

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE TLEMCEEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



LABORATOIRE DE CATALYSE ET SYNTHÈSE
EN CHIMIE ORGANIQUE (LCSCO)

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : *Catalyse et Chimie Fine*

Par

Mme Tchenar Yasmina Nesrine

Sur le Thème

**Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cr, Cu, V$)
et de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Application à l'oxydation du cyclohexane**

Soutenue publiquement le 22 - 09 - 2013, devant le jury composé de :

Présidente	Pr. Leila CHERIF	(Univ. Tlemcen)
Directeur de thèse	Pr. Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	(Univ. Tlemcen)
Examineurs	Pr. Abdelkader BENGUEDDACH	(Univ. Oran)
	Pr. Ouiza CHERIFI	(Univ. Boumerdes)
	Dr. Sumeya BEDRANE	(Univ. Tlemcen)
	Pr. Mohamed SASSI	(Univ. Oran)

AVANT- PROPOS

En avant- propos de ce manuscrit, j'aimerais remercier mes parents, mon mari ainsi que toute ma famille pour leur patience et leur soutien.

*Ce manuscrit est le résultat de mes travaux de recherche réalisés au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur **Abderrahim Choukchou-Braham**, Professeur à l'université de Tlemcen.*

*Je tiens tout d'abord à rendre hommage au Professeur **Abderrahim Choukchou-Braham**, et à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir encadré et guidé le long de ma carrière (de 2002 à ce jour). Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour son aide technique, scientifique et morale ; pour son encouragement et surtout pour la patience et la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard.*

*J'adresse mes très sincères remerciements à Madame **Leila Cherif**, professeur à l'université de Tlemcen, non seulement pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce jury ; mais aussi pour sa générosité et son encouragement.*

*Je suis très honorée par la présence de Madame **Ouiza Cherifi**, professeur à l'université de Boumerdes, de Monsieur **Abdelkader Bengueddach**, professeur à l'université d'Oran et de Monsieur **Mohamed Sassi**, professeur à l'université d'Oran ; et je les remercie pour avoir accepté de siéger dans ce jury.*

*Mes remerciements vont également à Madame **Sumeya Bedrane**, maitre de conférences à l'université de Tlemcen, pour son aide précieuse et son encouragement ; pour tous les conseils qu'elle m'a prodigué, et surtout pour sa sympathie. Je la remercie aussi pour avoir accepté de siéger dans ce jury*

Enfin, j'adresse un grand merci à tous les membres du laboratoire LCSCO pour leurs amitiés et leurs encouragements ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

CHAPITRE I – Contexte et bibliographie

1. Catalyse par les oxydes de métaux	6
1.1. Oxydes simples et oxydes mixtes.....	7
1.2. Catalyseurs à base d’oxydes de chrome, cuivre, vanadium et ruthénium.....	9
1.2.1. <i>Oxyde de chrome</i>	9
1.2.2. <i>Oxyde de cuivre</i>	9
1.2.3. <i>Oxyde de vanadium</i>	9
1.2.4. <i>Oxyde de ruthénium</i>	10
1.3. Techniques de préparation des oxydes mixtes.....	10
2. Procédé Sol-gel	11
2.1. Définitions et historique.....	11
2.2. Les étapes de la préparation sol-gel.....	14
2.2.1. <i>Synthèse</i>	14
2.2.1.1. <i>Voies de synthèse</i>	14
2.2.1.2. <i>Réactions chimiques</i>	16
2.2.1.3. <i>Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel</i>	17
2.2.2. <i>Vieillessement</i>	19
2.2.3. <i>Séchage</i>	20
2.2.4. <i>Calcination</i>	22
2.3. Les potentiels et limitations du procédé sol-gel.....	23
2.4. Les applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel.....	25
3. Oxydation du cyclohexane	27
3.1. Mécanismes d’oxydation du cyclohexane.....	27
3.2. Quelques systèmes catalytiques utilisés pour l’oxydation du cyclohexane.....	29
3.2.1. <i>Effet de l’oxydant</i>	29
3.2.2. <i>Effet du solvant</i>	31
3.2.3. <i>Effet d’initiateur</i>	33
3.2.4. <i>Autres paramètres</i>	34
3.3. Conclusion et objectif.....	35

4. Références bibliographiques	36
---	----

CHAPITRE II – Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

1. Préparation des catalyseurs	45
1.1. Synthèse des oxydes mixtes 20% CuO-Al ₂ O ₃ et 20% Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	46
1.2. Synthèse des oxydes mixtes X% V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ (X= 5, 10, 20).....	47
1.3. Synthèse du matériau 5% RuO ₂ /V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	48
2. Techniques de caractérisation	49
2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
2.1.1. Principe.....	49
2.1.2. Conditions d'analyse.....	50
2.2. Adsorption/désorption d'azote à 77 K.....	50
2.2.1. Principe.....	50
2.2.2. Conditions d'analyse.....	51
2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB.....	52
2.3.1. Principe.....	52
2.3.2. Conditions d'analyse.....	52
2.4. Analyse thermique.....	53
2.4.1. Principe.....	53
2.4.2. Conditions d'analyse.....	54
2.5. Spectroscopie d'absorption UV-Visible du solide.....	55
2.5.1. Principe.....	55
2.5.2. Conditions d'analyse.....	57
2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	57
2.6.1. Principe.....	57
2.6.2. Conditions d'analyse.....	58
3. Tests catalytiques	58
3.1. Mode opératoire.....	58
3.1.1. H ₂ O ₂ comme oxydant.....	60
3.1.2. TBHP comme oxydant.....	61
3.2. Dosage iodométrique.....	61

3.2.1. Principe de la méthode.....	61
3.2.2. Mode opératoire.....	62
3.2.3. Méthode de calcul.....	62
3.3. Chromatographie en phase gaz (CPG).....	62
3.3.1. Principe de la CPG.....	62
3.3.2. Mode opératoire.....	64
3.3.3. Conditions d'analyse.....	64
3.3.4. Etalonnage de la CPG.....	65
3.3.5. Calcul des concentrations.....	67
3.3.6. Calcul des conversions et des sélectivités.....	67
4. Références bibliographiques.....	68

<p>CHAPITRE III –Étude des matériaux 20% M_xO_y-Al_2O_3 (M = Cu et Cr), X% V_2O_5-Al_2O_3 (X = 5, 10 et 20) et 5% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3</p>

1. Étude des oxydes mixtes 20% CuO-Al_2O_3 et 20% Cr_2O_3-Al_2O_3.....	70
1.1. Diffraction des rayons X.....	70
1.2. Adsorption/désorption d'azote.....	71
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
1.4. Analyse thermique ATG-ATD.....	75
1.5. Spectroscopie UV-Visible du solide.....	78
1.6. Spectroscopie FTIR.....	79
2. Étude des oxydes mixtes X% V_2O_5-Al_2O_3.....	81
2.1. Diffraction des rayons X.....	81
2.2. Adsorption/désorption d'azote.....	83
2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	86
2.4. Analyse thermique ATG-ATD.....	90
2.5. Spectroscopie UV-Visible du solide.....	92
2.6. Spectroscopie FTIR.....	96
3. Étude du matériau 5% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3.....	98
3.1. Diffraction des rayons X.....	98
3.2. Adsorption/désorption d'azote.....	99
3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	101

3.4. Analyse thermique ATG-ATD.....	103
3.5. Spectroscopie UV-Visible du solide.....	104
3.6. Spectroscopie FTIR.....	105
4. Conclusion.....	105
5. Références bibliographiques.....	106

CHAPITRE IV – Tests catalytiques

1. Introduction.....	111
2. Évaluation des performances des catalyseurs 20% M_xO_y-Al_2O_3 (M= Cu et Cr) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.....	112
2.1. Oxydation du cyclohexane par H_2O_2	113
2.1.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	113
2.1.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	113
2.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP.....	117
2.2.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	117
2.2.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	117
2.3. Conclusion.....	120
3. Évaluation des performances des catalyseurs X% V_2O_5-Al_2O_3 (X= 5, 10 et 20) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.....	121
3.1. Oxydation du cyclohexane par H_2O_2	121
3.1.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	121
3.1.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	124
3.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP.....	128
3.2.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	128
3.2.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	133
3.3. Conclusion.....	137
4. Évaluation des performances du catalyseur 5% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3 dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.....	139
4.1. Oxydation du cyclohexane par H_2O_2	139
4.1.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	139
4.1.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	142
4.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP.....	147

4.2.1. <i>Oxydation en absence d'initiateur</i>	147
4.2.2. <i>Oxydation en présence d'initiateur</i>	152
4.3. Effet du rapport molaire entre le réactif et l'oxydant	155
4.4. Etude du recyclage du catalyseur 5% RuO ₂ /V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	157
4.5. Conclusion.....	158
5. Références bibliographiques	159
Conclusion générale et perspectives	163

Lexique des abréviations

AA : acide adipique

Ac.acétique: acide acétique

ATD : analyse thermique différentielle

ATG: analyse thermogravimétrique

CHHP : hydroperoxyde de cyclohexyle

CPG: chromatographie en phase gaz

Cy: cyclohexane

Cy=O: cyclohexanone

Cy-OH: cyclohexanol

Cy-OOH: hydroperoxyde de cyclohexyle

DMDO : diméthyle dioxyrane

DRX: diffraction des rayons X

DSC: Differential Scanning Calorimetry

EDX : spectrométrie à dispersion d'énergie

FID: détecteur à ionisation de flamme

FTIR: infra-rouge à transformée de Fourier

HDN : hydrodézazotation

HDS : hydrodésulfuration

LCSCO: laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique

MEB: microscopie électronique à balayage

MET: microscopie électronique à transmission

ODH: déhydrogenation oxydante

Olone : mélange cyclohexanol-cyclohexanone

Ru(acac)₃: acétyle acétonate de ruthénium

TB: tertiobutanol

TBHP: hydroperoxyde de tertiobutyle

TEOS : tétra éthyle orthosilicate

TPP: triphénylphosphine

TPPO: Oxyde de triphénylphosphine

UV: ultra-violet

WGS: Water-gas shift

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Avec l'évolution de la chimie organique vers une chimie plus sélective, donc plus propre, un rapprochement entre les chimistes de la catalyse et ceux de la chimie organique s'est développé. L'objectif est de synthétiser des molécules spécifiques et à usage industriel important ; en éliminant certaines étapes de chimie organique classique grâce à l'utilisation de catalyseurs et d'améliorer la sélectivité des réactions. En effet, la valorisation des alcanes est un défi économique important; les alcanes moins réactifs que les alcènes sont en revanche des matières premières trois à cinq fois moins onéreuses. L'inertie chimique des alcanes résulte du fait qu'ils ne possèdent ni des doublets électroniques libres ni des orbitales vides. Toutes les liaisons sont des liaisons σ , liaisons C-C et C-H purement covalentes puisque les électronégativités du carbone et d'hydrogène sont voisines. Il est donc relativement difficile de les attaquer avec un agent oxydant, réducteur ou une base.

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures [1- 4] sont parmi les transformations les plus importantes dans l'industrie pétrochimique moderne. Elles mènent à des dérivés oxygénés tels que: les alcools, les aldéhydes, les cétones ou les acides carboxyliques qui sont des produits plus réactifs et des intermédiaires importants dans plusieurs processus industriels. Dans la plus part des cas, ces réactions nécessitent l'emploi d'oxydants organiques en quantité stœchiométrique générant de grands volumes de déchets hautement polluants ainsi que des conditions réactionnelles assez « sévères » (température et pression élevées). Afin de satisfaire au mieux les nouvelles réglementations de plus en plus strictes sur la pollution industrielle, il devient urgent de développer des méthodes catalytiques alternatives utilisant, si c'est possible, des oxydants non polluants comme O_2 ou H_2O_2 et de préférence dans un système hétérogène. Les réactions en milieu homogène ne sont souvent pas très efficaces car les ligands organiques des complexes des métaux utilisés comme catalyseurs peuvent se dégrader; en plus de l'inconvénient de la difficulté et du coût pour séparer le catalyseur à partir du milieu réactionnel.

La catalyse hétérogène est la pierre angulaire de l'industrie chimique [5]. En effet, la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la catalyse hétérogène appliquée aux procédés industriels est un enjeu économique important. Cette recherche est particulièrement orientée vers la préparation des catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères : stabilité chimique et mécanique à long terme, activité catalytique élevée, facilité de mise en œuvre et coût faible. Cependant, il est difficile de réunir toutes ces exigences dans un seul matériau. Parmi les solides utilisés en catalyse hétérogène, les oxydes mixtes

de métaux qui sont connus pour leurs propriétés redox et leur capacité à catalyser l'oxydation de plusieurs hydrocarbures. Citons par exemple : l'oxydation du propane catalysée par l'oxyde mixte Mo-V-Sb-Nb-O [6], l'oxydation du méthane catalysée par V_2O_5 - TiO_2 [7] et l'oxydation du cyclohexane en présence des catalyseurs oxydes mixtes Cr_2O_3 - SiO_2 [8], V_2O_5 - TiO_2 [9], V_2O_5 - SiO_2 [1], TiO_2 - SiO_2 [10], les oxydes mixtes ternaires de type Cr-Ti-Si [11]...etc.

Le procédé sol-gel est mis en œuvre par notre laboratoire depuis dix ans. Il s'agit d'une méthode de synthèse de chimie douce qui permet d'élaborer, à température basse, un grand nombre d'oxydes de métaux de transition et même d'oxydes mixtes avec une grande pureté et homogénéité. La méthode sol-gel est connue comme une méthode très diversifiée [12- 15] qui offre la possibilité de contrôler toute la chaîne élaboration-structure et morphologie-propriétés dès les premières étapes de synthèse en solution ; ce qui permet de préparer le matériau sur mesure particulièrement bien adapté aux besoins de la technologie moderne.

L'objet de notre étude est de fournir et d'optimiser des catalyseurs hétérogènes de type oxydes mixtes et oxydes supportés appropriés pour la fonctionnalisation de la liaison C-H du cyclohexane. Cela comprend :

- ✓ La préparation des catalyseurs par les méthodes sol-gel et imprégnation.
- ✓ La caractérisation par différentes techniques d'analyse.
- ✓ Le test des performances catalytiques des matériaux synthétisés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide.

La réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide est un exemple typique pour la fonctionnalisation des hydrocarbures. Elle est devenue le sujet de plusieurs recherches ces dernières années [16- 20]. Le mélange cyclohexanol- cyclohexanone appelé mélange « olone » est le produit principal de cette réaction. Annuellement 10^6 tonnes de ce mélange sont produites et sont par la suite converties en acide adipique, un intermédiaire essentiel pour la fabrication du nylon [21].

Les catalyseurs préparés dans notre travail sont des oxydes mixtes de type M_xO_y - Al_2O_3 avec $M = Cr, Cu$ ou V ; en plus du matériau RuO_2 supporté sur l'oxyde binaire V_2O_5 - Al_2O_3 . Le choix des métaux, à savoir le chrome, le cuivre et le vanadium, n'est pas arbitraire mais après une recherche bibliographique qui a montré que ces métaux de transition sont des composants importants des catalyseurs qui ont été utilisés dans plusieurs applications chimiques ; citons par exemple l'utilisation des xérogels Cr_2O_3 - SiO_2 [7], Cu - SiO_2 [22], V_2O_5 - TiO_2 [9], et des matériaux Cr-MCM41 [23], Cr-ZSM5 [24], Cu -MCM41 [25], V_2O_5/SiO_2 [1],

VOPO₄.2H₂O [26] dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Quant au dioxyde de ruthénium (RuO₂) ; il est actuellement l'un des oxydes des métaux de transition le plus étudié, en raison de la grande variété de ses propriétés physiques et chimiques. C'est l'un des meilleurs catalyseurs de certaines réactions d'oxydation.

Le manuscrit de cette thèse est divisé en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous rappelons le contexte général de l'étude ainsi que les différentes bases bibliographiques nécessaires à la compréhension des travaux qui vont suivre.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales employées dans ce travail, incluant le procédé d'élaboration sol-gel des oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃, 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et X% V₂O₅-Al₂O₃ (X= 5, 10, 20) ; la synthèse du matériau RuO₂ supporté sur V₂O₅-Al₂O₃ par imprégnation, leurs méthodes de caractérisations physico-chimiques et l'analyse par chromatographie en phase gaz ainsi que le dosage iodométrique du mélange réactionnel du test catalytique.

Le chapitre trois comporte les résultats d'analyse des matériaux synthétisés par les différentes méthodes de caractérisations physico-chimiques, à savoir :

- ✓ La diffraction des rayons X.
- ✓ L'adsorption/désorption d'azote.
- ✓ La microscopie électronique à balayage.
- ✓ L'analyse thermique ATG-ATD.
- ✓ La spectroscopie UV-visible du solide.
- ✓ La spectroscopie infra-rouge.

Nous aborderons dans le quatrième chapitre les principaux résultats de l'oxydation du cyclohexane en présence des différents catalyseurs. Nous avons étudié l'effet de quelques paramètres sur l'évolution de la réaction, à savoir :

- ✓ L'effet de l'oxydant.
- ✓ L'effet d'initiateur.
- ✓ L'effet du solvant.
- ✓ L'effet de la teneur en V₂O₅ dans l'oxyde mixte V₂O₅-Al₂O₃.
- ✓ L'effet du rapport molaire entre le réactif et l'oxydant.

Une conclusion générale, incluant quelques perspectives, est finalement développée en fin de ce manuscrit afin de clarifier et récapituler l'ensemble des résultats obtenus dans cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] E. F. Aboefletoh, R. Pietschnig, *Catal. Lett.* 127 (2009) 83.
- [2] K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. G da Silva, P. J. Figiel, Y. Y. Karabach, A. J. L. Pombeiro. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 318 (2010) 44.
- [3] J.L. Gu, Y. Huang, S.P. Elangovan, Y.S. Li, W.R. Zhao, I. Toshi, Y. Yamazaki, J.L. Shi; *J. Phys. Chem* 115 (2011) 2121.
- [4] A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, L. S. Shul'pina, P. J. Figiel, K. R. Gruenwald, M. F. C. G da Silva, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, G. B. Shul'pin, *J. Mol. Catal A : Chem* 350 (2011) 26.
- [5] C. Naccauche. *Techniques de l'ingénieur*. "Catalyse hétérogène dans les ^procédés industriels". Edition T.I. Paris- France 2013.
- [6] J. N. Al-Saeedi, V. V. Guliants, *Appl. Catal A : Gen* 237 (2002) 111.
- [7] C. B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J. E. Roberts, *Appl. Catal A: gen* 247 (2003) 321.
- [8] R. S.da. Cruz, M. M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kuma, *Stud. Surf. Sci. Catal* 130 (2000) 1037.
- [9] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Appl. Catal A: Gen.*, 305 (2006) 1.
- [10] C. Shi, B. Zhu, M. Lin, J. Long, R. Wang, *Catalysis Today* 175 (2011) 398.
- [11] D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Shiraishi, T. Hirai, *J. Phys. Chem, C* 115 (40) (2011) 19782.
- [12] J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing". Academic Press, 1990.
- [13] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications". Klumer Academic Publishers. 2004
- [14] Y. N. Tchenar, D. Lahcene, A. Bellifa, R. Bachir, A. Choukchou-Braham. *Algerian Journal of Advenced Materials* 3 (2006) 143.
- [15] J. Phalippou, L. Kocon. *Techniques de l'ingénieur*, « Aérogels -Aspects fondamentaux ». Editions T.I. Paris- France. 2013.
- [16] D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Phys. Chem. News* 45 (2009) 121.
- [17]. Y.N. Tchenar, D. Lahcene, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science.* 2 (2011) 192.
- [18] S. Singha, K. M. Parida, A. C. Dach, *J. Porous. Mater* 18 (2011) 707.

- [19] Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Bull. Mater. Sci. 35 (2012) 673.
- [20] M. Barraqué. Techniques de l'ingénieur, "cyclohexane CH". Editions T.I. Paris- France 2013.
- [21] F. Cavani, L. Ferroni, A. Frattini, C. Lucarelli, A. Mazzini, K. Raabova, S. Alini, P. Accorinti, P. Babini ; Appl. Catal A : Gen 391 (2011) 118.
- [22] R.S.da Cruz, J.M.S. de. Silva, U. Arnold, M.S. Secheli, U. Schuchardt, J. Chem. Soc 13 (2) (2002) 170.
- [23] A. Sakthivel, P. Selvam, J. Catal 211 (2002) 134.
- [24] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su, Appl. Catal A: Gen 304 (2006) 178.
- [25] W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, J. Mol. Catal A: Chem 144 (1999) 91.
- [26] P. Borah, A. Datta, Appl. Catal A: Gen. 376 (2010) 19.

CHAPITRE I :

Contexte et bibliographie

Ce chapitre rappelle le contexte général ainsi que les bases bibliographiques nécessaires à la compréhension de notre étude. Nous verrons dans une première partie des généralités sur la catalyse hétérogène par les oxydes de métaux (oxydes simples et mixtes). Nous décrirons ensuite la voie sol-gel comme technique de synthèse ; les différentes étapes et paramètres influençant la préparation ainsi que les avantages et les limitations du procédé. Enfin dans une dernière partie, nous exposerons quelques travaux effectués dans le domaine de la réaction d'oxydation du cyclohexane ; réaction choisie pour tester l'activité catalytique de nos matériaux sol-gel.

1. Catalyse par les oxydes de métaux

Les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories selon que le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel (catalyse homogène) ou ne l'est pas (catalyse hétérogène). Cette dernière est un domaine pluridisciplinaire nécessitant des connaissances sur les catalyseurs solides, allant de leur préparation à leur caractérisation, mais aussi sur les réactions (cinétique et mécanismes) et leur mise en œuvre [1 - 5]. En effet, près de 80 % de l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse hétérogène [6].

La majorité des solides utilisés en catalyse hétérogène sont à base de métaux de transition sous différentes formes et différents états d'oxydation. Leur place particulière s'explique par leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles [7].

Les catalyseurs à base de métaux de transition, notamment sous forme d'oxydes [8-15], interviennent dans de nombreux secteurs économiques et dans des procédés industriels très importants (la chimie fine, la pétrochimie, l'agrochimie, la pharmaco-chimie, l'environnement, l'industrie céramique, électronique, nucléaire...). Cette multiplicité d'applications est liée à leurs caractéristiques structurales, électroniques et chimiques qui leur permet d'intervenir aussi bien en catalyse acide, qu'en catalyse basique et en catalyse d'oxydoréduction afin d'améliorer la réactivité, la sélectivité et la stabilité thermique des catalyseurs [16].

1.1. Oxydes simples et oxydes mixtes

Les oxydes de métaux sont des phases solides homogènes comportant un ou plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Ces cations entraînent la variation des propriétés physiques telles que la conductivité électrique et la surface spécifique induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique et catalytique de ces matériaux. Le groupe oxyde est donc l'une des classes de minéraux les plus variées dans les propriétés physiques et chimiques.

Généralement, les oxydes simples comme l'alumine, la silice, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de titane peuvent être utilisés comme supports de phases actives pour plusieurs réactions chimiques [17- 24]. Ils peuvent être aussi utilisés comme catalyseurs, mais leurs propriétés superficielles, notamment l'acido-basicité, ne sont pas toujours optimisées pour la réaction considérée. Ainsi, il a été montré que l'emploi des oxydes mixtes pouvait être adapté et plusieurs travaux ont été orientés vers l'étude des propriétés physico-chimiques et du comportement catalytique de ce type de matériaux [25 - 30].

Les oxydes mixtes contenant deux ou plusieurs composants présentent des propriétés légèrement ou très différentes des oxydes simples correspondants. Une propriété particulièrement intéressante est la production des sites très acides liée à l'interface ou à la liaison entre les deux composantes [31]. Il a été montré que le matériau Co-Mo/ ZrO_2 - TiO_2 présente une activité double de celle du catalyseur conventionnel Co-Mo/ Al_2O_3 vis-à-vis des réactions d'hydrodésulfuration (HDS) et hydrodéazotation (HDN) [32]. Cette grande activité est liée, d'après la littérature [33, 34], à l'augmentation de l'acidité superficielle du support oxyde mixte.

Les silices- alumines présentent une acidité de Brønsted forte contrairement à l'alumine et à la silice à part. Ces catalyseurs ont été utilisés dans des réactions de craquage [35].

