



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 :

**TAFIANI Kheira**

Sur le thème

---

## **Optimisation des paramètres expérimentaux pour l'orientation de l'oxydation catalytique du cyclohexane vers la production de cyclohexanone**

---

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

Président	Mr DERGAL Fayçal	MRA	CRAPC
Encadrante	Mme SOULIMANE Ritha	MCA	Université de Tlemcen
Examineur	Mr BACHIR Redouane	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme CHAKER Hanane	MCB	C U Ain-Temouchent

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

## *\*Remerciements\**

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen, dirigé par le professeur « **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM** », à qui j'exprime mes sincères remerciements.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes remerciements à mon encadreur « **Mme Ritha SOULIMANE** » maître de conférences « A » à l'université de Tlemcen, et lui exprimer aussi toute ma gratitude d'avoir dirigé mon travail et proposé ce sujet qui m'a permis de découvrir le monde de la recherche, pour ses précieux conseils, disponibilité et les encouragements qu'elle a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.

Mes remerciements s'adressent également à « **Mr Fayçal DERGAL** », Maître de Recherche « A » d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de Master.

Mes vifs remerciements sont adressés à « **Mr Redouane BACHIR** » professeur à l'université de Tlemcen et « **Mme Hanane CHAKER** » maître de conférence « B » à C U Ain-Temouchent de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à « **Fatima MOKRI** », « **Soumia OUMILOUDE** » et « **Sofiane NEGADI** » qui m'ont beaucoup aidé à réaliser mon travail.

Je tiens enfin, à remercier toute l'équipe du laboratoire LCSCO, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## *\* Dédicaces \**

Je dédie ce mémoire

En tout premier lieu, au bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

A mon premier sourire et ma source de tendresse, avec tout ce que j'ai de sentiments, de respect et d'amour, ma chère maman, et à mon puits de sagesse et mon seul recours, mon cher papa. C'est à ces deux chers que je me mets à genoux, c'est à eux que je dis : merci et je vous aime.

A mes chers frères « **Riyad** » et « **Abdelkhalek** ».

A la mémoire de ma sœur que je n'oublierai jamais.

A mes deux familles maternelle et paternelle particulièrement mon oncle « **Abdli** » et sa famille.

A mes cousins et cousines.

A toutes mes sœurs de cœurs « **Zenagui Khadidja** », « **Laouk Ikram** » et « **benwiwa Hanane** » qui trouvaient toujours du temps pour m'encourager et me soutenir ou même penser à moi.

A toute la promo chimie appliquée et les membres du laboratoire LCSCO avec qui on formait une grande famille.

# Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>I. OXYDATION DU CYCLOHEXANE :</b> .....	<b>2</b>
I-1. INTERET : .....	2
I-2. OXYDATION CATALYTIQUE HETEROGENE DU CYCLOHEXANE : .....	2
<b>II. DIFFERENTS CATALYSEURS HETEROGENES UTILISES DANS L'OXYDATION DU CYCLOHEXANE – ETAT DE L'ART :</b> .....	<b>3</b>
II-1. METAUX NOBLES SUPPORTES : .....	3
II-2. METAUX DE TRANSITION : .....	3
<b>III. LES CATALYSEURS UTILISES DANS NOTRE ETUDE</b> .....	<b>4</b>
III-1. LES CATALYSEURS A BASE DE COBALT : .....	5
a) Le cobalt : .....	5
b) Propriétés physiques et chimiques du cobalt : .....	5
c) Application des catalyseurs à base de cobalt : .....	5
III-2. LES CATALYSEURS A BASE D'ARGENT : .....	6
a) L'argent : .....	6
b) Propriétés physiques et chimiques de l'argent : .....	7
c) Application des catalyseurs à base d'argent : .....	7
<b>IV. LES SUPPORTS :</b> .....	<b>8</b>
IV-1. L'OXYDE DE TITANE : .....	8
IV-2. L'OXYDE DE SILICIUM : .....	8
<b>V. METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS :</b> .....	<b>9</b>
V-1. IMPREGNATION SIMPLE : .....	9
V-2. IMPREGNATION PAR VOIE HUMIDE : .....	9
<b>VI. CONCLUSION :</b> .....	<b>9</b>

## **Chapitre II: Partie expérimentale**

<b>I. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES AU COURS DE CETTE ETUDE :</b> .....	<b>10</b>
<b>II. PREPARATION DES MATERIAUX :</b> .....	<b>10</b>
II.1. PREPARATION DES CATALYSEURS MONOMETALLIQUES PAR LA METHODE D'IMPREGNATION : .....	10
a) Préparation des catalyseurs 2%Co/TiO <sub>2</sub> et 2%Co/SiO <sub>2</sub> : .....	11
b) Préparation des catalyseurs 2%Ag/TiO <sub>2</sub> et 2%Ag/SiO <sub>2</sub> : .....	11
II.2. PREPARATION DES CATALYSEURS BIMETALLIQUES 2%Co-2%Ag/TiO <sub>2</sub> ET 2%Co-2%Ag/SiO <sub>2</sub> PAR LA METHODE D'IMPREGNATION SUCCESSIVE : .....	11
II.3. PREPARATION DES CATALYSEURS EN UTILISANT UN AGENT REDUCTEUR : .....	11
a) Préparation du catalyseur 2%Ag/TiO <sub>2</sub> : .....	11
b) Préparation du catalyseur 5%Co/TiO <sub>2</sub> : .....	11
<b>III. METHODES DE CARACTERISATION :</b> .....	<b>11</b>
III-1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) : .....	12

a) Définition :.....	12
b) Principe :.....	12
c) Conditions d'analyse et appareillage :.....	12
<b>III-2. ADSORPTION D'AZOTE :</b> .....	<b>13</b>
a) Définition :.....	13
b) Principe :.....	13
c) Conditions d'analyse et appareillage :.....	14
<b>III-3. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA) :</b> .....	<b>14</b>
a) Définition :.....	14
b) Principe :.....	14
c) Appareillage :.....	14
d) Etalonnage : .....	15
<b>IV. TEST CATALYTIQUE :</b> .....	<b>15</b>
IV.1. MODE OPERATOIRE DU TEST CATALYTIQUE: .....	15
IV.2. TITRAGE IODOMETRIQUE : .....	16
a) Principe :.....	16
b) Préparation des échantillons pour le titrage: .....	17
c) Méthode de calcul : .....	17
IV.3. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ : .....	17
a) Conditions d'utilisation de la CPG : .....	17
b) Etalonnage de la CPG : .....	18
c) Calculs de la conversion du cyclohexane et rendement des produits :.....	19

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

<b>I. CARACTERISATION DES CATALYSEURS :</b> .....	<b>20</b>
I.1. CARACTERISATION PAR ADSORPTION D'AZOTE : .....	20
I.2. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) : .....	21
I.3. ANALYSE CHIMIQUE : .....	22
<b>II. RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES :</b> .....	<b>23</b>
II.1 ETUDE DES CATALYSEURS M/TiO <sub>2</sub> (M = Co ET/OU Ag) : .....	23
II.2. ETUDE DES CATALYSEURS M/SiO <sub>2</sub> (M = Co ET/OU Ag) : .....	27
II.3. ETUDE DE L'EFFET DE L'AGENT REDUCTEUR : .....	29
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>33</b>

# Introduction générale

# Introduction générale

---

Dans le domaine de la catalyse hétérogène le but principal des chercheurs est de préparer, par des méthodes simples, des catalyseurs actifs, sélectifs et stables dans les conditions optimales de la réaction.

L'oxydation sélective ménagée des hydrocarbures est d'une grande importance dans l'industrie chimique. En effet, elle permet l'obtention de composés oxygénés comme des alcools, aldéhydes, cétones, etc., tout en minimisant la formation de sous-produits dont le dioxyde de carbone. Les oxydants usuels sont de préférence l'air ou plus récemment l'oxygène, mais aussi l'eau oxygénée ou des peroxydes en phase liquide. Ces réactions se déroulent en majorité en présence de catalyseurs contenant des métaux de transition, dont le degré d'oxydation change durant la réaction.

L'oxydation du cyclohexane, qui est le but de notre étude, est parmi les réactions les plus importantes en industrie chimique. Les produits issus de cette réaction sont principalement le cyclohexanol et la cyclohexanone qui sont des intermédiaires chimiques importants pour la synthèse du caprolactame et de l'acide adipique, matières premières pour la fabrication du nylon 6 et nylon 6, 6.

Dans ce travail nous avons préparé, caractérisé et testé l'activité de catalyseurs hétérogènes supportés à base de cobalt et d'argent dans l'oxydation du cyclohexane, dans le but d'élaborer des matériaux qui permettent de contrôler et d'orienter la réaction pour obtenir une grande conversion du cyclohexane ainsi qu'une production sélective et optimale en cyclohexanone.

Ce manuscrit est composé de trois chapitres. Nous présentons dans le premier chapitre un état de l'art sur les principaux travaux, et notamment les plus récents, qui traitent l'oxydation sélective du cyclohexane en catalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale. Nous citons en détail les protocoles expérimentaux des parties suivantes :

- La préparation des catalyseurs mono et bimétalliques à base de cobalt et d'argent, supportés sur deux supports différents ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ).
- La caractérisation physico-chimique des matériaux synthétisés. Nous rappelons brièvement le principe de chaque méthode.
- Le test catalytique: oxydation du cyclohexane par l'hydroperoxyde de tert-butyle, en milieu liquide et dans des conditions douces.

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

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

## I. Oxydation du cyclohexane :

### I-1. Intérêt :

L'oxydation du cyclohexane est parmi les réactions les plus importantes en industrie chimique <sup>[1]</sup>. Les produits de cette réaction sont principalement le cyclohexanol et la cyclohexanone (mélange ol/one ou K/A oil) qui sont des intermédiaires chimiques importants pour la synthèse du caprolactame et de l'acide adipique, matières premières pour la fabrication du Nylon 6 et Nylon 6,6. <sup>[1]</sup>

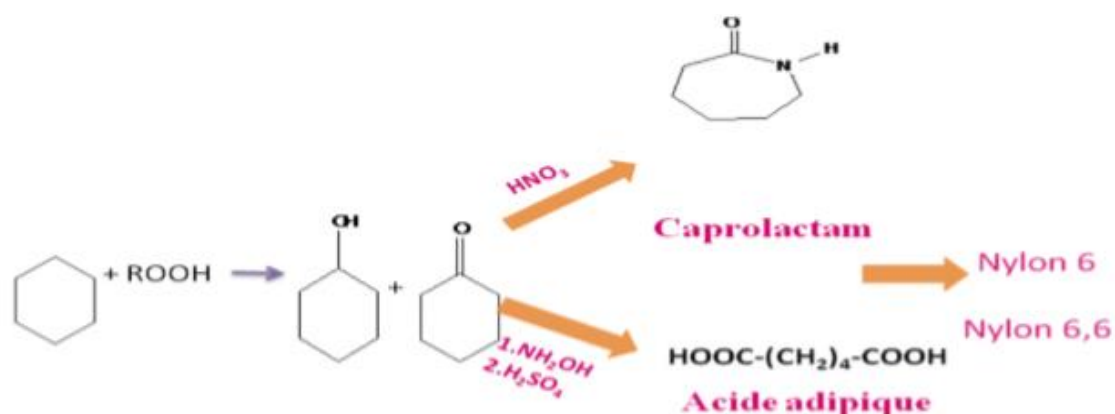


Figure 1 : Schéma de la réaction d'oxydation du cyclohexane <sup>[2]</sup>

### I-2. Oxydation catalytique hétérogène du cyclohexane :

Les catalyseurs hétérogènes ont été largement étudiés pour l'oxydation sélective du cyclohexane <sup>[3]</sup>. Beaucoup d'entre eux sont basés sur des métaux de transition et des oxydes, tels que Ti, V, Cr, Co, Mn, Fe, Mo et Au, supportés sur : silice mésoporeuse (MCM-41, MCM-48, SBA-15), silicate de titane (TS-1), zéolites (Y, BEA, MOR, MWW, ZSM-5), tamis moléculaires AIPO et oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés chimiques particulières en raison de leurs petites tailles et de leurs grandes surfaces. Zhou et al. <sup>[4]</sup> ont préparé des nanocristaux Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec des tailles moyennes de particules comprises entre 30 nm et 50 nm. Comparativement à des catalyseurs préparés conventionnellement comme Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des catalyseurs homogènes de cobalt, ces nanocristaux montraient des conversions plus élevées de cyclohexane et de meilleures sélectivités cyclohexanone. Les oxydes de fer nanostructurés et les nanocristaux magnétiques de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> <sup>[5]</sup> ont également montré de bonnes activités catalytiques pour l'oxydation hétérogène du cyclohexane.



## ***II. Différents catalyseurs hétérogènes utilisés dans l'oxydation du cyclohexane – Etat de l'art :***

Ces dernières années, plusieurs travaux très récents ont été élaborés pour l'étude de l'oxydation du cyclohexane sur différents catalyseurs.

### ***II-1. Métaux nobles supportés :***

Plusieurs chercheurs ont développé des catalyseurs hétérogènes supportés à base de métaux nobles utilisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et ils ont obtenu des résultats satisfaisants.

Le tableau 1 regroupe quelques travaux ainsi que les résultats de sélectivité en cyclohexanone.

