par acide peuvent être utilisées comme support efficace car ils présentent une surface spécifique importante, un volume de pores, un diamètre de pores et une acidité à la surface remarquable [16]. En particulier, la montmorillonite activée par un acide a été largement utilisée comme support inorganique pour l'immobilisation de catalyseurs homogènes afin de construire divers catalyseurs hétérogènes pour diverses réactions chimiques [17-20] . En utilisant des catalyseurs à base d'argile, on peut effectuer une chimie verte respectueuse de l'environnement, tant au niveau industriel que de laboratoire [21].

Les argiles montmorillonites sont des composés de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté avec une formule chimique, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, plusieurs argiles sont produites par la montmorillonite naturelle à cause de leurs propriétés physicochimiques : Faible toxicité, cout modéré, recyclable, non corrosive et la nature écologique des catalyseurs à base d'argiles [22].

Ces argiles peuvent être activé par l'acide et les utilisées comme des catalyseurs efficaces dans plusieurs réactions comme : l'époxydation avec les alcools et les amines comme des nucléophiles, sans solvant et à température ambiante pour une conversion et une sélectivité élevée en époxyde. Et leur modification par l'acide épuise la structure en couches et produit des méso et micropores [23].

III. L'oxydation du cyclohexène :

III.1. Introduction :

L'origine pétrochimique des alcènes donne une importance à plusieurs réactions industrielles ; parmi ces réactions, la réaction d'oxydation catalytiques du cyclohexène [24].

D'après les études, l'oxydation du cyclohexène devient indispensable pour l'industrie chimique car les produits obtenus de cette réaction, sont utilisés pour produire une grande variété de produits chimiques fins, en fonction des catalyseurs et des conditions de réaction [25].

Parmi les différents catalyseurs, cette réaction d'oxydation a été étudié profondément sur les polyoxométalates supportés sur l'argile traité par l'acide ;la montmorillonite (H-mont) comme catalyseur en utilisant H_2O_2 comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant pour apprécier la performance de ce catalyseur [26].

Les produits obtenus de cette réaction sont :

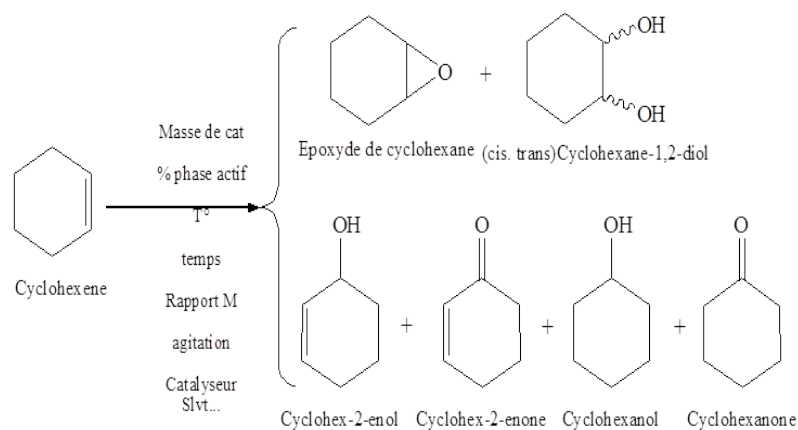


Figure 1 : La réaction d'oxydation du cyclohexène [27]

Généralement cette réaction d'oxydation donne plusieurs produits à savoir l'oxyde de cyclohexène qui est un intermédiaire indispensable pour produire les composés en chimie fine. Cyclohexène-1-ol et 2-cyclohexène-1-one sont utilisés dans la fabrication de produits chimiques pharmaceutiques de grande valeur [27].

L'époxyde du cyclohexène issu de cette réaction ouvre un chemin de développement d'évolution d'une chimie douce et verte pour produire l'acide adipique. Ce dernier est utilisé comme matière première pour la fabrication du Nylon 6,6 [28], polyamide, polyuréthanes, plastifiants et les produits pharmaceutiques [29].

Divers systèmes catalytiques pour l'oxydation du cyclohexène sous différentes conditions catalysés par les polyoxométalates à base de vanadium, ruthénium, molybdène et tungstène ont été développés (Tableau I.1 et I.2).

D'après cette recherche, on constate que la réaction d'époxydation du cyclohexène est influencée par différents paramètres quantitatifs tels que : la masse du catalyseur, le pourcentage de la phase active déposée sur le support, le temps et la température de réaction, le rapport molaire (cyclohexène/oxydant),... et d'autres facteurs qualitatifs tels que : la nature du support, la nature du catalyseur, le type de l'oxydant, la méthode de préparation,...etc. D'où, la difficulté d'interprétation de chaque paramètre seul pour chercher les conditions optimales nous mène à utiliser un outil mathématique. Pour cela, l'introduction de la notion du plan d'expérience est indispensable dont 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 I.1 : Les réactions d'oxydations du cyclohexène avec différents conditions catalysé par les POMs à base de Ru,V,Mo et W.

Catalyseur	Oxydant	Solvant	Température °C	Masse g	Temps h	Conversion %	Sélectivité %	Ref.
PW ₁₁ Co	H ₂ O ₂	Acétonitrile	60	0.10	10	28	Produits allylique = 90,4	[30]
1% Au/GaW11-APTES@SiO ₂	O ₂	Sans solvant	80	0.05	24	69	Epoxyde de cyclohexane= 4,6 cyclohexanol= 56,87 cyclohexanone=28.38	[31]
PW12/Mg-Al LDH(Re)	O ₂	Acétonitrile	60	0.10	1.5	100	Epoxyde de cyclohexane = 95,9	[12]
ZrO ₂ -PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂	Acétonitrile	60	0.03	9	28	cyclohexénone =34 cyclohexenenol = 27 Epoxyde de cyclohexane = 0 Cyclohexane 1,2-diol = 17	[32]
ZrO ₂ -PW ₁₁ TiO ₄₀	H ₂ O ₂	Acétonitrile	60	0.03	9	43	cyclohexenone = 34 cyclohexenenol = 30 Epoxyde de cyclohexane = 0 Cyclohexane 1,2-diol = 17	[32]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂	Acétonitrile	60	0.03	9	57	cyclohexenone = 17 cyclohexenenol = 9 Epoxyde de cyclohexane = 9 Cyclohexane 1,2-diol = 51	[32]

Tableau I.2 : Conditions optimales de l'oxydation catalytique du cyclohexène

Catalyseur	oxydant	Solvant	Température °C	Masse G	Temps H	Conversion %	Sélectivité%	Réf
10% PVMo/H-mont	H ₂ O ₂	Acétonitrile	70	0.025	9	71	Epoxyde de cyclohexane =17 Cyclohexane 1,2-diol = 37	[24]
20% PVMo/H-mont							Cyclohexane 1,2-diol = 92	
10 % PRuW/H-mont	H ₂ O ₂	Acétonitrile	80	0,075	9	80	Cyclohexane 1,2-diol = 90	[27]

Deux travaux basés sur la théorie des plans d'expériences ont été traité au niveau de notre laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique par S. Boudjema et son équipe (Tableau I.2).

IV La théorie des plans d'expérience :

IV.1. Définition :

Pour permettre appréhender et de modéliser des phénomènes complexes on utilise : **Les plans d'expériences**, ce sont des outils utilisés pour examiner systématiquement différents types de problèmes qui se posent à la recherche, de l'industrie...[33]. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire, alors, il est nécessaire de planifier les expériences de telle manière à obtenir des informations intéressantes et avoir comment choisir les expériences pour , [33]:

- ✓ Avoir des meilleurs résultats,
- ✓ Eviter de réaliser des expériences inutiles,
- ✓ Obtenir la meilleure précision possible sur les résultats,
- ✓ Permettre d'avancer à coup sûr,
- ✓ Etablir la modélisation du phénomène étudié,
- ✓ Apercevoir la solution optimale. [34]

La résolution de ces problèmes se fait à l'aide des logiciels de construction des plans d'expériences (comme SPSS, design-expert...) qui nous donne les résultats et les représentations graphiques qui les illustrent [35].

Le but de ce travail est de s'intéresser à **la réponse** qui peut être une sélectivité ou bien la conversion du cyclohexène, et qui sont influencée par des paramètres **quantitatifs** (la masse du catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire ...) et des paramètres **qualitatifs** (la méthode de préparation des catalyseurs...) [35]. Lorsque l'un de ces facteurs varie on dit qu'il change **le niveau**, on qualifie deux niveaux nécessaires un **niveau haut** et un **niveau bas**.

IV.2. Modélisation mathématiques :

La fonction mathématique reliant la réponse aux facteurs est comme suit

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_{ij} \pm \varepsilon$$

a_0 : la moyenne des réponses.

X_i : le niveau de facteur i .

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

a_i, a_{ij} : les Coefficients du modèle.

ε : l'écart type expérimental.

IV.3. Différents types de plan d'expérience :

Il existe différents types de ce plan d'expériences tel que :

- Les plans factoriels complets.
- Les plans factoriels fractionnaires.
- Les plans surfaces de réponses, ...etc.

Les plans factoriels complet et fractionnaire n'utilisent que deux niveaux par facteur et les modèles mathématiques utilisés est du premier degré par rapport à chaque facteur. Ces plans sont les plus employés car ils permettent le criblage des facteurs et conduisent parfois à des modélisations simples mais insuffisantes. Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés et où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré, tel que : **les plans surfaces de réponses**.

IV.4. Le plan surface de réponse :

a. Introduction

Différents facteurs influencent les réponses de la réaction d'oxydation du cyclohexène (la conversion et les sélectivités), tels que la masse, la température, le temps le rapport molaire, etc. Pour déterminer une meilleure conversion et une meilleure sélectivité, il est nécessaire de prendre en compte et d'optimiser ces facteurs.

Dans cette étude, une méthodologie des surfaces de réponse (MSR) basée sur le plan composite centré (PCD) en tant que technique statistique multivariée sera utilisée pour optimiser les niveaux des facteurs significatifs permettant d'améliorer le taux de conversion et de sélectivité.

b. Procédure de méthodologie des surfaces de réponse (Stratégie d'optimisation)

Dans la méthodologie des surfaces de réponse, les modèles mathématiques générés à l'aide des données du plan d'expériences définissent les relations entre les facteurs indépendantes et la réponse. Ces modèles sont utilisés pour analyser les effets des facteurs indépendants et leurs interactions sur la réponse, ainsi que pour optimiser le processus. Les résultats sont généralement présentés sous forme de courbes en 2-D et 3-D. La MSR nécessite l'utilisation de plans statistiques

expérimentaux, la modélisation de régression linéaire et les méthodes d'optimisation. Plusieurs étapes sont impliquées dans l'application de MSR en tant qu'outil d'optimisation. Ceux-ci incluent [36]: (i) la sélection des facteurs influent la réponse et de leurs domaines d'études, (ii) la sélection de plan expérimental et la réalisation des expériences, (iii) la génération d'équation du modèle de régression linéaire sur la base des résultats expérimentaux, (iv) vérification de l'adéquation du modèle et (v) la représentation graphique du modèle et d'obtenir des conditions optimales [36].

c. *Plan des surfaces de réponse*

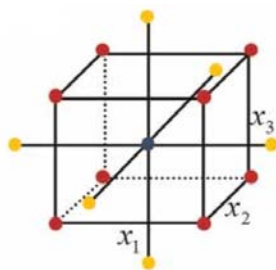
Différents méthodologies des surfaces de réponse sont disponibles pour la réalisation des expériences. Ces plans diffèrent les uns des autres par rapport à leur sélection de points expérimentaux et le nombre des essais. Les modèles expérimentaux utilisés couramment sont [37, 38] : (i) les plans de Doehlert (ii) Les plans de Box-Behnken [39] et (iii) les plans composite centrale [3]...etc. Le plan composite centrale représente un bon choix en raison de son efficacité élevée par rapport au nombre d'essais nécessaires [40]. Le plan composite centrale fractionnaire a été appliquée afin d'optimiser les niveaux des facteurs permettant d'améliorer la réponse.