C. Lahousse [36] a synthétisé quelques oxydes binaires de type TiO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 - TiO_2 , MgO - Al_2O_3 , ZnO - Al_2O_3 , et a étudié leurs propriétés acido-basiques.

D'autre part, les oxydes mixtes peuvent présenter des propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux, distribution poreuse...etc) intéressantes ; les oxydes binaires

ZrO₂-TiO₂, TiO₂-Al₂O₃, par exemple, présentent des surfaces spécifiques de 2 à 5 fois supérieures à celles des oxydes simples correspondants [33].

P. Kirszensztejn et al. [37] ont préparé, via la méthode sol-gel, l'oxyde mixte Al₂O₃-SnO₂ avec un rapport molaire de 1:1 ; et ils ont trouvé que le matériau possède une surface spécifique de 270 m²/g, environ dix fois plus grande que celle de l'oxyde simple SnO₂.

Les travaux de N. N. Madikizela et al. [38] ont montré que la surface spécifique de TiO₂ (69,3 m²/g) augmente à 115,9 m²/g en introduisant 1% de l'oxyde de zinc et à 136,1 m²/g en introduisant l'oxyde de cobalt avec un pourcentage de 10%. L'oxyde ternaire à base des trois métaux : Zn, Co et Ti a une surface spécifique de 141,7 m²/g.

Dans son étude sur les oxydes mixtes de type Cr₂O₃-Al₂O₃ et V_xO_y-Al₂O₃, A. Bellifa [39] a montré que la présence du chrome ou du vanadium augmente la surface spécifique de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde simple. L'alumine possède une surface spécifique de 336 m²/g ; l'oxyde binaire 10% V_xO_y-Al₂O₃, par exemple, a une surface de 375 m²/g. D'autre part, il a montré que la quantité des sites acide de Lewis déterminée à 150 °C de l'oxyde mixte V_xO_y-Al₂O₃ est supérieure à celle de l'oxyde simple.

P. Ferreira et al. [40] ont étudié l'effet de la quantité de CeO₂ sur la surface et les propriétés structurales de l'oxyde mixte CeO₂-Al₂O₃ préparé par la voie sol-gel. Il a trouvé que l'échantillon 20% CeO₂-Al₂O₃ présente une surface spécifique de 210 m²/g, soit 20 fois plus grande que celle de l'oxyde simple CeO₂ seul.

En terme d'activité catalytique, N. Perkas et al. [41] ont montré que l'oxyde mixte Fe₂O₃-TiO₂ mène à une conversion de 21,3% vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexane par O₂ à 70 °C ; alors qu'elle n'était que de 1,5% en utilisant l'oxyde simple Fe₂O₃ comme catalyseur.

La réactivité de l'oxyde ternaire Ti-Zr-Co, préparé par J. Hao et al. [42], a été comparée à celle de l'oxyde Co₃O₄ [43]. Dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par O₂, l'oxyde mixte a présenté une conversion du cyclohexane trois fois plus grande que celle de l'oxyde simple.

D. Lahcene et al. [44] ont montré que le xerogel 15% V₂O₅-TiO₂ donne une conversion de 46 % lorsqu'il est utilisé comme catalyseur dans la réaction d'époxydation du cyclohexène à 80 °C. Le TiO₂ seul ne donne que 13% de conversion malgré qu'il possède une surface spécifique deux fois plus grande que celle de l'oxyde binaire.

1.2. Catalyseurs à base d'oxydes de chrome, cuivre, vanadium et ruthénium

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la préparation, la caractérisation et l'étude de l'activité catalytique des oxydes mixtes de type $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M=Cr, Cu$ ou V) ainsi qu'à l'oxyde de ruthénium supporté sur l'oxyde binaire $V_2O_5-Al_2O_3$. Le choix des métaux, à savoir le chrome, le cuivre, le vanadium et le ruthénium, n'était pas arbitraire mais après une recherche bibliographique qui a montré que les oxydes de ces métaux sont des composants importants des catalyseurs qui ont été largement utilisés dans diverses applications chimiques.

1.2.1. Oxyde de chrome :

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 , grâce à sa grande stabilité, a été utilisé dans la réaction d'oxydation du cyclohexane sous forme d'oxyde mixte $Cr_2O_3-SiO_2$ préparé par la méthode sol-gel [45]. Le matériau Cr_2O_3/Al_2O_3 est un bon catalyseur pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [46]. B.Y. Jibril et al. [47] ont supporté Cr_2O_3 sur différents oxydes : Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 et MgO afin de catalyser la déshydrogénation de l'isobutane. L'oxyde mixte $Fe_2O_3-Cr_2O_3$, préparé par la méthode de co-précipitation, a été utilisé pour la déshydrogénation de l'éthylbenzène [29]...

1.2.2. Oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre CuO a été utilisé dans plusieurs réactions chimiques ; sous forme d'oxydes mixtes $Cu-Mg-Al$ et $Cu-Co-Mg-Al$ par exemple. Ces derniers ont été préparés par la méthode de co-précipitation et investigués dans la réaction de réduction de NO [48]. Le matériau $Cu-Zn-Zr-Al-O$ catalyse la synthèse de l'acétate d'éthyle [49]. Les catalyseurs $CuO/\gamma-Al_2O_3$ [50] et $CuO-MnO_x-CeO_2$ [51] présentent une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation sélective de CO ...

1.2.3. Oxyde de vanadium :

Les oxydes de vanadium sont non seulement parmi les plus beaux minéraux et les plus beaux précipités de la chimie inorganique, par leur couleur et leur texture, mais aussi des précurseurs de catalyseurs et de matériaux aux nombreuses applications, telles que : la déshydrogénation de l'éthane sur $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ [52]; la combustion du chlorobenzène sur V_2O_5/TiO_2 [53]; l'oxydation de l'éthylbenzène en acétophénone sur V_2O_5/Al_2O_3 [54], l'oxydation de l'hexène-1 et du cyclohexène sur V_2O_5/SiO_2 [18], l'oxydation du cyclohexane

catalysée par le xerogel V_2O_5 - TiO_2 [25] ; la photo- dégradation de l'acétone par VO_x/MgF_2 [55], $V_2O_5/SmVO_4$ [56] et par $V_2O_5/EuVO_4$ [57] ; l'oxydation partielle du méthanol sur V_2O_5/TiO_2 [22, 23, 58]; l'oxydation de l'éthanol sur $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3-TiO_2$ [59]; la déshydrogénation du propane par VO_x/TiO_2 [24] ; l'oxydation du chlorobenzène en présence de $V_2O_5-TiO_2$ [60] ; l'oxydation du 1-butène en acide acétique par l'oxyde mixte $V_2O_5-TiO_2$ [61]; l'époxydation du cyclohexène catalysée par les xérogels VO_2-SiO_2 et $VO_2-Al_2O_3$ [30]...

1.2.4. Oxyde de ruthénium:

Aujourd'hui l'intérêt de la technologie moderne du dioxyde de ruthénium, RuO_2 , est dû principalement aux applications électrochimiques, catalytiques et électroniques de ce matériau [62 - 65]. En catalyse par exemple, le rôle des catalyseurs à base d'oxyde de ruthénium dans les réactions d'oxydation a été confirmé ; citons le RuO_2 commercial qui a été utilisé avec l'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP) comme oxydant dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone [66]. T. L. Stuchinskay et al [67] ont préparé des oxydes binaires Ru-Co par la méthode de coprécipitation pour oxyder des alcools saturés et insaturés par l'oxygène moléculaire. H. Yu et al [68, 69] ont travaillé sur la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique catalysée par des nanoparticules de $RuO_2 \cdot xH_2O$ supportées sur des nanotubes de carbone ($RuO_2 \cdot xH_2O/CNT$). M. P. Chęciński et al. [70] ont préparé des oxydes mixtes RuMnCe pour catalyser la réaction d'oxydation de l'octanol-2. M. Ghiaci et al. [71] ont synthétisé des oxydes mixtes Ru /Co/Ce pour catalyser l'oxydation du cyclohexène...

1.3. Techniques de préparation des oxydes mixtes

Les propriétés finales d'un oxyde dépendent d'un grand nombre de facteurs; les réactifs et le mode opératoire utilisé influent sur la pureté et la division du produit. Dans le cas des oxydes mixtes s'ajoutent les paramètres de dispersion et d'homogénéité des deux constituants, qu'il est souvent très difficile à contrôler. La problématique reste donc la même : « comment synthétiser ces oxydes de manière reproductible et avec les caractéristiques catalytiques voulues ? »

Parmi les techniques de préparation des oxydes mixtes, nous citons la méthode de **coprécipitation** des précurseurs de métaux (nitrates, carbonates, chlorures ou sulfates) en présence d'un agent précipitant (généralement, des solutions d'ammoniaque NH_4OH , ou de

carbonate de sodium Na_2CO_3 ou de potassium K_2CO_3) ; la **cohydrolyse** des alcoolates de métaux $\text{M}(\text{OR})_x$ (propylates, butanolates...) par un excès d'eau distillée; l'**imprégnation** ; la **synthèse hydrothermale** et la méthode **sol-gel**.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le procédé sol-gel pour la préparation des oxydes mixtes 20% $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, 20% $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ et X% $\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3$ (X= 5, 10, 20).

2. Procédé Sol-Gel

2.1. Définitions et historique

Historiquement, la première description de la synthèse « sol-gel » remonte à 1845 lors de la découverte de la « conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » par le chimiste français J. J. Ebelmen [72, 73]. Il fit réagir le SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tétra éthyle orthosilicate (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel [19, 20, 74 - 81]. Cependant, il a fallu attendre près d'un siècle pour que le procédé soit repris et utilisé par l'industrie verrière. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 par la société allemande Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [73]. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements antireflets, des vitrages autonettoyants, des revêtements résistants à la rayure ou à la corrosion. Ainsi, la méthode sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines technologiques, en particulier l'optique, l'électronique, les biomatériaux et la catalyse [82 - 85]. On peut ainsi via ce procédé sol-gel, aussi appelé « chimie douce » [86, 87], élaborer une grande variété de matériaux sous différentes formes (monolithes de verres ou de céramiques, fibres, composites, gels poreux ou membranes, films ou couches minces, poudres...) (figure 1).

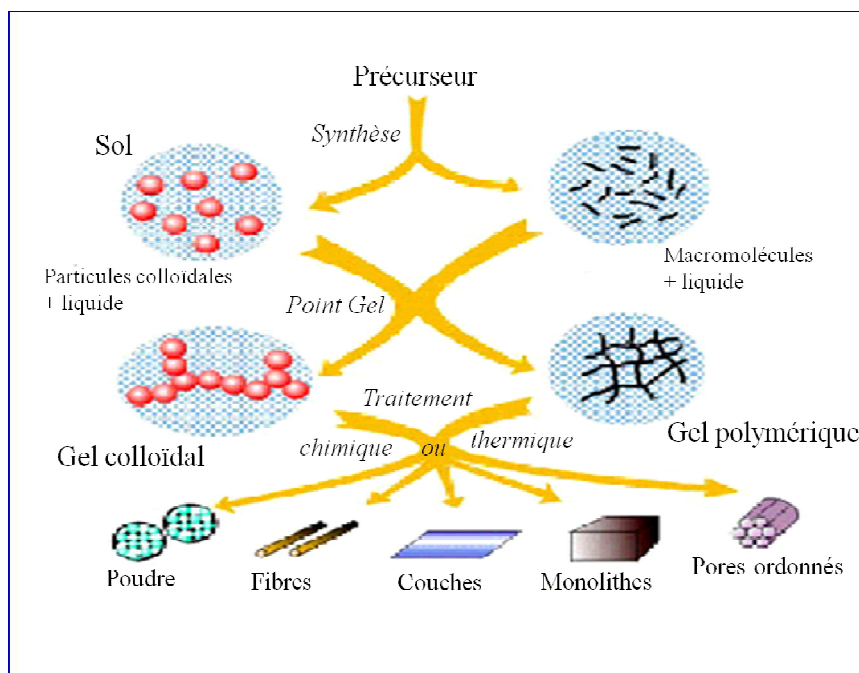


Figure 1: Les divers matériaux dérivés du procédé sol- gel.

Le procédé Sol-Gel, terme introduit par le "Oak Ridge National Laboratory" (ORNL), peut être défini [88] comme suit : "le procédé Sol-Gel part d'une solution d'un matériau précurseur adéquat (sol) qui est alors gélifié (gel) puis finalement converti en un produit par traitement chimique ou thermique".

Une autre définition du procédé est de le décrire comme étant "une voie colloïdale de synthèse de céramiques dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol ou un gel" [89].

Un **sol** présente une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide ; le terme colloïdal implique que la taille des particules solides est comprise entre 1 et 1000 nm, selon la densité du matériau. Cette classification n'est valable que si les granules dispersés ont une forme sphérique ; ce qui n'est pas toujours le cas. Pour cette raison nous pouvons adapter une définition basée non plus sur les dimensions des particules, mais plutôt sur le nombre d'atomes de chaque granulé et admettre que les particules colloïdales contiennent 10^3 à 10^9 atomes. Un sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel qu'un sel inorganique ou un alcoolate de métal.

En fonction de la concentration du sol, de son pH, de la température ; une condensation des particules du sol conduit à des interactions suffisamment fortes et donc à

une certaine rigidité de l'ensemble des particules solides dispersées dans le solvant. Il y a donc l'apparition d'un matériau biphasé, avec un solide encapsulant le solvant.

En dépit de la grande quantité du liquide encore présent, ce type de matériau est appelé **gel**. Ce dernier peut donc se définir comme un réseau solide tridimensionnel développé au travers d'un milieu liquide d'une manière stable. Si la partie solide, qui occupe une petite fraction de l'espace, est constituée de particules colloïdales, le gel est appelé colloïdal; et s'il s'agit de macromolécules, le gel sera polymérique (figure 2).

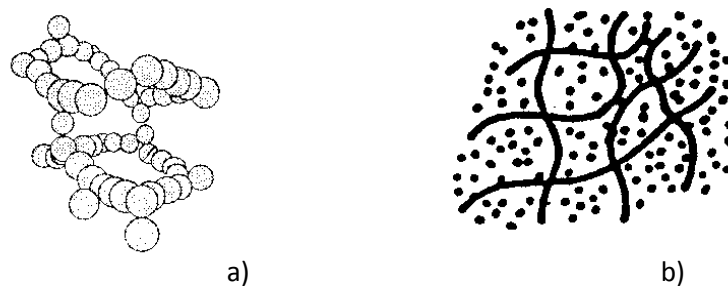


Figure 2 : Gels colloïdaux (a) et polymériques (b)

La transition de l'état sol (liquide visqueux) à l'état gel (solide élastique) porte le nom de **gélification** [90 - 92] (figure 3). Dans l'un ou l'autre cas, les matériaux sont référés à un "aquasol" (ou "aquagel") lorsque l'eau est utilisée comme solvant, et un "alcosol" (ou "alcogel") lorsqu'un alcool est utilisé.

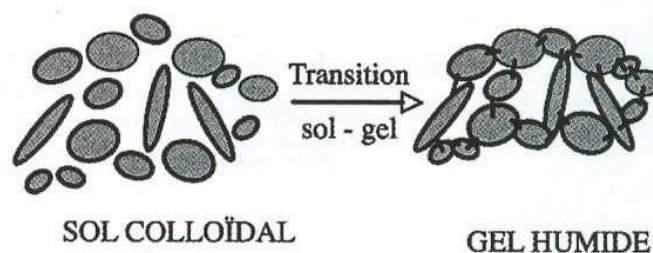


Figure 3 : Schématisation de la transition sol-gel.

2.2. Les étapes de la préparation sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification; cela consiste à réaliser une solution stable (*i.e.* le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse- condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (*i.e.* le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial [82, 93]. Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont représentées sur la figure 4.

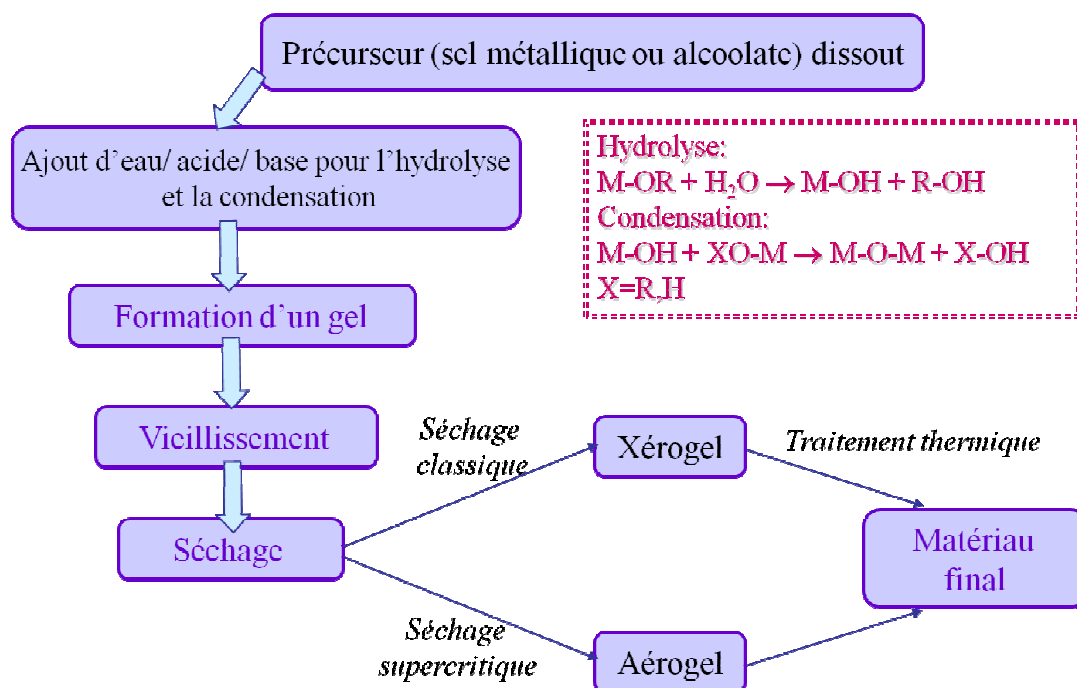


Figure 4: Schéma général de la synthèse sol- gel.

La diversité de la méthode sol-gel se situe dans le nombre de paramètres qui peuvent être modifiés dans chaque étape du processus, afin d'obtenir un matériau spécifique avec de meilleures caractéristiques catalytiques.

2.2.1. Synthèse

2.2.1.1. Voies de synthèse

Dans une préparation sol-gel, selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse [82, 94 - 96]: inorganique et organométallique.

- **Voie inorganique:** Le précurseur utilisé est un sel métallique tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates ; dissout dans une solution aqueuse. Les précurseurs inorganiques requièrent une élimination supplémentaire des anions inorganiques après réaction sol- gel.
- **Voie organométallique:** Le précurseur le plus fréquemment utilisé est un alcoxyde métallique (ou alcoolate métallique). Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction [94, 95, 97 - 100].

Les alcoolates moléculaires de type $M(OR)_x$, où M est un métal et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} , existent pour un grand nombre de métaux et avec une grande pureté [101]. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas, les précurseurs sont pour la plupart solubles dans des solvants courants [102]. Le groupement alcoxyde OR est un fort donneur d'électrons π , ce qui stabilise le haut degré d'oxydation du métal. Par comparaison avec les sels métalliques, l'utilisation des alcoolates assure une meilleure pureté du produit final (le lavage des échantillons n'est plus nécessaire).

A titre d'exemple, le butanolate $Al(O-C_4H_9)_3$ est le précurseur d'aluminium le plus utilisé. Sa structure moléculaire peut être monomérique mais il peut également se présenter sous la forme de dimères, de trimères ou même de tétramères (figure 5), selon la température, la nature du solvant, la concentration, le pH du milieu...etc [103 - 105].

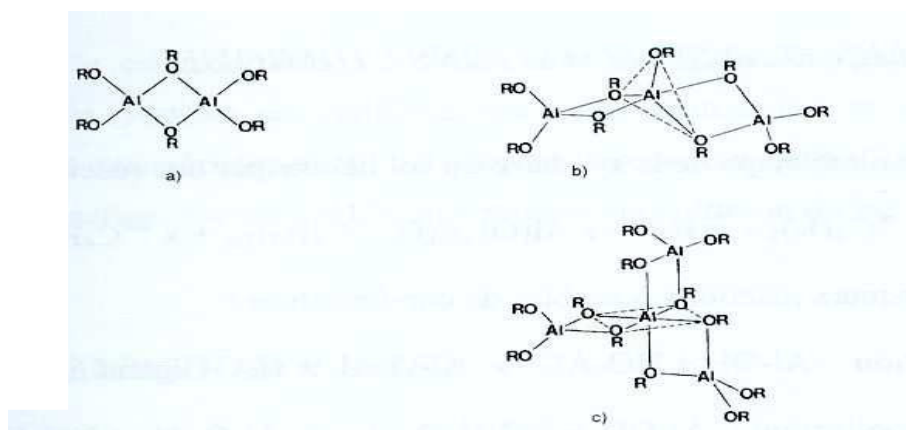
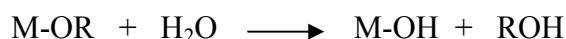


Figure 5: Structures possibles du butanolate d'aluminium. Schéma issu de [106].
 a) dimère $Al_2(O-C_4H_9)_6$; b) trimère $Al_3(O-C_4H_9)_9$; c) tétramère $Al_4(O-C_4H_9)_{12}$

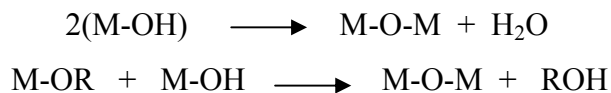
2.2.1.2. Réactions chimiques

La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques: l'hydrolyse et la condensation des précurseurs [82, 92].

- **L'hydrolyse** : la réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à la solution organique d'alcoxyde ; elle entraîne par une attaque nucléophile du métal par l'oxygène contenu dans l'eau, la création d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination de l'alcool. La réaction peut s'écrire de la façon suivante:



- **La condensation** : les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons M-O-M du réseau final de l'oxyde. La condensation peut avoir lieu entre les différents groupements [93, 100, 107]: la condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau (il s'agit de l'**oxolation**) ; tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools (il s'agit de l'**alcoxolation**). Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante :



Les réactions d'hydrolyse et de condensation mettent en jeu des mécanismes d'addition et de substitution nucléophiles qui impliquent des étapes réactionnelles intermédiaires (schéma 1) [82, 92] :

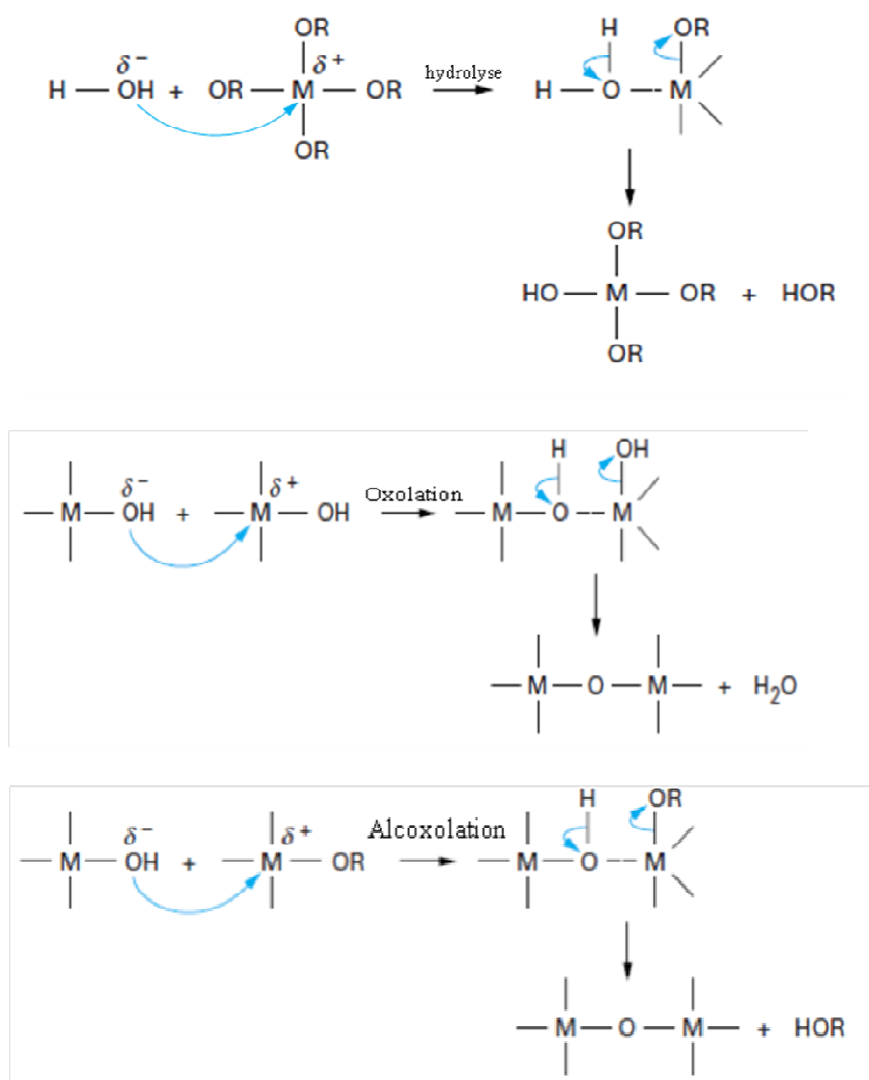


Schéma 1: Mécanisme des réactions d'hydrolyse et de condensation.