**Tableau 1 :** Quelques travaux effectués pour l'oxydation du cyclohexane sur les métaux nobles.

Auteurs	Catalyseurs	Température (°C)	Oxydant	Sélectivité en cyclohexanone (%)	Ref
Pingping Wu et al. (2018)	1%Au1%Pt/SiO <sub>2</sub> 1.5%Au0.5%Pt/SiO <sub>2</sub> 1%Au1%Pd/SiO <sub>2</sub>	140	O <sub>2</sub>	75% 65% 63%	[6]
Xi Liu et al. (2015)	Au-Pd/ MgO	110	O <sub>2</sub>	37%	[7]
Jilan long et al. (2013)	<b>Au-Pd/MIL-101</b> (MIL-101 :téréphtalate de chrome)	150	O <sub>2</sub>	<b>99,9%</b>	[8]
Jicheng Z. et al. (2013)	Au@TiO <sub>2</sub> /MCM-41	150	O <sub>2</sub>	41,8%	[9]

Jilan long et al.<sup>[8]</sup> ont travaillé avec des catalyseurs bimétalliques à base d'or et de palladium supportés sur MIL-101 dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, avec O<sub>2</sub> comme oxydant pendant 4 h à une température de 150°C. Ils ont obtenu une sélectivité de plus de 99% en cyclohexanone comparativement à ceux supportés sur SiO<sub>2</sub> (63%) et MgO (37%).

Pingping Wu et al.<sup>[6]</sup> ont préparé des catalyseurs bimétalliques à base d'or et de platine (O<sub>2</sub> comme oxydant à 140°C) et ils ont pu obtenir une sélectivité de 75% en cyclohexanone.

### ***II-2. Métaux de transition :***

Les métaux de transition ont été largement utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Une sélectivité de 90% a été observée avec un catalyseur bimétallique à base de Mn et Co lors des travaux de A. Alshehri et al. <sup>[8]</sup> en utilisant

le TBHP en tant qu'oxydant, dans des conditions douces. Le tableau 2 regroupe les résultats de quelques études.

**Tableau 2 :** Quelques travaux effectués sur l'oxydation du cyclohexane par les métaux de transition.

Auteurs	Catalyseurs	Oxydant	Température (°C)	Sélectivité en cyclohexanone (%)	Ref.
Amal A. Alshehri et al. (2018)	CrCo-TUD-1	TBHP	70	83	[10]
	<b>MnCo/TUD-1</b>	TBHP	70	<b>90.4</b>	
Lei Sun et al. (2018)	CuCrO <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65	62.2	[1]
Ashish P. Unnarkat et al. (2017)	<b>CoMoO4</b>	O <sub>2</sub>	70	<b>85</b>	[11]
Xiaofei Song et al. (2017)	Al-Cu-Co	O <sub>2</sub>	140	60.4	[12]
Yu Fu et al. (2015)	Ce-MCM-48	O <sub>2</sub>	140	52.9	[13]

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été étudiée par plusieurs chercheurs au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO. Le tableau 3 regroupe quelques une de ces études. A 70°C le catalyseur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti-PILC est celui qui a conduit au plus grand pourcentage en cyclohexanone.

**Tableau 3 :** Différents travaux effectués au laboratoire LCSCO sur la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Auteurs	Catalyseurs	Oxydant	Température	Sélectivité en cyclohexanone (%)	Ref
Rekkab I. et al. (2010)	3,7 % Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TBHP	70°C	67.8	[14]
Hamidi F. et al. (2016)	Fe-SBA-15	TBHP	100°C	79	[15]
Belaidi N. et al. (2010)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ti-PILC	TBHP	70°C	87	[16]
Dali A. et al. (2011)	5%V/Al-PILC	TBHP	70°C	62.9	[17]
Ziouèche A. et al. (2018)	MCoS(n)	TBHP	100°C	73.7	[18]

### *III. Les catalyseurs utilisés dans notre étude*

En se basant sur l'état de l'art, nous avons choisi de travailler avec des catalyseurs supportés à base de cobalt et d'argent.

**III-1. Les catalyseurs à base de cobalt :****a) Le cobalt :**

Le cobalt (symbole Co, numéro atomique 27 dans la classification périodique des éléments) est un métal placé sur la première ligne de la colonne VIII a, entre le fer et le nickel ; il existe des analogies nombreuses entre cet élément, le rhodium et l'iridium.

Le cobalt métallique a été isolé dès 1735 par Georg Brandt ; lorsqu'on eut découvert, en 1910, que ce métal améliorait les aciers à coupe rapide, les métallurgistes s'y intéressèrent

**b) Propriétés physiques et chimiques du cobalt :**

Le cobalt de structure électronique  $[Ar] 4s^2 3d^7$  est le second élément du huitième groupe secondaire. Le cobalt est aussi un élément du groupe 9, dont les trois premiers Co, Rh et Ir constituent le groupe du cobalt. C'est un solide de couleur gris-argent aussi stable et inoxydable dans les températures ordinaires et insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels. Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau 4.

**Tableau 4 :** Propriétés physiques du cobalt.

<b>Co</b>			
Numéro atomique	27	Température d'ébullition (°C)	2927
Masse atomique	58.9	Energie de fusion (KJ/mol)	16.19
Configuration électronique	$[Ar] 4s^2 3d^7$	Energie de vaporisation (KJ/mol)	376.5
Structure	Hexagonal compact	Volume molaire (m <sup>3</sup> / mol)	$6.67 \times 10^{-6}$
Rayon atomique (pm)	135	Electronégativité (Pauling)	1.88
Température de fusion (°C)	1495	Première énergie d'ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	7.88

**c) Application des catalyseurs à base de cobalt :**

H. Azzi et al.<sup>[19]</sup> ont utilisé Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans l'oxydation du cyclohexène. Ils ont trouvé que l'oxyde de cobalt mésoporeux est plus stable que les catalyseurs à base de cobalt supportés et qu'il peut être considéré comme catalyseur à l'échelle nanométrique autosupporté.

T. S. Tsoncheva et al.<sup>[20]</sup> ont étudié l'activité des catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur SiO<sub>2</sub> (Co/SiO<sub>2</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub> et Co-Cu/SiO<sub>2</sub>) préparés par deux méthodes différentes : la chimisorption-hydrolyse et l'imprégnation conventionnelle.

Les propriétés catalytiques des échantillons ont été testées dans la décomposition du méthanol. Les résultats montrent une interaction forte entre l'oxyde métallique individuel des espèces avec le SiO<sub>2</sub> lors de la chimisorption-hydrolyse, ce qui conduit à un catalyseur plus actif.

T. Gopi et al.<sup>[21]</sup> ont appliqué l'ozone pour l'oxydation sélective du cyclohexane par les tamis moléculaire 13X (taille des pores =10 Å) supportant divers métaux (V, Mn, Co, Cu, Mo, Ag et Ce). Ils ont démontré que le catalyseur Co/support a donné la meilleure conversion (12,2%), avec une sélectivité de 58% en ol/one ainsi que le catalyseur Mo/support qui a donné une conversion de 6,3% avec 54% de sélectivité en ol/one, comparativement aux autres matériaux.

L'étude très récente de Lui et al.<sup>[22]</sup> montre une activité intéressante du catalyseur Co-MgAlO dans l'oxydation de cyclohexane, ils ont proposé un mécanisme qui montre l'effet catalytique des ions Co en surface dans la production des radicaux.

A. Ribeiro et al.<sup>[23]</sup> ont étudié la réaction de reformage de l'éthanol. Ils ont montré que l'oxyde de cobalt joue un rôle important dans la stabilité des catalyseurs (Co/TiO<sub>2</sub>, Co/alumine) en démontrant que le contrôle du rapport Co<sup>2+</sup>/Co<sup>0</sup> est un facteur clé dans la conception de catalyseurs de haute performance basés sur le Cobalt.

W. Mingzhou et al.<sup>[24]</sup> ont travaillé avec le catalyseur Co/MgO dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Ils ont trouvé que le catalyseur 0,2%Co/MgO avait une activité importante de 12,5% de conversion du cyclohexane et 74,7% de sélectivité en mélange (ol/one) et aussi que les catalyseurs 0.2%Co/SiO<sub>2</sub> et 0.2%Co/TiO<sub>2</sub> avaient des activités catalytiques considérables de 6.8% et 8.1% de conversion du cyclohexane et de 80.7% et 77% respectivement de sélectivité en mélange olone.

### ***III-2. Les catalyseurs à base d'argent :***

L'argent est un excellent catalyseur pour de nombreuses réaction telles que l'oxydation de l'éthylène<sup>[25]</sup> la synthèse du formaldéhyde<sup>[26]</sup>, Réduction des NOx<sup>[27]</sup>, l'oxydation catalytique sélective de l'ammoniac<sup>[28]</sup>, l'oxydation partielle de l'alcool benzylique<sup>[29]</sup>, le couplage oxydatif de méthane<sup>[30]</sup>, l'oxydation du styrène<sup>[31]</sup>, l'oxydation sélective de l'éthylène glycol<sup>[32]</sup> et l'oxydation du CO<sup>[33]</sup>.

Nous avons voulu tester également l'activité de catalyseurs à base d'argent dans l'oxydation du cyclohexane.

#### ***a) L'argent :***

L'argent est l'élément chimique de numéro atomique 47 dans la classification périodique des éléments, de symbole Ag. Connue depuis l'antiquité, il s'agit d'un métal de transition.

**b) Propriétés physiques et chimiques de l'argent :**

L'argent est un métal de structure électronique  $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$  et un élément du groupe 9. Il est placé entre l'or et le cuivre et entre le palladium et le cadmium. C'est un solide de couleur blanc argenté métallique brillant. Ses propriétés physiques sont présentées dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Propriétés physiques de l'argent métallique.

Ag			
Numéro atomique	47	Température d'ébullition (°C)	2262
Masse atomique	107.86	Energie de fusion (KJ/mol)	104.2
Configuration électronique	$[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$	Energie de vaporisation (KJ/mol)	2.636
Structure	Cubique face centré	Volume molaire ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )	$10.27 \cdot 10^{-6}$
Rayon atomique (pm)	160	Electronégativité (Pauling)	1.93
Température de fusion (°C)	961.78	Première énergie d'ionisation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	7.57

**c) Application des catalyseurs à base d'argent :**

Il est généralement connu que l'activité de catalyseurs à base d'argent dépend principalement de la taille des particules, de l'état d'oxydation et surtout de l'interaction avec le support.

H. Zhao et al.<sup>[34]</sup> ont appliqué le catalyseur Ag/MCM-41 dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et ils ont eu des sélectivités importantes en cyclohexanol et cyclohexanone. Les résultats indiquent que, comme les catalyseurs à base d'or nanostructurés, les supports ont un effet sur l'activité des catalyseurs à base d'argent nanostructurés.

Lee.J et al.<sup>[35]</sup> ont utilisé le catalyseur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la réaction de réduction des NO<sub>x</sub>. Ils suggèrent que la réduction de NO par les hydrocarbures sur Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut se produire via un mécanisme de réaction bifonctionnel.

Yamamoto,R et al.<sup>[29]</sup> ont présenté une étude sur l'influence de la température de calcination sur le catalyseur Ag/SiO<sub>2</sub> pour l'oxydation catalytique en phase gazeuse de l'alcool benzylique et ils ont montré que la température de calcination jouait un rôle très important dans la réaction.

#### *IV. Les supports :*

Pour obtenir des surfaces élevées et stabiliser la phase active hautement dispersée, les supports sont typiquement des matériaux poreux ayant une haute thermostabilité. Pour l'application dans des procédés industriels, ils doivent également être stables et doivent avoir une résistance mécanique suffisante.

##### *IV-1. L'oxyde de titane :*

Le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé dans l'industrie alimentaire. Il existe naturellement sous trois structures cristallines :

- ✓ Anatase.
- ✓ Rutile.
- ✓ Brookite.

Les formes qui présentent une activité catalytique sont l'anatase et le rutile.<sup>[36]</sup>

Le dioxyde de titane est utilisé dans plusieurs réactions chimiques et notamment dans le domaine de la photocatalyse, vu ses différentes propriétés tel que sa grande surface spécifique<sup>[37]</sup> et ses propriétés redox.

Le dopage de TiO<sub>2</sub> par les métaux de transition a été fait dans le but d'améliorer l'activité catalytique sous UV.<sup>[38]</sup>

L'oxyde simple TiO<sub>2</sub> a été utilisé par M. Kang dans la destruction du 1,1-diméthyl-4,4-bipyridium dichlorure. Dans cette étude l'oxyde de titane a été préparé par deux méthodes qui sont la méthode hydrothermale et la méthode sol-gel. Les résultats montrent que l'oxyde préparé par la méthode hydrothermale conduit à une conversion importante.

K. Teramura et al.<sup>[39]</sup> ont travaillé avec TiO<sub>2</sub> comme catalyseur dans la réaction de photo-oxydation du cyclohexane en présence de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Les résultats montrent que l'oxyde de titane a une activité importante dans la production de cyclohexanone avec une sélectivité de 1% en cyclohexanol et 66% en cyclohexanone.

##### *IV-2. L'oxyde de silicium :*

Le dioxyde de silicium existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné chimiquement avec d'autres oxydes dans les silicates.

Les silicates ont reçu une attention considérable en applications de catalyse. Les excellentes propriétés de texture telles que la haute surface et une grande taille de pores en font des matériaux intéressants en développement de catalyseurs hétérogènes.<sup>[10]</sup>

W. pingping et al.<sup>[6]</sup> ont effectué la réaction d'oxydation du cyclohexane, en présence des catalyseurs Au-Pd et Au-Pt supportés sur SiO<sub>2</sub>. L'utilisation de ce support a permis d'obtenir des catalyseurs bien dispersés et stables.