Un plan factoriel fractionnaire (PFF) 2^{4-1} a été utilisé pour sélectionner les facteurs les plus significatifs qui peuvent influencer sur la réaction. De cette façon, seuls les facteurs statistiquement significatifs seraient étudiés dans le plan d'optimisation. Par conséquent, le nombre d'expériences serait réduit dans le plan composite central [41]. Dans le PFF, le nombre d'expériences peut être réduit en supposant que les effets d'interaction entre trois facteurs ou plus sont faibles par rapport aux effets principaux et aux effets d'interaction entre deux facteurs [42]. Le nombre d'expériences pour PFF est donné par 2^{k-p} , où k est le nombre de facteur, p un nombre entier indiquant le degré de fractionnement du plan expérimental. Lorsque p est égal à zéro, le plan expérimental est plan factoriel complet PFC [43].

Le plan composite central a été introduit par Box et Wilson en 1951 comme alternative au plan factoriel complet ou fractionnaire [44]. Le plan composite central consiste en un plan factoriel à deux niveaux, un point central et un plan supplémentaire dans lequel les points expérimentaux sont à une distance α du centre. Le nombre total de points du plan nécessaires (N) est déterminé par l'équation suivante : $N = 2^f + 2f + C_p$, Où f est le nombre de facteurs et C_p le nombre de points centraux [45, 46] . Pour que les coefficients répondent au critère de *presque-orthogonalité*, il faut alors calculer α de la relation suivante [37]:

$$\alpha = \left[\frac{n_f (\sqrt{n_0 + n_f + n_\alpha} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right]^{1/4} \quad (1)$$

La valeur de α dépend du nombre de points au centre, du nombre de points du plan factoriel et du nombre des points en étoile. Le plan composite centrale offre une efficacité assez élevée pour un maximum de cinq ou six facteurs et commence ensuite à diminuer rapidement [36]. Les plans composites centraux se composent de points factoriels et de points axiaux qui aident à la stratégie séquentielle d'expérimentation. Si la déviation est importante entre la moyenne et le centre, le plan factoriel peut être augmenté avec des points axiaux pour obtenir le plan composite central. Les plans composites centraux sont économiques et donc populaires dans la recherche industrielle [4].



nombre des expériences = 17

- (●) Points factoriels
- (●) Points centraux
- (●) Points axiaux

Figure I.2. Les points expérimentaux pour trois facteurs suivant un plan composite centrale [36].

Afin de déterminer s'il existait une relation entre les facteurs et les réponses examinées, les données collectées ont été analysées statistiquement à l'aide d'analyses de régression. Les réponses peuvent être exprimées sous forme d'équations polynomiales de second ordre suivante [3, 47]:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 \quad (2)$$

où y est la réponse prédite (prévue) ; k le nombre de facteurs ; x_i et x_j sont les facteurs qui influencent la réponse prédite y ; β_0 est le coefficient constant ; β_i , β_{ij} et β_{ii} sont les coefficients de terme linéaire, d'interaction et quadratique, respectivement. Les paramètres de coefficient des modèles de second ordre sont estimés à l'aide d'une analyse de régression linéaire multiple utilisant le logiciel Design-Expert 7.0.0.

Techniques Expérimentales

I. Préparation des catalyseurs :

I-1 Préparation de l'hétéro-polyanion $H_4 [PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O]$:

L'acide tungstovanadophosphorique $H_4 [PW_{11}VO_{40} \cdot 8H_2O]$ (*noté PVW*) a été préparé par monsieur ZERROUKI Mostapha dans le cadre de doctorat (Elle est en cours de préparation).

I-2 Préparation du support :

Au premier lieu, la bentonite est prélevée du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel) près de Maghnia, wilaya de Tlemcen. Avant l'activation par acide de cette argile, la bentonite fait passer par les étapes préliminaires telles que : concassage, séchage, broyage et purification de la Bentonite selon des méthodes décrites dans la littérature [27].

La bentonite activée par acide (Hmont) est obtenue par chauffage de 5 g de la bentonite purifié à reflux avec une solution de HCl de concentration (1,5M) à température 80 °C sous agitation pendant 4 heures. Après refroidissement, le résidu a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d'AgNO₃). Il est, ensuite, séché à 80 °C [27].

I-3 Préparation des catalyseurs par voie d'imprégnation (x %PVW/H-mont) :

Une quantité appropriée de PVW a été dissous dans 100 mL d'eau, et a été ajouté à 2 g de l'argile activée par acide H-mont. Le mélange est laissé sous une agitation constante pendant 24 h. Puis, l'échantillon est séché à 110 °C (4 h) et ensuite calciné à 250 °C pendant 4 h avec un pas de 2 °C/min [48].

Les catalyseurs obtenus sont nommés : *10%PVW/H-mont* et *20%PVW/H-mont*.

I-4 Préparation des catalyseurs par voie d'intercalation :

2 g d'argile purifiée sont dissous dans 100 mL d'eau désionisée. Après, un ajout goutte à goutte de 4 g de cetyltriméthylammonium bromide CTAB (dissous dans 10 mL d'éthanol pure) sur la solution argileuse avec une agitation pendant une heure, un gel se forme. Puis, ajuster le pH à 2 avec une solution de HCl.

Par la suite, la quantité nécessaire de PVW est dissoute dans 10 mL d'eau et ajouté goutte à goutte au gel préparé sous une forte agitation, le mélange obtenu est agité pendant 4 h. 10 mL du tetraorthosilicate (TEOS) sont ajoutés, suivi par une agitation pendant 12 h à température ambiante. Le mélange obtenu est mis dans un autoclave et chauffé dans un four à 110 °C pour 24 h. Après

refroidissement, le produit est séparé par filtration et lavé avec l'eau désionisée et séché dans un four à 110 °C. Puis, l'échantillon sec est calciné à 400 °C pendant 6 h avec une montée en température 2°C/ min. Le catalyseur obtenu est nommé : 20% PVW-inter.

II. Caractérisation des catalyseurs :

II-1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IRTF) :[49]

C'est une analyse scientifique basée sur l'identification et la quantification de la nature des liaisons chimiques des particules. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types vibrations (d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones. Le rayonnement proche de l'infrarouge est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde qui varie entre 4000 à 14000 cm⁻¹. Moyen infrarouge est de 400 à 4000 cm⁻¹, et Lointain infrarouge qui s'étend de 400 jusqu'à 200 cm⁻¹.

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500 cm⁻¹) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilant Technologies Cary 640 série IRTF)

II-2 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'une des méthodes les plus importants pour identifier un composé, elle est basée sur l'interaction du rayonnement X. Cette interaction est justifiée par la loi de Bragg .

$$2 d (hkl) \times \sin \theta = n \times \lambda$$

Avec : d (hkl) : la distance réticulaire des plans atomiques (h k l).

λ : La longueur d'onde du rayonnement.

n : ordre de l'interférence.

θ : angle d'incidence du rayonnement X sur le plan réticulaire hkl.

Le diffractomètre utilisée est de marque RIGAKU modèle Miniflex 600 Guidance en configuration Bragg-Brentano avec un tube de rayons X à anticathode de Cu (1,541874 Å). Les conditions d'acquisition correspondent à un intervalle d'angle 2 θ variant de 2,5 à 70 °, pas de

mesure égale à $0,03^\circ$ (en 2θ) et temps d'acquisition ou une durée d'intégration (un temps de comptage) de 1 seconde.

II-3 Analyse texturale BET :

Une méthode d'analyse basée sur l'étude des composés poreux et le pouvoir de déterminer leurs surfaces spécifiques (m^2/g) par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller et d'autres paramètres relatés : volume poreux et le diamètre des pores sont calculés par la méthode de BJH pour les mésopores et la méthode tplot ou α plot dans le cas de micropores [50].

La mesure de surface selon BET revient à déterminer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz sur le solide. Telque la surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de quantité d'azote adsorbée sous pression et température d'ébullition d'azote liquide et sous pression atmosphérique normal. Les informations sont interprétées selon ce modèle de BET

Cette méthode se résume dans une relation **d'isotherme d'adsorption** pour tracer la courbe $V = f(P/P_0)$

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

V : Volume du gaz adsorbé.

P : La pression du gaz utilisé.

P_0 : La pression de vapeur saturante du gaz

C_{BET} : Constante BET.

D'où on peut déterminer la surface BET par la relation suivante [13]

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

S_{BET} : Surface spécifique (m^2/g).

σ : La surface occupée par l'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$).

V : Volume adsorbé avec des conditions normales de température et pression.

D'après la classification de Brunauer, Emmet et Teller, il ya 5 isothermes, IUPAC a rajouter un sixième isotherme (Voir figure II.1) .[13]

Isotherme de type 1 : formation de la monocouche adsorbée physiquement ou chimiquement, ce type est obtenu sur les matériaux microporeux.

Isotherme de type 2 : lorsque la surface est presque recouvert dans la monocouche, la polycouche va apparaissent. Ce type est obtenu sur les macroporeux ou les non poreux.

Isotherme de type 3 : l'apparition des polycouches, ce qui montre qu'il y a un cycle d'adsorption préférentiel.

Isotherme de type 4 et 5 : est obtenu sur les matériaux mésoporeux.

Isotherme de type 6 : correspond à l'enthalpie d'adsorption quasi-nul [51].

Les analyses sont faites sur un appareil Quantachrome NOVA 1000^e. L'échantillon subit un dégazage sous vide à 150 °C, pendant deux heures et trente minutes.

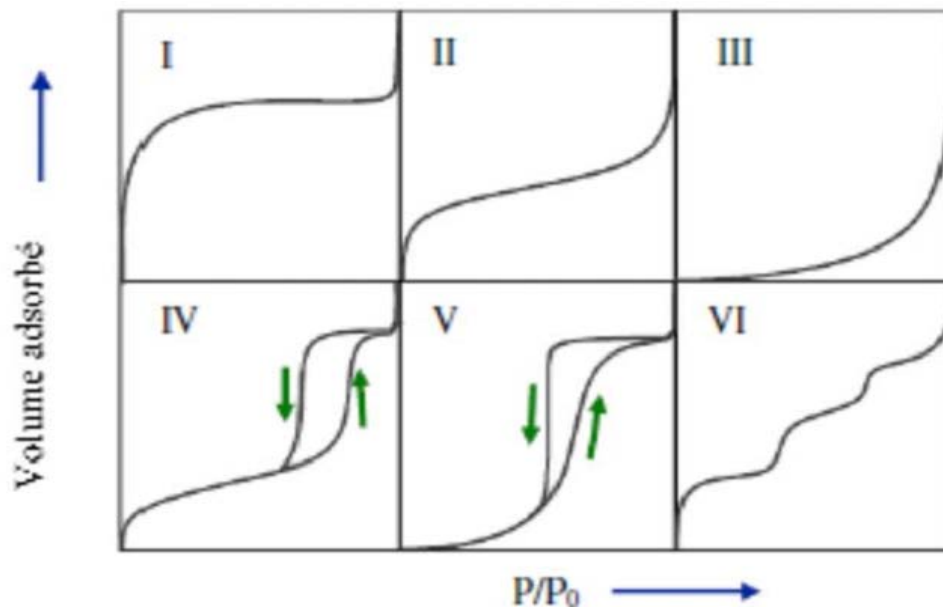


Figure II.1. Isothermes d'adsorption selon classification UPAC.