2.2.1.3. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol-gel

La structure et la morphologie du matériau élaboré par voie sol-gel dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chacune des réactions d'hydrolyse et de condensation [108]. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont liées aux paramètres internes et externes du réseau obtenu.

- **Paramètres internes :** La réactivité de l'alcoxyde métallique au cours des réactions d'hydrolyse dépend à la fois de l'encombrement stérique du groupement alcoyl et de la nature du métal.

✓ La nature du groupement alkyl influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente. En général, la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [82].

✓ La nature du métal de l'alcoolate précurseur : l'électronégativité par exemple, des métaux intervenant dans les précurseurs d'alcoxyde de métaux du procédé sol-gel joue un grand rôle dans la compréhension de la réactivité chimique des métaux utilisés. Dans notre travail, nous utilisons deux différents alcoolates d'aluminium : le tri-sec-butanolate d'aluminium et l'isopropanolate d'aluminium ; le métal possède, selon Pauling (1932), une électronégativité de 1,61.

- **Paramètres externes :**

✓ La catalyse acide ou basique par adaptation du pH de l'eau d'hydrolyse, permet de contrôler la cinétique des réactions et la morphologie des produits obtenus. Un pH acide entraîne une accélération de l'hydrolyse et conduit à la libération rapide des monomères M-OH. Si le pH est basique, la condensation est favorisée [92].

T. Lopez et al. [109] ont préparé des catalyseurs de type Pd/SiO₂ par voie Sol-Gel, sous des conditions acides (pH= 3) et basiques (pH= 9) et ils se sont intéressés à l'étude de leur structure finale. Ils ont rapporté donc qu'un milieu acide conduit à la formation de petites cristallites de métal. Ce résultat est compatible avec la formation d'un gel de silice microporeux à un pH faible.

E.M. Fixman et al. [19] ont synthétisé des matériaux de type Cu/SiO₂ par voie Sol-Gel, en présence et en absence de l'acide tartrique HOOC-CHOH-CHOH-COOH. Ils ont remarqué que l'acide fait augmenter le diamètre poreux et la surface spécifique du catalyseur.

L'oxyde mixte TiO₂-CeO₂ a été préparé par F.G. Hernandez et al. [110] à partir d'un alkoxyde de titane en présence de l'acide nitrique (pH= 3) ou l'ammoniaque (pH= 9) comme agents d'hydrolyse. Les chercheurs ont étudié l'effet du pH sur les propriétés texturales et structurales du matériau sol-gel et ont remarqué la présence des phases cristallines anatase et anatase-cerianite pour les pH 3 et 9 respectivement. La surface spécifique du xerogel est de 250 m²/g pour un pH acide et de 267 m²/g pour un pH basique.

R.M. Mohamed et al. [78] ont essayé d'optimiser les conditions de synthèse du xerogel ZnO-SiO₂ afin de l'utiliser dans la photodégradation du méthylène. Parmi les paramètres étudiés, le rapport molaire HNO₃ : TEOS qui a été augmenté de 0,01 à 0,04 ; les

résultats montrent que la vitesse d'hydrolyse et de condensation augmente. D'autre part, la surface spécifique du catalyseur a augmenté de 465 à 500 m²/g. En arrivant à un rapport molaire de 0,05, la surface spécifique a diminué (485 m²/g).

✓ Le taux d'hydrolyse (H) est défini comme étant le rapport de la concentration molaire de l'eau sur celle de l'alcoxyde métallique. W. Zou et R.D. Gonzalez [111] ont étudié la distribution des dimensions des pores des catalyseurs supportés Pt/SiO₂ en faisant varier la quantité d'eau utilisée dans l'étape Sol-Gel et ils ont trouvé que la taille moyenne du pore décroît de 7,5 à 3,5 nm lorsque le rapport d'hydrolyse H₂O : TEOS augmente de 10 à 60.

Les travaux de R.M. Mohamed et al. [78] sur le xerogel ZnO-SiO₂ ont montré qu'en augmentant le rapport d'hydrolyse H₂O : TEOS de 4 à 12, la surface spécifique du catalyseur augmente de 380 à 440 m²/g. Par contre, entre un rapport de 12 et 20, la surface diminue jusqu'à 315 m²/g.

✓ Le solvant et la dilution favorisent la miscibilité du précurseur. Ils permettent d'obtenir une solution homogène et de ralentir les réactions de condensation. Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). Généralement pour solvater les alcoolates d'aluminium, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés. De plus, les solvants protiques, en libérant un proton labile, favorisent la réaction d'hydrolyse. Les solvants aprotiques ne participent pas à ces réactions et sont considérés comme plus inertes vis-à-vis du procédé sol-gel [112]. Les solvants ont un impact sur la viscosité du sol et les forces de tensions superficielles, mais aussi sur les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores [82].

✓ Enfin, d'autres paramètres tels que la température active la transition sol-gel [113].

2.2.2. Vieillessement

Le Vieillessement représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Tant que le liquide est à l'intérieur des pores, un gel n'est pas statique et peut subir beaucoup de transformations [82, 114]. Pour les gels dérivants des alcoolates, la condensation entre les groupements fonctionnels continue à se produire après "le point gel".

Le processus de vieillessement dépend de la température, du temps et du pH du liquide dans les pores. C.J. Brinker et al. [115] ont montré que ces paramètres peuvent changer la structure poreuse des gels secs de silicates et d'aluminosilicates.

2.2.3. Séchage

Pour obtenir un matériau solide, la phase liquide d'un gel doit être éliminée. Le procédé du séchage d'un matériau poreux est très délicat ; le volume de la phase solide étant très faible, si sa structure ne se modifie pas de manière significative pendant l'étape du séchage, nous pouvons espérer obtenir un solide avec une porosité importante, à la place de l'espace précédemment occupé par le liquide.

Le type de séchage influe significativement sur la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la figure 6.

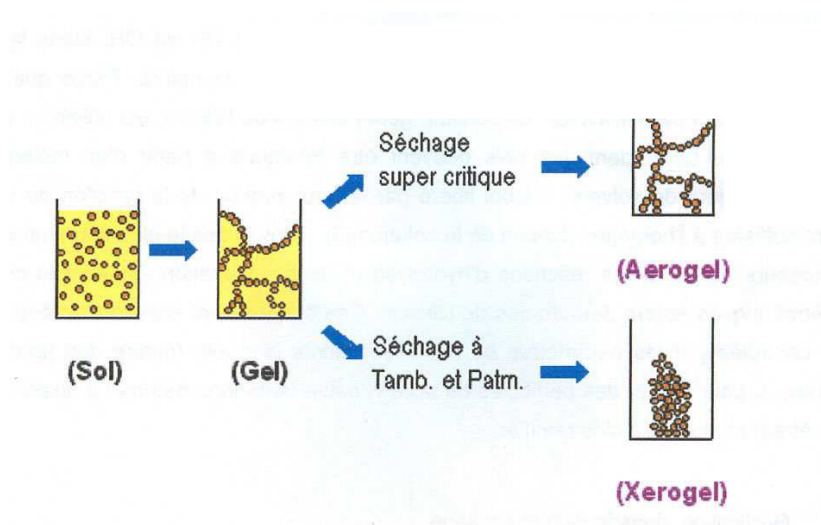


Figure 6 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage.

La manière la plus classique pour sécher un gel est, bien évidemment, de le chauffer à une température modérée ; le matériau ainsi obtenu est appelé **xerogel** (du grec xeros qui signifie sec). Seulement, pendant l'évaporation à l'intérieur des pores d'un liquide en équilibre avec sa propre vapeur, une force superficielle apparaît à l'interface. Si les interactions solide-liquide sont plus fortes que les interactions liquide-liquide (liquide mouillant), ce dernier aura tendance à former un ménisque concave, ce qui va créer une pression à l'intérieur [82]. La valeur de cette tension superficielle est donnée par l'équation de Laplace [116 - 119]:

$$P = - 2 \gamma / r$$

Avec : γ : coefficient de tension superficielle interfaciale (N/m)

r : rayon du ménisque (m)

P : pression capillaire (N/m²)

Dans certains cas, cette pression peut atteindre des valeurs très élevées et surtout pour les liquides ayant une valeur importante de γ ; ce qui va provoquer une concentration du gel entraînant une diminution importante de l'espace intérieur du gel sec donc la porosité (figure 7). De plus, les très petits pores peuvent effectivement être détruits par cette force et la distribution poreuse du matériau sec sera complètement différente de celle du gel d'origine. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide.

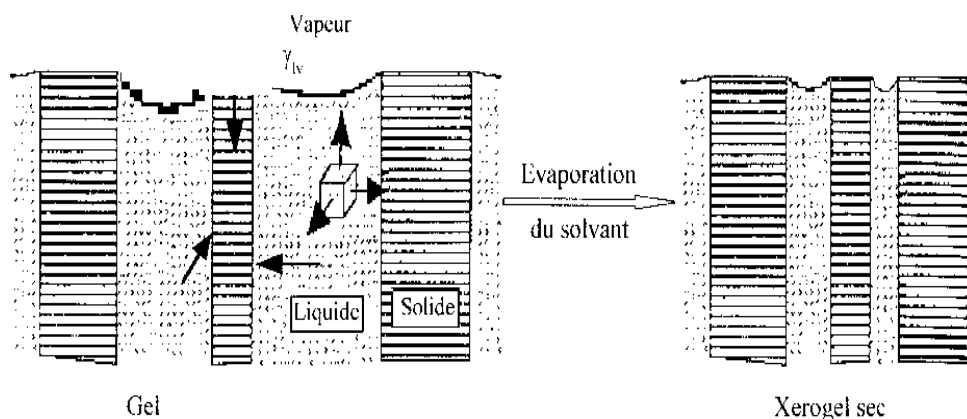


Figure 7: Retrait pendant le séchage classique d'un gel. Schéma issu de [106].

Pour diminuer les effets néfastes du séchage, nous pouvons utiliser des solvants de faible tension superficielle. Les valeurs des coefficients de tension superficielle à 20 °C de quelques liquides sont données dans le tableau 1.

Tableau 1 : Coefficients de tension superficielle (γ) de quelques liquides.

Liquide	eau	éthanol	méthanol	acétone	hexane	propanol	cyclohexane
γ (mN/m)	72,80	22,10	22,70	25,20	18,43	23,70	24,95

Le séchage supercritique est une méthode plus "élégante" [92, 106]. Son principe a été exposé initialement par S.S. Kistler [120]; il consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique et ensuite à contourner le point critique pour transformer le fluide supercritique en vapeur. La phase de séchage est exécutée dans un autoclave qui permet de surpasser le point critique (P_c , T_c) du solvant présent dans les pores où il n'y a plus de distinction entre la phase liquide et la phase gaz, par conséquent il n'y aura plus de tension superficielle et la structure poreuse du gel

pourra être conservée pratiquement intacte. Le matériau sec issu du séchage supercritique est appelé **aérogel**. Ce dernier occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse [92, 121].

A.F. Popa [106] a montré que, par rapport au séchage classique, le séchage supercritique améliore de façon significative la porosité de la boehmite séchée, γ -AlO(OH), issue des réactions d'hydrolyse et de polycondensation du tri butanolate d'aluminium, Al(O-C₄H₉)₃. Le volume poreux de l'aérogel est quatre fois plus important que celui du xerogel et la surface spécifique augmente aussi de 10 à 25 %.

Dans notre travail tous les échantillons ont été séchés dans des conditions douces conduisant uniquement à des xerogels.

2.2.4. Calcination

Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est nécessaire d'avantage pour convertir le xerogel ou l'aérogel en une forme catalytique utile. Souvent, le chauffage se fait en présence d'un gaz réactif (air, oxygène ou hydrogène) afin d'éliminer les produits organiques résiduels ou oxyder (ou réduire) l'échantillon.

Exposer l'échantillon à une haute température sur une période prolongée mène à une agglomération et par conséquent une diminution de la surface. Les caractéristiques physiques du produit final dépendent de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, la vitesse, le temps du chauffage et l'environnement gazeux.

Y. De Hazan et al. [122] ont étudié l'effet du séchage, du vieillissement et du traitement thermique sur des xerogels d'alumine préparés par voie sol-gel. En utilisant des techniques d'analyse complémentaires, ils ont conclu que la structure des gels fraîchement préparés sous des procédures différentes, change considérablement.

Les travaux de A.P. Ferreira et al. [40], ont montré que la température et l'atmosphère du traitement thermique influent sur la surface spécifique et les propriétés structurales des oxydes mixtes de type $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 1 - 20 \%$). Les chercheurs ont étudié deux cas, le premier correspond à une calcination sous air à 1273 K ; et le deuxième correspond à une calcination sous un flux d'He/H₂ à 1073 K. Ils ont conclu qu'une atmosphère oxydante mène à une oxydation progressive de Ce (III) à Ce (IV) avec une structure cristalline du matériau. Par contre, le traitement thermique sous une atmosphère réductrice mène à une structure amorphe du catalyseur.

K. Hayat et al. [123] ont étudié l'effet de la température de calcination sur la morphologie et l'activité catalytique de l'oxyde ZnO préparé par la méthode sol-gel. En variant la température de 400 à 700 °C, les analyses DRX, MEB et MET ont montré qu'une meilleure dispersion et homogénéité du catalyseur sont obtenues pour une température de calcination de 500 °C.

R.M. Mohamed et al. [78] ont essayé d'optimiser les conditions de synthèse du xerogel ZnO-SiO₂ afin de l'utiliser dans la photodégradation du méthylène. Parmi les paramètres étudiés, la température et le temps de calcination. Les chercheurs ont fait un traitement thermique entre 150 et 650 °C et ont remarqué que la surface spécifique du catalyseur diminue de 600 à 350 m²/g.

2.3. Les potentiels et limitations du procédé sol- gel

Les principaux avantages du procédé sol-gel sont répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes déjà énumérés dans ce travail:

- La technologie sol-gel est une approche de la chimie du solide qui ouvre deux grandes possibilités nouvelles d'accès à de nouvelles formes de la matière. D'une part ces méthodes dites chimie douce [91] permettent la compatibilité totale entre l'organique et le minéral. D'autre part, le sol-gel permet d'accéder à de nouveaux matériaux par des synthèses sous contrôle cinétique.

- Le procédé est très simple en pratique et il permet d'élaborer des matériaux sous divers formes (massif, fibre, poudre ou films) [124 - 126].

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

- Les nombreux paramètres de synthèse sur les quels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité). A.F. Popa [106] a montré dans une partie de son travail qu'il était capable de contrôler la préparation par voie Sol-Gel des supports de type alumine et des catalyseurs supportés à base de platine, lors des différentes étapes de la synthèse, et par conséquent être en mesure de connaître les caractéristiques structurales et texturales des échantillons à tout moment, au cours de leur évolution.

▪ La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur la connaissance des chemins réactionnels. Elle rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multi-composants de grande pureté et homogénéité inaccessibles par d'autres voies.

Le travail de M. Toba et al. [127] est un des exemples qui ont montré qu'un meilleur mélange peut être accompli par le procédé sol-gel plutôt que d'autres méthodes de préparation. Ces auteurs ont synthétisé des échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ par la méthode sol-gel (en présence d'un agent complexant), par précipitation, et par d'autres approches de synthèse, et ils ont conclu que les deux oxydes sont les plus homogènes dans le cas sol-gel. Cette homogénéité de l'oxyde binaire a été démontrée par d'autres auteurs [128].

M. Andrianainarivelo et al. [129] ont travaillé sur l'oxyde mixte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ préparé par le procédé sol-gel. Cette étude, basée sur la synthèse et les propriétés physico-chimiques de l'échantillon, a montré qu'il y a formation d'un gel homogène de Ti et de Zr.

S. Rossignol et D. Duprez [130, 131] ont étudié à leur tour l'effet de la méthode de préparation sur les propriétés finales (structure, texture, propriétés de surface...) des oxydes binaires $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$. Deux méthodes ont été étudiées : la coprécipitation des nitrates de Zr et de Ce par l'ammoniaque et la méthode sol-gel, basée sur l'hydrolyse des solutions alcooliques d'alcoolate de zirconium par des solutions aqueuses de nitrate de cérium. Les résultats ont montré que la voie sol-gel mène à des composés homogènes alors que la coprécipitation mène à des solides où la zircone tetragonale est encore présente.

A. Szymkowiak et al. [37], dans leur étude de la texture de l'oxyde binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, ont aussi montré que le matériau sol-gel présente des propriétés texturales plus intéressantes que celles du matériau préparé par coprécipitation.

L'effet de la méthode de synthèse des oxydes mixtes Fe-Al-Cu a été étudié par L. Zhang et al. [132]. Le sol-gel mène à une structure cristalline de l'oxyde ternaire avec une dispersion uniforme du Cu, contrairement à ce qui est obtenu avec les techniques de précipitation et d'imprégnation. Le xerogel a présenté une très bonne activité catalytique via la réaction de gaz à l'eau (ou bien, en anglais WSG « water-gas shift ») ($\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$) qui est une réaction industrielle importante.

Le matériau Ni/ TiO_2 a été élaboré par deux voies de synthèse : l'imprégnation et la méthode sol-gel [133]. Cette dernière mène à une grande dispersion de Ni et à une bonne

activité catalytique du xerogel dans l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde ($\text{CH}_3\text{-CH=CH-CHO}$).

K. Hayat et al. [123] ont préparé l'oxyde de zinc ZnO par précipitation et par voie sol-gel. Les analyses DRX, MET et MEB ont montré que le xerogel calciné à 500 °C présente une meilleure dispersion et une bonne homogénéité.

Les travaux de J. Li et al. [51] sur les matériaux $\text{CuO-MnO}_x\text{-CeO}_2$ synthétisés par différentes méthodes (coprécipitation, imprégnation, méthode sol-gel et méthode hydrothermale) ont montré la bonne performance catalytique du xerogel dans la réaction d'oxydation sélective du monoxyde de carbone.

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients :

- Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Par exemple, les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations.
- Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques. La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte (certains sols de TiO_2 ne conservent une forme liquide que 1 ou 2 jours avant gélification).

2.4. Les applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel

Les méthodes d'élaboration des matériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. L'intérêt du procédé sol-gel est maintenant unanimement reconnu. Récemment, il offre de nouvelles approches pour la synthèse des matériaux poreux d'oxydes simples et d'oxydes mixtes [30, 40, 44, 51, 60, 134, 135]. La méthode permet de bien contrôler l'intimité du mélange moléculaire dans les oxydes mixtes et fournit une distribution de phase plus uniforme, un meilleur contrôle morphologique et une bonne performance catalytique vis-à-vis de plusieurs réactions chimiques [136, 137]. Dans le tableau 2 nous donnons quelques exemples de matériaux sol-gel à base d'oxydes de métaux avec leurs applications en catalyse :

Tableau 2 : Exemples de réactions catalysées par des matériaux sol-gel
à base d'oxydes de métaux.

<i>Réaction chimique</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Référence</i>
Déshydrogénation du n-heptane	Pt-Sn/ Al ₂ O ₃	[138]
Hydrogénation du phénylacétylène	Pd/SiO ₂	[109]
Epoxydation des alcènes	SiO ₂ -TiO ₂	[139]
Réduction de NO par l'urée	Cu/Al ₂ O ₃	[140]
Oxydation de l'ammoniac en N ₂	Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	[141]
Oxydation du méthane	V ₂ O ₅ -SiO ₂	[142]
Décomposition photocatalytique du trichloréthylène	SiO ₂ -TiO ₂ ; ZrO ₂ -TiO ₂	[143]
Dégradation photocatalytique de l'acide salicylique	SiO ₂ -TiO ₂	[144]
Déshydrogénation oxydante (ODH) du propane	V ₂ O ₅ -TiO ₂	[145]
	oxyde mixte Nb-V	[146]
Décomposition du propanol-2	TiO ₂ -MgO	[147]
Déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane	Oxyde mixte V-Ti-Mo	[148]
Décomposition de nitrophénol-4	Oxyde mixte K-Ta	[149]
Oxydation du n-butanol	Oxyde mixte Mn-Ce-Zr	[150]
Oxydation sélective de CO	CuO-MnO _x -CeO ₂	[51]
Water-gas shift (WGS)	Oxyde mixte Fe-Al-Cu	[132]
Réactions de déshalogénéation	TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	[151]
Réformage du toluène	Oxyde mixte Le-Ce-Ni	[152]
Epoxydation du cyclohexène	V ₂ O ₅ -TiO ₂	[44]
	VO ₂ -SiO ₂ ; VO ₂ -Al ₂ O ₃	[30]
Oxydation du cyclohexane	Cr/SiO ₂	[74]
	NiO-TiO ₂ ; SiO ₂ -TiO ₂	[77]
	V ₂ O ₅ -TiO ₂	[25]
	Cu/SiO ₂	[153]
	Oxyde mixte Fe-Ti	[154]
	V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	[155]
	RuO ₂ /V ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	[156]

3. Oxydation du cyclohexane

Les réactions d'oxydation des hydrocarbures, qui visent l'activation de la liaison carbone-hydrogène relativement inerte, sont parmi les transformations les plus importantes dans l'industrie pétrochimique moderne. C'est pourquoi la mise en œuvre de nouveaux systèmes catalytiques et l'élaboration de matériaux pour activer ces alcanes en produits chimiques de plus haute valeur ajoutée représente un défi majeur pour les chercheurs [57, 157- 160].

Parmi les nombreuses réactions d'oxydation des alcanes et des cycloalcanes, l'oxydation du cyclohexane qui a connu un développement considérable ces dernières années ; en utilisant l'oxygène moléculaire, le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tertibutyle (TBHP) comme oxydant [161 - 163]. Plus de 94% du cyclohexane produit est utilisé comme matière première de la synthèse d'acide adipique (AA) et de caprolactame, conduisant par polycondensation aux polyamides : nylon 6-6 et nylon 6 (schéma 2) [164 - 166]. Par conséquent, la réaction d'oxydation du cyclohexane est une réaction commerciale extrêmement importante.

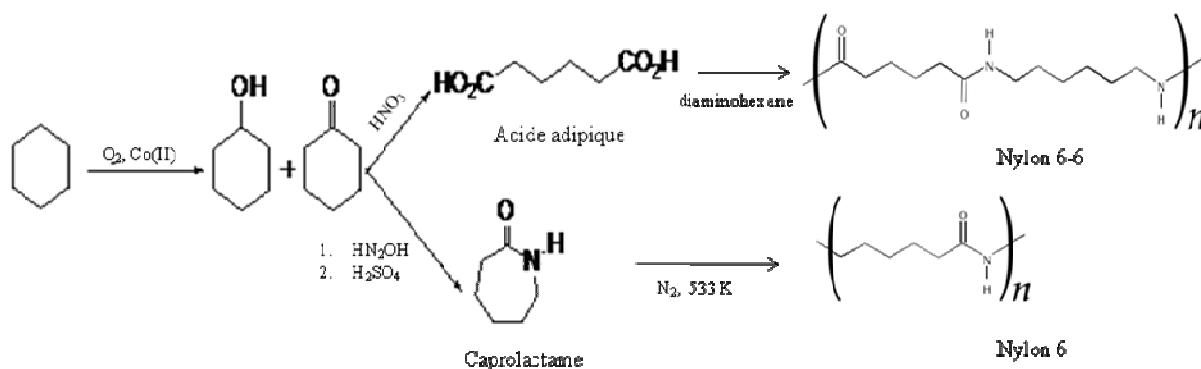


Schéma 2: Schéma d'obtention du Nylon 6 et Nylon 6-6.