## ***V. Méthode de préparation des catalyseurs :***

### ***V-1. Imprégnation simple :***

La méthode d'imprégnation consiste à mettre en contact le support avec le sel précurseur. Lorsqu'on a un volume de la solution du sel précurseur est égale au volume poreux du support donc c'est une imprégnation à sec. Mais au contraire, lorsque le volume de la solution est supérieur au volume poreux on dit que c'est une imprégnation en excès de solvant. Et dans les deux cas le solvant est évaporé par la suite.<sup>[36]</sup>

### ***V-2. Imprégnation par voie humide :***

L'imprégnation peut aussi être faite dans des conditions diffusionnelles du substrat dans la solution du sel précurseur. Imprégnation par voie humide doit être évitée lorsque les interactions entre le sel précurseur et le substrat sont faibles pour assurer le dépôt du sel précurseur. Pour les supports en poudre il est préférable de suspendre le support dans un excès de la solution du sel précurseur sous agitation régulière suivi d'une évaporation du solvant. C'est une méthode utilisée dans le but d'introduire les composés peu solubles.<sup>[40]</sup>

## ***VI. conclusion :***

- D'après les exemples cités dans la littérature on observe que les catalyseurs supportés à base de métaux nobles et de métaux de transition sont actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

- En effet, l'argent et le cobalt ont montré de bonnes performances en tant que phase active supportée sur d'autres matériaux.

- Concernant le support, il joue un rôle primordial dans le catalyseur. L'oxyde de titane et l'oxyde de silicium permettent d'avoir de bonnes activités et sélectivités, et peuvent orienter la réaction d'oxydation du cyclohexane vers la production de cyclohexanone grâce à leurs propriétés.

- Par ailleurs, les catalyseurs bimétalliques semblent particulièrement efficaces dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

- A partir de cette recherche bibliographique nous avons choisi de préparer les catalyseurs mono et bimétalliques suivant : Co/TiO<sub>2</sub>, Co/SiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub>, Co-Ag/TiO<sub>2</sub> et Co-Ag/SiO<sub>2</sub> avec une teneur de 2% en métal dans tous les catalyseurs par la méthode d'imprégnation ; et puis de les tester dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. On s'attend à avoir des conversions élevées et une très bonne sélectivité en cyclohexanone.

***I. Produits chimiques utilisés au cours de cette étude :***

Les produits utilisés durant cette étude sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau.** Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

<b>Produits</b>	<b>Pureté</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Origine</b>
Dioxyde de titane	99.5%	M= 63.86 g/mol	ALDRICH
Dioxyde de silicium	–	M= 60.08 g/mol	Biochem
Nitrate d'argent	≥ 99%	M= 169.87 g/mol	FLUKA
Nitrate de cobalt(II)	–	M= 290.93 g/mol	Sigma-Aldrich
Tétrahydruroborate de sodium	95%	M= 37.83 g/mol	Riedel-de Haen
Cyclohexane	99.5%	M= 84.16 g/mol d= 0.778	Sigma-Aldrich
Triphenyl phosphine	99%	M= 262,28 $\rho = 1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Sigma-Aldrich
Iodure de potassium	99%	M= 166 g/mol $\rho = 3,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Riedel-de Haen
Acétonitrile	≥ 99.5 %	M= 41.05 g/mol $\rho = 0,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Sigma-Aldrich
Hydroperoxyde de <i>tert</i> -butyle	70% dans H <sub>2</sub> O	M= 90.12 g/mol d= 0.93 g/mL	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique	95%	M= 98.08 g/mol d= 1.84 g/mL	Fluka
Thiosulfate de sodium	> 98%	M= 158.11 g/mol	Fluka
(1,2-Dimethoxyethane)	≥ 99%	M= 90.12 g/mol d= 0.867 g/mL	Sigma-Aldrich

***II. Préparation des matériaux :******II.1. Préparation des catalyseurs monométalliques par la méthode d'imprégnation :***

Les catalyseurs monométalliques élaborés au cours de ce travail ont été préparés par la méthode d'imprégnation selon le protocole suivant:

Un traitement préliminaire du support TiO<sub>2</sub> est nécessaire avant que les précurseurs métalliques ne soient imprégnés. Une quantité du support TiO<sub>2</sub> est mélangée avec de l'eau pour obtenir une pâte. Ce mélange est séché une nuit à une température de 120 °C, et ensuite tamisé afin de retenir seulement les particules avec un diamètre compris entre 1 et 2,5 Å.<sup>[19]</sup>

Le support SiO<sub>2</sub> a été utilisé sans traitement.



**a) Préparation des catalyseurs 2%Co/TiO<sub>2</sub> et 2%Co/SiO<sub>2</sub> :**

Les catalyseurs à base de cobalt ont été préparés comme suit :

0.49 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O sont dissous dans 10 mL d'eau distillée. 4.90 g de support sont versés dans la suspension du sel précurseur, le mélange est laissé sous agitation et chauffage à 70°C pendant 1h jusqu'à l'évaporation du solvant. Le solide obtenu est ensuite séché pendant une nuit à 120°C. A la fin le catalyseur est calciné sous air à 400°C pendant 3 h (2°C/min).

**b) Préparation des catalyseurs 2%Ag/TiO<sub>2</sub> et 2%Ag/SiO<sub>2</sub> :**

Les catalyseurs à base d'argent ont été préparés selon le protocole suivant :

400 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (la masse de AgNO<sub>3</sub> = 1.126 g) est mélangée avec 3.94 g de support. L'ensemble est maintenu sous agitation dans un évaporateur rotatif pendant 1 h puis le solvant est évaporé sous vide à 90°C. Le catalyseur est séché pendant une nuit à 80°C puis calciné sous air durant 3 h à 400°C (2°C/min).<sup>[41]</sup>

**II.2. Préparation des catalyseurs bimétalliques 2%Co-2%Ag/TiO<sub>2</sub> et 2%Co-2%Ag/SiO<sub>2</sub> par la méthode d'imprégnation successive :**

Un volume de 14.8 mL d'une solution de nitrate de cobalt Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (10 g/L) et mélangé avec une quantité de 1.47 g du catalyseur 2% Ag/support dispersé dans 14 mL d'eau distillé. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante durant 4 h, puis l'eau est évaporée à une température de 50°C pendant 30 min, ensuite le mélange est séché à 100°C dans l'étuve pendant 24 h. A la fin les catalyseurs sont calcinés à 400°C pendant 3 h (2°C/min).<sup>[40]</sup>

**II.3. Préparation des catalyseurs en utilisant un agent réducteur :****a) Préparation du catalyseur 2%Ag/TiO<sub>2</sub> :**

Un volume de 30 mL de la solution de NaBH<sub>4</sub> (C = 0.1 mol/L), l'agent réducteur, est mélangée avec 1.47g de TiO<sub>2</sub>, le mélange est mis sur une plaque agitatrice et dans un bain de glace pendant 20 min. Un volume de 4.7 mL de la solution de AgNO<sub>3</sub> est placé dans une burette, la solution est versée goutte à goutte sur le mélange précédent. Une couleur jaune apparait. Après agitation d'une heure le solide est filtré puis séché pendant une nuit dans l'étuve à 90°C.<sup>[42]</sup>

**b) Préparation du catalyseur 5%Co/TiO<sub>2</sub> :**

Un volume de 100 mL d'une solution aqueuse de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.37 g) est chauffé à 80°C. Après 15 min de chauffage, 50 mg de NaBH<sub>4</sub> a été ajouté sous agitation. Ensuite 1.42 g de TiO<sub>2</sub> a été additionné au mélange. Le tout est laissé sous agitation durant 24h, à température ambiante, puis séché dans l'étuve à 100°C toute la nuit. Le solide obtenu est calciné à 400°C pendant 3 h (2°C/min).<sup>[43]</sup>

**III. Méthodes de caractérisation :**

Les catalyseurs préparés dans ce travail ont été caractérisés au sein de notre laboratoire « LCSCO », par les techniques suivantes :

- ❖ Diffraction des rayons X (DRX)
- ❖ Adsorption d'azote
- ❖ Spectroscopie d'absorption atomique

### III-1. Diffraction des rayons X (DRX) :

#### a) Définition :

La diffraction des rayons X est une technique physique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

#### b) Principe :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X bien défini sur un échantillon solide. Lorsque le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La méthode de DRX est basée sur la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

- $\theta$  (°) : angle de Bragg
- $\lambda$  (Å) : Longueur d'onde du rayonnement monochromatique
- $d_{hkl}$  (nm) : distance inter-réticulaire du plan (hkl)
- $n$  : L'indice de diffraction de Bragg.

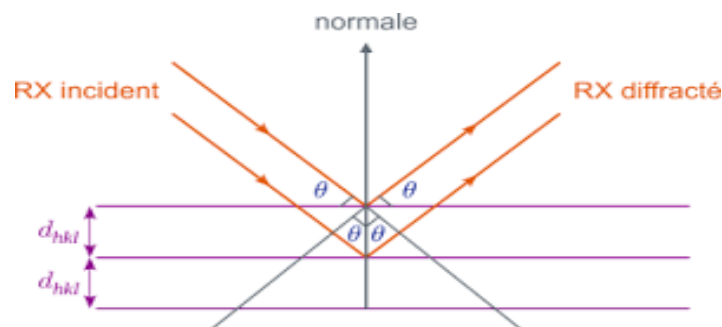


Figure 1 : principe de la loi de Bragg.

#### c) Conditions d'analyse et appareillage :

Les catalyseurs que nous avons préparés ont été caractérisés par un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 relié par le logiciel PDX L2. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans le domaine de  $2\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $70^\circ$  à température ambiante.



Figure 2 : Appareil DRX Rigaku MiniFlex 600.

### III-2. Adsorption d'azote :

#### a) Définition :

La méthode d'adsorption/désorption d'azote nous permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que le volume poreux, la taille des pores et la surface spécifique.

#### b) Principe :

On peut obtenir des informations concernant la surface spécifique et la structure poreuse du solide, quand un gaz s'adsorbe sur un solide. Dans un système particulier et à une température bien définie, l'isotherme d'adsorption est la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$V = f(P/P_0)$$

Le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). L'équation des isothermes d'adsorption BET peut s'écrire comme suit :

$$P / [V (P_0 - P)] = [1 / (V_m \cdot C)] + [(C - 1) / (V_m \cdot C)] P/P_0$$

- V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p,
- V<sub>m</sub> : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat,
- C : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié,
- P : pression d'équilibre,
- P<sub>0</sub> : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

Les points obtenus expérimentalement à partir de l'équation BET font une droite dans le graphique de coordonnées (P/P<sub>0</sub>, P/v (P-P<sub>0</sub>)). Le volume de la monocouche V<sub>m</sub> et la constante C sont calculés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine. Et par la suite la surface spécifique S<sub>S</sub> à partir de la relation suivante :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

Avec:

- m : masse du solide,
- V<sub>M</sub> : volume molaire 22414 cm<sup>3</sup>/mol,
- N : nombre d'Avogadro,
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat en Å<sup>2</sup> (16,2Å<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub>).

**c) Conditions d'analyse et appareillage :**

L'analyse des échantillons préparés a été effectuée à l'aide de l'appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (figure 3). Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés en flux d'azote liquide (77 K) durant une nuit à 250°C sous vide.



*Figure 3 : Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.*

### **III-3. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) :**

**a) Définition :**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'absorption de rayonnement électromagnétique d'UV visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre de la transition électronique.

**b) Principe :**

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le fait que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'onde. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

**c) Appareillage :**

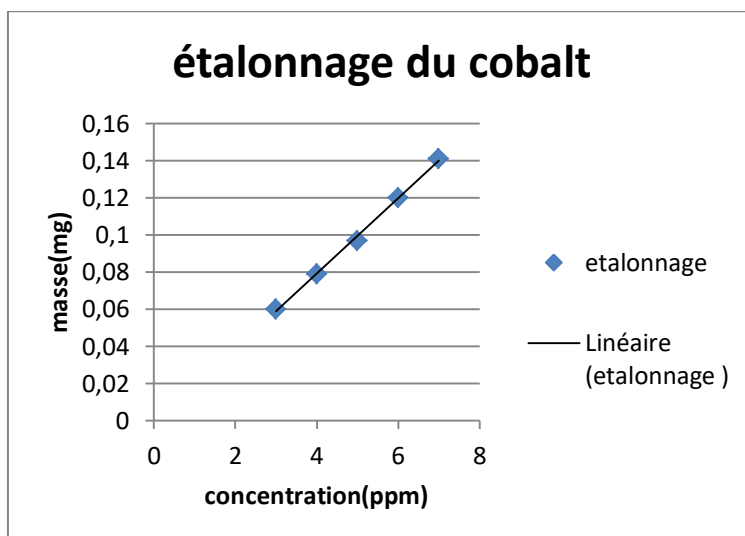
L'analyse des échantillons contenant du cobalt a été effectuée à l'aide de l'appareil Perkin Elmer analyst 300 (Figure 4). Pour effectuer l'analyse nous avons dissout 0.016 g des catalyseurs dans 2 mL d'eau régale pendant une nuit. Ensuite nous avons dilué ces solutions dans l'eau distillée ( $V_T = 20$  mL).



*Figure 4 : Appareil Perkin Elmer analyst 300 utilisé pour l'analyse SAA.*

**d) Etalonnage :**

Pour effectuer l'étalonnage (figure 5) nous avons préparé une solution de nitrate de cobalt en dissolvant une quantité de 0.049 mg de nitrate de cobalt dans 1L d'eau distillé. A partir de cette solution nous avons prélevé différents volumes puis complété jusqu'à 10 mL. Ces prélèvements sont effectués selon la loi suivante :  $C_1V_1 = C_2V_2$ .