III. Epoxydation du cyclohexène :

III.1. Choix des facteurs :

D'après la recherche bibliographique, il y a des facteurs quantitatifs et qualitatifs influençant sur la réaction d'oxydation du cyclohexène. Les paramètres choisis avec leur niveau sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Les paramètres étudiés :

Facteur codé	Facteur	Type de facteur	Niveaux		
			Bas (-1)	Haut (+1)	Centre (0)
A	Masse(g)	Quantitatif	0.025	0.075	0.05
B	Température (°C)	Quantitatif	60	80	70
C	Temps(h)	Quantitatif	3	9	6
D	Rapport molaire	Quantitatif	0.33	1	0.665
E	Méthode de préparation	Qualitatif	imprégnation	Intercalation	

III.2. Mode opératoire du test :

Dans un ballon tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant et un thermomètre, mettre 10 mL du solvant acétonitrile avec 1mL d'étalon standard (1,2 diméthoxyéthane) puis ajouter 3ml du réactif initial le cyclohexène. Le système est maintenu sous agitation forte pendant 10 min dans un bain de sable, on prélève à t_0 0,1ml du mélange avec 0,9 mL d'acétonitrile, pour injection dans la CPG.

Introduire une masse calculée du catalyseur PVW, ajouter une masse de 2,6 ml d'oxydant H_2O_2 (30 mmol). Les produits obtenus de cette réaction sont analysés par la chromatographie en phase gazeuse CPG à partir des prélèvements à t_0 et t_f à l'aide d'une micro seringue (0,2 μ l).

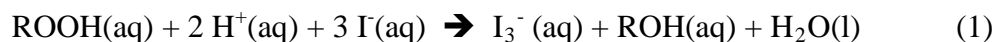
La matrice d'expérience réalisée selon le plan **surface de réponse** de type composite centré est donnée dans le tableau II.3.

Tableau II.3. La matrice d'expérience en fonction des différents facteurs.

	Masse du catalyseur (g)	Température (°C)	Temps (h)	Rapport molaire	Méthode de préparation
1	0,075	80	9,0	1/1	imprégnation
2	0,075	80	3,0	1/1	imprégnation
3	0,075	60	9,0	3/1	imprégnation
4	0,025	80	3,0	3/1	imprégnation
5	0,075	60	3,0	3/1	imprégnation
6	0,025	60	9,0	1/1	imprégnation
7	0,025	80	9,0	3/1	imprégnation
8	0,025	60	3,0	1/1	imprégnation
9	0,015	70	6,0	2/1	imprégnation
10	0,085	70	6,0	2/1	imprégnation
11	0,050	56	6,0	2/1	imprégnation
12	0,050	84	6,0	2/1	imprégnation
13	0,050	70	1,8	2/1	imprégnation
14	0,050	70	10,2	2/1	imprégnation
15	0,050	70	6,0	0,6/1	imprégnation
16	0,050	70	6,0	3,4/1	imprégnation
17	0,050	70	6,0	2/1	imprégnation

III.3. Dosage iodométrique :

Cette méthode est utilisée pour connaître la concentration de la phase aqueuse en H_2O_2 , le pouvoir oxydant de ce dernier est utilisé pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- (en milieu acide) (Eq2) puis dosé avec le thiosulfate (Eq1).



Mode opératoire : Prendre un volume de 0,1 mL de H_2O_2 , l'ajouter à 1g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau, mélanger le tout dans un erlenmeyer, ajouter 0,2 mL de H_2SO_4 dissous dans 10 mL d'eau aussi, une couleur jaunâtre apparaît indiquant la formation des ions I_3^- , ce mélange est laissé sous agitation 30 min à 40 °C, l'iode formé est titré à

l'aide de solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1M) jusqu'à la couleur orange devient jaune puis transparente.

III.4. Chromatographie en phase gazeuse :

Une technique de séparation et d'analyse de plusieurs composés chimiques. Elle est utilisée dans l'industrie agroalimentaire, la protection de l'environnement et la médecine. Elle repose sur la différente affinité entre les deux phases.

Une phase mobile : gaz vecteur N_2 , H_2 , O_2 où les produits obtenus se véhiculent.

Une phase stationnaire : se trouve dans la colonne de chromatographie.

Tableau II.4 : Les temps de rétention de chaque constituant.

Constituants	Temps de rétention (min)
Cyclohexène	4,47
Etalon standard	5,14
Acétonitrile	6,00
Epoxyde	8,25
Cyclohexanone	10,68
Cyclohexanol	12,33
Cyclohexènone	13,24
Cyclohexènol	13,47
Cis diol	22,39
Tans diol	23,69

Le principe d'appareillage : Les constituants sont emportés à des différentes vitesses par le gaz vecteur et à la sortie il y a un détecteur placé avec un enregistreur pour donner les pics des produits qui s'apparaissent.

IV. Optimisation de la performance de la réaction d'oxydation :

Pour optimiser la performance de cette réaction, les études ont établi un modèle statistique pour démontrer les effets des variables de fonctionnement et leurs effets interactifs sur les réponses, conversion du cyclohexène (Y_1) et la sélectivité de l'époxyde de cyclohexène + cyclohexane-1,2-diol (Y_2).

Ce modèle détermine aussi les conditions optimales de cette réaction d'oxydation et leur importance à partir des essais préliminaire et traiter leur signification [27].

Dans notre étude, on utilise un logiciel de construction des plans d'expériences : **Expert design**.

Le plan expérimental est un plan pour convoquer les essais expérimentaux aux niveaux de traitement et l'analyse statistique réunie au plan. La conception d'une expérience contient certaines activités interdépendantes.

1. Formulation d'hypothèses statistiques, telque l'hypothèse statistique est une affirmation concernant : (a) un ou plusieurs paramètres d'une population ou (b) la fonction forme de population. Les hypothèses statistiques sont formulations testables d'hypothèses scientifiques car ils sont rarement identiques à ces derniers.
2. Précision des niveaux de traitement à manipuler, enregistrer les mesures des variables dépendantes, et contrôler les conditions étrangères (variables de nuisance).
3. Spécification du nombre des expériences nécessaires et la population pour laquelle ils seront être échantillonné.
4. Détermination de la procédure de randomisation pour assigner les expériences au traitement niveaux [52].

Résultats et Discussion

I. Caractérisation des catalyseurs préparés :

I.1. Analyse texturale BET :

Les propriétés texturales des différents catalyseurs préparés ont été étudiées par la méthode des isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les propriétés texturales des catalyseurs

Catalyseur	S_{BET} /m ² g ⁻¹	V_{tot} /cm ³ g ⁻¹	T_p^{BJH} / Å	d_{001} / Å
HMont	195	0,27	18,90	15,70
20%PVW/HMont	118	0,15	20,71	15,92
20%PVW-inter	234	0,46	19,10	23,40

La surface spécifique et le volume poreux de Hmont diminuent considérablement après le dépôt des molécules PVW. Cette diminution peut être due au blocage des pores les plus fines du support d'argile par différentes molécules de PVW ce qui pourrait empêcher l'accessibilité de l'azote utilisé pour les mesures BET [53, 54]. Ces observations suggèrent que les unités de Keggin ne pénètrent pas à l'intérieur des pores mais restent plutôt en dehors de la surface du support. Bien que, dans d'autres travaux, les auteurs considèrent que les HPAs peuvent entrer dans les pores du support [51, 55, 56]. La surface spécifique du 20% PVW-inter augmente jusqu'à 234 m² g⁻¹.

Les isothermes d'adsorption/désorption et la distribution des pores des catalyseurs préparés sont présentés dans la figure III.1. Les matériaux préparés présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis H₃ relativement étroite, typiques pour les matériaux microporeux/mésoporeux.

La distribution des pores par la méthode BJH (figure III.2) prouve que les tailles moyennes des pores pour 20 % en poids de PVW sur Hmont sont dans la région microporeuse et pour 20 % PVW-inter dans la région mésoporeuse. Dans la méthode de synthèse sol-gel, la taille de la majorité de mésopores est constituée par la micelle de CTAB et l'espace de la couche intercalaire n'est pas affecté par la présence de PVW.

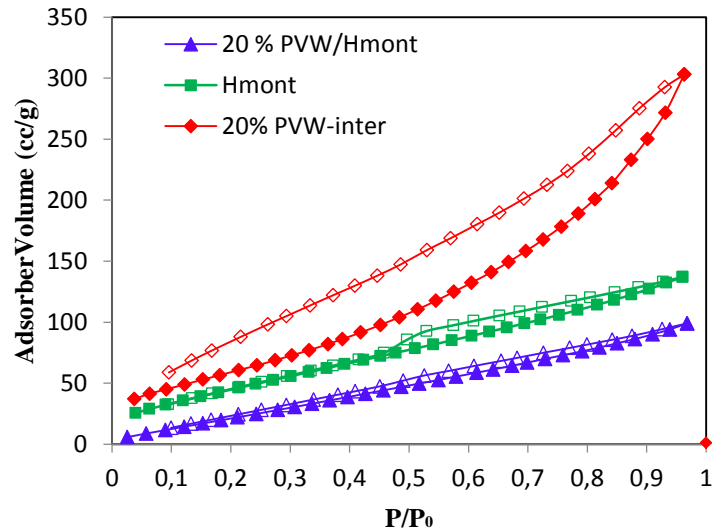


Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs préparés

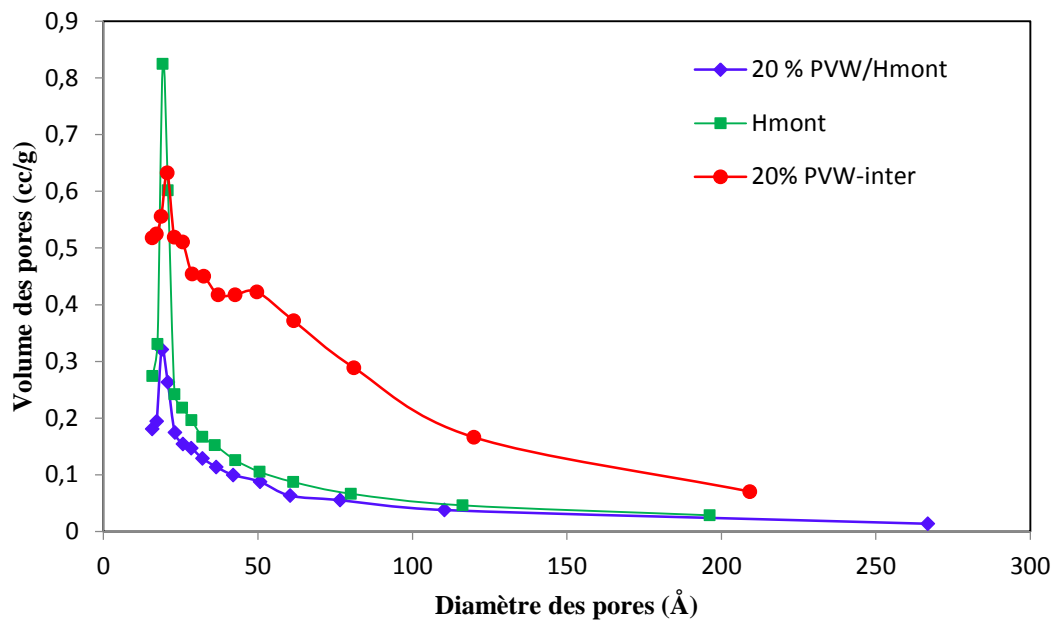


Figure III.2 . Courbes de distribution de la taille des pores des différents catalyseurs déterminées par la méthode BJH.