3.1. Mécanismes d'oxydation du cyclohexane

Industriellement la transformation du cyclohexane en mélange « olone » (cyclohexanol-cyclohexanone) est catalysée par des sels métalliques solubles. Le procédé du Pont de Nemours, développé en 1940, utilise comme catalyseur du naphténoate de cobalt à 150 °C et sous pression 1 MPa [167]. L'oxydant est l'air et il est nécessaire de limiter le taux

de conversion à environ 5% pour réduire la formation des produits secondaires (des acides mono et dicarboxyliques, des aldéhydes, des cétones, des esters, des oléfines...).

D'après la littérature [168 - 169], la réaction d'oxydation est radicalement initiée pour donner l'hydroperoxyde de cyclohexyle (CHHP) (schéma 3) qui est ensuite décomposé, en présence de complexes de métaux de transition, en cyclohexanol (Cy-OH) et cyclohexanone (Cy=O). Il s'agit de la déperoxydation du CHHP.

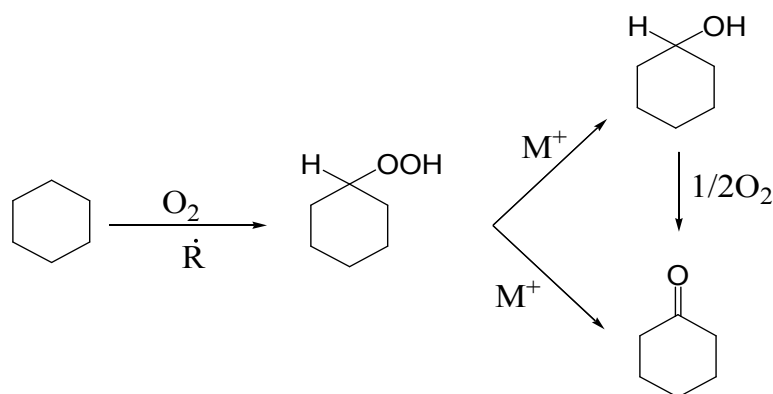


Schéma 3: Processus classique d'oxydation du cyclohexane.

D'autres mécanismes ont été proposés par d'autres chercheurs pour l'oxydation du cyclohexane en phase liquide et la plus part implique un mécanisme radicalaire. K. George et al. [170], par exemple, ont étudié la réaction catalysée par l'oxyde ternaire Cu.Zn.Cr en présence du TBHP comme oxydant. Leur mécanisme proposé est représenté sur le schéma 4. Le TBHP est décomposé à la surface du catalyseur formant un radical t-butoxy avec le catalyseur oxydé. Ce radical capte l'hydrogène du cyclohexane formant ainsi un radical cyclohexyl, qui réagit avec l'oxygène moléculaire de l'air. Le radical peroxy cyclohexyle ainsi formé peut subir une terminaison bimoléculaire de Russell [171] pour former le cyclohexanol et la cyclohexanone ou il capte l'hydrogène du cyclohexane pour former le CHHP. Le radical hydroxy est libéré du CHHP par le catalyseur pour former le radical cyclohexyloxy qui est en équilibre avec l'isomère à chaîne ouverte formant ainsi le n-hexanal. Le radical cyclohexyl peut subir une déshydrogénation en cyclohexène par réduction du catalyseur formé par décomposition du TBHP, régénérant ainsi le catalyseur actif.

Une étude des différents systèmes d'oxydation du cyclohexane a été réalisée par U. Schuchardt et al. [169]. Dans leur article, les auteurs décrivent les travaux réalisés en utilisant les trois oxydants les plus connus (H_2O_2 , TBHP et O_2) avec différents catalyseurs. Les résultats ont montré que les matériaux mésoporeux TS-1 et Ti-MCM-41 sont stables et actifs en utilisant H_2O_2 ; par contre l'utilisation d'autres métaux tels que Cr, V, Fe et Mo mènent à un passage du métal dans la solution. Cette étude a montré aussi que l'utilisation de H_2O_2 n'est pas intéressante pour l'industrie à cause des faibles conversions et cela malgré l'intérêt écologique que présente H_2O_2 . En utilisant le TBHP les systèmes les plus actifs sont les complexes à base de Ru, Co, Cu et Pd. Les microporeux $M_xO_y-SiO_2$ donnent des conversions très faibles (< 6 %) avec une solubilisation du métal dans la solution. L'utilisation de l'oxygène diminue le passage des espèces actives en comparaison avec TBHP et H_2O_2 . Les M-aluminophosphates (M = Mn, Fe, Co, Cu, Cr et V) sont les plus stables et les plus actifs vis-à-vis de la réaction considérée.

E.L. Pires et al. [175] ont étudié l'effet de l'oxydant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide catalysée par la zéolithe Y (Si/Al= 12,5) échangée au cérium (III) à 343 K. La réaction dépend du caractère basique du solvant et présente une bonne sélectivité en cyclohexanol avec H_2O_2 comme oxydant. Cependant, la conversion du cyclohexane est faible (0,3 % après 24 h). L'utilisation du TBHP mène à une conversion de 7,6 % après 24 h de réaction.

Les travaux de A. Ebadi et al. [157] ont montré que le TBHP donne des résultats meilleurs que H_2O_2 dans l'oxydation catalysée par des métallo-phtalocyanines supportés sur $\gamma-Al_2O_3$ (MPC/ $\gamma-Al_2O_3$). Le solvant utilisé est un mélange de diméthyle formamide et de dichlorométhane (un rapport de 3 :7) et la meilleure conversion du cyclohexane est de 13,21 %, obtenue en présence du CoPc/ $\gamma-Al_2O_3$ comme catalyseur. L'activité catalytique diminue dans l'ordre suivant : CoPc/ $\gamma-Al_2O_3$ > FePc/ $\gamma-Al_2O_3$ > MnPc/ $\gamma-Al_2O_3$.

L'effet de l'oxydant a été aussi signalé par T.F.S. Silva et al. [160] dans leur étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence des complexes de vanadium (IV), réalisée à la température ambiante, pendant 24 h et avec H_2O_2 ou le TBHP comme oxydant.

L'oxygène moléculaire a été aussi largement utilisé dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats des différentes études ont montré que les conversions varient entre 10 % et 30 % avec des sélectivités élevées en mélange cyclohexanol-cyclohexanone. Citons par exemple les travaux de J.L. Gu et al. [174] qui ont montré que le matériau Cu-SBA15

présente des propriétés catalytiques intéressantes vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexane réalisée dans les conditions : $P_{O_2} = 1 \text{ MPa}$, $T = 120 \text{ °C}$, $t = 7 \text{ h}$. La conversion obtenue est de 11 % avec une sélectivité de 80 % en mélange « olone ».

D. Tsukamoto et al. [173] ont utilisé l'oxyde ternaire Cr-Ti-Si comme catalyseur et O_2 comme oxydant ; et ils ont obtenu une sélectivité de 91% en cyclohexanol- cyclohexanone.

H.Y. Lu et al. [158] ont montré que l'oxygène moléculaire mène à une conversion de 10 % en acide adipique (AA) avec une sélectivité de 87 % dans les conditions de réaction suivantes : concentration du catalyseur (un complexe à base de molybdène) : 1 ppm, $T = 160 \text{ °C}$ et $t = 6 \text{ h}$. Actuellement, dans l'industrie, l'oxydation du cyclohexane est réalisée en présence des composés métalliques et de l'oxygène moléculaire à des températures au dessus de 423 K.

3.2.2. Effet du solvant

L'activité des catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane dépend du choix du solvant, qui détermine la polarité du milieu et la taille du substrat qui va être adsorbé sur la surface catalytique. Plusieurs études ont été menées dans cet axe. E.L. Pires et al. [175] par exemple, ont étudié l'effet du solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide catalysée par Ce-Y à 343 K, en présence du TBHP. Les résultats montrent une diminution de la sélectivité en produits oxygénés lorsque les solvants basiques sont employés (acétonitrile et pyridine). La conversion du cyclohexane varie dans l'ordre suivant : sans solvant > 1,2-dichloromethane > dichloromethane > acétone > acétonitrile > pyridine.

Dans un autre travail de E.L. Pires et al. [176], l'oxydation du cyclohexane a été catalysée par Ce-SiO₂ en présence de l'oxydant TBHP et dans différents solvants. Après 24 h de réaction à 343 K, les résultats montrent une conversion de 12,73 % dans le solvant acétone ; 9,99 % dans l'acétonitrile ; 7,64 % dans le méthanol et 2,36 % dans le solvant cyclohexane.

Les travaux de A. Sakthivel et al. [177] sur la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau Cr-MCM-41 ont montré que l'activité du catalyseur dépend du solvant de la réaction. Leurs résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous:

Tableau 3 : Effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par Cr-MCM-41 [177].

Solvant	Conversion %	Sélectivité %		
		Cy-OH	Cy=O	Cyclohexyl acétate
Acide acétique	98,9	92,9	0,3	6,8
Méthanol	36,7	98,3	-	0,4
1,4 dioxane	36,6	95,9	2,4	0,3
Acétone	27,6	73,7	25,3	0,1

Conditions de réaction: Cata : (Cr)MCM-41 ; H_2O_2 : C_6H_{12} = 1 : 1 ; 100 °C ; 12 h.

W. Yao et al. [178] ont préparé le catalyseur à base de cobalt dopé sur TiO_2 mésoporeux Co/TiO_2 pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence des solvants : acide acétique, méthanol, acétonitrile et acétone. Une conversion de 100 % et une sélectivité de 93 % en produits « olone » a été obtenue avec ce catalyseur en utilisant l'acide acétique comme solvant. Ce résultat est expliqué par la formation d'un complexe acide peracétique-titane très stable à partir de l'oxydant et l'acide acétique. L'activité catalytique du Co/TiO_2 décroît dans l'ordre suivant : acide acétique > méthanol > acétone > acétonitrile. Elle dépend donc du caractère protique et aprotique du solvant.

A. Bellifa et al. [25] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , en présence du xerogel 20% $V_2O_5-TiO_2$ et dans différents solvants (acétone, méthanol, acétonitrile et acide acétique). Ils ont obtenu une sélectivité en cyclohexanol de 47 % avec l'acétonitrile comme solvant ; et de 56 % dans l'acide acétique. L'activité du catalyseur semble être meilleure en milieu acide à cause de la formation des espèces acide peroxyacétique.

La zéolithe HZSM-5 (Si/ Al= 25) a été utilisée comme catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP à 90 °C, en présence et en absence de l'acétone comme solvant [179]. Les résultats, après 12 h de réaction, montrent que l'acétone mène à une conversion du cyclohexane de 3,29 % soit environ trois fois plus grande que la conversion obtenue en absence d'un solvant. La sélectivité en produits olone et CHHP est de 74,7 %.

I. Rekkab et al. [21] ont étudié l'effet du solvant sur la sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone dans l'oxydation du cyclohexane par TBHP, en présence du catalyseur supporté 5 % Ru/Al_2O_3 . Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Effet du solvant sur l'oxydation du cyclohexane par TBHP catalysée par Ru/Al₂O₃ [21].

Solvant	TON* (10 ⁻³ s ⁻¹)	Sélectivité %	
		Cy-OH	Cy=O
Acide acétique	54	39,19	60,80
Dichlorométhane	48	71,30	28,70
Cyclohexane	24	46,51	53,49
Méthanol	12	48,51	51,49
Acétonitrile	11	42,60	57,40

Conditions de réaction: Cy (58,3 mmol), cata (0,02 g), TBHP (58,3 mmol), solvant (10 ml), 70 °C, 6 h.

*TON: mole de substrat converti/ mole de metal Ru/ temps.

Dans un autre travail de I. Rekkab et al. [161], l'oxydation du cyclohexane par le TBHP a été réalisée en présence du catalyseur 1 % Pt/Al₂O₃ à 70 °C dans l'acide acétique ou l'acétonitrile comme solvant. L'utilisation de l'acide acétique mène à une conversion de 14,8 % du cyclohexane alors qu'avec l'acétonitrile, la conversion est de 7,16 %. Les sélectivités en mélange olone sont de 28,82 % et 34,83 % respectivement.

3.2.3. Effet d'initiateur

La présence ou non d'un initiateur joue un rôle plus ou moins important dans ce type de réactions d'oxydation. L'étude menée par A. Sakthivel et al. [177] sur la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau Cr-MCM-41 a montré que l'activité du catalyseur dépend de l'initiateur ajouté. Elle décroît, en fonction d'initiateur, dans l'ordre suivant : butanone-2 > cyclohexanone > acétone > acétaldéhyde.

R.C da Cruz et al. [153] ont étudié l'effet d'initiateur sur l'oxydation du cyclohexane par le TBHP, catalysée par le matériau Cu-SiO₂ préparé par la méthode sol-gel. L'addition du cyclohexanol comme initiateur montre que la formation de la cyclohexanone est favorisée. Par contre l'ajout de la cyclohexanone au mélange réactionnel mène à une diminution de la conversion du cyclohexane d'environ 50 %.

Les travaux de S.E. Dapurkar et al. [180] ont montré que le matériau mésoporeux V-MCM-41 donne, après 12 h, une conversion de 99 % du cyclohexane lors de son oxydation par H_2O_2 dans le solvant acide acétique et en présence d'acétate d'éthyle comme initiateur.

A. Bellifa et al. [25] ont conclu que la présence d'un initiateur dans la réaction d'oxydation du cyclohexane réalisée en présence du xerogel 20% V_2O_5 - TiO_2 , H_2O_2 comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant mène à une diminution de la conversion du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Effet d'initiateur sur l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par V_2O_5 - TiO_2 [25].

Initiateur	Conversion (%)	Cy-OH (mmol)	Cy=O (mmol)
Sans	4,84	1,48	1,65
Cyclohexanol	1,42	0,37	0,55
Cyclohexanone	0,07	0,05	0,00
Acétone	0,17	0,07	0,04
Acétaldéhyde	1,30	0,34	0,50

Conditions de réaction: Cy (64,8 mmol), H_2O_2 (18 mmol), cata (20% V_2O_5 - TiO_2 : 30 mg), initiateur (19 mmol), solvant (acétonitrile, 25 ml) 70 °C, 6 h.

3.2.4. Autres paramètres

La réaction d'oxydation du cyclohexane est influencée par d'autres paramètres tels que la température de la réaction et la nature du catalyseur. J. Halász et al. [181] ont utilisé les matériaux mésoporeux Ti-MCM-41 et V-MCM-41 dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 à 373 K et dans l'acétone comme solvant. Les résultats donnent une conversion de 24 % avec une sélectivité en olone de 28,3 % pour le catalyseur à base de titane. La conversion est triplée avec le catalyseur à base de vanadium et la sélectivité en olone est de 48,6 %.

L.X. Xu et al. [182] ont réalisé l'oxydation du cyclohexane par O_2 , en présence des catalyseurs de type X% Au/ Al_2O_3 (X= 0,2 ; 0,6 et 1). Leur étude a montré que l'activité catalytique diminue avec l'augmentation de la teneur en or. Aucune conversion n'a été obtenue dans le cas de l'alumine seule.

I. Rekkab et al. [21], ont montré que la conversion du cyclohexane et les sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP,

dépendent du pourcentage en masse du ruthénium des catalyseurs X% Ru/Al₂O₃ (X= 0,5 ; 1 ; 2 et 5).

En faisant varier le support du catalyseur, I. Rekkab et al. [161] ont montré que l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP dépend de l'acidité du catalyseur. Ainsi la conversion du cyclohexane diminue dans l'ordre suivant : Pt/Al₂O₃ > Pt/ZrO₂ > Pt/TiO₂.

U. schuchardt et al. [45] ont étudié l'effet de la température sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par le xerogel oxyde mixte Cr₂O₃-SiO₂. Les résultats (tableau 6) montrent que le rendement total et le rapport Cy=O/ Cy-OH augmentent lorsque la température augmente de 70 °C à 100 °C. Ceci implique que le cyclohexanol continue à s'oxyder à des températures élevées.

Tableau 6 : Oxydation du cyclohexane par TBHP catalysée par Cr₂O₃-SiO₂ [45].

T (°C)	TON ^(a)	Distribution des produits (%)			
		Cy=O	Cy-OH	CHHP	Autres ^(b)
70	95	85	3	10	2
80	120	75	2	6	17
100	185	69	0	0	31

Conditions de réaction: Cy (95 mmol), cata (2,3. 10⁻² mmol em Cr), TBHP (9,5 mmol), 8 h.

^(a)TON: mole de produits oxydés/ mole de Cr dans le catalyseur.

^(b)Les produits majoritaires sont le bicyclohexyl et l'acide adipique.

La réaction d'oxydation du cyclohexane par O₂, catalysée par un complexe à base de molybdène a été effectuée à différentes températures (140, 145, 150, 155, 160 et 170 °C) [158]. La conversion du cyclohexane augmente avec l'augmentation de la température de la réaction. Cependant, la sélectivité en acide adipique augmente puis diminue au delà de la température 160 °C.

3.3. Conclusion et objectif

L'oxydation du cyclohexane est un exemple typique des réactions de fonctionnalisation des hydrocarbures et elle a fait l'objet de nombreuses études. Elle dépend de plusieurs paramètres comme la nature du catalyseur, le type d'oxydant, le solvant, la

température, le temps de la réaction et le milieu réactionnel. Dans les processus industriels d'oxydation, la conversion du cyclohexane ne dépasse pas les 10 %.

Le défi des chercheurs reste toujours d'optimiser les conditions opératoires de la réaction et de trouver des catalyseurs stables, actifs et sélectifs. Les principaux objectifs recherchés par cette thèse se résument à la préparation et à la caractérisation des oxydes mixtes et des oxydes simples supportés sur les oxydes mixtes afin d'évaluer leur pouvoir catalytique dans la réaction considérée. Plusieurs paramètres réactionnels seront étudiés au cours de ce travail.

4. Références bibliographiques

- [1] J. E. Germain, "Catalyse hétérogène" Dunod 1959, p 225.
- [2] G. Erth, H. Knozinger, J. Weitkamp, "Handbook of heterogeneous catalysis" Wiley VCH; 5 (1977) 2479.
- [3] J. E. Le Page, "Catalyse de contact", Technip, 1978, p 622.
- [4] K. Arata, Adv.Catal. 37 (1990) 165.
- [5] M. Guisnet, C. Naccache, Techniques de l'ingénieur. "Catalyse hétérogène- Mode d'action des catalyseurs". Edition T.I. Paris- France 2013.
- [6] C. Naccache. Techniques de l'ingénieur. "Catalyse hétérogène dans les procédés industriels". Edition T.I. Paris- France 2013.
- [7] L. Dussault ; Thèse de doctorat. Université de Pau et des pays de l'Adour- France. 2005.
- [8] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman. Thermochemica Acta 395 (2003) 27.
- [9] X. Yang, L. E. Erickson, K. L. Hohn, P. Jeevanandam, K. J. Klabunde; Ind. Eng. Chem. Res 45 (2006) 6169.
- [10] V. R. González, A. M. Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, R. Gómez. J. Photochemistry and photobiology A: Chem. 193 (2008) 266.
- [11] V. N. Viter, Russian Journal of applied chemistry 83 (2010) 195.
- [12] E. Kraveva, M. L. Saladino, K. Matassa ; J. Structural Chemistry 52 (2011) 330.
- [13] D. A. Blom, Ultramicroscopy, 112 (1) (2012) 69.
- [14] H. Wenzhi, Y. Jili, W. Chunjie ; Mater. Research. Bull 47 (2012) 2349.
- [15] P. Astmik, D. Arghya, B. Asin; Appl Mater & Interfaces 4 (2012) 5022.
- [16] J. Abel ; Thèse de doctorat. Université Bordeaux1- France. 2011.

- [17] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, *J. Mol. Catal A: Chem* 208 (2004) 299.
- [18] S.M. Mendez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'ornelas, H. Krentzien, *J. Mol. Catal A: Chem* 252 (2006) 226.
- [19] E. M. Fixman, M. C. Abello, O. F. Gorrioz, L. A. Arrúa; *Appl. Catal A: Gen* 319 (2007) 11.
- [20] E. F. Aboefletoh, R. Pietschnig, *Catal. Lett.* 127 (2009) 83.
- [21] I. R. Hammoumraoui, R. B. Soulimane, S. E. Hamza Reguig, A. Choukchou- Braham, R. Bachir. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*; 1 (3) (2010) 239.
- [22] I. Baldychev, J. M. Vohs, R. Gorte, *Appl. Catal A: Gen* 391 (2011) 86.
- [23] I. E. Wachs, *Appl. Catal A: Gen* 391 (2011) 36.
- [24] A. Löfberg, T. Gionelli, S. Paul, E. B. Richard ; *Appl. Catal A : Gen* 391 (2011) 43.
- [25] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Appl. Catal A: Gen.*, 305 (2006) 1.
- [26] G. Bagnasco, C. Cammarano, M. Turco, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice. *Thermochemica Acta.* 471 (2008) 51.
- [27] A. M. Tripathi, R. G. Nair, S. K. Samdarshi. *Solar energy material & solar cells* 94 (2010) 2379.
- [28] J. S. Jeng, Y. T. Lin, J. S. Chen, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5416.
- [29] K. Abbas, A. Ali, *Mater. Lett* 68 (2012) 385.
- [30] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy, C.Kappenstein. *Bull. Mater. Sci* 35 (7) (2012) 1187.
- [31] K. Tanabe in *catalysis: Sci & Tech.* Eds: J.R. Anderson, M.Boubart, Springer- Verlag, Berlin, 2 (1981) 231.
- [32] F. P. Daly, H. Ando, J. I. Schmitt, E. A. Sturm, *J. Catal.* 108 (1987) 401.
- [33] J. G. Weissman, E. I. Ko, S. Kaytal, *Appl. Catal. A.* 94 (1993) 45.
- [34] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, *Appl. Catal A.* 93 (1993) 63.
- [35] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hatori, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1989) 51.
- [36] C. Lahousse, thèse de doctorat, Caen. 1994.

- [37] A. Szymkowiak, P. Marciniak, A. Martyła, R. Przekop. *Appl. Catal A: Gen* 245 (2003) 159.
- [38] N.N. Madikizela, N. J. Coville; *Appl. Catal A : Gen* 317 (2007) 195.
- [39] A. Bellifa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2009.
- [40] A. P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J. M. C. Bueno ; *Appl. Catal A : Gen* 388 (2010) 45.
- [41] N. Perkas, Y. Kolytyn, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chandrasekaran. *Appl. Catal A: Gen* 209 (2001) 125.
- [42] J. Hao, J. Wang, Q. Wang, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao. *Appl. Catal A: Gen* 368 (2009) 29.
- [43] L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang, X. Li; *Appl. Catal A: Gen* 292 (2005) 223.
- [44] D. Lahcen, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy. *J. Sol-gel Sci & Tech* 64 (3) (2012) 637.
- [45] R.S.da. Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kuma, *Stud. Surf. Sci. Catal* 130 (2000) 1037.
- [46] M. Cherian, M.S. Rao, W.T. Yang, J.M. Jehng, A.M. Hirt, G. Deo, *Appl. Catal A: Gen* 233 (2002) 21.
- [47] B. Y. Jibril, N. O. Elbashir, S. M. Al-Zahrani, A. E. Abasaed. *Chemical Engineering and processing* 44 (2005) 835.
- [48] L Chmielaz, P. Kustrowski, A.R. Lasocha, D. Majda, R.Dzimbaj, *Appl.Catal B: Envir* 35 (2002) 195.
- [49] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, *Appl. Catal A: Gen* 237 (2002) 53.
- [50] H. Wan, Z. Wang, J. Zhu, X. Li, B. Liu, F. Gao, L. Dong, Y. Chen. *Appl. Catal B: Environmental*. 9 (2008) 254.
- [51] J. Li, P. Zhu, R. Zhou. *J. Power Sources* 196 (22) (2011) 9590.
- [52] J. Le Bars, A. Auroux, M. Forissier, J.C. Vedrine, *J. Catal.* 162 (1996) 250.
- [53] S.W. Moon, G.D. Lee, S.S. Park, S.S. Hong, *React. Kinet. Catal. Lett*, 82 (2) (2004) 303.
- [54] E.P. Reddy, R.S. Varma, *J. Catal*, 221 (2004) 93.
- [55] F. Chen, T. H. Wu, X. P. Zhou, *Catalysis communications* 9 (2008) 1698.
- [56] Y. He, T. Sheng, J. Chen, R. Fu, S. Hu, X. Wu, *Catalysis communications* 10 (2009) 1354.
- [57] Y. He, Y. Wu, T. Sheng, X. Wu, *Catal. Today*, 158 (2010) 209.
- [58] T. Feng, J.M. Vohs, *J. Catal.* 208 (2002) 301.