*Figure 5 : Courbe d'étalonnage du cobalt pour l'analyse SAA*

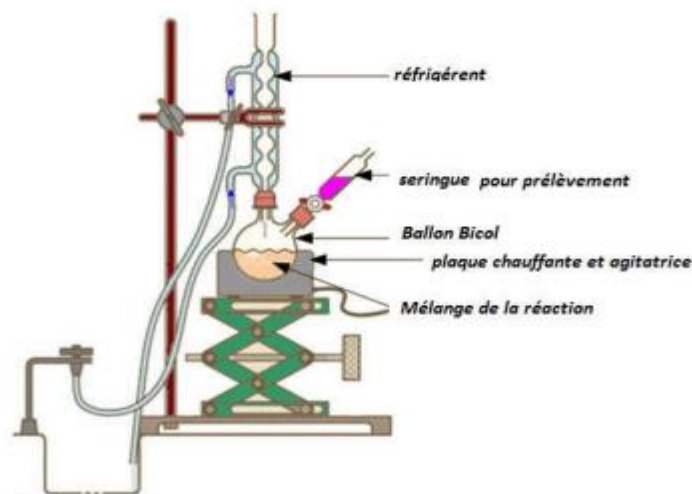
**IV. Test catalytique :**

L'activité catalytique des catalyseurs préparés au cours de cette étude a été testée dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, avec l'acétonitrile comme solvant et l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) comme oxydant.

**IV.1. Mode opératoire du test catalytique:**

Dans un ballon bicol équipé d'un réfrigérant, d'un bain de sable et d'un thermocouple (figure 6) nous introduisons 25 mL d'acétonitrile ainsi que la phase organique (cyclohexane + TBHP).

A cet instant, on considère le temps  $t_0$  (avant l'ajout du catalyseur) et on fait un prélèvement de 0.6 mL du mélange auquel on ajoute 0.1 g de la triphénylphosphine et 0.2 mL de l'étalon standard (1,2-diméthoxyéthane) et 1 mL d'acétonitrile. Après on ajoute la quantité de 0.1g de catalyseur au mélange réactionnel puis on effectue les prélèvements à 15 min, 30 min, 1 h, 2 h et 4 h.



**Figure 6 :** Montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Les produits obtenus au cours de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG). On a fait l'injection de 0.2  $\mu\text{L}$  prise à partir des prélèvements à l'aide d'une micro seringue.

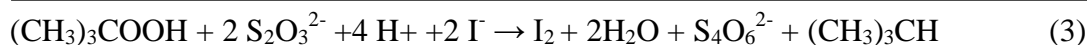
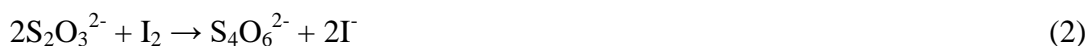
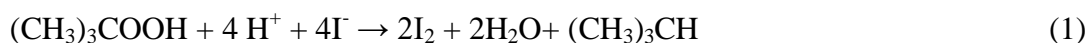
Comme le TBHP présente une pureté de 70% (dans  $\text{H}_2\text{O}$ ), la phase aqueuse doit être séparée de la phase organique. Cette séparation se fait à l'aide d'une ampoule à décanter après l'agitation 24h du mélange de 6.5 mL de cyclohexane (60 mmol) avec 8.5 mL de TBHP (60 mmol).

La quantité de TBHP transféré dans le cyclohexane a été déterminée par la méthode du titrage iodométrique des deux phases (aqueuse et organique).

#### IV.2. Titrage iodométrique :

##### a) Principe :

Le titrage iodométrique est le titrage en retour du couple redox  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . Le pouvoir oxydant de TBHP est utilisé pour oxyder les ions  $\text{I}^-$  en iode  $\text{I}_2$  en milieu acide (Eq1) qui est dosé avec les ions thiosulfate (Eq2) ; et l'équation générale du dosage est présentée dans (l'Eq3) :



**b) Préparation des échantillons pour le titrage:**

Dans un erlenmeyer, 1 mL de la solution à titrer est mélangé avec une solution de 20 mL d'eau contenant 1 g de KI et 0.5 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . La couleur de la solution devient jaunâtre. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à  $40^\circ C$  ensuite dosé avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0.1M).

**c) Méthode de calcul :**

Le volume équivalent de thiosulfate de sodium nous a permis de déterminer la quantité de TBHP restant en solution.

D'après l'équation (3) :

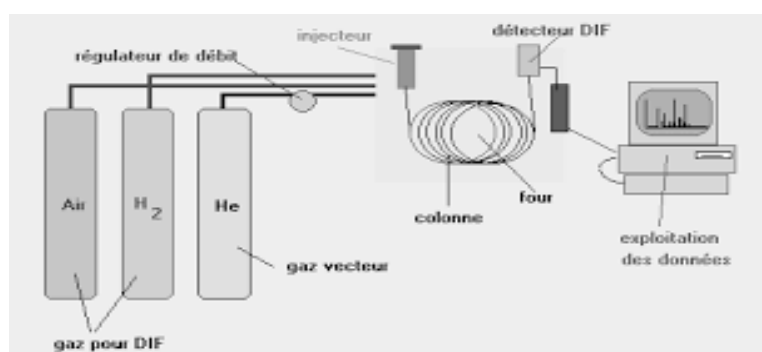
Une mole de TBHP réagit avec deux moles de  $Na_2S_2O_3$ .

Alors:  $n_{(Na_2S_2O_3)} = [Na_2S_2O_3] * V_{(Na_2S_2O_3)} / 2$

**IV.3. Analyse par chromatographie en phase gaz :**

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverse. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz vecteur. Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules. Lorsque les produits arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics (figure 7).



**Figure 7 : Schéma général d'un chromatographe en phase gaz.**

**a) Conditions d'utilisation de la CPG :**

Le mélange réactionnel est exploré à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC14-B associé à une colonne capillaire HP-FFAP avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.



Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

Pressions :

$$P (\text{N}_2) = 3.45 \text{ psi}$$

$$P (\text{Air}) = 300 \text{ mL/min}$$

$$P (\text{H}_2) = 30 \text{ mL/min}$$

Température de la colonne : 250 °C

Température du détecteur FID : 300 °C

Température du four : de 60 °C (3 min) jusqu'à 170 °C avec une montée de 10 °C/min.

### b) Etalonnage de la CPG :

Pour l'étalonnage de la CPG, on utilise des mélanges de compositions différentes des réactifs et produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Dans ce cas, nous avons préparé des mélanges qui contiennent le cyclohexane, la cyclohexanone, le cyclohexanol et l'étalon standard (1,2-dimethoxyethane). Ces composés doivent être bien séparés par la colonne dans les mêmes conditions de l'analyse des produits de la réaction test. Les coefficients de réponse sont calculés par l'équation suivante :

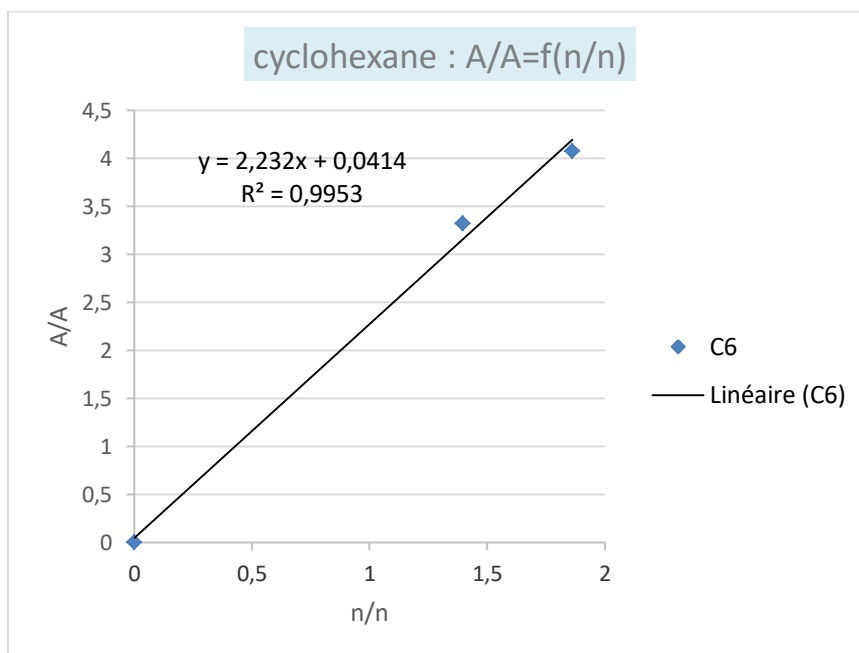
$$A_X/A_{\text{et}} = \lambda_X/\lambda_{\text{et}} \cdot n_X/n_{\text{et}}$$

Avec :  $A_X$  et  $A_{\text{et}}$  sont les aires du pic chromatographique de chaque constituant et de l'étalon standard.

$n_X$  et  $n_{\text{et}}$  sont le nombre de mole de chaque constituant et de l'étalon standard.

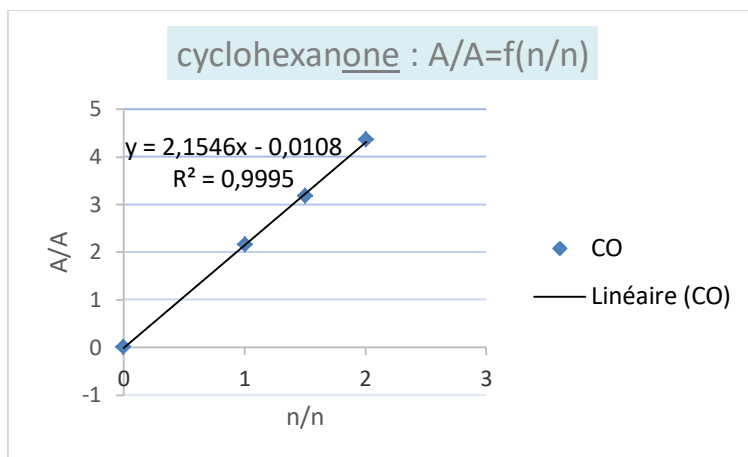
Pour déterminer le rapport des coefficients de réponse  $\lambda_X/\lambda_{\text{et}}$ , on trace  $A_X/A_{\text{et}} = f(n_X/n_{\text{et}})$ .

Les courbes d'étalonnages du cyclohexane, de la cyclohexanone et du cyclohexanol sont représentées dans les figures 8, 9 et 10 :

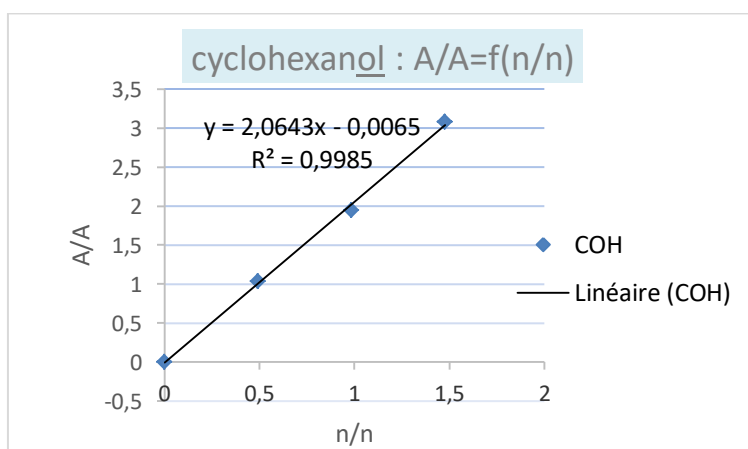


**Figure 8 :** Courbe d'étalonnage du cyclohexane.





**Figure 9** : Courbe d'étalonnage de la cyclohexanone.



**Figure 10** : Courbe d'étalonnage du cyclohexanol.

**c) Calculs de la conversion du cyclohexane et rendement des produits :**

- Conversion : La conversion du cyclohexane est calculée comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = (C_0 - C_t / C_0) \times 100$$

$C_0$  : concentration initiale du cyclohexane et  $C_t$  : concentration du cyclohexane à l'instant t.

- Rendement : Le rendement en cyclohexanone et cyclohexanol est calculé comme suit :

$$\text{CO (\%)} = (C_{\text{CO}} / C_{0\text{C}_6}) \times 100 \quad \text{et} \quad \text{COH (\%)} = (C_{\text{COH}} / C_{0\text{C}_6}) \times 100$$

$C_{0\text{C}_6}$ : concentration initiale de cyclohexane,  $C_{\text{CO}}$ : concentration de cyclohexanone à l'instant t,  $C_{\text{COH}}$ : concentration de cyclohexanol à l'instant t.