I.2. Analyse structurale DRX

Les diffractogrammes des rayons X des catalyseurs préparés sont présentés dans les figures III.3 et III.4. Les principales diffractions de PVW cristallin ($H_4PVW_{11}O_{40}$) sont observées aux angles $14,42^\circ$; $27,75^\circ$; $39,99^\circ$ qui existent dans les quatre intervalles de 2θ (c'est-à-dire 7-10°, 16-22°, 25-30°, 33-38°) caractéristiques des anions HPA avec la structure Keggin [49]. Le

diffractogramme du support Hmont présente un très faible degré de cristallinité, et elle est amorphe dans la nature. Des impuretés de quartz (dénotées Q) reflétées dans les diffractogrammes DRX du Hmont par les réflexions à $2\theta = 19,4^\circ$; $27,79^\circ$; $53,83^\circ$; $61,71^\circ$; $73,02^\circ$ ont été aussi observées.

On observe que lors de l'imprégnation du PVW, la cristallinité du catalyseur supporté a été augmenté et intensité supplémentaire a été observée dans les pics DRX des échantillons supportés. Ce qui indique que le PVW est bien dispersé à la surface de l'argile activée par acide. Cette bonne dispersion peut être liée au diamètre moyen des pores du support, qui est d'environ 28 \AA (voir tableau III.1, alors que le diamètre du PVW est d'environ 12 \AA [21]. Cette différence de diamètre des pores permet une distribution plus uniforme de HPA sur la surface du support, minimisant le risque d'agglomérations de HPA pouvant induire une cristallisation et un blocage des pores [57].

Le catalyseur 20%PVW-inter (figure III.4) a montré une large bande caractéristique de la diffraction (001) à environ $2\theta = 6,8^\circ$, ce qui indique que la présence du PVW pendant l'intercalation et le CTAB n'a pas détruit la structure lamellaire mésoporeuse de l'argile à pillier de silice. Les résultats indiquent que PVW est beaucoup plus fortement dispersé dans le cas de l'intercalation.

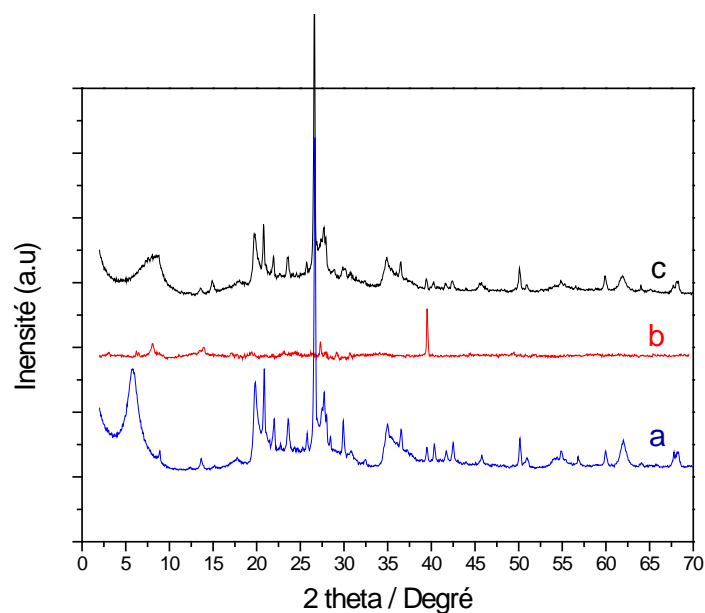


Figure III.3. Diffractogrammes DRX des catalyseurs :

(a) H-mont, (b) : PVW, (c) 20%PVW/H-mont.

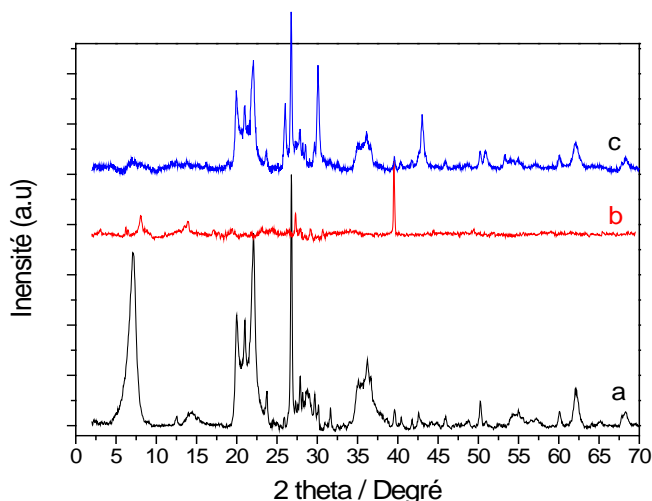


Figure III.4. Diffractogrammes DRX des catalyseurs :

(a) argile purifiée, (b) : PVW, (c) 20%PVW-inter.

I.3. Analyse par infra-rouge à transformé de Fourier : IR-TF

PVW montre un spectre IR avec les bandes spécifiques de la structure Keggin contenant les principales lignes d'absorption qui apparaissent dans la région spectrale située entre 1100 et 500 cm^{-1} et cette région est caractéristique des vibrations des liaisons métal-oxygène : $\nu(\text{W}=\text{O}_d)$, $\nu(\text{V}=\text{O})$, $\nu(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$ et $\nu(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ [58-61]. Selon la littérature, l'absorption à 1073 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\text{P}-\text{O}_a$ dont l'unité centrale PO_4 , et 543 cm^{-1} pour la vibration $\nu(\text{O}_e-\text{P}-\text{O}_e)$ [62]. Les bandes présentes dans la région 3600 – 3200 et 1700 – 1550 cm^{-1} sont dues à la présence de l'eau de cristallisation (Voir figure III.5).

Avec, O_a : atome O commun entre PO_4 et le groupe trimétallique W_3O_{13} ; O_b : un oxygène attaché avec 2 groupes trimétalliques, O_c : atome d'oxygène reliant deux WO_6 octaédriques à l'intérieur du groupe trimétallique, O_d : deux atomes d'oxygènes terminaux, O_e : un oxygène interne qui relie les atomes de P et W.

Les bandes de vibration caractéristiques du Hmont sont observées à 3633 cm^{-1} (O-H), 1083 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des tétraèdres SiO_2 [63] et 916 cm^{-1} ainsi que la bande de déformation (O-H), respectivement [64, 65]. La bande de la liaison Al-O dans la structure octaédrique apparaît à environ 605 cm^{-1} [66].

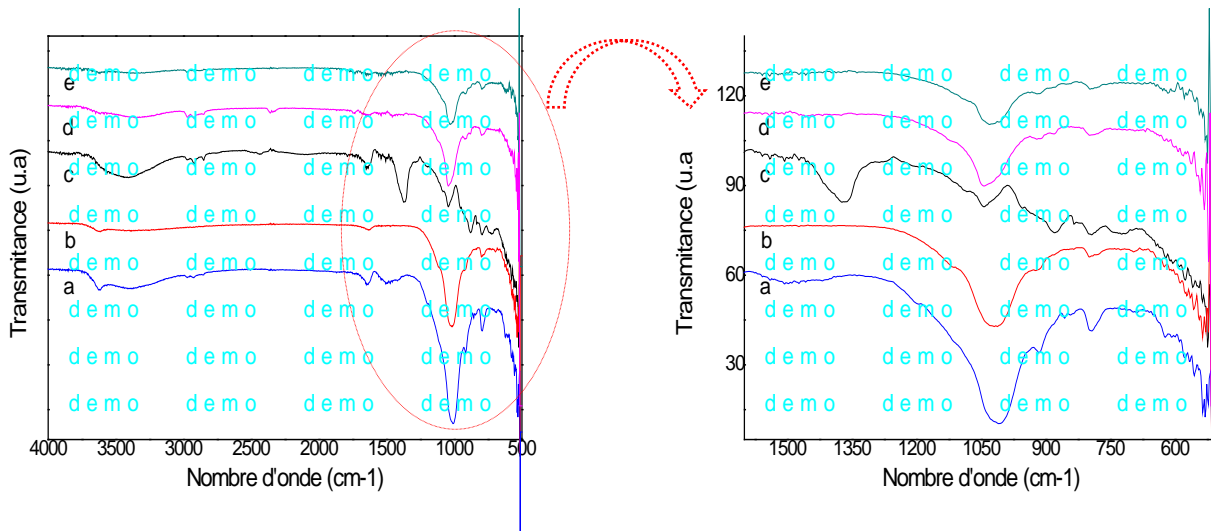


Figure III.5. Spectres IRTF des matériaux : (a) Argile purifiée, (b) Hmont, (c) : PVW, (d) 20%PVW/H-mont, (e) 20%PVW intercale.

II. Plan d'expériences

Pour la méthodologie surface de réponses (MSR) plusieurs étapes sont impliquées dans l'application des plans composite centré (PCC) en tant qu'outil d'optimisation. Ceux-ci incluent [36] :

1. La sélection des facteurs influents la réponse et de leurs domaines d'études

Les facteurs étudiés et leurs domaines sont présentés dans le tableau III.2. Cinq niveaux ont été utilisés pour chaque facteurs quantitatifs et deux niveaux pour le facteur qualitatif. Les niveaux haut et bas de chaque facteur sont basés sur les littératures [24, 27].

Tableau III.2. Les facteurs indépendants et leurs niveaux codés et réel pour le PCC.

Facteur		La masse	La température	Le temps	Le rapport molaire	La méthode de préparation de catalyseur	
Symbole		A	B	C	D	E	
Unité		mg	°C	h	Oxy/C6	/	
code		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	
Niveau de facteur	Plus bas	-1,41 (- α)	14,6	55	1,8	0,6/1	/
	Bas	-1	25,0	60	3,0	1,0/1	Imprégnation
	Centre	0	50,0	70	6,0	2,0/1	/
	Haute	1	75,0	80	9,0	3,0/1	intercalation
	Plus haut	+1,41 (+ α)	85,4	84	10,2	3,4/1	/

2. Le choix de plan d'expérimentation et la réalisation des expériences

Le plan composite centré fractionnaire représente un bon choix en raison de son efficacité élevée par rapport au nombre d'essais nécessaires [40], c'est un outil très efficace pour l'adaptation des modèles de second ordre [47]. Le PCC a été sélectionné pour déterminer les conditions optimales pour la réaction d'oxydation de cyclohexène. Une valeur de $\alpha = 1,414$ pour 4 facteurs quantitatifs [37] et un facteur qualitatif dans notre étude afin d'assurer l'orthogonalité du PCC.

Tableau III.3. Matrice de plan composite centré fractionnaire pour cinq facteurs, ainsi que les réponses expérimentales.