- [59] Z. Li, X. An, P. Ren, W. Huang, K. Xie, *Journal of natural gaz chemistry*, 18 (2009) 379.
- [60] C. Gannoun, R. Delaigle, P. Eloy, D. P. Debecker, A. Ghorbel, E. M. Gaigneaux; *Cat. Commun*, 15 (1) (2011) 1.
- [61] W. Suprun, E. M. Sadovskaya, C. Rüdinger, H. J. Eberle, M. Lutecki, H. Papp, *Appl. Catal A: Gen* 391 (2011) 125.
- [62] S. Yongrapat, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, *Electrochimica Acta* 83 (2012) 87.
- [63] V. Petrykin, K. Macounova, M. Okube, S. Mukerjee, P. Krtil; *Catalysis Today* 202 (2013) 63.
- [64] J. Zhu, K.Y. Zeng, L. Lu; *Metallurgical and materials transations A-Physical Metallurgy and Materials* 44A (2013) 26.
- [65] A. Ponrouch, S. Garbarino, E. Bertin, D. Guay; *J. Power Souces* 221(2013) 228.
- [66] R. Bachir, I. Hammou-Mraoui, A. Choukchou-Braham, *J. Soc. Alger. Chim* 12(2) (2002) 179.
- [67] T. L. Stuchinskaya, M. Musawir, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *J. Catal* 231 (2005) 41.
- [68] X. Fu, H. Yu, F. Peng, H. Wang, Y. Qian; *Appl. Catal A: Gen* 321 (2007) 190.
- [69] H. Yu, Y. Zhang, X. Fu, F. Peng, H. Wang, J. Yang, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1752.
- [70] M. P. Chęciński, A. Brückner, J. Radnik, Köckritz, *Appl. Catal. A: Gen* 366 (2009) 212.
- [71] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. M. B. Do Rego, A. M. Ferraria, S. Habibollahi, *Appl. Catal A: Gen* 393 (2011) 225.
- [72] J. Ebelmen ; *Ann. Chim. Phys* 3 (1846) 319.
- [73] J. Livage, « les procédés sol-gel » ; *revue verre*, Vol 5, N°6. 2000.
- [74] R. S.da Cruz, J. M. S. de. Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (1-2) (2001) 251.
- [75] P. Padmaja, K. G. K. Warriar, M. Padmanabhan, W. Wunderlich, F. J. Berry, M. Mortimer, N. J. Greamer, *Mat. Chem. Phys* 95 (2006) 56.
- [76] S. Shylesh, P.P. Samuel, A.P. Singh, *Appl. Catal A: Gen* 318 (2007) 128.
- [77] D. Lahcene, Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Phys. Chem. News* 45 (2009) 121.
- [78] R. M. Mohamed, E. S. Baeissa, L. A. Mkhaliid, M. A. Al-Rayyani; *Appl. Nanosci.* (2012).

- [79] M. B. Ahmad, Y. Gharayebi, M. S. Salit, M. Z. Hussein, S. Ebrahimasl, A. Dehzangi. *Int. J. Mol. Sci* 13 (2012) 4860.
- [80] Y. S. Mhaisagar, B. N. Joshi, A. M. Mhajan. *Bull. Mater. Sci* 35 (2) (2012) 151.
- [81] X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen. *Materials* 6 (2013) 76.
- [82] J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing". Academic Press, 1990.
- [83] L. C. Klein, "Sol-gel optics, processing and applications". Kluwer Academic publishers, 1993.
- [84] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications". Klumer Academic Publishers. 2004
- [85] Y. N. Tchenar, D. Lahcene, A. Bellifa, R. Bachir, A. Choukchou-Braham. *Algerian Journal of Advenced Materials* 3 (2006) 143
- [86] J. Livage, "Chemica Scripta" 28 (1988) 9.
- [87] J. Livage, "De l'art du feu à la chimie douce". Academic des sciences. 2002.
- [88] Greco « précurseur moléculaire de matériaux inorganiques » 93, 2, La Grande Motte 2-6 oct 1989.
- [89] A. C. Pierre, « Introduction aux procédés Sol-Gel », Edition Septima, Paris. 1992.
- [90] J. P. Flory, *Disc. Faraday Soc.* 57 (1974) 7.
- [91] R. Corriu- Nguyễn Trong Anh, "chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux. Les éditions de l'école polytechnique. Février 2008.
- [92] J. Phalippou, L. Kocon. *Techniques de l'ingénieur, « Aérogels -Aspects fondamentaux »*. Editions T.I. Paris- France. 2013.
- [93] R. Bachelet. Thèse de doctorat. Université de Limoges, France. 2006.
- [94] J.Livage, *Encyclopaedia of inorganic chemistry*, R. Bruce King, 8 (1994) 3836..
- [95] R. Azouani, Thèse de doctorat. Université de Paris 13, France. 2009.
- [96] M. Houmared, Thèse de doctorat. Institut polytechnique de Grenoble, France. 2009.
- [97] S. Mège, Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France. 1998.
- [98] M. Gaudon, Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France. 2002.
- [99] M. L. Fontaine. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France. 2004.
- [100] R. F. C. Fuegos. Thèse de doctorat. Université de Toulouse. France. 2008.
- [101] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra , D. P. Gaur, "Metal Alkoxides", Academic Press, NewYork. 1978.

- [102] J. Livage , M. Henry , C. Sanchez, *Progr. Solid state chem* . 18 (1998) 259.
- [103] O. Kriz, B. Casensky, A. Lycka, J. Fusek , S. Hermanek, *J.Mag.Res.* 60 (1984) 375.
- [104] J.H.Wengrovius, M.F.Garbauskas, E.A.Williams, R.C.Going, P.E.Donahue, J.F.Smith, *J.Amer.Chem.Soc.* 108 (1986) 982.
- [105] C. Guiot, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II. France; 2009.
- [106] A. F. Popa, Thèse de doctorat, Université de Poitiers. Fance; 2002.
- [107] U. Lafont, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II. France; 2003.
- [108] M. J. Haridas , J. R. Bellare, *Ceram. Inter.* 25 (1999) 613.
- [109] T. Lopez, P. Bosch, J. Navarrete, M. Asomoza , B.Gomez, *J. Sol-Gel. Sci & Tech.* 1 (1994)193.
- [110] F. G. Hernadez, R. Gomez, G. de Angel, C. Guzman ; *Journal of ceramic processing research* 9 (2008) 616.
- [111] W. Zou, R. D. Gonzalez, *Appl. Catal. A.* 102 (1993) 181-200.
- [112] Y. Masmoudi, Thèse de l'école de mines de Paris. France. 2006.
- [113] A. G. Murillo, Thèse de doctorat, Université de Lyon. France ; 2002.
- [114] L. L. Hench, J. K. West, *Chem Rev.* 90 (1990) 33.
- [115] C. J. Brinker, D. M. Smith, R. Deshpande, P. M. Davis, S. Hietala, G. C. Frye, C. S. Ashley, R. A. Assink, *Catal.Today.* 14 (1992) 155.
- [116] M. W. Rohsenow, P. J. Hartnett, "Hand boouk of heat transfer". McGraw-Hill, Inc: United states of America. 1973, p 64
- [117] J. F. Scadura, "Initiation aux transferts thermiques"; 6th ed, TEC & DOC. London Paris New York; 2000, p 34.
- [118] M. Lallemand, "Transfert en changement de phase. Ebullition libre". *Technique de l'ingénieur ; BE 8 235-1*, 2005
- [119] T. A. Adib, Thèse de doctorat ; Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement ; Agro Paris Tech. 2008.
- [120] S.S. Kistler ; *J. Phys. Chem* 36 (1932) 52.
- [121] J. Brinker, K. D. Keefer, G. W. Scherer, C. Ashley; *J. Non Crystal. Sol.* 48 (1982) 47.
- [122] Y. De Hazan, G. E. Shter, Y. Cohen , C. Rottman, D. Avnir, G. S. Grader, *J.Sol-Gel. Sci & tech.* 14 (1999) 233.
- [123] K. Hayat, M. A. Gondal, M. M. Khaled, S. Ahmed, A. M. Shemsi; *Appl. Catal A: Gen* 393 (2011) 122.

- [124] L. C. Klein, « Sol-Gel technology », Noyes, Park Ridge. 1988.
- [125] K. Weissemel, H. J. Arpe, *Industriel Organic Chemistry*, 2nd Edition, VCH Press; Weinheim. 1993.
- [126] A. Kaiser , H. Schmidt, *J. Non cryst. Solids*. 63 (1994) 261.
- [127] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, Y. Kiyo Zumi, K. Maeda, A. Annila , V. Kamppa, *J. Mater. Chem.* 4(4) (1994) 585.
- [128] M. Andrianainarivelo, R.J. P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A.Vioux, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1098.
- [129] M. Andrianainarivelo, R.J. P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A.Vioux. *J. Mater. Chem* 7 (2) (1997) 279.
- [130] S. Rossignol, F. Gerard , D. Duprez, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1615.
- [131] S. Rossignol, Y. Madier , D. Duprez, *Catal. Today*. 1636 (1999) 1.
- [132] L. Zhang, X. Wang, J.M.M. Millet, P.H. Matter, U.S. Ozkan. *Appl. Catal A: Gen* 351 (2008) 1.
- [133] M. Numata, R. Takahashi, I. Yamaba, K. Nakanishi, S. Sato, *Appl. Catal A: Gen* 383 (2010) 66.
- [134] D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi. *J. Mater. Sci* 46 (2011) 3669.
- [135] E. S. Umdu, E. Seker ; *Bioresource Technology* 106 (2012) 178.
- [136] C. Sanchez , J. Livage, *New. J. Chem.* 14 (1990) 513.
- [137] J. B. Miller, E. I. Ko, *Catal.Today*. 35 (1997) 269.
- [138] R. Gomez, V. Bertin, M.A. Ramirez, T. Zamudio, P. Bosch, I. Schifter, T. Lopez, *J. Non Cryst. Solids*. 147/148 (1992) 748.
- [139] V. Lafond, P.H. Mutin , A. Vioux , *J. Mol. Catal A: Chemical*. 182/183 (2002) 81.
- [140] E. Seker, N. Yasyerli, E. Gulari, C. Lambert, R. H. Hammerle. *J. Catal.* 208 (2002) 15.
- [141] R. Q. Long, R. T. Yang, *J. Catal.* 207 (2002) 158.
- [142] C. B. Wang, R. G. Herman, C. Shi, Q. Sun, J. E Roberts. *Appl. Catal A: Gen* 247 (2) (2003) 321.
- [143] K. Y. Jung, S. B. Park, *Mater. Lett* 58 (22) (2004) 2897.
- [144] K. Chhor, J.F. Bocquet, C. C. Justin; *Mater. Chem & Phys* 86 (2004) 123.
- [145] D. Habel, J. B. Stelzer, E. Peiker, C. Schröder, A. Hösch, C. Hess, A.K. Gericke, J. Caro, H. Schubert; *J. European Ceramic Society* 26 (2006) 3287.

- [146] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz. *Cata. Today* 61 (2000) 353.
- [147] T. Lopez, J.H. Ventura, D. H. Aguilar, P. Quintana. *J. Nanoscience & nanotechnology* 8 (2008) 6608.
- [148] G.V. Isaguliants, I.P. Belomestnykh, S. Dahl. *Surf. Sci & Catal.* 174 (2008) 485.
- [149] G. K. Zhang, W. Jiang, S. J. Yu. *Mater. Resar. Bull* 45 (2010) 174.
- [150] S. Azalim, R. Brahmi, M. Bensitel, J.M. Giraudon, J.F. Lamonier. *Surf Scien & Catal* 175 (2010) 731.
- [151] A. K. Patra, A. Dutta, A. Bhaumik. *ACS Appl. Mater & interfaces* 4 (2012) 5022.
- [152] K. Soongpravit, D. Aht-Ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong. *Current. Appl. Physics* 12 (2012) 80.
- [153] R.S. da Cruz, J.M. de S.e Silva, U. Arnold, M.S. Sercheli , U. Schuchardt, *J. Chem. Soc.* 13 (2002) 170.
- [154] K. M. Parida, G. K. Pradhan. *Mater Chem & Phys* 123 (2010) 427.
- [155] Y.N. Tchenar, D. Lahcene, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science.* 2 (2011) 192.
- [156] Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 673.
- [157] A. Ebadi, F. Nikbakht ; *React. Kinet. Mech. Cat* 104 (2011) 37.
- [158] H.Y. Lu, W.Z. Ren, P.F. Liu, S.X. Qi, W.H. Wang, Y.M. Feng, F.X. Sun, Y.W. Wang; *Appl. Catal A: Gen* 441 (2012) 136.
- [159] O. Perraud, A.B. Sorokin, J.P. Dutasta, A. Martinez; *Chem. Commun* 49 (2013) 1288.
- [160] T.F.S. Silva, T.C.O. Macleod, L.M.D.R.S. Martins, H.F.C.G. da Silva, M.A. Schiavon, A.J.L. Pombeiro; *J. Mol. Catal A: Chem* 367 (2013) 52.
- [161] I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, L. Pirault, C. Kappenstein; *Bull. Mater. Sci* 34 (5) (2011) 1127.
- [162] M. Conte, X. Liu, D.M. Murphy, K. Whiston, G.J. Hutchings ; *Physical Chemistry Chiminal Physics* 14 (2012) 16279.
- [163] F. Farzaneh, S. Sohrabi, M. Ghiasi, M. Ghandi, V. Daadmehr; *J. Porous. Mater* 20 (2013) 267.
- [164] R. Perrin, J.P. Scharff; « *Chimie Industrielle* » ; 2ème édition; Dunod; Paris. 2002, p 563.
- [165] M. Barraqué ; *Techniques de l'ingénieur*, « Cyclohexane CH ». Editions T.I. Paris-France. 2013.

- [166] D. Commereuc ; Techniques de l'ingénieur, « Catalyse de coordination- Partie 2». Editions T.I. Paris- France. 2013.
- [167] M.T. Musser, in « Encyclopedia of industrial chemistry », W. Gerhartz, Edd; VCH Weinheim, 1987, p 217.
- [168] R.P. O'Connor, L.D. Schmidt ; J. Catal 191 (1) (2000) 245.
- [169] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Perreira, R.S. Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pieres. Appl. Catal. A: Gen. 211 (2001) 1.
- [170] K. George, S. Sugunan, React. Kinet. Catal. Lett 94 (2) (2008) 253.
- [171] G.A.J. Russell ; J. Am. Chem. Soc 79 (1957) 3871.
- [172] S. Sudarshan, K.M. Parida, A.C. Dash; J. Porous. Mater 18 (2011) 707.
- [173] D. Tsukamoto, S. Akimitsu, Y. Shiraishi, T. Hirai; J. Phys. Chem 115 (2011) 19782.
- [174] J.L. Gu, Y. Hang, S.P. Elangovan, Y.S. Li, W.R. Zhao, I. Toshio, Y. Yamazaki, J.L. Shi; J. Phys. Chem 115 (2011) 21211.
- [175] E.L. Pires, J.C. Magalhães, U. Schuchardt ; Appl. Catal A : Gen 203 (2000) 231.
- [176] E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt ; J. Mol. Catal A : Chem 169 (2001) 157.
- [177] A. Sakthivel, P. Selvam; J. Catal 211 (2002) 134.
- [178] W. yao, H. Fang, E. Ou, J. wang, Z. Yan; Catal. Commun 7 (2006) 387.
- [179] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu, Y.Q. Hu; J. Mol. Catal A: Chem 279 (2008) 153.
- [180] S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam; J. Mol. Catal A: Chem 223 (2004) 241.
- [181] J. Halász, A. Éll, D. Méhn, E. Meretei, I. Kiricsi; React. Kinet. Lett 74 (2001) 371.
- [182] L.X. Xu, C.H. He, M.Q. Zhu, S. Fang; Catal. Lett 114 (2007) 205.

CHAPITRE II :

Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous présenterons les étapes de préparation des catalyseurs oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃, 20% Cr₂O₃-Al₂O₃, X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) et de l'échantillon RuO₂ supporté sur l'oxyde binaire V₂O₅-Al₂O₃ (5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃). Nous exposerons par la suite les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique des échantillons préparés, en l'occurrence, la diffraction des rayons X (DRX), l'adsorption/désorption d'azote, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB, l'analyse thermique, l'UV-visible du solide et l'infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR). Ces techniques d'analyse vont nous permettre d'évaluer les propriétés structurales et texturales de nos matériaux.

Les performances catalytiques des échantillons préparés ont été évaluées dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide. Nous présenterons donc à la fin de ce chapitre les conditions opératoires des tests catalytiques ainsi que les méthodes de calcul et d'analyse des mélanges réactionnels.

1. Préparation des catalyseurs

Les spécifications des produits chimiques utilisés pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1: Spécifications des produits chimiques utilisés.

Nom	Structure	Pureté	Fournisseur
- Tri-sec-butanolate d'aluminium	Al(O-C ₄ H ₉) ₃	> 97%	Aldrich
- Isopropanolate d'aluminium	Al(O-C ₃ H ₇) ₃	98%	Aldrich
- Nitrate de cuivre hydraté	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	> 99%	Acros
- Nitrate de chrome hydraté	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	> 99%	Aldrich
- Oxyde de vanadium	V ₂ O ₅		Sigma
- Acétylacétonate de ruthénium	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	97%	Aldrich
- Butanol	C ₄ H ₉ OH	99%	Aldrich
- Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30% dans l'eau	Prolabo
- Acide acétique	CH ₃ COOH	99- 100%	Prolabo
- Acétone	(CH ₃) ₂ CO	99%	Prolabo

1.1. Synthèse des oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃ et 20% Cr₂O₃-Al₂O₃

Les oxydes mixtes 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et 20% CuO-Al₂O₃ sont préparés par la méthode sol-gel (figure 1) [1, 2]. Une quantité de nitrate de métal (1,28 g de nitrate de cuivre ou 3,15 g de nitrate de chrome) est dissoute dans 15 mL d'eau distillée, la solution résultante est agitée pendant 15 min et puis un mélange de 11,28 g de butanolate d'aluminium et de 20 mL de butanol est ajouté à la solution sous une agitation magnétique à température ambiante. Les gels formés de couleur bleue et de pH de 4,74 pour le catalyseur à base de cuivre, et de couleur verte avec un pH de 4,60 pour le chrome sont laissés reposés 24 h à température ambiante, séchés par la suite dans un bain de sable à 65 °C, puis à l'étuve à 120 °C et enfin calcinés dans un four CARBOLITE (figure 2) à 300 °C (5 °C/min), sous air et pendant 6 h.

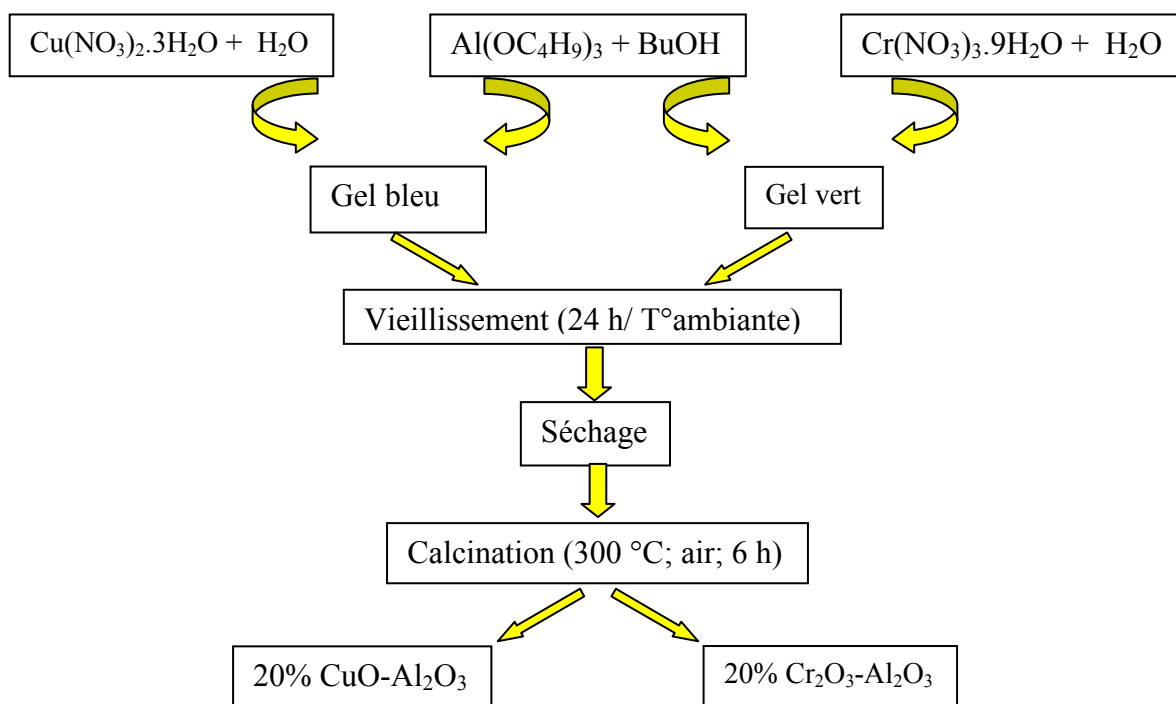


Figure 1: Schéma de la préparation sol-gel des oxydes mixtes 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et 20% CuO-Al₂O₃.



Figure 2: Four utilisé pour la calcination des échantillons.

1.2. Synthèse des oxydes mixtes X% $V_2O_5-Al_2O_3$ (X= 5, 10 et 20)

Les oxydes mixtes X% $V_2O_5-Al_2O_3$ sont aussi préparés par la méthode sol-gel (figure 3) [3 - 5]. Une quantité de V_2O_5 est dissoute dans 40 mL de H_2O_2 , la solution résultante est agitée pendant 15 min et puis un mélange d'isopropanolate d'aluminium, de 25 mL de butanol et de quelques millilitres d'acide acétique est ajouté à la solution sous une agitation magnétique à température ambiante. Les quantités de V_2O_5 et de l'alcoolate d'aluminium utilisés dépendent du pourcentage en oxyde de vanadium qu'on veut obtenir. Ainsi pour préparer le 5% $V_2O_5-Al_2O_3$, nous avons pris 0,15 g de V_2O_5 pour 11,42 g de $Al(O-C_3H_7)_3$; pour avoir le 10%, nous avons utilisé 0,3 g d'oxyde de vanadium et 10,62 g d'isopropanolate d'aluminium et pour le 20%, nous avons pris 0,6 g d'oxyde avec 9,39 g d'alcoolate.

Le gel formé de couleur marron-jaune, est laissé reposer 24 h à température ambiante, séché par la suite dans un bain de sable à 65 °C/24 h, puis à l'étuve (120 °C/24 h) et enfin calciné dans un four CARBOLITE (figure 2) à 300 °C (5 °C/min), sous air et pendant 6 h.

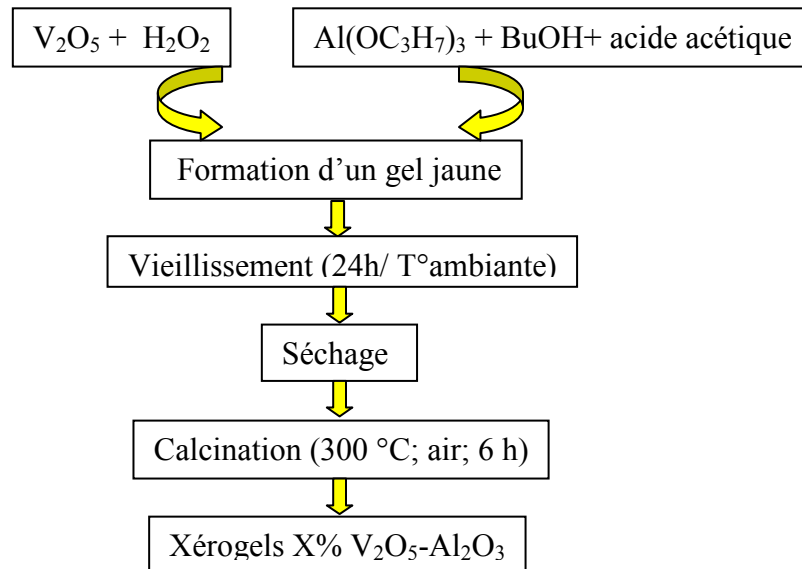


Figure 3: Schéma de la préparation sol-gel des oxydes mixtes $X\% V_2O_5-Al_2O_3$.