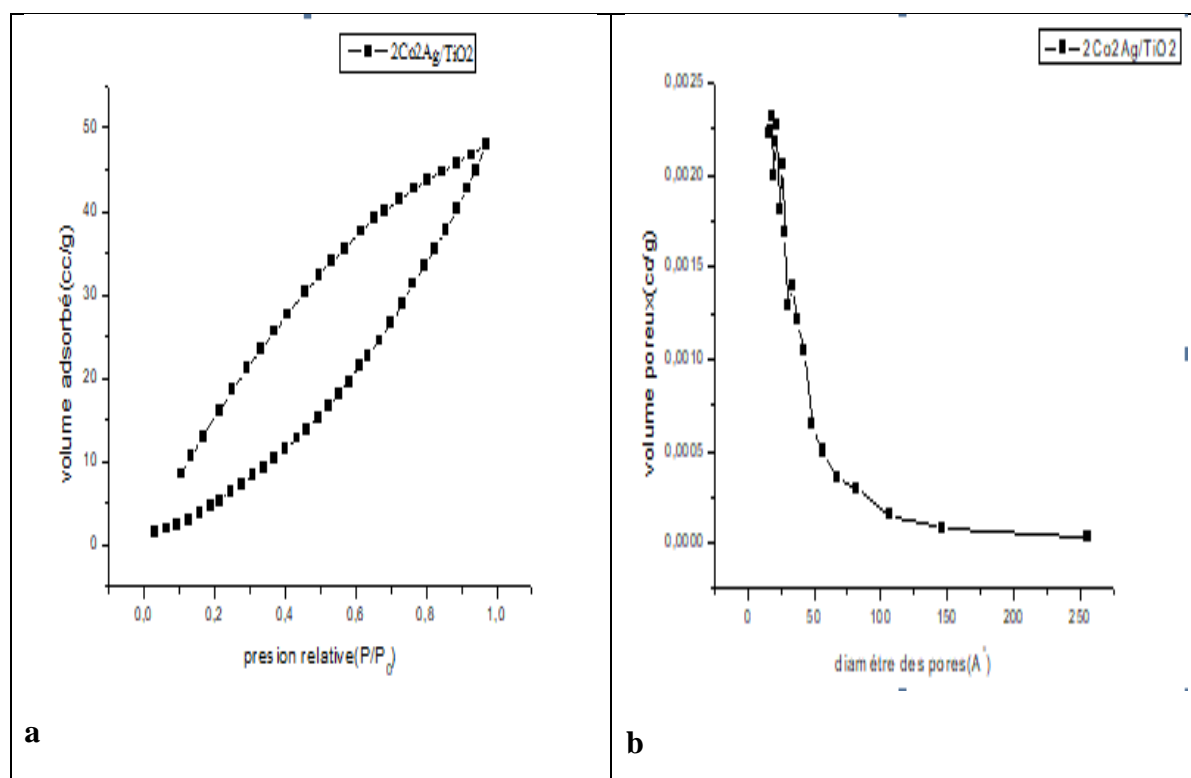
Dans ce chapitre, nous discuterons les résultats des analyses physico-chimiques et les résultats des tests catalytiques des catalyseurs préparés au cours de cette étude.

## I. Caractérisation des catalyseurs :

### I.1. Caractérisation par adsorption d'azote :

L'isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  du catalyseur 2%Co2%Ag/TiO<sub>2</sub> préparé par imprégnation successive et calciné à 400°C ainsi que la distribution des pores BJH sont regroupés dans la figure 1.

L'échantillon a subi un dégazage pendant une nuit à 250°C.



**Figure 1 :** (a) Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  et (b) distribution des tailles des pores du catalyseur 2%Co2%Ag/TiO<sub>2</sub>.

D'après la classification de l'UICPA, l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote de ce catalyseur est de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux, avec une hystérésis qui s'apparente à un type H3 (pas de palier en fin d'adsorption).

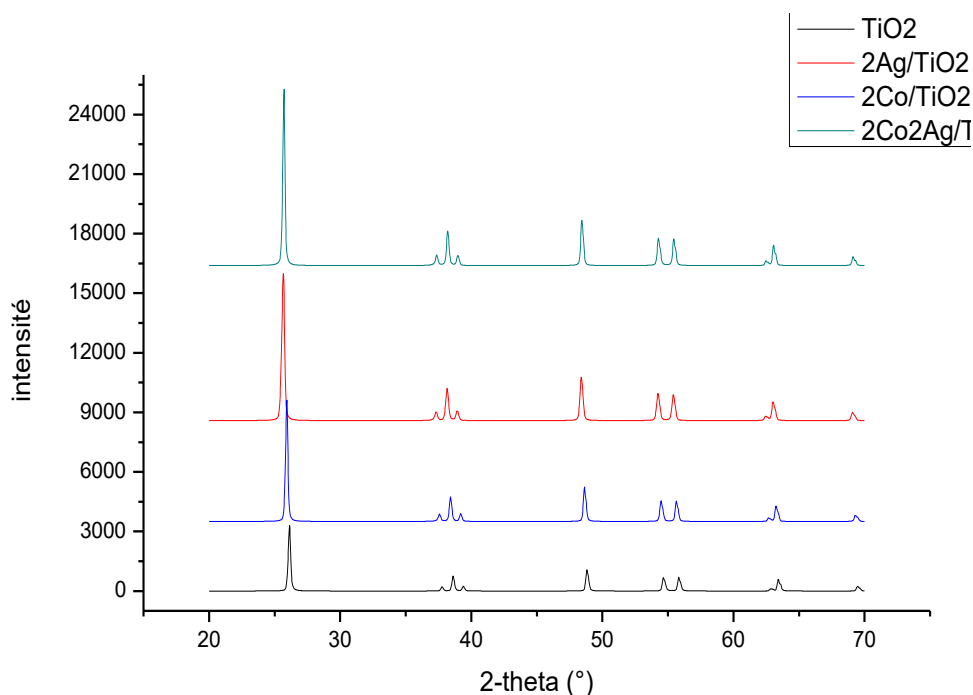
Les caractéristiques texturales sont présentées dans le tableau 1 :

**Tableau 1 :** Caractéristiques texturales du catalyseur 2%Co2%Ag/TiO<sub>2</sub>.

Catalyseur	Temps de dégazage	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cc/g)	Diamètre des pores (Å <sup>o</sup> )
2%Co2%Ag/TiO <sub>2</sub>	Une nuit	45.9	0.081	17.90

### I.2. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes des échantillons  $\text{TiO}_2$  (le support),  $2\% \text{Co}/\text{TiO}_2$ ,  $2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$  et  $2\% \text{Co}2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$  qui ont été préparés par la méthode d'impregnation sont présentés dans la figure 2.



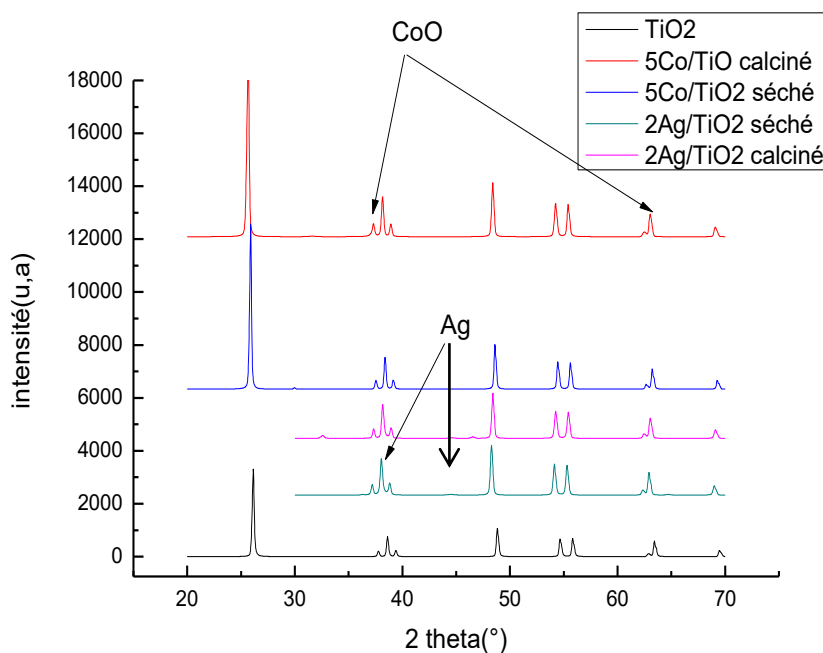
**Figure 2:** Diffractogrammes de  $\text{TiO}_2$ ,  $2\% \text{Co}/\text{TiO}_2$ ,  $2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$  et  $2\% \text{Co}2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$ .

D'après les diffractogrammes présentés dans la figure 2, il apparaît que les matériaux sont bien cristallisés, et présentent des pics à  $2\theta = 26.14^\circ$  ;  $37.75^\circ$  ;  $38.61^\circ$  ;  $39.38^\circ$  ;  $39.38^\circ$  ;  $48.81^\circ$  ;  $54.64^\circ$  ;  $55.82^\circ$  ;  $63.42^\circ$  et  $69.46^\circ$  associés à l'oxyde de titane pure et correspondant aux indices de Miller (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204) et (116) respectivement. Ceci montre que l'oxyde de titane utilisé comme support dans nos catalyseurs présente une structure anatase.<sup>[40, 44]</sup>

Dans le cas des métaux supportés aucune autre phase cristalline n'a été détectée. Ceci peut être expliqué par les faibles teneurs en argent et en cobalt. Des particules de petites tailles conduisent également à l'absence des pics de diffraction.

Néanmoins, l'introduction de l'argent et/ou le cobalt conduit à une augmentation importante de l'intensité des pics caractéristiques de la phase anatase du titane.

Les diffractogrammes de  $\text{TiO}_2$ ,  $2\% \text{Ag}/\text{TiO}_2$  et  $5\% \text{Co}/\text{TiO}_2$  préparés par l'ajout d'un agent réducteur sont présentés dans la figure 3 :



**Figure 3 :** Diffractogrammes de  $TiO_2$ ,  $2\%Ag/TiO_2$  et  $5\%Co/TiO_2$ .

D'après les diffractogrammes présentés dans la figure 3, nous observons uniquement l'existence des raies caractéristique de la phase anatase pour l'oxyde de titane, et pour les autres échantillons ces raies sont toujours présentes caractérisant l'existence de la phase anatase dans les catalyseurs.

La phase cristalline de l'argent a été détectée pour l'échantillon  $2\%Ag/TiO_2$  préparé avec l'ajout d'un agent réducteur. L'argent cristallise sous une structure CFC, avec des raie localisée à  $2\theta = 38.15^\circ$  et  $44.67^\circ$  selon l'orientation préférentielle (111) et (200).<sup>[45]</sup>

Pour les catalyseurs à base de cobalt la phase cristalline observée est  $CoO$  localisé à des  $2\theta = 37,25^\circ$  et  $63,21^\circ$  correspondent respectivement aux indices (111) et (220).

### ***I.3. Analyse chimique :***

Les matériaux  $2\%Co/TiO_2$  et  $2\%Co/SiO_2$  préparés au cours de cette étude ont été analysés par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) dans le but d'identifier le pourcentage réel et théorique de cobalt déposé sur les supports  $TiO_2$  et  $SiO_2$ . Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 2:** Mesure de la teneur en cobalt dans des différents matériaux.

Matériau	% théorique de Co	% expérimentale de Co mesuré par SAA	Taux de dépôt de Co (%)
$Co/TiO_2$	2	1.38	69
$Co/SiO_2$	2	1.67	83.5

Les teneurs en métal sont sous-estimés car l'échantillon utilisé n'a pas été complètement dissous dans la solution acide lors de l'analyse. Nous pouvons également interpréter la différence entre la teneur théorique et la teneur expérimentale par le fait que la distribution des particules métalliques ne soit pas homogène et aussi par la présence de particules de différentes tailles.

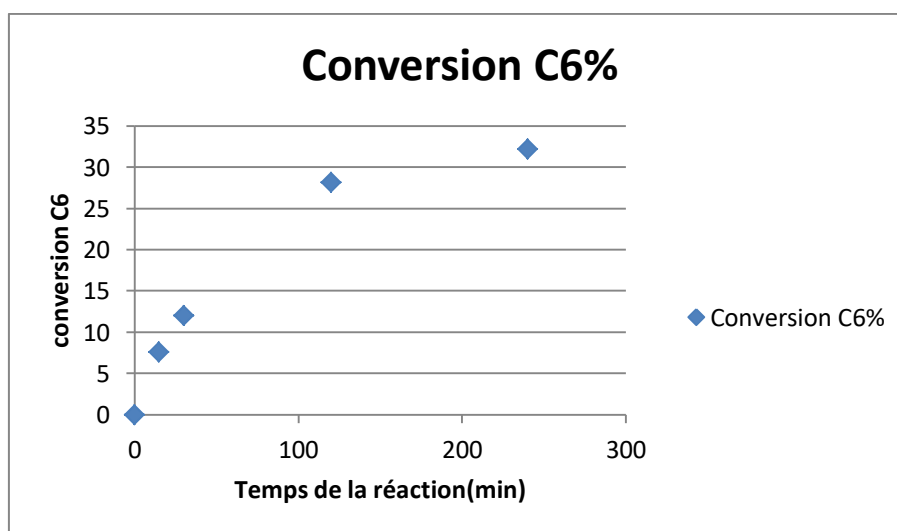
## ***II. Résultats des tests catalytiques :***

Nos différents catalyseurs ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane avec l'hydroperoxyde de tert-butyle comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les résultats des tests catalytiques sont regroupés ci-dessous.

### ***II.1 Etude des catalyseurs M/TiO<sub>2</sub> (M = Co et/ou Ag) :***

Nous avons testé les catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur TiO<sub>2</sub> ainsi que le support TiO<sub>2</sub> seul dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Tous ces catalyseurs ont conduit à la formation de la cyclohexanone seule. Le cyclohexanol n'a pas été observé. La conversion du cyclohexane ainsi que le rendement en cyclohexanone en fonction du temps sont présentés dans les figures 4 – 11.