N° essais	Facteur					Conversion (%)	Sélectivité (%)				
	A	B	C	D	E		Epoxyde-C6	C6-énone	C6-énol	C6-diol	C6-diol (epoxyd+diol)
1	1	1	1	-1	impr	68	6	4	12	78	84
2	1	1	-1	-1	impr	24	22	9	5	64	86
3	1	-1	1	1	impr	65	11	4	9	76	87
4	-1	1	-1	1	impr	49	7	11	29	53	60
5	1	-1	-1	1	impr	67	15	23	32	30	45
6	-1	-1	1	-1	impr	51	12	1	4	83	95
7	-1	1	1	1	impr	42	8	10	18	64	72
8	-1	-1	-1	-1	impr	30	15	0	2	83	98
9	-1,41	0	0	0	impr	40	11	3	19	67	78
10	1,41	0	0	0	impr	59	13	6	9	72	85
11	0	-1,41	0	0	impr	42	13	1	9	77	90
12	0	1,41	0	0	impr	53	11	9	18	62	73
13	0	0	-1,41	0	impr	38	17	8	20	55	72
14	0	0	1,41	0	impr	61	7	3	6	84	91
15	0	0	0	-1,41	impr	33	13	3	8	76	89
16	0	0	0	1,41	impr	54	11	20	20	49	60
17	0	0	0	0	impr	53	9	9	17	65	74
18	1	1	1	-1	interc	74	18	8	17	57	75
19	1	1	-1	-1	interc	40	38	11	4	47	85
20	1	-1	1	1	interc	64	20	12	11	57	77
21	-1	1	-1	1	interc	65	16	25	11	48	64
22	1	-1	-1	1	interc	62	27	18	23	32	59
23	-1	-1	1	-1	interc	50	19	10	8	63	82
24	-1	1	1	1	interc	54	19	24	9	48	67
25	-1	-1	-1	-1	interc	32	26	6	4	64	90
26	-1,41	0	0	0	interc	48	19	21	13	47	66
27	1,41	0	0	0	interc	61	25	9	14	52	77
28	0	-1,41	0	0	interc	45	24	9	10	57	81
29	0	1,41	0	0	interc	62	21	21	16	42	63
30	0	0	-1,41	0	interc	44	27	8	6	59	86
31	0	0	1,41	0	interc	64	17	8	11	64	81
32	0	0	0	-1,41	interc	43	23	10	11	56	79
33	0	0	0	1,41	interc	58	21	29	14	36	57
34	0	0	0	0	interc	56	25	10	9	56	81

Epoxyde-C6: époxyde du cyclohexène; C6-énol: 2-cyclohexénol ; C6-énone : 2-cyclohexénone ; C6-diol : trans-1,2-cyclohexanediol.

Les expériences de plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel Design-Expert. Pour un plan composite centré fractionnaire à cinq facteurs et pour estimer leurs l'effet sur la réponse nous devons réaliser 34 expériences (tableau III.3, 16 essais factoriels, 16 essais axiaux (en position α) et deux essais au niveau de centre) pour atteindre aux conditions opératoires optimales pour maximiser la conversion et la sélectivité.

3. Analyse statistique et optimisation

a. Analyse de variance

L'adéquation des modèles est justifiée par l'analyse de variance (ANOVA) [67]. L'apparition d'un seul facteur dans un terme signifiait que c'est un effet du facteur principale, deux facteurs impliquent un effet d'interaction de deux facteurs et un terme d'apparence facteur du second ordre indique l'effet quadratique [67]. Le modèle quadratique utilisé tel que sélectionné par le logiciel pour les deux réponses (tableau III.4).

Tableau III.4. Analyse de la variance et effets des coefficients du modèle qui relie les réponses aux facteurs.

Coefficient	Y1 : La conversion				Y2 : La sélectivité en époxyde + C6-diol			
	Estimation	Valeur-F	Prob > F	signification	Estimation	Valeur-F	Prob > F	signification
Moyen	51,50	29,83	< 0,0001	***	77,12	14,20	< 0,0001	***
A	5,66	23,87	0,000119	***	3,18	4,64	0,0490	
B	4,95	18,28	0,000456	***	-6,19	17,56	0,000907	***
C	6,66	99,22	< 0,0001	***	2,99	12,32	0,00347	***
D	6,36	30,14	< 0,0001	***	-9,02	37,28	< 0,0001	***
E	2,74	23,74	0,000122	***	-2,03	8,03	0,0133	***
AB	0,17	0,01	0,907		1,23	0,47	0,506	
AC	3,56	18,93	0,000385	***	2,75	6,94	0,0196	***
AD	5,26	13,77	0,0016	***	-3,69	4,16	0,0608	*
AE	-0,90	1,79	0,197		0,90	1,12	0,308	
BC	1,31	2,57	0,126		-2,88	7,58	0,0155	***
BD	-0,03	0,00	0,983		5,06	7,82	0,0143	***
BE	2,65	15,66	0,000924	***	0,19	0,05	0,826	
CD	-8,44	106,21	< 0,0001	***	6,13	34,42	< 0,0001	***
CE	-0,72	1,16	0,297		-3,33	15,27	0,00158	***
DE	-0,40	0,35	0,559		1,83	4,60	0,0499	***
A²	1,13	2,11	0,169		-0,26	0,06	0,814	
B²	0,37	0,23	0,635		-0,13	0,02	0,903	
C²	1,00	1,66	0,218		2,74	6,40	0,0241	***
D²	-1,37	3,09	0,100		-2,88	7,09	0,0186	***

*** Très significatifs * Légèrement significatifs Non significatifs

La signification du modèle, de chaque facteur et des interactions est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher F. Plus la valeur F est grande plus la probabilité «Prob>F» est petite, les plus significatifs

sont le modèle correspondant et les coefficients principaux. Si la valeur de «Prob> F» est inférieure à 0,05, alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 % [68].

Les valeurs F du notre modèles est de 29,83 pour la conversion et 14,2 pour la sélectivité en époxyde de cyclohexane plus trans-cyclohexane-1,2-diol ont montré qu'ils sont 13 et 6 fois supérieur à la valeur critique $F_{\text{conversion}}(0,05 ; 15 ; 18) = 2,26$ et $F_{\text{C6-diol}}(0,05 ; 19 ; 14) = 2,40$ (*Table loi de Fisher* (voir data supplémentaire)) au niveau de confiance de 95 %, ce qui implique que les deux modèles sont significatif. Comme règle pratique, le modèle est statistiquement significatif si la valeur de F calculée est au moins de trois à cinq fois plus grande que la valeur théorique [69].

Les valeurs de «Prob> F» inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 95 %, dans le cas de la conversion : les facteurs A, B, C, D, E et les interactions AC, AD, BE, CD sont des termes significatifs du modèle. Concernant la sélectivité (en époxyde plus C6-diol) les facteurs B, C, D, E, les interactions AC, BC, BD, CD, CE, DE et les effets quadratique C^2 et D^2 sont des termes significatifs du modèle. Alors les valeurs comprises entre 0,05 et 0,10 indiquent que les termes du modèle sont significatifs à 90 % et les valeurs supérieures à 0,10 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

b. Vérification de l'adéquation du modèle

La qualité d'ajustement du modèle est indiquée par le coefficient de détermination R^2 , pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de R^2 devrait être proche de 1,0 [3]. Les deux modèles ont des coefficients de détermination assez élevé ($R^2 = 0,961$ pour la conversion et 0,97 pour la sélectivité). Cela signifie que 96 % (pour la conversion) et 97 % (pour la sélectivité) de la variabilité des réponses peut être expliquée par les modèles postulés. Cependant, l'efficacité de la prédiction du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par R^2 [36, 68]. La valeur de R^2 doit être comparée à R^2 ajusté qui reflète le nombre de facteurs de l'expérience [68]. La valeur R^2 ajustée diminue souvent si des facteurs statistiquement non significatifs sont ajoutés dans le modèle. Lorsque R^2 et R^2 ajustés diffèrent considérablement, il y a de fortes chances que des termes non significatifs est inclus dans le modèle [68], dans notre cas les coefficients R^2 et R^2 ajusté sont proche 1,00 pour les deux modèles. D'autre part R^2 ajusté et R^2 prédite devrait être en accord étroit l'un avec l'autre [70]. Pour notre cas, le R^2 prédite de 0,85 correspond raisonnablement à R^2 ajusté de 0,93 pour la conversion et de même pour la sélectivité le R^2 prédite de 0,81 correspond raisonnablement à R^2 ajusté de 0,93. Une autre statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle est la précision adéquate. La précision adéquate mesure le rapport signal sur le bruit, un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Notre rapport est de 22,1 (conversion) et 19,2

(époxyde plus C6-diol) indiquent des signaux adéquats, ces modèles peuvent être utilisés pour calculer les réponses dans le domaine expérimental.

Tableau III.5. Les coefficients statistiques pour valider les modèles.

Coefficients statistiques	Y1(Conversion)	Y2 (Sélectivité en C6-diol)
R^2	0,96	0,97
$R^2_{\text{Ajusté}}$	0,93	0,93
$R^2_{\text{prédite}}$	0,85	0,81
Précision adéquate	22,13	19,20

Les valeurs prédites et expérimentales sont proches comme indiqué dans la figure III.6 (les réponses expérimentales tracées en fonction des réponses prédites) et la corrélation entre les données prédites et expérimentales est évident comme suggéré par la valeur R^2 (0,96 pour la conversion et 0,97 pour la sélectivité). Les points sont raisonnablement proches d'une ligne droite [67]. Donc nous pouvons utiliser les équations des deux modèles empirique pour calculer les valeurs prédites dans n'importe quel point du domaine d'étude.

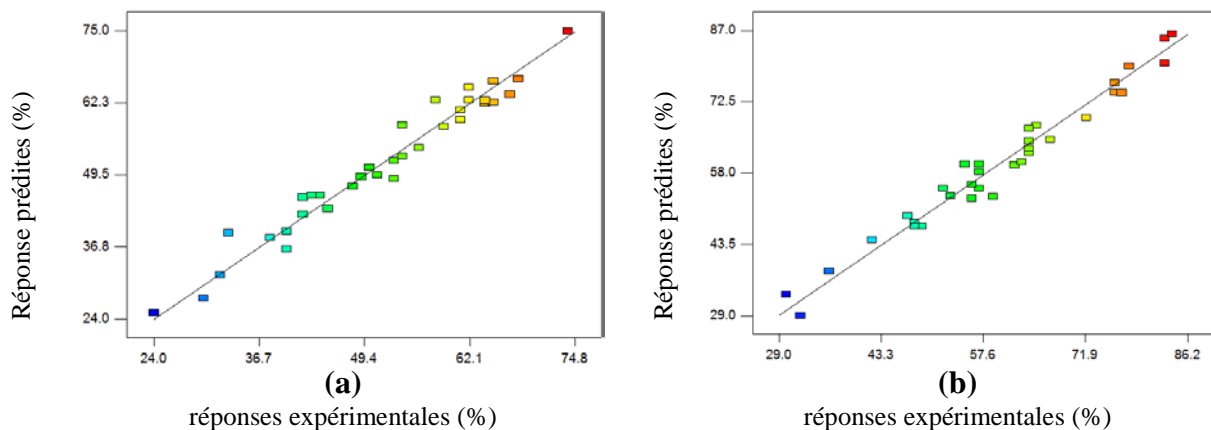


Figure III.6. Diagramme des réponses prédites par rapport aux réponses expérimentales pour la conversion et la sélectivité en époxyde et cyclohexane diol.

d. Conclusion :

D'après les valeurs de ces coefficients statistiques (R^2 , $R^2_{\text{Ajusté}}$, $R^2_{\text{prédite}}$, Précision adéquate et la corrélation entre les données prédites et expérimentales) nous avons confirmé que nos modèles sont valides pour calculer les réponses dans le domaine d'étude.