1.3. Synthèse du matériau $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$

L'échantillon RuO_2 supporté sur $V_2O_5-Al_2O_3$ a été préparé avec un pourcentage massique de 5 % en RuO_2 via la méthode d'imprégnation (figure 4) [6]. En effet 0,14 g d'acétylacétonate de ruthénium ($Ru(acac)_3$) est dissoute dans l'acétone et puis mélangée avec 0,86 g du support xerogel $5\% V_2O_5-Al_2O_3$ déjà préparé (voir la partie 1.2). La solution rouge résultante est agitée pendant 24 h à la température ambiante et ceci dans un bécher couvert avec du parafilm. Le catalyseur est séché dans un bain de sable à 65 °C, puis à l'étuve à 120 °C et enfin broyé et calciné dans un four CARBOLITE (figure 2) à 250 °C (5 °C/min), sous air et pendant 6 h. Une poudre noire est obtenue.

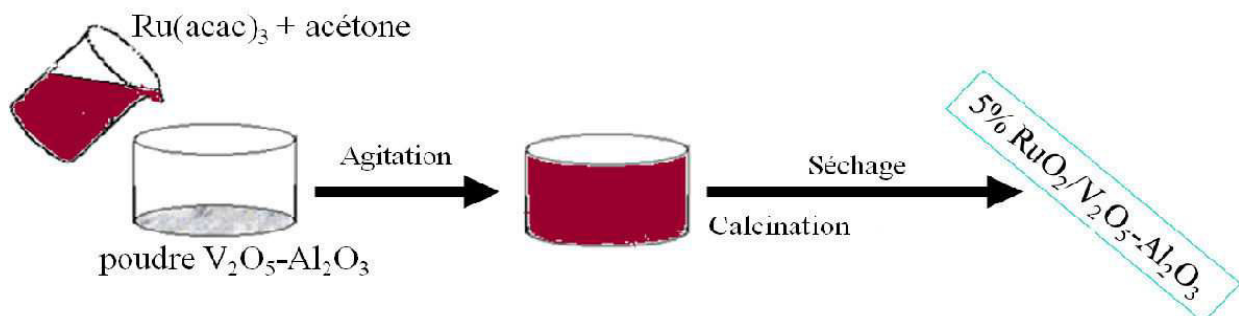


Figure 4: Schéma de la préparation de $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ par la méthode d'imprégnation.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

2.1.1. Principe

Cette technique analytique permet de mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans un échantillon par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

Un rayonnement X est produit par un bombardement électronique sur une cible au cuivre appelée anticathode. Le faisceau de rayons X, après avoir subi divers traitements, converge vers l'échantillon plat où il est alors diffracté par les plans cristallographiques formant un angle 2θ avec le faisceau incident. Un compteur enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon.

Donc la DRX est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Les angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin (d_{hkl} = distance interréticulaire de la famille de plan hkl) et du rayonnement incident (longueur d'onde λ) par la loi de Bragg [7]:

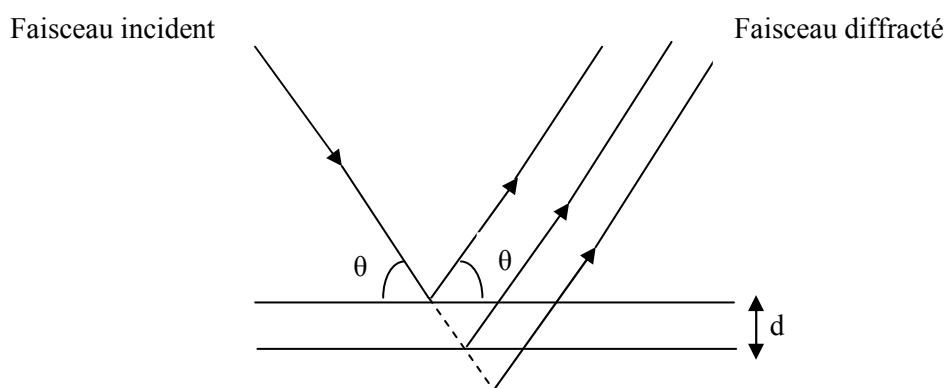
$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

d_{hkl} (Å) : la distance interréticulaire d'un faisceau,

θ (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés (angle de Bragg),

λ (Å) : la longueur d'onde du faisceau incident,

n : ordre de diffraction de Bragg.



2.1.2. Conditions d'analyse

Les analyses DRX ont été réalisées au laboratoire de recherche en chimie des matériaux de l'université d'Oran. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips PW 3710, équipé d'une anode en cuivre Cu ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite et piloté par un micro-ordinateur. Les conditions générales d'acquisition correspondent à un intervalle angulaire 2θ allant de 10 à 80° avec un pas d'analyse de $0,3^\circ$ pour une durée d'acquisition de 1s par pas.

2.2. Adsorption/désorption d'azote à 77 K

2.2.1. Principe

L'adsorption/désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores. Le principe de cette méthode consiste à établir la capacité de la monocouche (V_m) du solide par traitement des données de l'isotherme d'équilibre d'adsorption de l'azote. La température d'adsorption est celle de l'azote liquide, soit 77 K.

La surface spécifique (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule.

La surface spécifique des solides est déterminée à partir de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative p/p_0) en appliquant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) développée en 1938 [8 - 10] ; ce qui correspond à une pression partielle p/p_0 généralement inférieure à 0,35. L'équation donnant la transformée linéaire de la théorie BET et faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme d'une monocouche [11] est la suivante:

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

V : Volume de gaz adsorbé,

V_m : capacité de la monocouche (volume nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche),

p : pression d'adsorbat,

p_0 : pression d'équilibre liquide- vapeur de l'adsorbat à la température de la mesure,

C : Constante de BET, liée à l'énergie d'adsorption sur la monocouche.

Aux environ de $p/p_0 = 0,4$, il se produit un remplissage des pores par condensation capillaire, qui est caractéristique par l'augmentation du volume pour une même pression partielle. Cette section de l'isotherme permet d'évaluer la taille des pores des matériaux mésosstructurés à l'aide de la méthode BJH (Barrett Joyner Halenda) [9, 10, 12].

2.2.2. Conditions d'analyse

L'appareil utilisé est un Quantachrome Nova 1000° piloté par un micro-ordinateur (figure 5). Cet appareil est disponible dans notre laboratoire (LCSCO). Avant de commencer les mesures, les catalyseurs ont été préalablement pesés et dégazés en flux d'azote pendant 2 h, à 300 °C pour les échantillons oxydes mixtes et à 250 °C pour l'échantillon $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces températures sont choisies de telle sorte qu'elles n'infligent aucune modification texturale des solides à analyser.



Figure 5 : Appareil Nova 1000° (Quantachrome).

2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB

2.3.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou, en anglais, « Scanning Electron Microscopy » (SEM) est utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission des électrons produits par la cathode et la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon). Elle consiste à analyser les rayons X générés par l'échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent les pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

2.3.2. Conditions d'analyse

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée au laboratoire de microscopie à l'université de Tlemcen sur un appareil HITACHI TM1000-Swift-ED couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX et piloté par un micro-ordinateur (figure 6).



Figure 6 : Appareil HITACHI TM1000-Swift-ED.

2.4. Analyse thermique

2.4.1. Principe

Cette analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés. Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer les variations de masse d'un échantillon en fonction du temps pour une vitesse constante d'augmentation de la température. On sait ainsi que, à chaque perte de masse il y a eu une réaction au sein de l'échantillon. On a donc un suivi précis de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

- L'analyse thermique différentielle (ATD), apparue en 1887 à la suite des travaux de H. Le Chatelier, consiste à mesurer l'écart de température entre l'échantillon et la substance de référence, soumise à la même loi d'échauffement. Cette technique d'analyse permet de suivre

les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu lorsque les échantillons sont traités thermiquement.

- La calorimétrie différentielle programmée ; appelée aussi calorimétrie différentielle à balayage ou, en anglais, « Differential Scanning Calorimetry » (DSC) mesure l'écart de flux de chaleur entre l'échantillon et un matériau de référence soumis aux mêmes variations de température dans une atmosphère contrôlée. Cette technique d'analyse permet donc de déterminer la température et la chaleur dégagée ou consommée lors d'une transformation.

2.4.2. Conditions d'analyse

L'analyse thermique ATG-ATD des échantillons a été réalisée au laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de l'université de Poitiers. L'appareil utilisé est de type SDT Q600 (figure 7). L'analyse a été faite sous air avec une rampe de température de 5°C/min dans l'intervalle de 25 à 1200 °C pour quelques échantillons et à 1000 °C pour d'autres.



Figure 7 : Appareil d'analyse thermique « SDT Q600 instrument »

2.5. Spectroscopie d'absorption UV-visible du solide

2.5.1. Principe

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques. L'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie nécessaire pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} ou l'inverse est : $\Delta E = E_{n+1} - E_n = h \nu$ (h : constante de Plank).

La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions des électrons de valence des ions entre les orbitales atomiques ou moléculaires. Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes selon la nature des sauts électroniques :

- Les transitions d-d rencontrées dans le cas des ions des métaux de transition.
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée localisée sur un donneur à une autre non occupée localisée sur un accepteur.
- Les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ qui concernent les sauts d'électrons π ou d'électrons n de doublets libres dans les orbitales moléculaires des molécules organiques.

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Ce dernier compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance.

La technique de transmission est utilisée pour les solutions homogènes. Dans le cas de catalyseurs solides ou de suspensions troubles, cette technique est remplacée par la réflexion diffuse ou réflectance :

a. Transmission

Dans le cas des liquides, des gaz ou des solides transparents, on analyse la lumière transmise par l'échantillon et on définit généralement la transmittance $T = I / I_0$ ou absorbance $A = \log_{10}(I / I_0)$

I_0 est l'intensité incidente et I , l'intensité transmise ou réfléchie.

La concentration de l'absorbant [Abs] est reliée à A par la relation : $A = \epsilon [Abs]$; où ϵ est le coefficient d'extinction molaire.

b. Réflexion

La plus part des catalyseurs hétérogènes sont des poudres opaques peu transparentes et la technique par transmission est inapplicable. On opère donc par réflexion. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir ; et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace (figure 8).

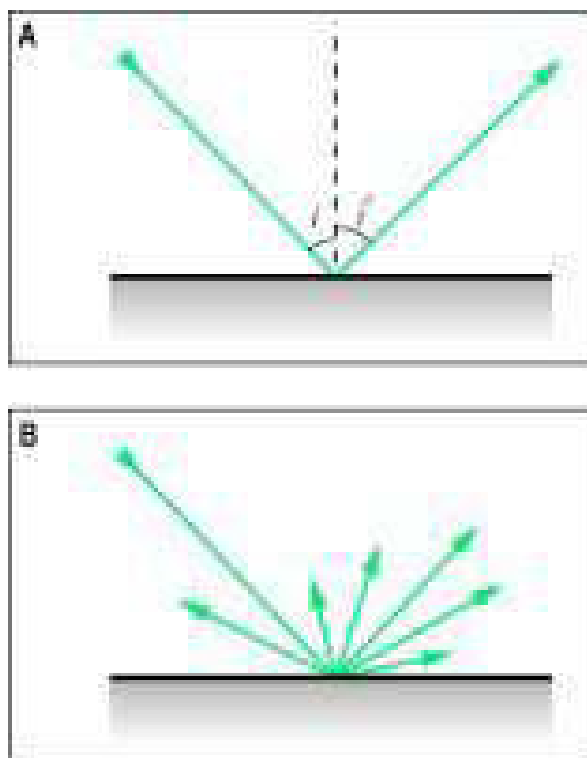


Figure 8: Phénomène de réflexion : spéculaire (A) et diffuse (B).

L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que l'intensité incidente I_0 . De plus le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé I . La mesure devient alors délicate et une sphère d'intégration doit être

employée. Cette sphère recouverte intérieurement d'un matériau hautement diffusant et peu absorbant (MgO ou BaSO₄ par exemple) réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur (30 à 50 %). Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard (blanc dans un grand domaine de longueur), l'intensité I₀ étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

2.5.2. Conditions d'analyse

L'analyse UV-visible en réflexion diffuse a été effectuée dans notre laboratoire (LCSCO) sur un appareil Perkin Elmer, Lambda 800 piloté d'un micro-ordinateur (figure 9).



Figure 9: Spectromètre UV-Visible

2.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

2.6.1. Principe

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra-Red spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'identification des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ correspond au domaine de vibration des molécules.

Pour qu'une molécule soit active de manière significative en infrarouge, elle doit présenter un moment dipolaire permanent non nul. L'absorption d'un photon IR est alors associée à la vibration du moment dipolaire de la molécule. Cette vibration peut être interprétée en termes de changement d'énergie vibrationnelle sur un mode donné. Il en résulte que seuls les modes de vibration impliquant une vibration du moment dipolaire de la molécule sont observés en infrarouge.

Comme dans tout phénomène d'absorption, les longueurs d'onde IR pouvant être absorbées correspondent aux énergies de vibration du mode de la molécule absorbante.

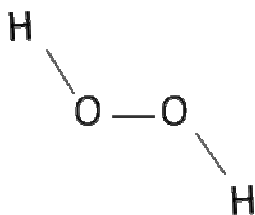
2.6.2. Conditions d'analyse

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée au laboratoire de spectroscopie et pharmacologie structurale de l'université de Tlemcen. Les spectres ont été enregistrés soit en transmittance (T) soit en absorbance (A) entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre AVATAR 320 FT-IR THERMO-NICOLET.

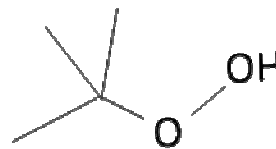
3. Tests catalytiques

3.1. Mode opératoire

En général, la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone se fait par action d'un oxydant en présence d'un catalyseur. Dans ce travail nous avons utilisé deux oxydants à savoir l'eau oxygénée (H_2O_2) et l'hydroperoxyde de tertibutyle (TBHP).



Peroxyde d'hydrogène



hydroperoxyde de tert butyle

Les spécifications des produits chimiques utilisés dans les tests catalytiques sont données dans le tableau 2.

Tableau 2 : Spécifications des produits chimiques utilisés.

Nom	Structure	Pureté	T (°C) d'ébullition	Densité	Moment dipolaire (D)	Fournisseur
-Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	> 98%	80,7	0,78		Prolabo
-Cyclohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	99%	161,1	0,96		Merk-Schuchardt
-Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	> 99%	155,6	0,94		Fluka
-Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30% dans l'eau	150-152	1,11		Prolabo
-Hydroperoxyde de tertiobutyle	C ₄ H ₁₀ O ₂	70% dans l'eau	89,0	0,93		Aldrich
-Ethanol	C ₂ H ₅ OH	95%	78,0	0,79	1,69	Prolabo
-Acétone	(CH ₃) ₂ CO	99%	56,0	0,79	2,88	Prolabo
-Acide acétique	CH ₃ COOH	99 %	118,0	1,05	1,41	Prolabo

Les réactions d'oxydation du cyclohexane sont réalisées dans un ballon tri col placé dans un bain d'huile (ou d'eau) et muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre (figure 10). En effet, un mélange de 66,5 m.mol de cyclohexane, 19 m.mol d'initiateur (cyclohexanol), 66,5 m.mol d'oxydant et 24,8 mL de solvant (éthanol, acétone ou acide acétique) est agité magnétiquement sous pression atmosphérique jusqu'à atteindre la température 343 K (température de reflux) où nous additionnons 0,10 g de catalyseur. À cet instant, nous considérons le temps zéro. Les réactions durent 6 h et nous avons effectués des prélèvements du mélange réactionnel en fonction du temps ce qui nous a permis de suivre la cinétique de la réaction.



Figure 10 : Schéma du montage de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

3.1.1. H_2O_2 comme oxydant

Dans le cas de l'eau oxygénée, nous mélangeons le cyclohexane et H_2O_2 directement dans le ballon réactionnel, ce qui nous donne deux phases non miscibles :

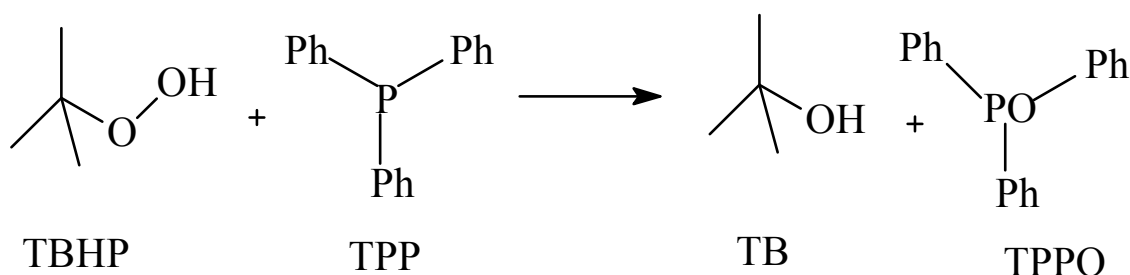
- Une phase aqueuse, la plus dense, contenant l'eau oxygénée et qui sera analysée par dosage iodométrique [13].
- Une phase organique contenant le cyclohexane ainsi que les produits de la réaction (cyclohexanol et cyclohexanone) formés par la suite et qui sera analysée par chromatographie en phase gaz (CPG).

Comme l'oxydant H_2O_2 peut endommager la colonne de la CPG, il faut au préalable s'assurer que les prélèvements, à analyser par CPG, sont pris uniquement de la phase organique.

3.1.2. TBHP comme oxydant

Dans le cas de l'hydroperoxyde de tertiobutyle, nous mélangeons le cyclohexane et le TBHP (70% dans l'eau) dans un erlenmeyer pendant toute la nuit sous une agitation magnétique et à température ambiante. Nous séparerons par la suite la phase organique de la phase aqueuse par décantation. La phase organique (cyclohexane + TBHP) obtenue est donc utilisée dans le mélange réactionnel et la phase aqueuse est titrée par iodométrie [11] pour connaître la quantité ou le pourcentage de TBHP qui passe dans le cyclohexane.

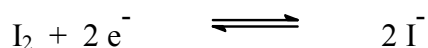
Le TBHP étant un oxydant fort, il peut détruire la colonne de la chromatographie. Pour éviter cet effet, nous avons utilisé la triphénylphosphine (TPP ; Aldrich) afin de le transformer en alcool [14, 15]. La solution de TPP est préparée en mélangeant un excès de TPP (2 g) dans 25 mL d'acétonitrile (98%, Aldrich). Au cours de la réaction et après chaque prélèvement de 0,5 mL du mélange réactionnel, nous y ajoutons 0,3 mL de la solution de TPP sous une agitation pendant 20 min environ. La TPP va réagir avec le TBHP pour former le tertiobutanol (TB) et l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO) selon le schéma suivant :



3.2. Dosage iodométrique

3.2.1. Principe de la méthode

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



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en eau oxygénée ou en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ces derniers pour oxyder les ions I^- en iode I_2 (en milieu acide) (Equation 1) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Equation 2) ; l'équation 3 représente l'équation générale du dosage :



R = H dans le cas de H₂O₂ et R = C(CH₃)₃ dans le cas du TBHP.

3.2.2. Mode opératoire

Nous prélevons 0,5 mL de la phase aqueuse, nous ajoutons 10 mL d'eau distillée et nous acidifions le milieu par 5 mL d'acide sulfurique (H₂SO₄ ; 95%) dilué dans 10 mL d'eau distillée. A l'aide d'une pipette, 0,5 mL de ce mélange est versé sur 1 g d'iodure de potassium (KI ; 99% ; Johnson Matt-Hey S. A) dilué dans 10 mL d'eau distillée. La solution devient jaunâtre. Nous agitons pendant 10 min puis nous dosons le mélange avec une solution de thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) 0,1 M qui est placée dans une micro- burette.

3.2.3. Méthode de calcul

A partir du dosage iodométrique, nous obtenons le volume de thiosulfate de sodium (V_{Na₂S₂O₃}) qui sert à doser le TBHP ou H₂O₂ restant dans le mélange réactionnel. En examinant l'équation 3, nous remarquons qu'une mole de H₂O₂ ou de TBHP réagit avec 2 moles de Na₂S₂O₃.

Le nombre de moles de H₂O₂ ou de TBHP restant est donc :

$$n = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / 2$$

C_{Na₂S₂O₃} étant la concentration de Na₂S₂O₃ (0,1 M).

3.3. Chromatographie en phase gaz (CPG)

3.3.1. Principe de la CPG

La chromatographie en phase gaz est une technique d'analyse qui permet de séparer des molécules de différentes natures, d'un mélange éventuellement très complexe. Elle

s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

L'échantillon à analyser est d'abord introduit en tête de colonne par l'intermédiaire d'une microsiringue (figure 11) qui va traverser une pastille en caoutchouc, appelée Septum, pour se trouver dans une petite chambre en amont de la colonne appelée injecteur. Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par un gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra le temps pour sortir de la colonne ; ce temps est appelé temps de rétention. À la sortie de la colonne, les composés rencontrent un détecteur qui envoie un signal électronique vers un enregistreur (sorte d'imprimante) qui dessinera les courbes de chaque pic en fonction de leur intensité. L'ensemble des pics est appelé chromatogramme.

Un schéma simplifié de ce principe de fonctionnement de la CPG est représenté dans la figure 12.

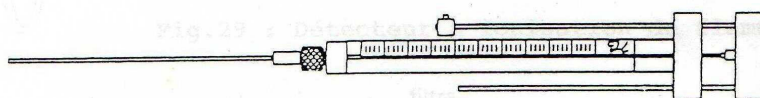


Figure 11: Microsiringue utilisée en CPG

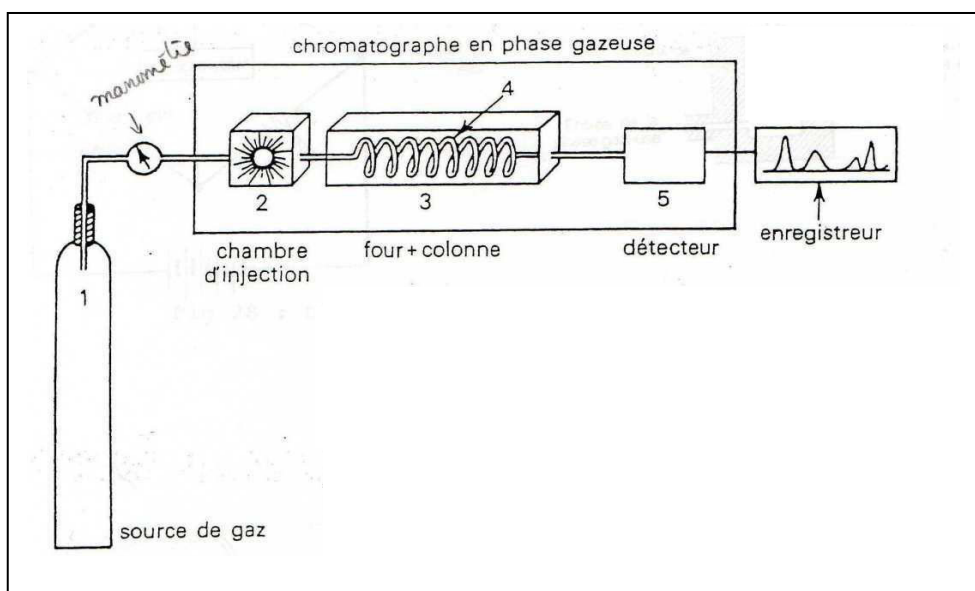


Figure 12: Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gaz.

3.3.2. Mode opératoire

Nous prélevons 0,5 mL de la phase organique du mélange réactionnel, à l'instant t , et nous ajoutons 0,04 mL d'étalon interne (pentanol ; Prolabo) puis nous injectons 0,3 μL de l'échantillon dans la CPG à l'aide d'une micro-seringue.