#### ➤ **Le support TiO<sub>2</sub> :**



**Figure 4 :** Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec le support seul TiO<sub>2</sub>.

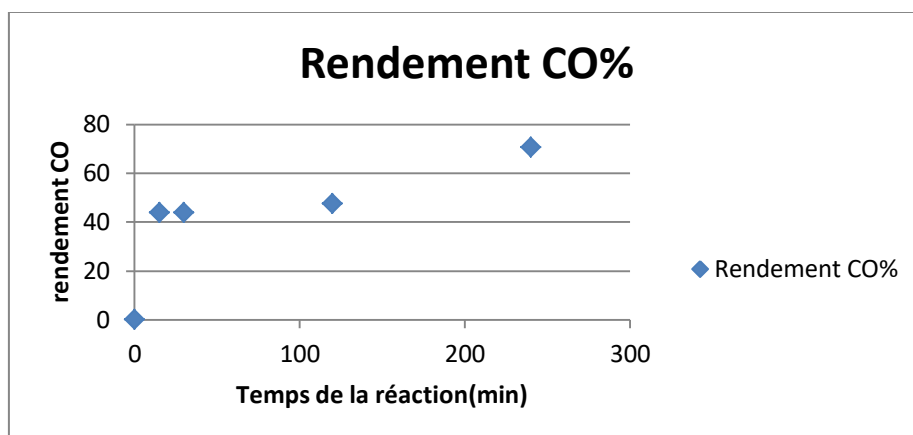


Figure 5 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec le support seul  $TiO_2$ .

➤ Le catalyseur 2%Ag/ $TiO_2$ :

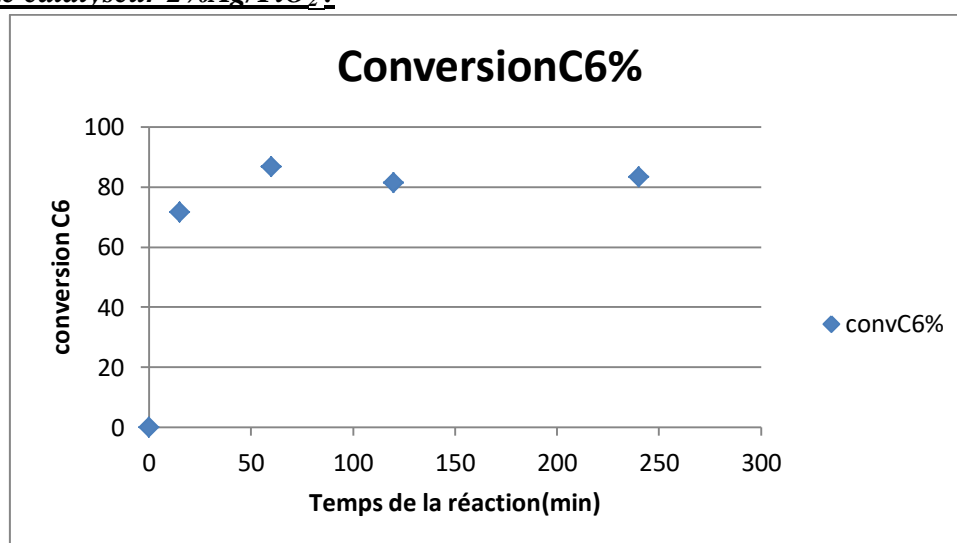


Figure 6 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec le catalyseur 2%Ag/ $TiO_2$ .

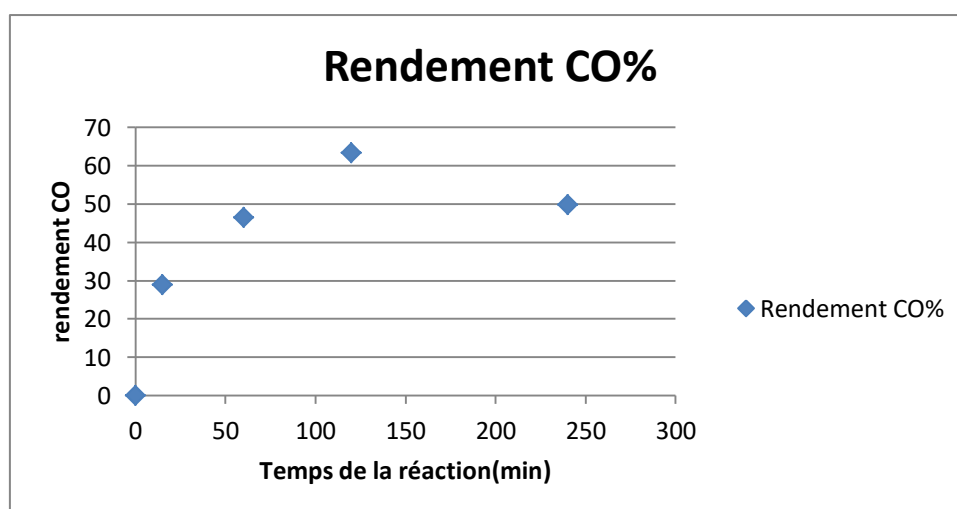


Figure 7 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec le catalyseur 2%Ag/ $TiO_2$ .

➤ Le catalyseur 2%Co/TiO<sub>2</sub>:

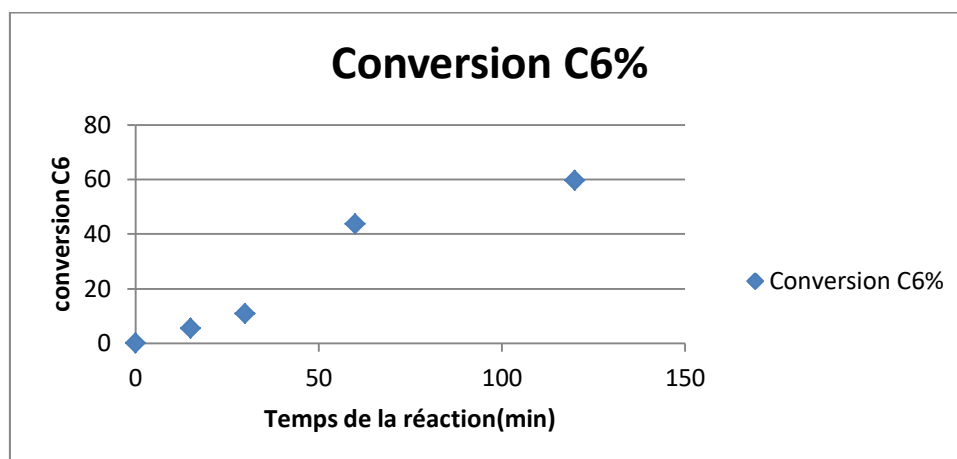


Figure 8 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec 2%Co/TiO<sub>2</sub>.

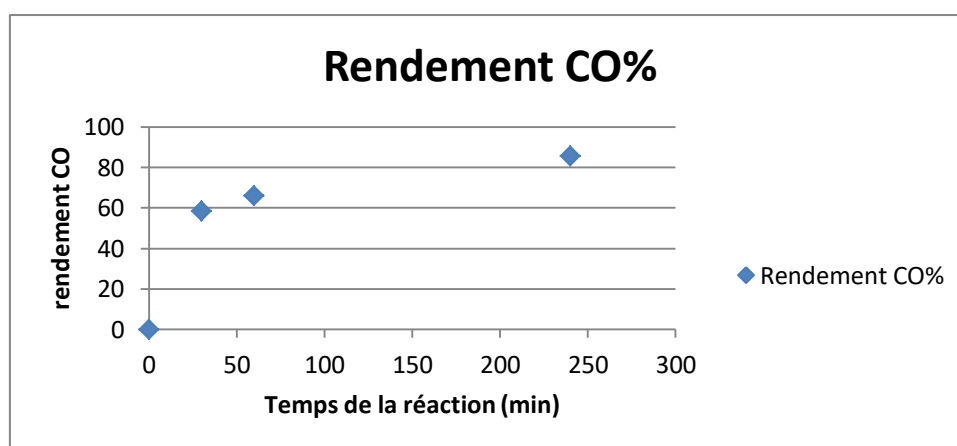


Figure 9 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Co/TiO<sub>2</sub>.

➤ Le catalyseur 2%Co-2%Ag/TiO<sub>2</sub>:

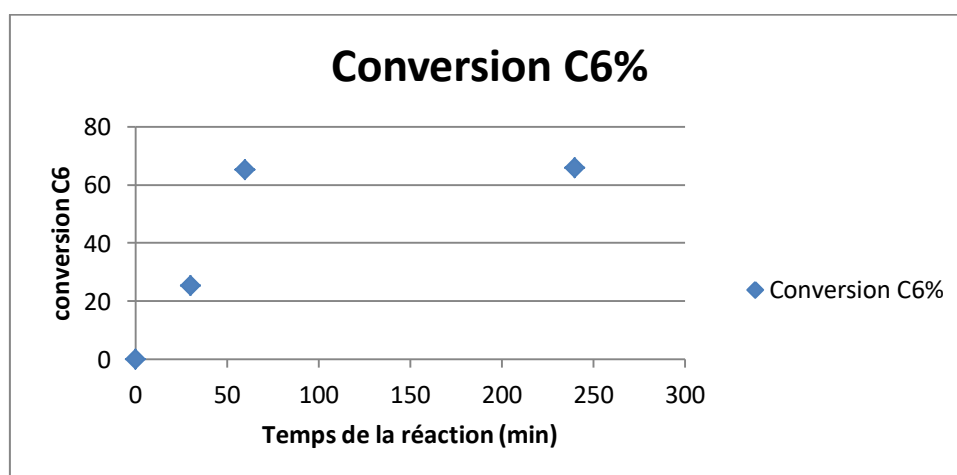
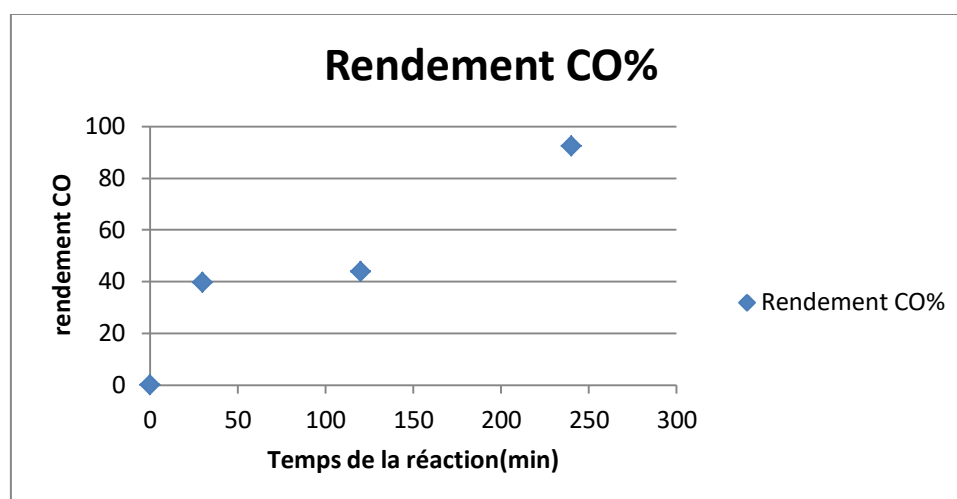


Figure 10 : Evolution de la conversion du cyclohexane fonction du temps avec 2%Co-2%Ag/TiO<sub>2</sub>.



**Figure 11 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Co-2%Ag/TiO<sub>2</sub>.

Le tableau 3 regroupe les résultats précédents à 4 heures de réaction ainsi que le pourcentage de TBHP consommé.

**Tableau 3 :** Effet des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> dans l'oxydation du cyclohexane avec TBHP après 4 heures de réaction.

Catalyseur	Temps de réaction (h)	Conversion de cyclohexane (%)	Rendement(%)		TBHP consommé(%)
			CO	CHO	
TiO <sub>2</sub>	4	32	70	0	98
2%Co/TiO <sub>2</sub>	4	59	85	0	98
2%Ag/TiO <sub>2</sub>	4	83	49	0	97
2%Co2%Ag/TiO <sub>2</sub>	4	65	92	0	97

Conditions opératoires : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 60 mmol; TBHP = 60 mmol; 25 mL d'acétonitrile; masse du catalyseur = 100 mg; T = 70 °C; t = 4h.

D'après le tableau 4, et après 4h de réaction, on remarque que l'oxyde de titane conduit à une conversion qui ne dépasse pas les 32%. Le catalyseur à base d'argent est celui qui permet d'avoir la plus grande conversion du cyclohexane (83%), cependant le rendement en cyclohexanone est le plus faible (49%). Le catalyseur à base de cobalt seul conduit à 85% de cyclohexanone mais la conversion est plus faible qu'en présence de l'Ag. Lorsqu'on ajoute l'argent au cobalt, dans le catalyseur bimétallique, on arrive à un rendement de 92% en cyclohexanone en améliorant la conversion (65%).



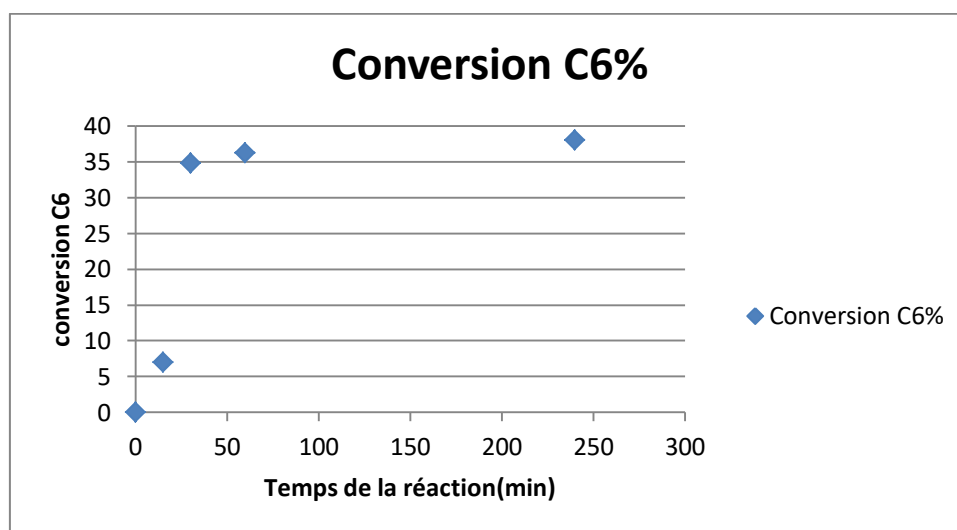
Durant tout le temps de la réaction, il n'y a que la cyclohexanone comme produit réactionnel.