4. La génération d'équation du modèle de régression linéaire

Sur la base des résultats des expériences effectuées, l'équation polynomiale du second ordre a été obtenue à l'aide du logiciel Design-Expert 7.0.0 afin d'évaluer les effets des facteurs sur les réponses comme indiqué dans les équations polynomiales suivantes :

$$\hat{Y}_{(Conversion)} = 51,5 + 5,66 A + 4,95 B + 6,66 C + 6,36 D + 2,74 E + 3,56 AC + 5,26 AD + 1,31 BC + 2,65 BE - 8,44 CD$$

Le tableau III.4 montre que tous les facteurs principaux A, B, C, D et E (la masse, la température, le temps, le rapport molaire et la méthode de préparation) ont des effets positifs sur la conversion du cyclohexène. Alors que les interactions AC, AD, BC, BE ont des effets positifs, par contre l'interaction CD a un effet négatif sur la conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène. Donc la conversion augmente avec l'augmentation de tous les facteurs principaux. Pour la méthode de la préparation des catalyseurs : l'intercalation est légèrement préférable par rapport à l'imprégnation pour la conversion du cyclohexène.

$$\hat{Y}_{(sélectivité\ en\ époxyde\ et\ cyclohexane\ diol)} = 77,12 + 3,18 A - 3,16 B + 2,99 C - 9,02 D - 2,03 E - 1,23 AB + 2,75 AC - 3,69 AD - 2,88 BC + 5,06 BD + 6,13 CD - 3,33 CE + 1,83 DE + 2,74 C^2 - 2,88 D^2$$

Le tableau III.4 montre que la masse et le temps ont des effets positifs, par contre la température, le rapport molaire et la méthode de préparation de catalyseur ont des effets négatifs sur la sélectivité en époxyde et C6-diol. Pour les interactions : AC, BD, CB et DE ont des effets positifs, par contre les AD, BC et CE ont des effets négatifs sur sélectivité en époxyde et C6-diol comme produit de la réaction d'oxydation du cyclohexène. Donc la sélectivité en C6-diol augmente avec l'augmentation de du masse et du temps et la diminution de la température et du rapport molaire. Pour la méthode de la préparation des catalyseurs : l'imprégnation est légèrement préférable par rapport à l'intercalation pour la sélectivité en époxyde et C6-diol.

5. La représentation graphique du modèle et L'obtenir des conditions optimales

a. Représentation graphique du modèle

Dans la MSR, la visualisation du modèle de régression peut être obtenue à l'aide de représentation graphique des réponses en surfaces et en contours. La représentation graphique tridimensionnelle des modèles ajustés est appelée surface de réponses, alors que la représentation graphique en deux dimensions est appelé courbe de contour. Ces graphiques sont utiles pour comprendre la nature de la variabilité des réponses en fonction des facteurs [36].

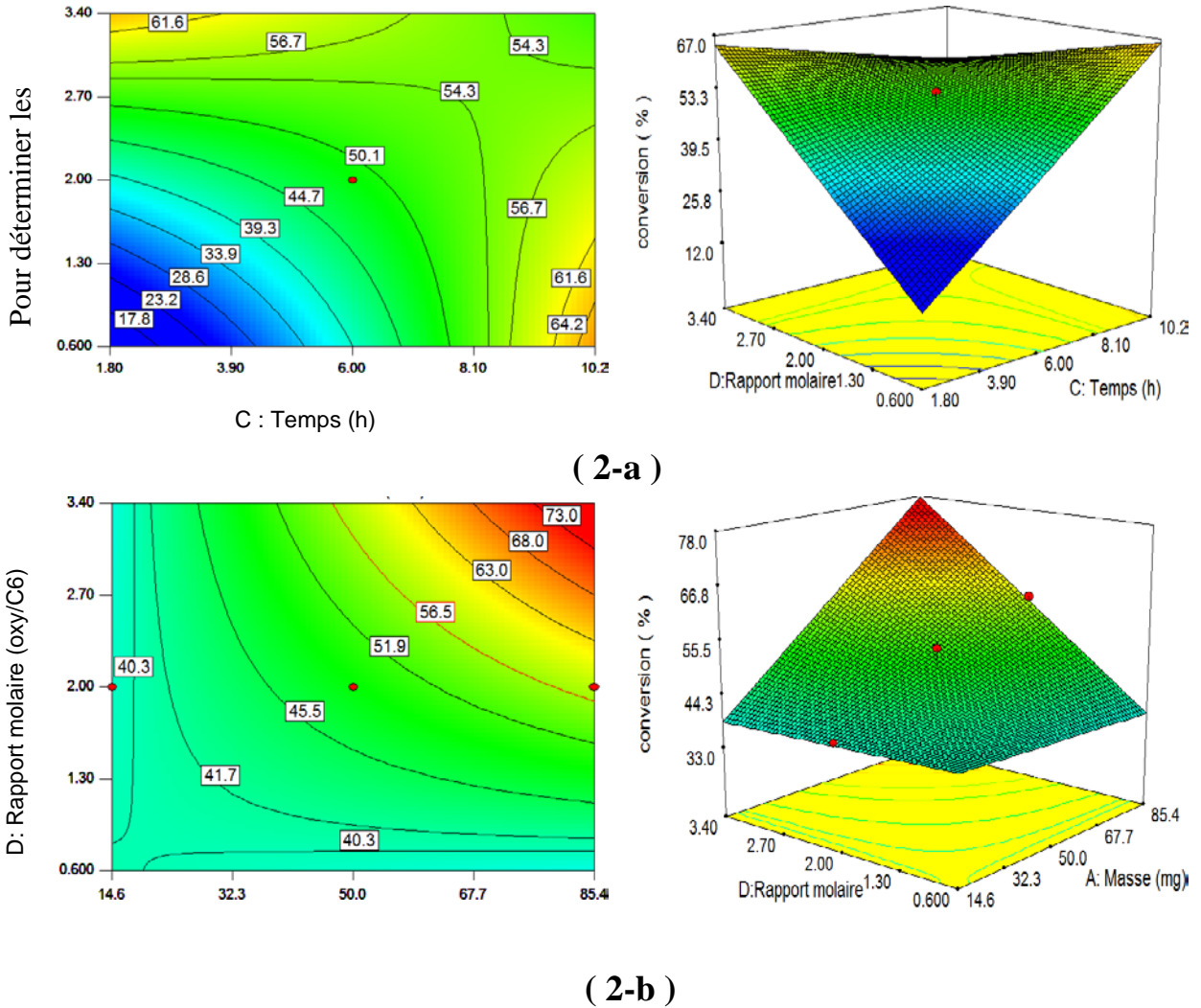


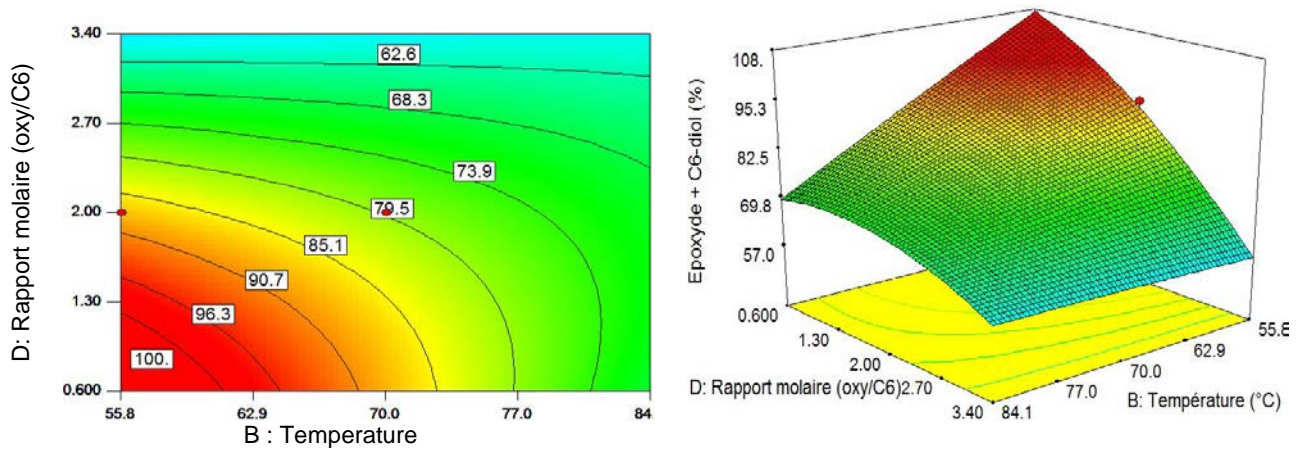
Figure III.7. Différents profils des courbes de réponse en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes aux l’interaction CD (temps-rapport molaire) et AD (masse-rapport molaire) pour la conversion du cyclohexène.

L’effet des interactions sur la conversion : La figure III.7 présente les différents profils pour les courbes de surface de réponse des interactions entre deux facteurs afin d’obtenir les conditions optimales de la conversion du cyclohexène.

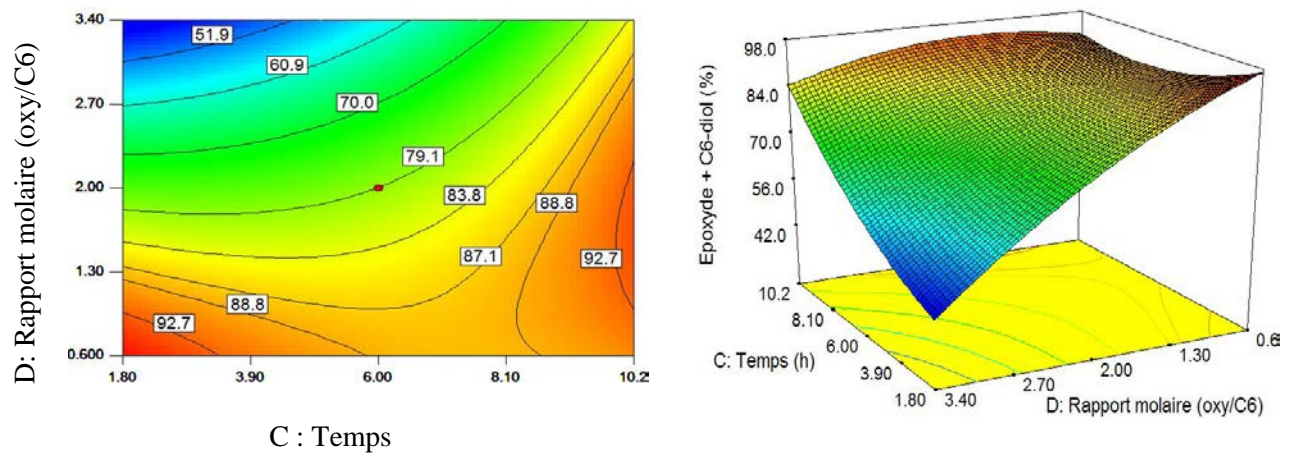
La figure III.7-a représente des courbes de contour et des surfaces de réponses pour l’interaction CD (temps-rapport molaire), où le point maximum se trouve dans le domaine expérimental et où les courbes affichent des ellipses ou des cercles. La conversion du cyclohexène présente un maximum ($\approx 67\%$) pour deux cas :

i) soit le facteur C se trouve au niveau $+\alpha$ (temps = 10,2 h) et le facteur D se trouve au niveau $-\alpha$ (rapport molaire = 0,6/1 oxydant/C6), *ii)* ou bien le facteur C se trouve au niveau $-\alpha$ (temps = 1,8 h) et le facteur D se trouve au niveau $+\alpha$ (rapport molaire = 3,4/1 oxy/C6). Alors que pour l’interaction AD (masse-rapport molaire) comme montre dans la figure 2-b la conversion

atteint un maximum ($\approx 73\%$) quand les deux facteurs se trouvent au point $+\alpha$ (masse = 85,4 mg et rapport molaire = 3,4/1 oxy/C6).