3.3.3. Conditions d'analyse

Les analyses par CPG ont été effectuées dans notre laboratoire (LCSCO) sur un chromatographe Shimadzu GC-14 B équipé d'une colonne Apiezon L (10% sur Chromosorb P UNDMCS) et d'un détecteur à ionisation de flamme FID (figure 13).



Figure 13: Chromatographe Shimadzu GC-14 B.

Les analyses sont réalisées dans les conditions regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Conditions d'analyse en CPG

Pression de N_2	120 KPa
Pression de O_2	20 KPa
Pression de H_2	40 KPa
Température de l'injecteur	250 °C
Température du détecteur	250 °C
Température de la colonne	150 °C
Durée d'analyse	30 min

3.3.4 Etalonnage de la CPG

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Pour cela, nous avons préparé des mélanges de compositions différentes et connues de cyclohexane (Cy), cyclohexanol (Cy-OH), cyclohexanone (Cy=O) et d'étalon interne (pentanol) de concentration fixe dans le mélange pour avoir la même erreur relative. Il faut bien s'assurer que le temps de rétention de l'étalon interne soit différent de tous les temps de rétention des autres réactifs et produits ; et que ces derniers doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction test, de telle sorte que nous soyons sûrs de la détermination des surfaces de chaque pic.

En traçant $A_x/A_{\text{étalon}}$ en fonction de $C_x/C_{\text{étalon}}$ (figure 14), nous pouvons déterminer le rapport des coefficients de réponse $\lambda_x/\lambda_{\text{étalon}}$ pour chaque substance X. Sachant que :

$$\frac{A_x}{A_{\text{étalon}}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{\text{étalon}}} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{étalon}}}$$

X, étant le cyclohexane, le cyclohexanol ou la cyclohexanone.

A_x et $A_{\text{étalon}}$ sont les aires des pics chromatographiques de la substance X et de l'étalon interne respectivement.

C_x et $C_{\text{étalon}}$ sont les concentrations molaires de la substance X et de l'étalon interne respectivement.

Remarque : Au cours de cette thèse, l'étalonnage de la CPG a été renouvelé plusieurs fois.

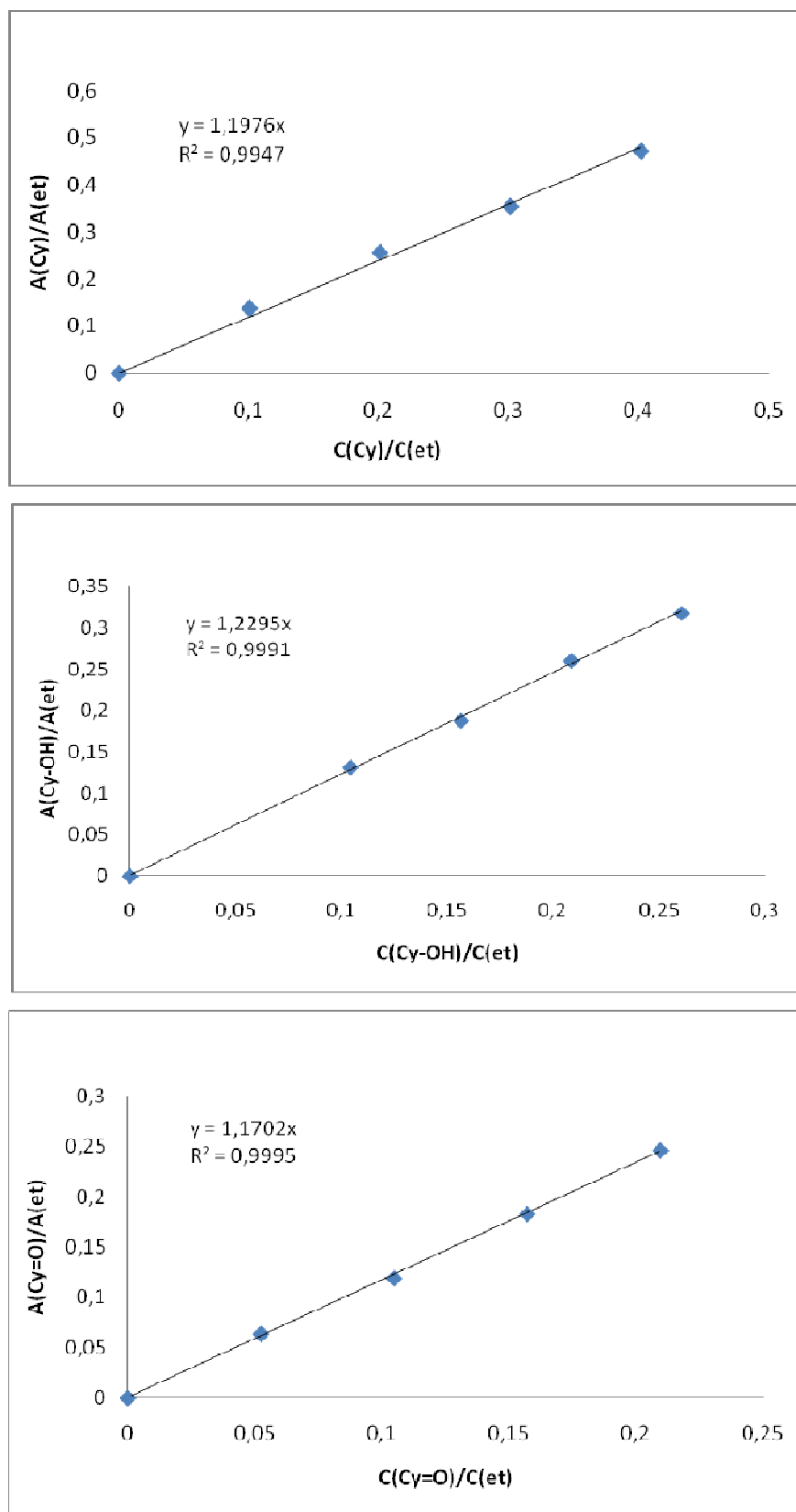


Figure 14: Courbes d'étalonnage de la CPG.

3.3.5 Calcul des concentrations

L'exploitation des résultats de la CPG et le calcul des concentrations d'un réactif ou d'un produit (x) sont basés sur les équations suivantes :

$$A_x = \lambda_x \cdot C_x \quad (1)$$

$$A_{\text{étalon}} = \lambda_{\text{étalon}} \cdot C_{\text{étalon}} \quad (2)$$

A_x et $A_{\text{étalon}}$ sont les aires des pics chromatographiques de la substance X et de l'étalon interne respectivement.

C_x et $C_{\text{étalon}}$ sont les concentrations molaires de la substance X et de l'étalon interne respectivement.

λ_x et $\lambda_{\text{étalon}}$ sont les coefficients de réponse de la substance X et de l'étalon interne respectivement.

Si nous divisons l'équation (1) par l'équation (2) nous obtiendrons :

$$\frac{A_x}{A_{\text{étalon}}} = \frac{\lambda_x}{\lambda_{\text{étalon}}} \cdot \frac{C_x}{C_{\text{étalon}}} \quad (3)$$

$$\text{Posons : } \frac{\lambda_{\text{étalon}}}{\lambda_x} = \alpha$$

$$\text{L'équation (3) devient : } \frac{A_x}{A_{\text{étalon}}} = \frac{C_x}{\alpha \cdot C_{\text{étalon}}} \quad (4)$$

$$\text{D'où : } C_x = \alpha \cdot C_{\text{étalon}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{étalon}}} \quad (5)$$

3.3.6. Calcul des conversions et des sélectivités

Les résultats des activités catalytiques de nos catalyseurs seront présentés par des conversions (%) et des sélectivités (%) calculées comme suit :

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{mmol de cyclohexanol}^* + \text{mmol de cyclohexanone}}{\text{mmol du cyclohexane initial}} \times 100$$

* Dans le cas où le cyclohexanol est ajouté initialement au mélange réactionnel, sa quantité est retranchée pour pouvoir déterminer la quantité formée réellement.

$$\% \text{ sélectivité en X} = \frac{\text{mmol de X}}{\text{mmol de cyclohexanol} + \text{mmol de cyclohexanone}} \times 100$$

Avec ; X = (Cy-OH) ou (Cy=O).

4. Références bibliographiques

- [1] H. Knözinger, J. Weitkamp, "Handbook of heterogeneous catalysis", Edition Wiley-Vch. 1 (1997) 86.
- [2] Y.N. Tchenar, D. Lahcene, A. Bellifa, R. Bachir, A. Choukchou-Braham. Algerian journal of advanced materials 3 (2006) 143.
- [3] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, Mater. Lett. 55 (2002) 327.
- [4] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, Appl. Catal A: Gen. 305 (2006) 1.
- [5] Y.N. Tchenar, D. Lahcene, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Science. 2 (2011) 192.
- [6] Y.N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Bull. Mater. Sci. 35 (2012) 673.
- [7] J. P. Eberhart, "Analyse structural et chimique des Matériaux", Ed. Dunod, 1989.
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Tallor, J. Amer. Soc 60 (1938) 309.
- [9] J. Charpin, B. Rasneur, "caractérisation de la texture poreuse des matériaux » P 1050 (1987), Technique de l'ingénieur, Traite analyse et caractérisation, Vol. P2.
- [10] J. B. Condon, "Surface area and porosity determinations by physisorption", Ed. Elsevier, 2006.

- [11] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, “Adsorption by powders and porous solids-Principle, methodology and applications”. San Diego, Academic Press, 1999.
- [12] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. H. Halenda. J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [13] N.Baccam, J.C.Andrade, O.E.S.Godinho, J.S.Barone, Quimica Analytica Quantitativa Elementar, 2 nd ed, Edgar Blucher Ltd, Sao Paulo (1985) 201.
- [14] A. Bellifa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen. Algérie. 2009.
- [15] I. Hammoumraoui, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen. Algérie. 2010.

CHAPITRE III :

Étude des matériaux

20% M_xO_y - Al_2O_3 (M = Cu et Cr),

X% V_2O_5 - Al_2O_3 (X = 5, 10 et 20)

et 5% RuO_2/V_2O_5 - Al_2O_3

Dans ce chapitre de notre travail nous présenterons les résultats et les interprétations des différentes analyses physico-chimiques effectuées pour tous les échantillons préparés : 20% $CuO-Al_2O_3$, 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$, $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10$ et 20) et RuO_2 supporté sur l'oxyde binaire $V_2O_5-Al_2O_3$ (5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$).

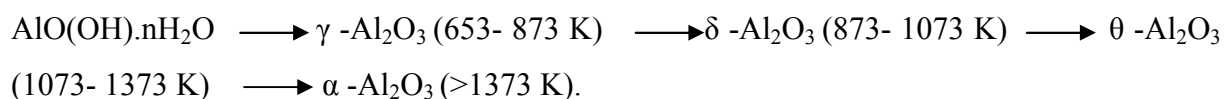
1. Étude des oxydes mixtes 20% $CuO-Al_2O_3$ et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$

1.1. Diffraction des rayons X

L'analyse DRX des deux matériaux 20% $CuO-Al_2O_3$ (figure 1a) et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (figure 1b), calcinés à 300 °C, montre la présence de la boehmite $AlO(OH)$ mais pas très bien cristallisée (pics caractéristiques à 14° (020), 28° (120), 38° (031), 46° (131) et 64° (231)) (JCPDS 21-1307) [1 - 9]. Il est impossible d'identifier la phase cristalline de Cr_2O_3 ni celle de CuO ; ceci est peut être dû à une large dispersion de ces oxydes sur la surface de Al_2O_3 .

X. Yang et al [8] notent pour des catalyseurs aérogels $X\%$ $Cu-Al_2O_3$ ($X = 2, 5, 10$) l'impossibilité de détection des espèces de cuivre à cause de leurs petites tailles non identifiées par la DRX.

Remarque : d'après la littérature, à partir d'une calcination à 400 °C, la boehmite $AlO(OH)$ se décompose en $\gamma-Al_2O_3$ [6]. Et d'après M. Nguefack et al. [2]; les étapes de transformation de l'alumine en fonction de la température du traitement sont les suivantes :



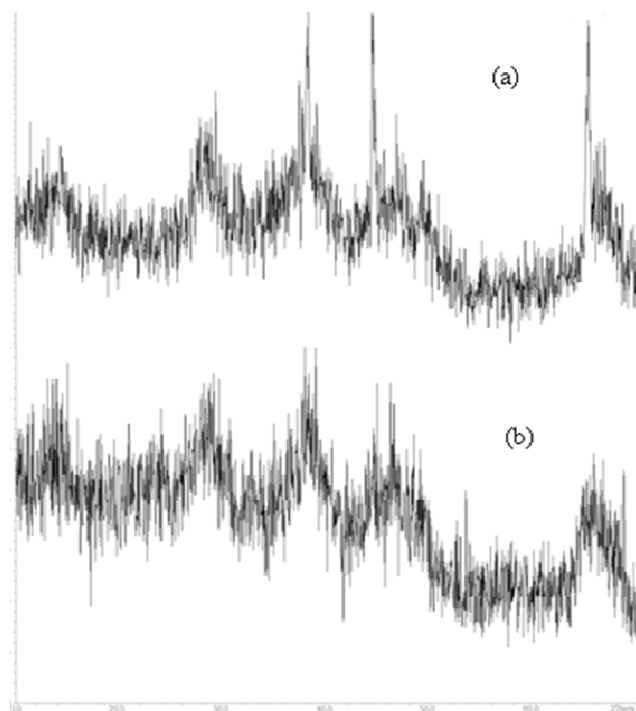


Figure 1: Diffractogrammes DRX des oxydes mixtes 20% $CuO-Al_2O_3$ (a) et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (b).

1.2. Adsorption/désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 du xerogel 20% $CuO-Al_2O_3$ est représentée dans la figure 2. Il s'agit d'une isotherme de type IV en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [10]; avec une large boucle d'hystérésis de type H1. Ce résultat indique l'existence des mésopores dans le produit ($2\text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 50\text{ nm}$). La courbe de distribution poreuse du matériau 20% $CuO-Al_2O_3$ (figure 3) montre bien que la distribution est centrée à un diamètre poreux de $113,70\text{ \AA}$ ($11,37\text{ nm}$).

Les résultats de la BET ont donné pour l'oxyde mixte à base de cuivre, une surface spécifique de $86\text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,29\text{ cm}^3/\text{g}$.

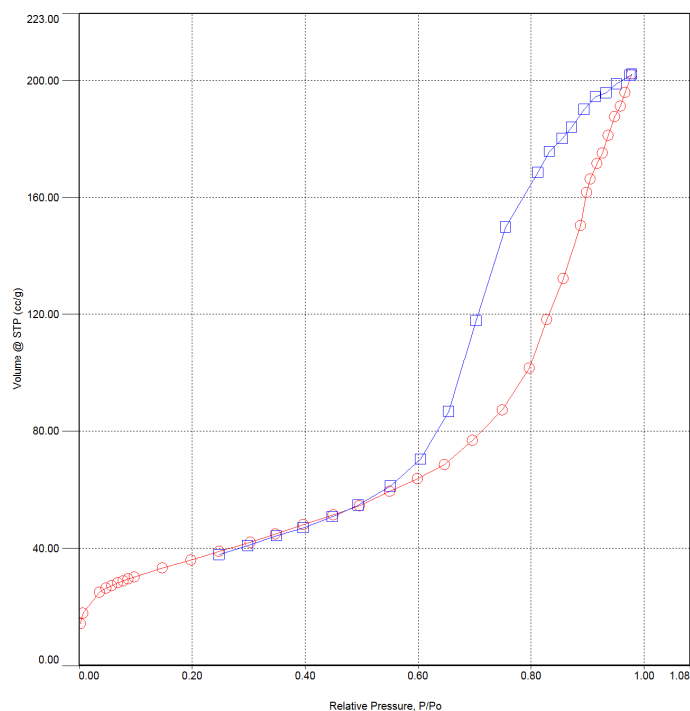


Figure 2: Isotherme d'adsorption-désorption du matériau 20% $CuO-Al_2O_3$.

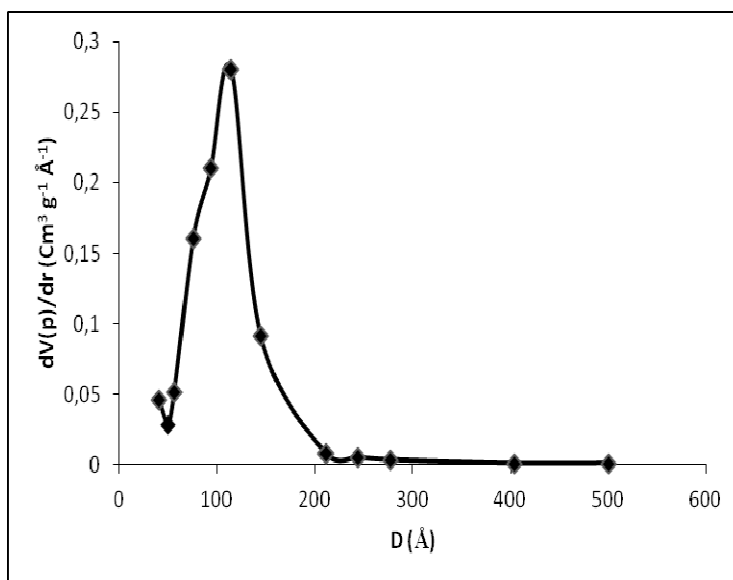


Figure 3: Courbe de distribution poreuse du matériau 20% $CuO-Al_2O_3$.

Concernant l'oxyde mixte à base de chrome (20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$), nous n'avons que son aire BET et elle est de $130\text{ m}^2/\text{g}$. Donc le xerogel 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ présente une surface spécifique plus grande que celle de l'oxyde mixte 20% $CuO-Al_2O_3$.

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Sur la figure 4, nous représentons les images MEB des deux échantillons 20% CuO- Al_2O_3 (figure 4a) et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (figure 4b). Pour l'oxyde mixte 20% CuO- Al_2O_3 nous observons des gros grains coexistant avec des petits grains plus clairs. L'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ montre aussi des grains apparemment pas bien cristallisés sous forme de plaquettes coexistant avec des grains petits plus clairs.

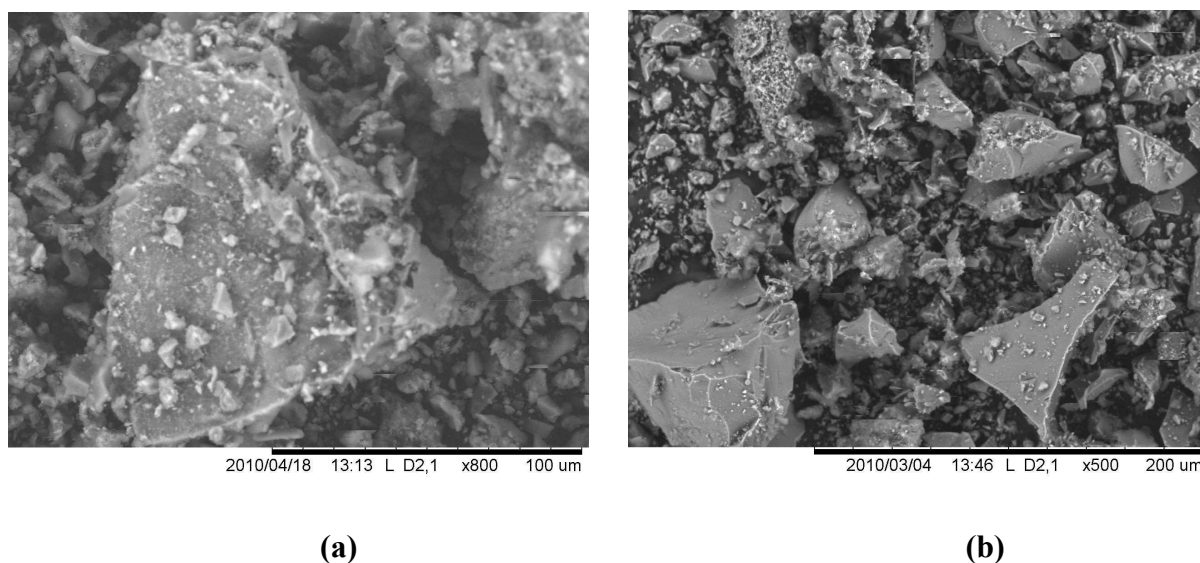
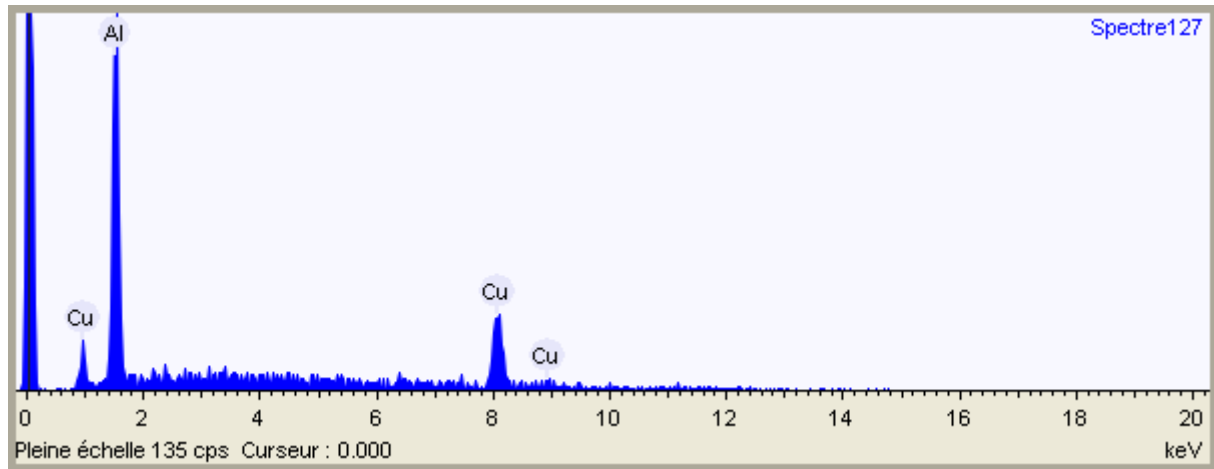
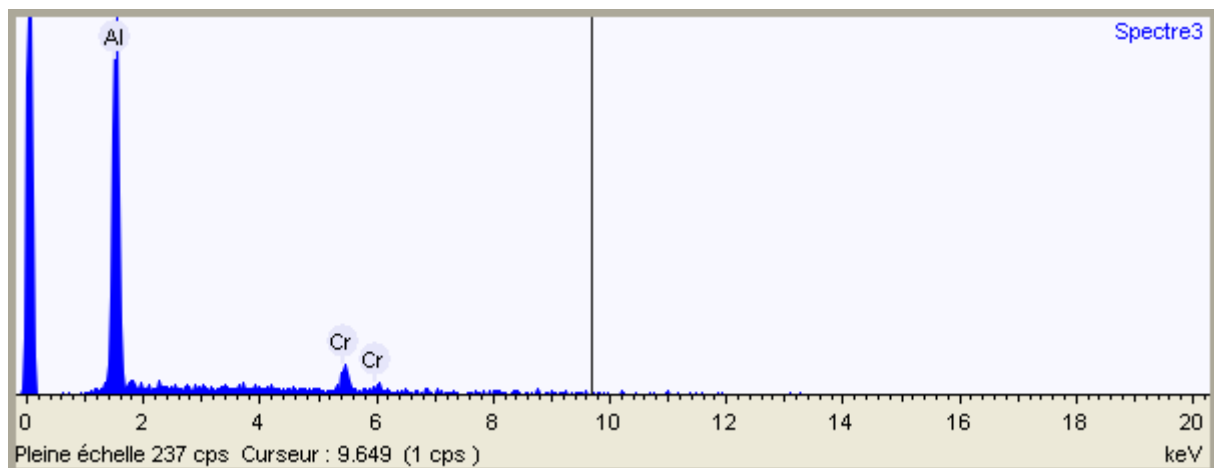


Figure 4: Images MEB des échantillons 20% CuO- Al_2O_3 (a) et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (b).

Les spectres EDX des oxydes mixtes 20% CuO- Al_2O_3 et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ sont représentés sur les figures 5 et 6 respectivement. Nous remarquons qu'il y a uniquement la présence du cuivre et de l'aluminium (figure 5) ou du chrome et l'aluminium (figure 6) et pas de présence d'autres éléments. Ce résultat montre bien que nos échantillons préparés par voie sol-gel ne présentent aucune impureté.