Le TBHP n'est pas complètement consommé. Il reste environ 2% à la fin de la réaction (4h).

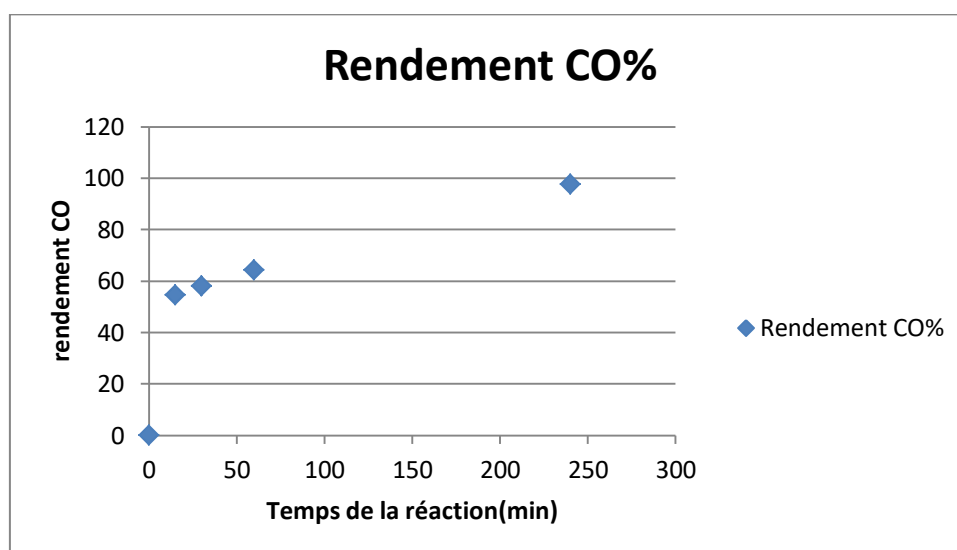
### ***II.2. Etude des catalyseurs M/SiO<sub>2</sub> (M = Co et/ou Ag) :***

La conversion du cyclohexane ainsi que le rendement en cyclohexanone en fonction du temps, en présence des catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub>, sont présentés dans les figures 12 – 17.

#### ➤ ***Le catalyseur 2%Ag/SiO<sub>2</sub> :***



**Figure 12 :** Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec 2%Ag/SiO<sub>2</sub>.



**Figure 13 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Ag/SiO<sub>2</sub>.

➤ Le catalyseur 2%Co/SiO<sub>2</sub>:

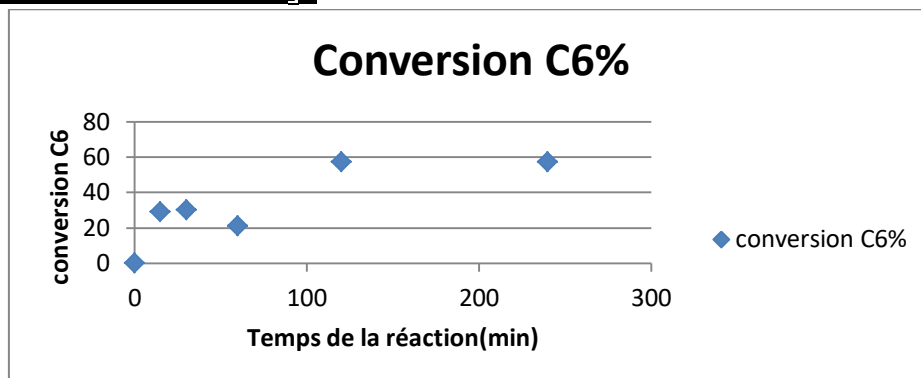


Figure 14 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec 2%Co/SiO<sub>2</sub>.

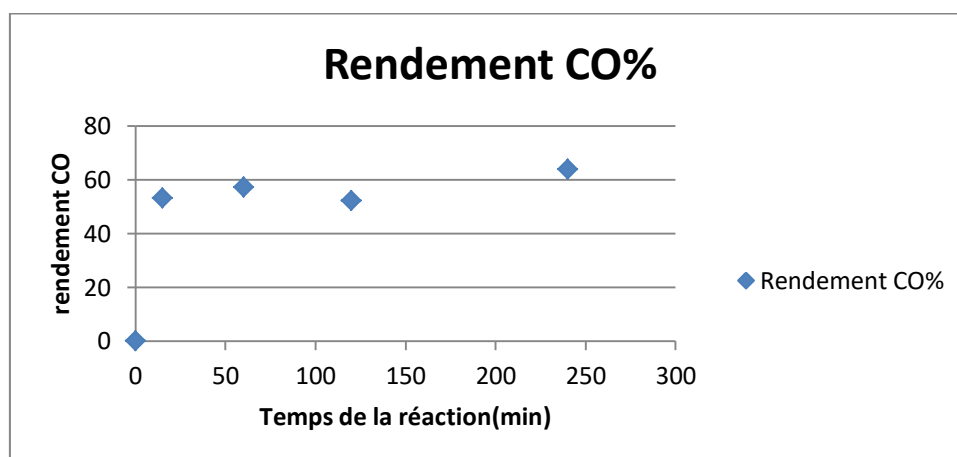


Figure 15 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Co/SiO<sub>2</sub>.

➤ Le catalyseur 2%Co-2%Ag/SiO<sub>2</sub>:

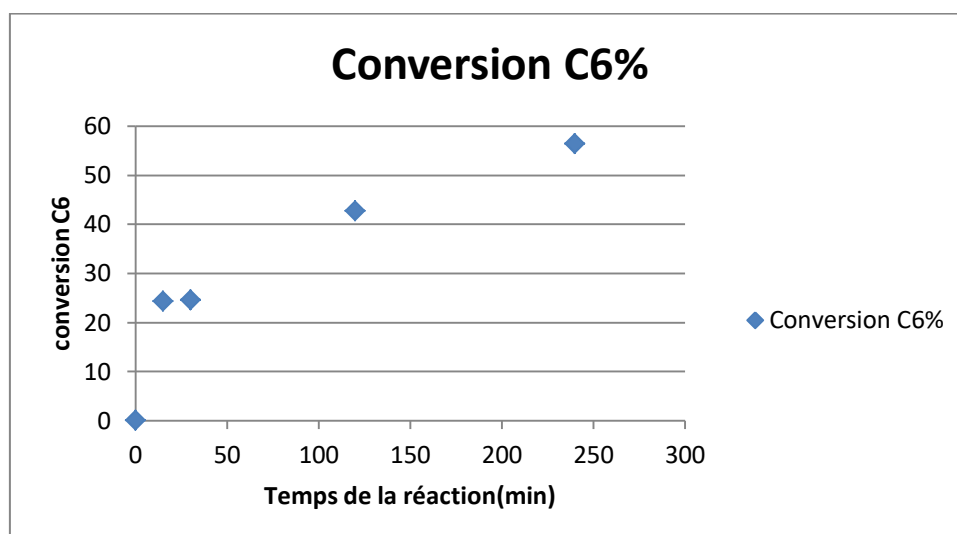
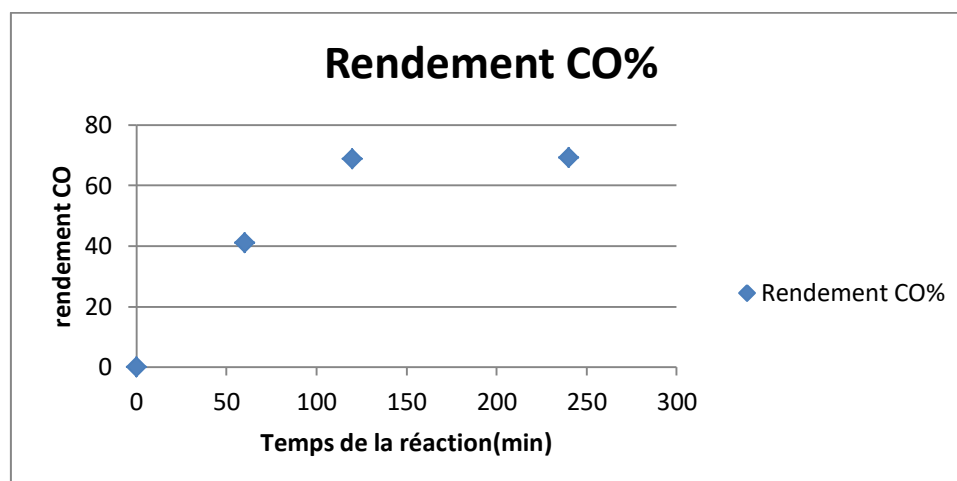


Figure 16 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec 2%Co2%Ag/SiO<sub>2</sub>.



**Figure 17 :** Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Co2%Ag/SiO<sub>2</sub>.

**Tableau 4 :** Effet des catalyseurs supportés sur SiO<sub>2</sub> dans la réaction d'oxydation du cyclohexane avec TBHP à 4 h.

Catalyseur	Temps de réaction (h)	Conversion du cyclohexane (%)	Rendement (%)		TBHP consommé(%)
			CO	COH	
2%Co2%Ag/SiO <sub>2</sub>	4	56	69	0	98
2%Co/SiO <sub>2</sub>	4	57	63	0	97
2%Ag/SiO <sub>2</sub>	4	38	97	0	97

Conditions opérations : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 60 mmol; TBHP = 60 mmol; 25 mL acétonitrile; T = 70°C; t= 4h; masse du catalyseur = 100 mg.

D'après le tableau 4, on peut noter que, contrairement au catalyseur 2%Ag/TiO<sub>2</sub>, le catalyseur 2%Ag/SiO<sub>2</sub> conduit à la conversion la plus faible (38%) et au rendement le plus élevé en cyclohexanone (97%). La présence du cobalt dans 2%Co2%Ag/SiO<sub>2</sub> semble améliorer la conversion (56%) mais le pourcentage en cyclohexanone diminue. Ces résultats sont semblables à ceux du 2%Co/SiO<sub>2</sub>.

Là aussi, il n'y a que la cyclohexanone comme produit réactionnel et le TBHP n'est pas complètement consommé.

### II.3. Etude de l'effet de l'agent réducteur :

Nous avons préparé deux catalyseurs avec l'ajout d'un agent réducteur le NaBH<sub>4</sub>. Ces catalyseurs sont testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats sont présentés ci-dessous (figures 18 – 21).

➤ Le catalyseur 2%Ag/TiO<sub>2</sub> :

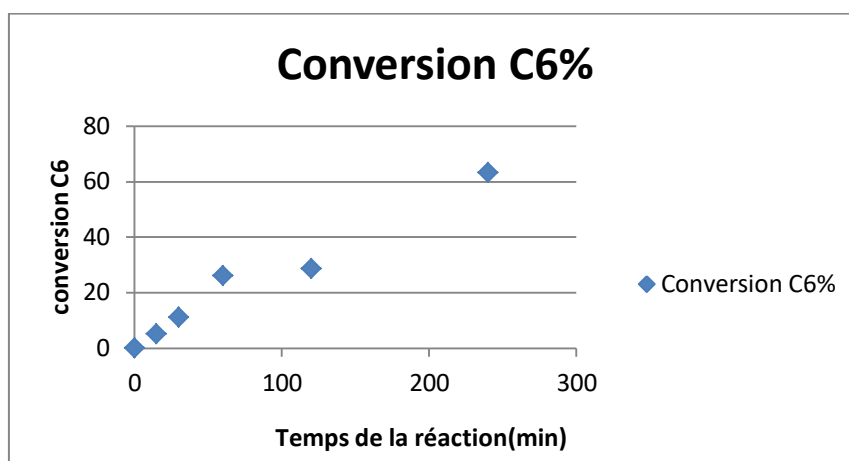


Figure 18 : Evolution de la conversion du cyclohexane en fonction du temps avec 2%Ag/TiO<sub>2</sub>.

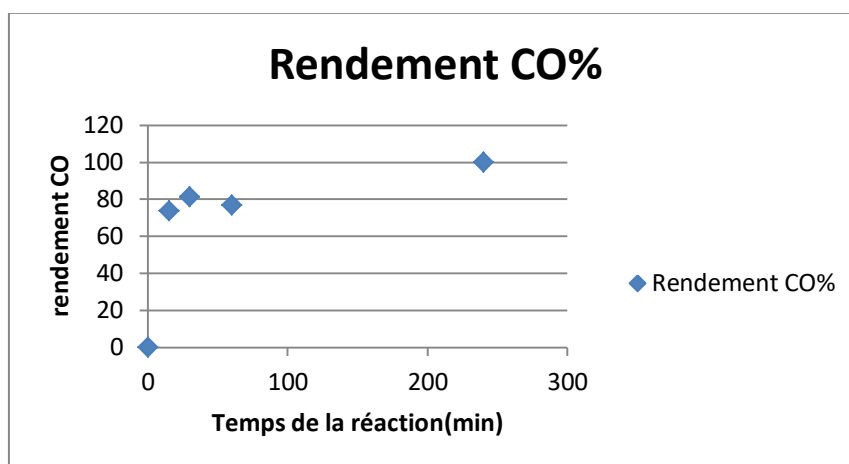


Figure 19 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 2%Ag/TiO<sub>2</sub>.