(3-a)



(3-b)

Figure III.8. Différents profils des courbes de réponses en surface de réponses et en courbes de contour correspondantes à l'interaction BD (température-rapport molaire) et CD (temps-rapport molaire) pour la sélectivité en époxyde de cyclohexane et trans-1,2-cyclohexanediol.

L'effet des interactions sur la sélectivité : La figure III.8 présente les différents profils pour les courbes de surface de réponse quadratique a fin d'optimisé les conditions optimaux de la sélectivité en époxyde de cyclohexane et trans-1,2-cyclohexanediol. La figure III.8-a représente des courbes de contour et des surfaces de réponses pour l'interaction BD (température-rapport molaire), où le point maximum se trouve dans le domaine expérimental et où les courbes affichent des ellipses ou des cercles. La sélectivité en époxyde de cyclohexane et trans-1,2-cyclohexanediol présente un maximum (100 %) quand les deux facteurs B et D se trouvent au niveau $-\alpha$ (la température = 55,8 °C et le rapport molaire 0,6 (oxydant / cyclohexène). Alors que pour

l'interaction CD (temps-rapport molaire) comme montre dans la figure III.8-b la sélectivité en époxyde de cyclohexane et trans-1,2-cyclohexanediol atteint un maximum pour deux cas : i) soit les deux facteurs C et D se trouvent au niveau $-\alpha$ (le temps = 1,8 h et le rapport molaire = 0,6/1 oxy/C6), ii) ou bien le niveau $+\alpha$ pour le facteur C (le temps = 10,2 h) et dans la gamme de 0 à -1 pour le facteur D (le rapport molaire est comprise entre 1/1 et 2/1 oxy/C6).

b. Optimisation

Les surfaces de réponse peuvent être analysées pour obtenir des réponses maximales ou minimales et les conditions optimales correspondantes. Avec des réponses multiples, les conditions optimales peuvent être remplies (satisfaites) lorsque tous les paramètres répondent (se rencontrent) simultanément aux critères de désirabilité (critères de souhaitables) [36]. Les conditions optimales peuvent être obtenues en superposant graphiquement les contours des surfaces de réponse des modèles de régression dans un graphique de superposition. L'optimisation graphique affiche l'aire des valeurs de réponse possibles dans l'espace factoriel et les régions correspondant aux critères d'optimisation [71].

Quand il y a plus de trois facteurs indépendants, il sera difficile de trouver les conditions qui satisfont simultanément toutes les réponses [72]. Ici, l'utilisation de la méthodologie multicritère peut être suivie. La fonction de désirabilité est la méthodologie multicritères la plus couramment utilisée. En cela, chaque réponse est convertie en une fonction de désirabilité individuelle qui varie entre 0 et 1. Si la réponse est à sa cible, alors la fonction de désirabilité est 1 et si une réponse est en dehors d'une région acceptable, alors la fonction de désirabilité est 0. Le processus d'optimisation simultané est réduit pour trouver les niveaux de facteurs donnant le maximum souhaitable [46, 72].

Tableau III.6. Les conditions optimums et les réponses proposées par le logiciel Design-Expert.

	Les facteurs					Les réponses		
	A	B	C	D	E	conversion	Epoxyde et C6-diol	Fonction de désirabilité
unité	mg	°C	h	oxy/C6	/	%	%	/
Niveau optimal	85,4	72	10,2	2/1	impr	76	100	0,97

En utilisant le logiciel Design-Expert 7.0.0 : la méthode d'optimisation numérique dans le CCD est utilisée pour définir les conditions optimales de notre réaction d'oxydation. Le tableau III.6 présente les conditions optimales qui maximisent les deux réponses (conversion et sélectivité), il a également calculé la conversion, la sélectivité et la fonction de désirabilité, l'atteinte de ces

valeurs de réponses (une conversion de 76 % avec une sélectivité de 100 %) est possible avec une désirabilité de l'ordre de 97 %.

D'après l'expérience effectuée avec le catalyseur 20%PVW/H-mont dans des conditions opératoires et en comparant les résultats proposés par le logiciel (théoriques) avec les résultats expérimentaux, on constate que :

- ✓ La conversion et la sélectivité calculée par le modèle sont 76 % et 100 % respectivement, elles sont proches de la valeur mesurée expérimentalement 70 % et 95 % respectivement.
- ✓ La fonction de désirabilité est égale à 0,97, elle est très proche de 1,00.
- ✓ Le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation a montré le meilleur choix pour la réaction (si nous prenons en compte la conversion et la sélectivité ensemble) par rapport au catalyseur préparé par la méthode d'intercalation.

Conclusion Générale

Notre travail est consacré, premièrement à la valorisation d'un matériau argileux local (Hamam Bougrara, Maghnia) par la préparation des matériaux catalytiques de type polyoxoméralates à base de vanadium de tungstène de type Keggin par imprégnation et par intercalation. Deuxièmement, par la valorisation des coupes pétrolière en C6 par l'utilisation de ces matériaux dans la réaction d'époxydation du cyclohexène par l'eau oxygénée comme oxydant.

Les différentes techniques d'analyse utilisées pour identifier notre catalyseur tel que IR, DRX et BET ont confirmé que l'acide Tungstovanadophosphorique $\mathbf{H}_4[\mathbf{PW}_{11}\mathbf{VO}_{40}]$ est préparé avec succès et que ce dernier possède bien une structure de Keggin comme il est rapporté dans la littérature.

Dans ce travail, une méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan composite centré en tant qu'outil chimiométrique d'optimisation de la réaction d'oxydation du cyclohexène par les catalyseurs PVW/H-mont et PVW-inter en utilisant H_2O_2 comme oxydant. L'optimisation des facteurs significatifs pour obtenir les meilleurs résultats (conversion et sélectivité) et obtenir un modèle prédictif qui représente de manière adéquate les changements des réponses, en fonction des facteurs d'entrés.

Les valeurs des coefficients statistiques (R^2 , $R^2_{\text{Ajusté}}$, $R^2_{\text{prédite}}$, précision adéquate et la corrélation entre les données prédites et expérimentales) confirment que nos modèles sont valides pour calculer les réponses dans le domaine d'étude.

- ✓ La méthode d'optimisation numérique dans CCD a été utilisée pour définir les conditions optimales de notre réaction. En conséquence, les conditions optimales de fonctionnement ont été estimées à 85,4 mg pour la masse de catalyseur, 72 °C pour la température, 10,2 h pour le temps, 2/1 (oxydant/cyclohexène) pour le rapport molaire et le catalyseur imprégné (20%PVW/H-mont) pour la méthode de préparation. La conversion et la sélectivité calculée par le modèle sont 76 % et 100 % respectivement, elles sont proches de la valeur mesurée expérimentalement 70 % et 95 % respectivement dans les conditions opératoires citées précédemment. En outre, Le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation a montré le meilleur choix pour la réaction (si nous prenons en compte la conversion et la sélectivité ensemble) par rapport au catalyseur préparé par la méthode d'intercalation.

Références

- [1] N.S. Antonova, J.J. Carbó, U. Kortz, O.A. Kholdeeva, J.M. Poblet, *Journal of the American Chemical Society* 132 (2010) 7488-7497.
- [2] A. Asmaa, Synthèse de matériaux poreux de type MOFs et composites. Applications dans l'adsorption du CO₂ et dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, Mémoire de master, Université d'Oran, 2018.
- [3] A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 11002-11011.
- [4] J.-K. Im, I.-H. Cho, S.-K. Kim, K.-D. Zoh, *Desalination* 285 (2012) 306-314.
- [5] G. Taban Caliskan, Synthèse et caractérisation de polyoxométallates organométalliques de molybdène et de tungstène en milieu aqueux, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [6] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller, M. Pope, *Polyoxometalate molecular science*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [7] H.S. Shah, R. Al-Oweini, A. Haider, U. Kortz, J. Iqbal, *Toxicology reports* 1 (2014) 341-352.
- [8] R. Neumann, A.M. Khenkin, *Inorganic Chemistry* 34 (1995) 5753-5760.
- [9] M.M. Abolghasemi, V. Yousefi, E. Rafiee, *Journal of Chromatography A* 1327 (2014) 14-18.
- [10] J.C.S. Soares, A.H.A. Gonçalves, F.M. Zotin, L.R.R. de Araújo, A.B. Gaspar, *Molecular Catalysis* 458 (2018) 223-229.
- [11] R.N.B. Bimbong, Polyoxométallates et chimie verte: molécules et matériaux nanostructurés pour la conversion de l'énergie et l'environnement, Université Paris Sud-Paris XI, 2011.
- [12] J. Ma, M. Yang, Q. Chen, S. Zhang, H. Cheng, S. Wang, L. Liu, C. Zhang, Z. Tong, Z. Chen, *Applied Clay Science* 150 (2017) 210-216.
- [13] S. Boudjema, Synthèse de polyoxométallates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène, Université de Tlemcen, Algeria, 2015.
- [14] R. Liu, G. Zhang, H. Cao, S. Zhang, Y. Xie, A. Haider, U. Kortz, B. Chen, N.S. Dalal, Y. Zhao, *Energy & Environmental Science* 9 (2016) 1012-1023.
- [15] A. Al-Yasari, N. Van Steerteghem, H. El Moll, K. Clays, J. Fielden, *Dalton Transactions* 45 (2016) 2818-2822.
- [16] H.T.R. Teo, B. Saha, *Journal of Catalysis* 228 (2004) 174-182.
- [17] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, *Applied Clay Science* 53 (2011) 347-352.
- [18] F. Cavani, J.H. Teles, *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* 2 (2009) 508-534.
- [19] R.H. Ingle, N.K. Raj, P. Manikandan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262 (2007) 52-58.
- [20] S. Zhu, J. Zhang, S. Tang, C. Qiao, L. Wang, H. Wang, X. Liu, B. Li, Y. Li, W. Yu, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 4732-4740.
- [21] M.R. Altiokka, E. Akbay, Z. Him, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 385 (2014) 18-25.
- [22] S. Naidoo, V. Jeena, *Synthesis* 49 (2017) 2621-2631.
- [23] D. Bhuyan, L. Saikia, D.K. Dutta, *Applied Catalysis A: General* 487 (2014) 195-201.
- [24] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, *RSC Advances* 5 (2015) 10587-10587.
- [25] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 394 (2014) 89-96.
- [26] D. Ruano, M. Díaz-García, A. Alfayate, M. Sánchez-Sánchez, *ChemCatChem* 7 (2015) 674-681.

- [27] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 16287-16296.
- [28] S. Ghosh, S.S. Acharyya, S. Adak, L.S. Konathala, T. Sasaki, R. Bal, *Green Chemistry* 16 (2014) 2826-2834.
- [29] M. Shang, *The direct synthesis of adipic acid from cyclohexene and hydrogen peroxide by a continuous micro-flow process*, 2016.
- [30] Y. Song, F. Xin, L. Zhang, Y. Wang, *ChemCatChem* 9 (2017) 4139-4147.
- [31] U. Jameel, M. Zhu, X. Chen, H. Chen, N. Iqbal, Z. Tong, S.J. Timayo, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 38 (2017) 614-624.
- [32] K. Li, J. Wang, Y. Zou, X. Song, H. Gao, W. Zhu, W. Zhang, J. Yu, M. Jia, *Applied Catalysis A: General* 482 (2014) 84-91.
- [33] W. Tinson, *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*, Springer, 2010, pp. 77-114.
- [34] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod Paris, 2006.
- [35] C. Lalanne, S. Georges, C. Pallier, *Statistiques Appliquées a l'Expérimentation en Sciences Humaines*, LENA CNRS, 2005.
- [36] A.T. Nair, A.R. Makwana, M.M. Ahammed, *Water Science and Technology* 69 (2014) 464-478.
- [37] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition*, Dunod, 2006.
- [38] S. Guvercin, A. Yildiz, *Sigma Journal Of Engineering And Natural Sciences-Sigma Muhendislik Ve Fen Bilimleri Dergisi* 36 (2018) 113-121.
- [39] B. Gidwani, A. Vyas, *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* 44 (2016) 571-580.
- [40] M. Asadollahzadeh, H. Tavakoli, M. Torab-Mostaedi, G. Hosseini, A. Hemmati, *Talanta* 123 (2014) 25-31.
- [41] R.G. Brereton, *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, John Wiley & Sons, 2003.
- [42] M. Preu, D. Guyot, M. Petz, *Journal of Chromatography A* 818 (1998) 95-108.
- [43] E. Martendal, D. Budziak, E. Carasek, *Journal of Chromatography A* 1148 (2007) 131-136.
- [44] G.E. Box, *Biometrics* 10 (1951) 16-60.
- [45] S.L. Ferreira, W.N. Dos Santos, C.M. Quintella, B.c.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, *Talanta* 63 (2004) 1061-1067.
- [46] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escaleira, *Talanta* 76 (2008) 965-977.
- [47] T.K. Trinh, L.S. Kang, *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2011) 1126-1135.
- [48] S.K. Bhorodwaj, D.K. Dutta, *Applied Catalysis A: General* 378 (2010) 221-226.
- [49] S. Larabi, *Synthèse de l'acide adipique via l'oxydation catalytique du cyclohexanol, cyclohexanone et cyclohexanol/cyclohexanone par les polyoxométallates*, Mémoire de master, Université de Tlemcen, Algeria, 2017..
- [50] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Applied Clay Science* 107 (2015) 14-20.
- [51] I.V. Kozhevnikov, *Catalysis Reviews* 37 (1995) 311-352.
- [52] R.E. Kirk, *The Blackwell Encyclopedia of Sociology* (2007).
- [53] V.V. Bokade, G.D. Yadav, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 285 (2008) 155-161.
- [54] G.D. Yadav, N. Kirthivasan, *Applied Catalysis A: General* 154 (1997) 29-53.
- [55] K. Nowińska, W. Kaleta, *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 91-100.
- [56] A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz, M.M. Amini, *Journal of colloid and interface science* 303 (2006) 32-38.
- [57] J.G. Hernández-Cortez, L. Martinez, L. Soto, A. López, J. Navarrete, M. Manríquez, V.H. Lara, E. López-Salinas, *Catalysis Today* 150 (2010) 346-352.

- [58] A. Popa, V. Sasca, E.E. Kis, R. Marinkovic-Neducin, J. Halasz, *Journal of optoelectronics and advanced materials* 9 (2007) 3645-3650.
- [59] J.M. López Nieto, P. Botella, B. Solsona, J.M. Oliver, *Catalysis Today* 81 (2003) 87-94.
- [60] P. Botella, J.M. López Nieto, B. Solsona, A. Mifsud, F. Márquez, *Journal of Catalysis* 209 (2002) 445-455.
- [61] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, *Catalysis Today* 61 (2000) 353-360.
- [62] D. Rusu, O. Baban, I. Hauer, D. Gligor, L. David, M. Rusu, *Rev. Roum. Chim* 55 (2010) 843-850.
- [63] A. Liu, B. Liu, Y. Wang, R. Ren, Z. Zhang, *Fuel* 117 (2014) 68-73.
- [64] E.E. Yalçinkaya, M. Balcan, Ç. Güler, *Materials Chemistry and Physics* 143 (2013) 380-386.
- [65] D.S. Tong, X. Xia, X.P. Luo, L.M. Wu, C.X. Lin, W.H. Yu, C.H. Zhou, Z.K. Zhong, *Applied Clay Science* 74 (2013) 147-153.
- [66] A. Corma, H. García, *Chemical Reviews* 102 (2002) 3837-3892.
- [67] Z.N. Garba, I. Bello, A. Galadima, A.Y. Lawal, *Karbala International Journal of Modern Science* 2 (2016) 20-28.
- [68] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 2013.
- [69] F.L.H. Da Silva, M.I. Rodrigues, F. Maugeri, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 74 (1999) 176-182.
- [70] D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, 2017.
- [71] S. Ghafari, H.A. Aziz, M.H. Isa, A.A. Zinatizadeh, *Journal of hazardous materials* 163 (2009) 650-656.
- [72] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons, 2016.

✓ .

L'oxydation du cyclohexène présente un grand intérêt en raison de la possibilité d'obtenir une variété de produits utiles. Cependant, ces réactions sont généralement conduites en utilisant des oxydants (H_2O_2 , TBHP, O_2 ...). Cette oxydation est une méthode importante pour la synthèse d'intermédiaires chimiques dans la fabrication de produits de base (produits chimiques de grande valeur, produits pétrochimiques, produits agrochimiques et pharmaceutiques).

Différents paramètres influencent la réaction d'oxydation du cyclohexène (la conversion et les sélectivités) tels que la masse du catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire (oxydant/cyclohexène) et la méthode de préparation du catalyseur. Ces facteurs doivent être pris en compte afin de déterminer les conditions opératoires pour avoir la meilleure conversion avec meilleure sélectivité.

La méthodologie des surfaces de réponse basée sur le plan composite centré en tant qu'outil chimiométrique d'optimisation de la réaction d'oxydation du cyclohexène par les catalyseurs PVW/H-mont et PVW-inter en utilisant H_2O_2 comme oxydant. L'optimisation des facteurs significatifs pour obtenir les meilleurs résultats (conversion et sélectivité) et obtenir un modèle prédictif qui représente de manière adéquate les changements des réponses, en fonction des facteurs d'entrées.

La méthode d'optimisation numérique dans CCD a été utilisée pour définir les conditions optimales de notre réaction. En conséquence, les conditions optimales de fonctionnement ont été estimées à 85,4 mg pour la masse de catalyseur, 72 °C pour la température, 10,2 h pour le temps, 2/1 (oxydant/cyclohexène) pour le rapport molaire et le catalyseur imprégné (20% PVW/H-mont) pour la méthode de préparation. La conversion et la sélectivité calculée par le modèle sont 76 % et 100 % respectivement, elles sont proches de la valeur mesurée expérimentalement 70 % et 95 % respectivement dans les conditions opératoires citées précédemment. En outre,

Le catalyseur préparé par la méthode d'imprégnation a montré le meilleur choix pour la réaction (si nous prenons en compte la conversion et la sélectivité ensemble) par rapport au catalyseur préparé par la méthode d'intercalation

أكسدة السيكلوهكسين له أهمية كبيرة بسبب إمكانية الحصول على مجموعة متنوعة من المنتجات المفيدة. ومع ذلك، يتم إجراء هذه التفاعلات بشكل (...). هذا الأكسدة، هو وسيلة مهمة لتوليف المواد الكيميائية الوسيطة في تصنيع السلع (المواد O_2 ، TBHP، H_2O_2 عام باستخدام المؤكسدات) الكيميائية عالية القيمة والبتروكيماويات والكيمياء الزراعية والأدوية). تؤثر المعلمات المختلفة على تفاعل أكسدة السيكلوهكسين (التحويل والانتقائية) مثل كتلة المحفز ودرجة الحرارة والوقت والنسبة المولية (أكسدة / سيكلوهكسين) وطريقة إعداد المحفز. يجب أن تؤخذ هذه العوامل في الاعتبار من أجل تحديد ظروف التشغيل للحصول على أفضل تحويل مع انتقائية أفضل.

PVW / H-mont تتجهج سطح الاستجابة المبنية على الخطة المركبة كأداة كيميائية لتحسين تفاعل أكسدة السيكلوهكسين بواسطة محفزات على نموذج تنبؤي يمثل بشكل باستخدام كأكسدة. عوامل مهمة للحصول على أفضل النتائج (التحويل والانتقائية) وللحصول PVW-inter و PVW-mont مناسب التغييرات في الاستجابات، وفقاً لعوامل المدخلات.

تم استخدام طريقة التحسين العددي في اتفاقية مكافحة التصحر لتحديد الظروف المثلى لرد فعلنا. نتيجة لذلك، قدرت ظروف التشغيل المثلى was عند 85.4 ملغ لكتلة المحفز، و 72 درجة مئوية لدرجات الحرارة، و 10.2 ساعة للوقت، و 1/2 (أكسدة / سيكلوهكسين) لنسبة المولي والمحفز (لطريقة التحضير. التحويل والانتقائية المحسوبة من قبل النموذج هي 76 % و 100 % على التوالي، فهي PVW / H-mount المشرب (20% قريبة من القيمة المقاسة تجريبياً 70 % و 95 % على التوالي في ظل ظروف التشغيل المذكورة أعلاه. بالإضافة إلى ذلك، أظهر المحفز المحضر بواسطة طريقة التثريب الخيار الأفضل للتفاعل (إذا أخذنا في الاعتبار التحويل والانتقائية معاً) فيما يتعلق بالمحفز الذي أعدته طريقة التقريب.

The oxidation of cyclohexene is of great interest. However, these reactions are generally conducted using oxidants (H_2O_2 , TBHP, O_2 ...). This oxidation is an important method for the synthesis of chemicals in the manufacture of commodities.

Different parameters influence the oxidation reaction of cyclohexene (conversion and selectivities), as well as the mass of the catalyst, the temperature, the time, the molar ratio (oxidant / cyclohexene) and the method of preparation of the agent. These factors must be taken into account in order to determine the operating conditions to have the best conversion with the best selectivity.

The methodology of composite plane response surfaces is used for the optimization of the cyclohexene oxidation reaction by the PVW / H-mont and PVW-inter catalysts using H_2O_2 as oxidant. Conversion and selectivity optimization) and obtain a predictive model indicating how the changes are correct.

D'optim The numerical optimization method on CCD was used to define the optimal conditions of our reaction. For this reason, 72 ° C for the temperature, 10.2 hours for the time, 2/1 (oxidant / cyclohexene) for the molar ratio and the impregnated catalyst (20% PVW / H-month) for the method of preparation. Conversion and selectivity are respectively 76% and 100%, they are close to the value, experimentally, 70% and 95% respectively. In others, the impregnation method was prepared with the best choice for the reaction (if taken into account for overall conversion and selectivity).