➤ Le catalyseur 5%Co/TiO<sub>2</sub> :

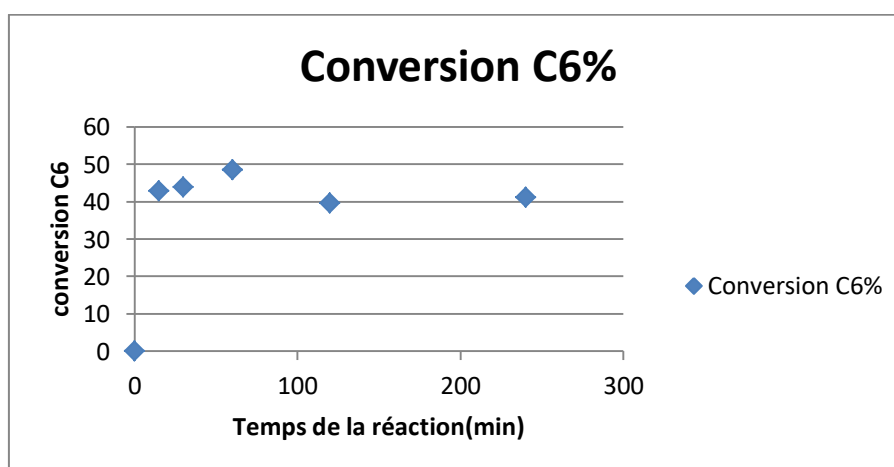
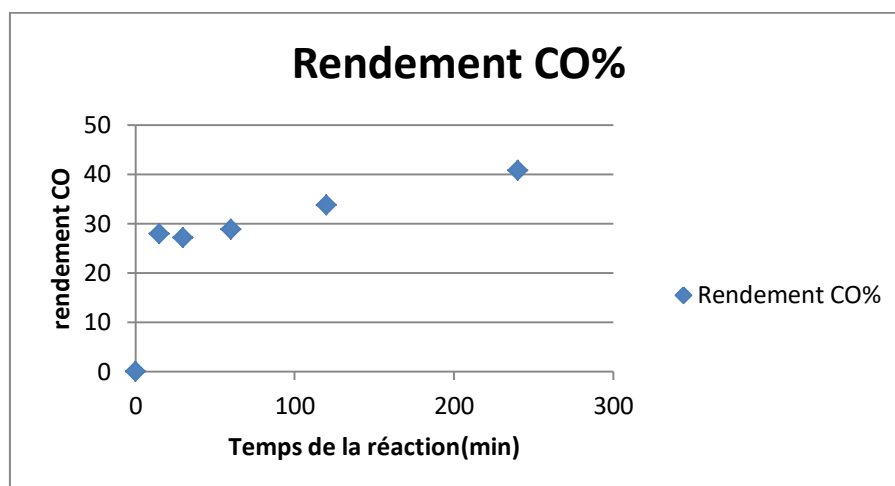


Figure 20 : Evolution de la conversion en fonction du temps avec 5%Co/TiO<sub>2</sub>.



*Figure 21 : Production de la cyclohexanone en fonction du temps avec 5%Co/TiO<sub>2</sub>.*

Les résultats à 4h sont rassemblés dans le tableau 5.

**Tableau 5 :** Effet de l'ajout d'un agent réducteur à des catalyseurs supportés sur TiO<sub>2</sub> dans la réaction d'oxydation de cyclohexane avec TBHP à 4 h.

Catalyseur	Temps de réaction (h)	Conversion de cyclohexane (%)	Rendement (%)		TBHP consommé(%)
			CO	CHO	
2% Ag/TiO <sub>2</sub> réduit	4	63	100	0	98
5% Co/TiO <sub>2</sub> réduit	4	41	40	0	97

Conditions opératoires : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> = 60 mmol; TBHP = 60 mmol; 25 mL acétonitrile; t = 4h ; T=70°C; catalyseur = 100 mg.

Le catalyseur à base d'argent montre une augmentation très importante en rendement de la cyclohexanone, contrairement au catalyseur à base de cobalt dont la production ne dépasse pas les 41%.

En comparant ces résultats avec les résultats du tableau 3 on remarque que l'ajout de l'agent réducteur au catalyseur à base de cobalt affecte négativement le taux de conversion et le rendement. Dans le cas du catalyseur à base d'argent on observe une diminution de la conversion et une augmentation du rendement en cyclohexanone.

## Conclusion générale

---

➤ Nous avons préparé et caractérisé des catalyseurs à base de cobalt et/ou d'argent supportés sur deux matériaux différents  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  par la méthode d'imprégnation pour les catalyseurs monométalliques, et l'imprégnation successive pour les catalyseurs bimétalliques, avec une teneur de 2% en métal.

➤ Ces catalyseurs ont subi un traitement à  $400^\circ\text{C}$  sous air durant 3 h. Ils ont ensuite été caractérisés au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, par DRX, adsorption d'azote et SAA.

➤ Tous les catalyseurs ont été testés dans la réaction d'oxydation ménagée du cyclohexane en milieu liquide et dans des conditions douces ( $70^\circ\text{C}$  et pression atmosphérique).

➤ Selon les analyses par CPG, en fonction du temps de la réaction, seule la cyclohexanone a été obtenue comme produit réactionnel. Le cyclohexanol n'a pas été observé.

➤ En traitant les résultats obtenus et en s'appuyant sur les différents travaux cités dans la littérature nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- **Effet du métal :** le Co semble particulièrement intéressant. En effet, déposé sur  $\text{TiO}_2$ , il oriente la réaction vers un rendement très important en cyclohexanone. Le fait de combiner l'Ag au Co (catalyseur bimétallique) permet également d'améliorer la conversion du cyclohexane.
- **Effet de la teneur en métal :** il semblerait que les catalyseurs à faible teneur en cobalt soient plus actifs vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexane. Le choix du pourcentage de 2% en masse a donc été judicieux.
- **Effet du support :** la nature du support et les interactions métal-support jouent un rôle primordial. En effet, l'utilisation du support  $\text{SiO}_2$  diminue les conversions du cyclohexane et notamment avec l'argent : 38% au lieu de 83% sur  $\text{TiO}_2$ . Dans ce cas, le rendement en cyclohexanone augmente contrairement au cas du Co où il diminue considérablement.
- **Effet d'un agent réducteur,** le  $\text{NaBH}_4$  : Dans le cas du catalyseur monométallique à base d'argent sur  $\text{TiO}_2$  on observe une diminution de la conversion (63% au lieu de 83%) et une augmentation du rendement en cyclohexanone. Pour ce catalyseur l'existence de particules  $\text{Ag}^0$  a été détectée.
- **Le TBHP** qui est l'oxydant utilisé ne se décompose pas entièrement durant la réaction (4 h).

➤ Des images de microscopie électronique à transmission peuvent nous révéler des informations complémentaires sur la dispersion et la distribution des tailles des particules afin de pouvoir corrélérer entre la structure des catalyseurs et leur activité catalytique.

### *Références bibliographiques :*

- [1] L. Sun, J. Liu, W. Luo, Y. Yang, F. Wang, C. Weerakkody and S. L. Suib, *Molecular Catalysis* **2018**, *460*, 16-26.
- [2] S.KHERBOUCHE in *Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane*, Vol. MASTER UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, **2011**, pp. 1-29.
- [3] I. Graça, S. Al-Shihri and D. Chadwick, *Applied Catalysis A: General* **2018**, *568*, 95-104.
- [4] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang and X. Li, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *292*, 223-228.
- [5] J. Tong, L. Bo, Z. Li, Z. Lei and C. Xia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *307*, 58-63.
- [6] P. Wu, Y. Cao, Y. Wang, W. Xing, Z. Zhong, P. Bai and Z. Yan, *Applied Surface Science* **2018**, *457*, 580-590.
- [7] X. Liu, M. Conte, M. Sankar, Q. He, D. M. Murphy, D. Morgan, R. L. Jenkins, D. Knight, K. Whiston, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 373-380.
- [8] J. Long, H. Liu, S. Wu, S. Liao and Y. Li, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 647-654.
- [9] J. Zhou, X. Yang, Y. Wang and W. Chen, *Catalysis Communications* **2014**, *46*, 228-233.
- [10] A. A. Alshehri, A. M. Alhanash, M. Eissa and M. S. Hamdy, *Applied Catalysis A: General* **2018**, *554*, 71-79.
- [11] A. P. Unnarkat, T. Sridhar, H. Wang, S. M. Mahajani and A. K. Suresh, *Catalysis Today* **2018**, *310*, 116-129.
- [12] X. Song, J. Hao, Y. Bai, L. Han, G. Yan, X. Lian and J. Liu, *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 4031-4039.
- [13] Y. Fu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Wang, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang and G. Lu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *214*, 101-107.
- [14] I. HAMMOUMRAOUI in *Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques*, Vol. **2010**.
- [15] F. BENAIS Née HAMIDI in *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*, Vol. **2016**.
- [16] N.BELAIDI in *Préparation de la Bentonite de Maghnia Intercalée au titane et/ou vanadium. Application à la réaction d'oxydation du cyclohexane*, Vol. MAGISTER UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, **2010**, pp. 1-100.
- [17] A.DALI in *Préparation et caractérisation des catalyseurs à base du Vanadium supporté sur la bentonite intercalée à l'Aluminium. Application à l'oxydation du cyclohexane et à l'époxydation du cyclohexane*, Vol. UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN, **2011**, pp. 1-30.
- [18] A. Ziouèche, L. Chérif-Aouali and A. Bengueddach, *Journal of Porous Materials* **2019**, *26*, 575-581.
- [19] H. Azzi, I. Rekkab-Hammoumraoui, L. Chérif-Aouali and A. Choukchou-Braham, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2019**, *14*, 112-123.
- [20] T. Tsoncheva, I. Genova, N. Scotti, M. Dimitrov, A. Gallo, D. Kovacheva and N. Ravasio, *Bulgarian Chemical Communications* **2015**, *47*, 283-280.
- [21] T. Gopi, G. Swetha, S. Chandra Shekar, K. C. Soni, R. Krishna, C. Ramakrishna and B. Saini, *Ozone: Science & Engineering* **2016**, *38*, 482-493.
- [22] P. Liu, K. You, R. Deng, Z. Chen, J. Jian, F. Zhao, P. Liu, Q. Ai and H. a. Luo, *Molecular Catalysis* **2019**, *466*, 130-137.
- [23] A. Ribeiro Passos in *Alumines macro-mésoporeuses produites par procédé sol-gel pour une application en catalyse hétérogène*, Vol. Paris 11, **2015**.
- [24] M. Wu, Y. Fu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, Y. Wang and G. Lu, *Catalysts* **2017**, *7*, 155.
- [25] X. E. Verykios, F. P. Stein and R. W. Coughlin, *Journal of Catalysis* **1980**, *66*, 368-382.

## Références bibliographiques

---

- [26] W.-L. Dai, Y. Cao, L.-P. Ren, X.-L. Yang, J.-H. Xu, H.-X. Li, H.-Y. He and K.-N. Fan, *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 80-91.
- [27] T. Chaieb in *Vers une meilleure compréhension de la réduction sélective des oxydes d'azote par les hydrocarbures sur les catalyseurs à base d'argent et d'or supportés sur alumine*, Vol. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, **2015**.
- [28] L. Zhang, C. Zhang and H. He, *Journal of Catalysis* **2009**, *261*, 101-109.
- [29] R. Yamamoto, Y.-s. Sawayama, H. Shibahara, Y. Ichihashi, S. Nishiyama and S. Tsuruya, *Journal of Catalysis* **2005**, *234*, 308-317.
- [30] A. J. Nagy, G. Mestl and R. Schlögl, *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 58-68.
- [31] V. Purcar, D. Donescu, C. Petcu, R. Luque and D. J. Macquarrie, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363*, 122-128.
- [32] O. V. Magaev, A. S. Knyazev, O. V. Vodyankina, N. V. Dorofeeva, A. N. Salanov and A. I. Boronin, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *344*, 142-149.
- [33] X. Zhang, Z. Qu, X. Li, M. Wen, X. Quan, D. Ma and J. Wu, *Separation and Purification Technology* **2010**, *72*, 395-400.
- [34] T. Wang, Y. She, H. Fu and H. Li, *Catalysis Today* **2016**, *264*, 185-190.
- [35] J. H. Lee, S. J. Schmiege and S. H. Oh, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *342*, 78-86.
- [36] B. Tapin in *Préparation et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO<sub>2</sub> pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse*, Vol. Poitiers, **2012**.
- [37] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, Y. Liang, W. Cao and Y. Su, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *223*, 157-164.
- [38] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi and T. Ishigaki, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 6804-6809.
- [39] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa and T. Funabiki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *208*, 299-305.
- [40] N. AMEUR in *ELABORATION DE CATALYSEURS A BASE DE NANOPARTICULES D'OR ET DE FER*, Vol. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
- [41] H. CHAKER in *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, Vol. **2016**.
- [42] K. Mavani and M. Shah, *International Journal of Engineering Research & Technology* **2013**, *2*, 1-5.
- [43] V. Raji, M. Chakraborty and P. A. Parikh, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 5691-5698.
- [44] A. Sengele in *Décontamination et dépollution par photocatalyse: réalisation d'un dispositif d'élimination d'agents chimiques toxiques et de polluants dans l'air et dans l'eau*, Vol. Université de Strasbourg, **2015**.
- [45] I. Sayah in *Photocatalytic coatings based on nanostructured titanium dioxide prepared by reactive magnetron sputtering*, Vol. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, **2014**.