**Figure 5:** Spectre EDX de 20% CuO- Al_2O_3 **Figure 6:** Spectre EDX de 20% Cr₂O₃- Al_2O_3 .

Les rapports entre la quantité de Al et celle de Cu ou bien de Al et celle de Cr sont calculés à partir des données des intensités relevées à partir des spectres EDX. Les données des rapports sont résumées dans les tableaux 1 et 2 respectivement, où nous remarquons que les pourcentages de Cu et de Al ou de Cr et Al sont presque identiques dans les différentes zones de mesure.

Tableau 1: Pourcentages de Al et de Cu obtenus par EDX pour l'oxyde mixte 20% CuO- Al_2O_3 .

Zone de mesure	1	2	3
% Al	69,5	70,9	67,6
% Cu	30,5	29,1	32,4

Tableau 2: Pourcentages de Al et de Cr obtenus par EDX pour l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	77,9	77,6	79,1
% Cr	22,1	22,4	20,9

En faisant des calculs nous avons traduit ces pourcentages de cuivre et de chrome en pourcentages d'oxyde de cuivre (CuO) dans l'oxyde mixte 20% CuO- Al_2O_3 et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dans l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$. Les résultats sont résumés dans le tableau 3. Le pourcentage de Cr_2O_3 obtenu par EDX est légèrement différent à celui supposé au départ qui est de 20% ; par contre le pourcentage de CuO est un peu loin de la valeur supposée au départ.

Tableau 3: Pourcentages de CuO et de Cr_2O_3 dans les oxydes mixtes CuO- Al_2O_3 et $Cr_2O_3-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% CuO	12,56	11,84	13,56
% Cr_2O_3	18,00	18,19	16,97

1.4. Analyse thermique ATG-ATD

Les courbes d'analyse thermique des échantillons 20% CuO- Al_2O_3 et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ calcinés à 300 °C sont représentées dans les figures 7 et 8 respectivement. La figure 7 montre que l'oxyde mixte 20% CuO- Al_2O_3 est encore hydraté. Dans le domaine de

température de 25 °C jusqu'à 100 °C, nous avons une perte de masse de 8 % qui correspond à l'élimination d'eau physisorbée et ensuite chimisorbée. Puis, jusqu'à 400 - 500 °C, la perte de masse est due à la décomposition des groupements hydroxyles et la transformation de la boehmite en alumine de transition γ [2, 5, 11, 12]. Elle peut être expliquée aussi par l'élimination des ions nitrates (précurseur du cuivre) [13, 14]. Enfin, aux plus hautes températures, nous pouvons observer d'autres transformations qui n'entraînent pas une perte de masse, accompagnées d'un effet exothermique ; c'est la transformation de l'alumine γ en alumine δ (vers 730 °C) et puis cette dernière en alumine θ (vers 930 °C).

L'analyse thermique a été faite dans un domaine de température qui va jusqu'à 1000 °C, donc il est impossible de voir le pic exothermique qui accompagne la transformation de phase en corindon (alumine alpha) qui pourra avoir lieu à des températures de l'ordre de 1100 °C [11]. Les pertes totales de masse entre 25 °C et 1000 °C sont de l'ordre de 29 %.

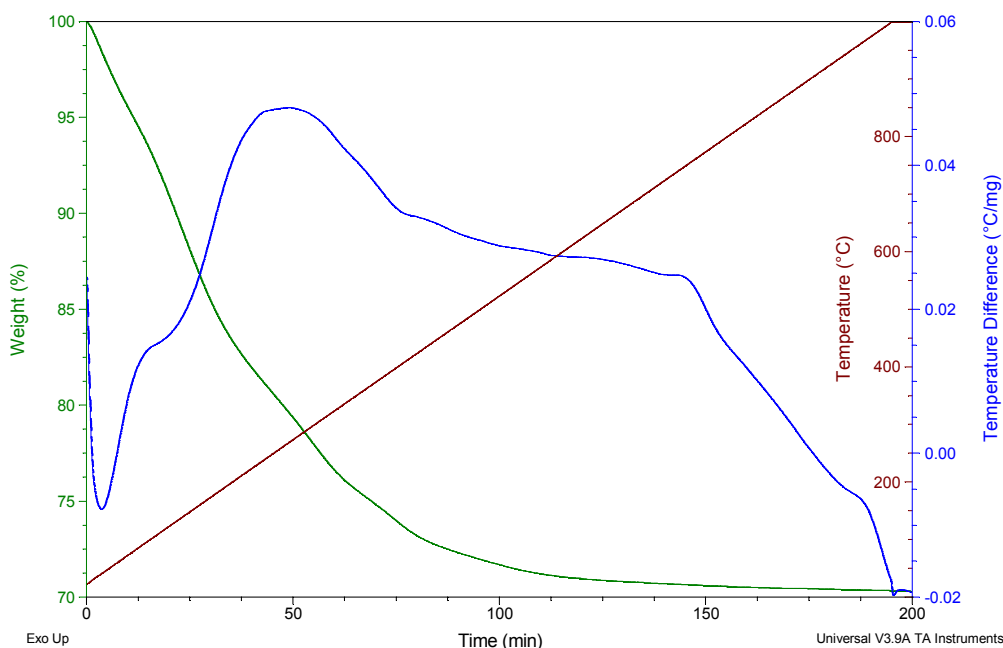


Figure 7: Analyse ATG-ATD de 20% $CuO-Al_2O_3$.

La courbe d'analyse thermique de l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (figure 8) montre une perte de masse de 6 % entre 25 °C et 200 °C et elle correspond à l'élimination d'eau

physisorbée et ensuite chimisorbée. Dans le domaine 200 °C - 400 °C, nous avons une perte de masse de 8% ; ce qui peut être expliqué par l'élimination des traces de nitrates (précurseur du chrome) [14] et la décomposition des groupements hydroxyles avec transformation de la boehmite en alumine de transition γ [2, 5, 11, 12]. Vers 820 °C, nous observons un pic exothermique attribué à la transformation de l'alumine γ en alumine δ . Enfin, les pertes totales de masse entre 25 °C et 1000 °C sont de l'ordre de 23 %.

En comparant la courbe ATG-ATD de l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ avec celle du xerogel 20% $CuO-Al_2O_3$, nous remarquons que le chrome retarde la transformation de phase de l'alumine. Ce qui explique l'absence des pics exothermiques qui caractérisent la transformation de l'alumine δ en alumine θ et puis en alumine α dans la figure 8. Nous rappelons que l'analyse thermique a été faite dans un domaine de température qui va jusqu'à 1000 °C seulement.

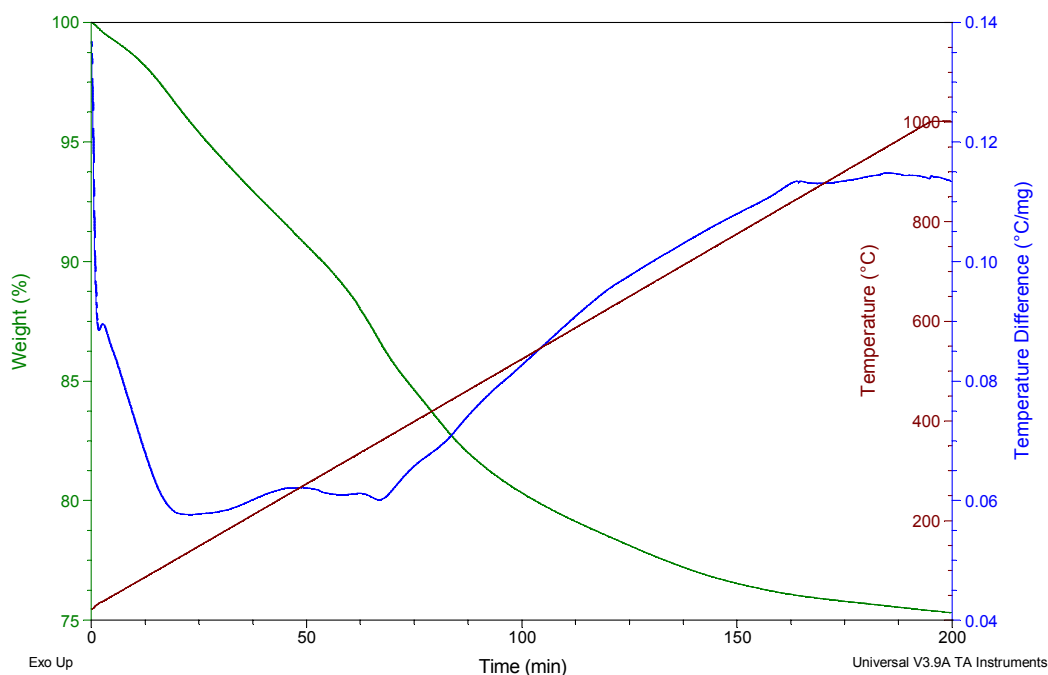


Figure 8: Analyse ATG-ATD de 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$.

1.5. Spectroscopie UV-Visible du solide

Dans les figures 9 et 10, nous représentons les spectres UV-visible des échantillons 20% $CuO-Al_2O_3$ et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ respectivement.

D'après la littérature, l'alumine présente une bande à 262 nm caractéristique du transfert de charge entre Al^{3+} et l'oxygène [15]. L'oxyde de cuivre présente une bande entre 200 et 300 nm. Cette absorption est due au transfert de charge ligand- métal des espèces Cu^{+2} (transition électronique entre Cu^{+2} et O^{-2}). Entre 600 et 800 nm, l'absorption correspond à la transition d-d de Cu^{+2} situé dans un environnement octaédrique [8, 16].

L'oxyde de chrome présente deux bandes vers 252 nm et 358 nm dues à la transition électronique entre le chrome (VI) et l'oxygène [17, 18] et deux autres bandes à 459 nm et 594 nm correspondant au chrome (III) en coordination octaédrique [18- 21].

Pour le matériau 20% $CuO-Al_2O_3$ (figure 9), nous remarquons que la bande caractéristique d' Al_2O_3 (262 nm) est masquée et ceci n'est dû qu'à la forte absorption de CuO par rapport à l'alumine. D'autre part nous avons une absorption large vers 672 nm qui correspond à la transition d-d de Cu^{+2} situé dans un environnement octaédrique [8, 16]. Toutefois, cette bande est trop large pour permettre une affectation détaillée de l'absorption.

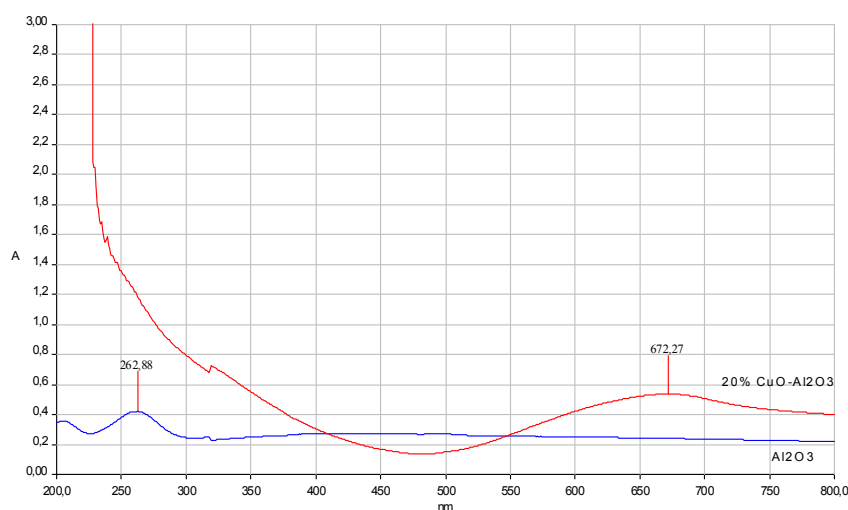


Figure 9: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de Al_2O_3 et de l'oxyde mixte 20% $CuO-Al_2O_3$

L'analyse UV-Vis du matériau 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ (figure 10) montre une bande à 267 nm, avec une légère variation par rapport à celle d' Al_2O_3 seul (262 nm). Ceci est probablement dû à l'interaction oxyde de chrome- alumine [22]. Les bandes situées vers 253 et 370 nm sont dues à la transition électronique entre l'oxyde de chrome (VI) et l'oxygène [17, 18]. Les bandes à 458 et 516 nm sont attribuées au Cr (III) en coordination octaédrique [18- 21].

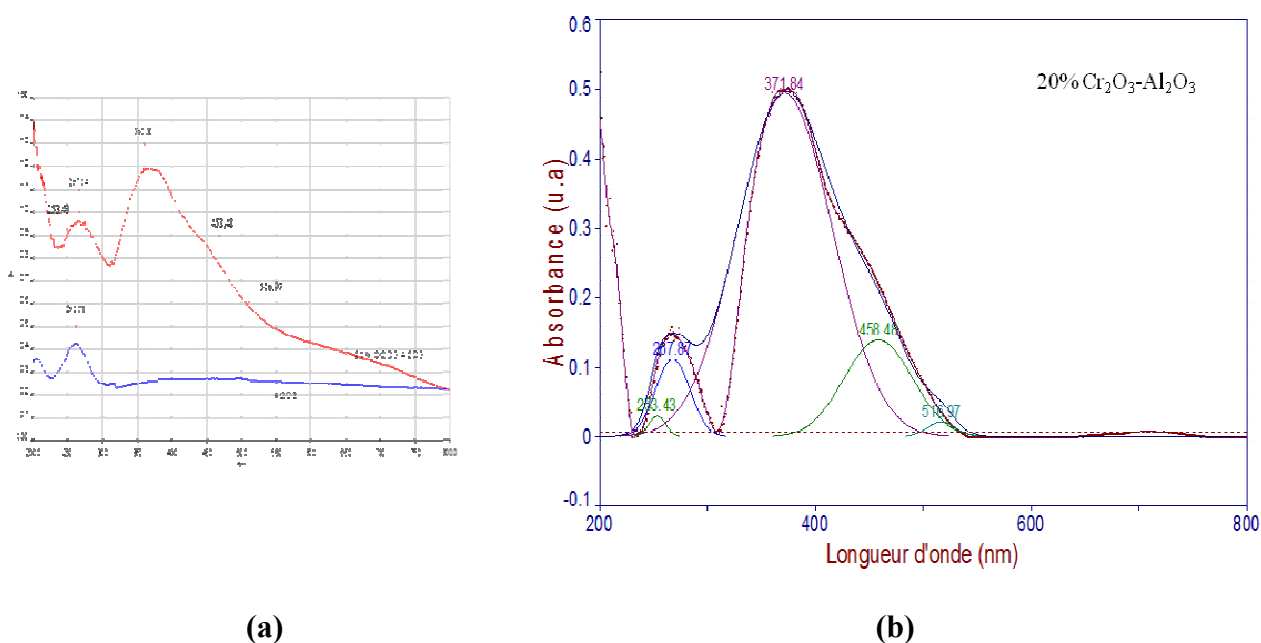


Figure 10: (a) Spectres UV-Vis en réflexion diffuse de Al_2O_3 et de l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$. (b) Déconvolution du spectre UV-Vis du 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$.

1.6. Spectroscopie FTIR

Les figures 11 et 12 représentent les spectres IR des oxydes mixtes 20% $CuO-Al_2O_3$ et 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ respectivement.

La figure 11 montre une bande de vibration des groupements hydroxyles vers 3500 cm^{-1} . Dans ce travail, la présence des groupements OH peut être attribuée à des molécules de H_2O adsorbée à la surface du matériau et/ ou aux groupements Al-OH (élongation de AlO-H [23]) formés par l'hydrolyse des alkoxydes [24, 25]. Pour l'oxyde mixte à base de chrome

(figure 12), les bandes de vibration des groupements hydroxyles Al-OH et d'élongation du groupement OH de H_2O sont situées entre 3600 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} .

Dans les deux spectres IR, nous retrouvons une bande située vers 2300 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison C-H des composés organiques [16, 26] et une bande vers 1700 cm^{-1} qui correspond à la déformation de H_2O . Les bandes situées entre 1500 et 1400 cm^{-1} sont attribuées au groupement CH_3 [26- 28] ou bien, d'après E.P. Reddy et al. [3], elles peuvent correspondre aux composés carbonate et carboxylate formés par adsorption du CO_2 atmosphérique à la surface de l'oxyde mixte. Par ailleurs, Les deux spectres IR des xerogels présentent une bande vers 1300 cm^{-1} et elle est attribuée aux ions nitrates introduits lors de la préparation. Il a été montré que les ions nitrates se décomposent totalement à une température de calcination de 500 °C [29]. La bande située vers 1050 cm^{-1} correspond à la déformation de Al-OH [3].

L'oxyde binaire $CuO-Al_2O_3$ (figure 11) présente une bande en plus vers 900 cm^{-1} , qui correspond probablement à la liaison Al-O-Cu.

Enfin, sur les deux spectres, nous remarquons la présence d'une bande d'élongation de la liaison Al-O au environ de 600 cm^{-1} [5, 25]; et une autre bande vers 480 cm^{-1} qui correspond, d'après M. Mirzaee et al. [5], à la bande de déformation de la liaison Al-O.

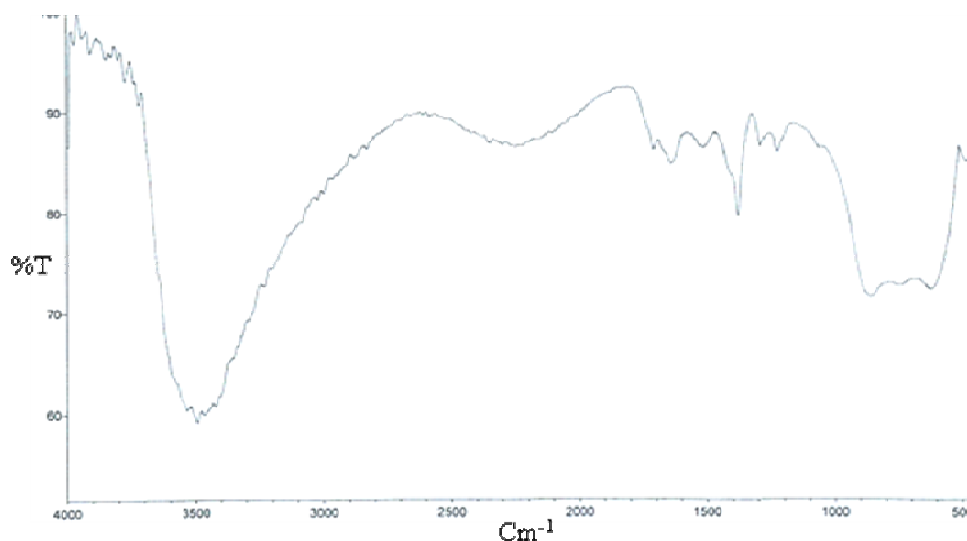


Figure 11: Spectre IR de l'oxyde mixte 20% $CuO-Al_2O_3$

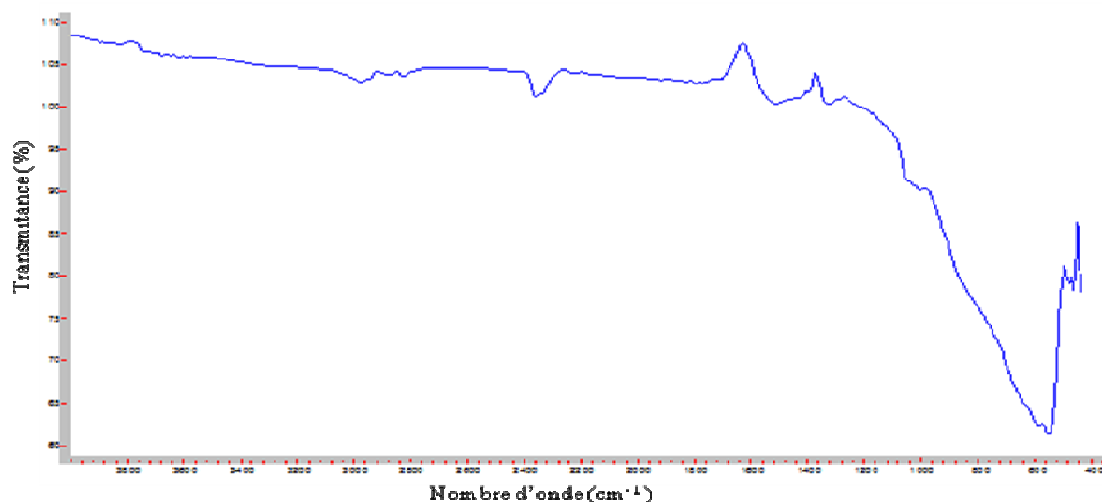


Figure 12: Spectre IR de l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$

2. Étude des oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10, 20$)

2.1. Diffraction des rayons X

Les analyses DRX ont montré une structure amorphe pour les trois échantillons préparés : 5%, 10% et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 13). Il est impossible d'identifier la phase cristalline de V_2O_5 pour des pourcentages massiques inférieurs à 20%. Probablement, des cristallites de larges particules de V_2O_5 supportés sur l'alumine ont été formées [9]. Nous pouvons dire aussi, d'après la littérature, que les espèces de vanadium sont présentes dans un état amorphe bien dispersé dans l'oxyde mixte [26, 30- 33].

A. Bellifa et al. [28] ont préparé l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-TiO_2$ par voie sol-gel, et les résultats DRX n'ont montré que la présence de TiO_2 , aucun pic de V_2O_5 n'a été détecté.

Z. Li et al. [32] ont remarqué, lors de leur étude sur un catalyseur de type $X\%$ $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3-TiO_2$ pour application dans l'oxydation de l'éthanol, que lorsque la quantité du vanadium augmentait haut de la 20% en masse, les pics de diffraction de V_2O_5 commençaient à apparaître et l'intensité de ces pics augmentait avec l'augmentation de la quantité du vanadium.

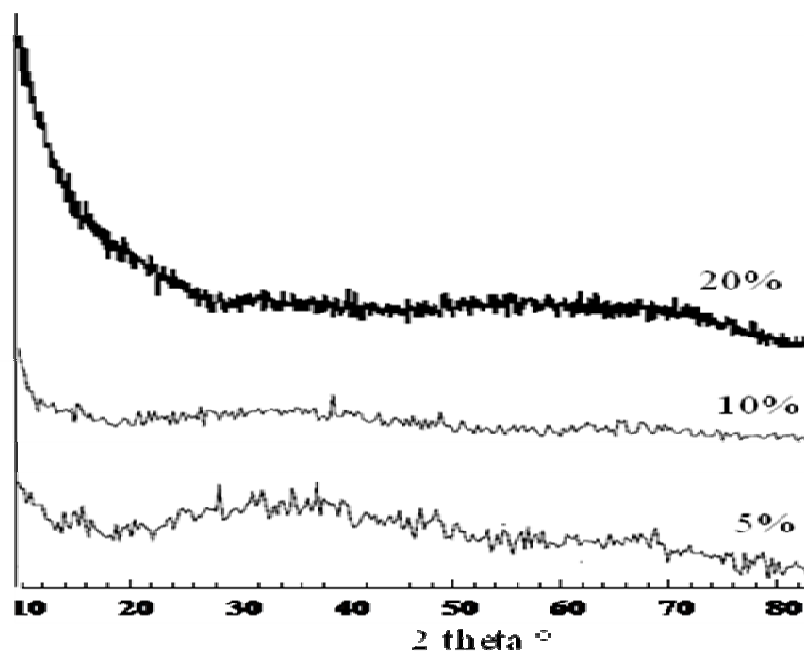


Figure 13 : Diffractogrammes DRX des oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$ calcinés à 300 °C.

Remarque : Nous avons calciné les oxydes binaires 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ à 500 °C et l'analyse DRX a aussi montré des structures amorphes. À 700 °C, nous avons obtenu les diffractogrammes représentés sur la figure 14.

Les résultats montrent la présence de la phase $\gamma-Al_2O_3$ (fiche PDF 50-741) pas bien cristallisée pour les deux échantillons [34]. Cette dernière varie en fonction de la teneur du vanadium ajoutée. Il faut signaler là aussi l'absence totale des pics correspondant à la présence de phase contenant du vanadium. Cette absence est peut être due à la présence de la phase $\gamma-Al_2O_3$ qui n'est pas une phase bien cristallisée et qui empêche de voir les autres phases présentes. Nous pouvons dire aussi que les espèces de vanadium sont bien dispersées dans l'oxyde mixte [31].

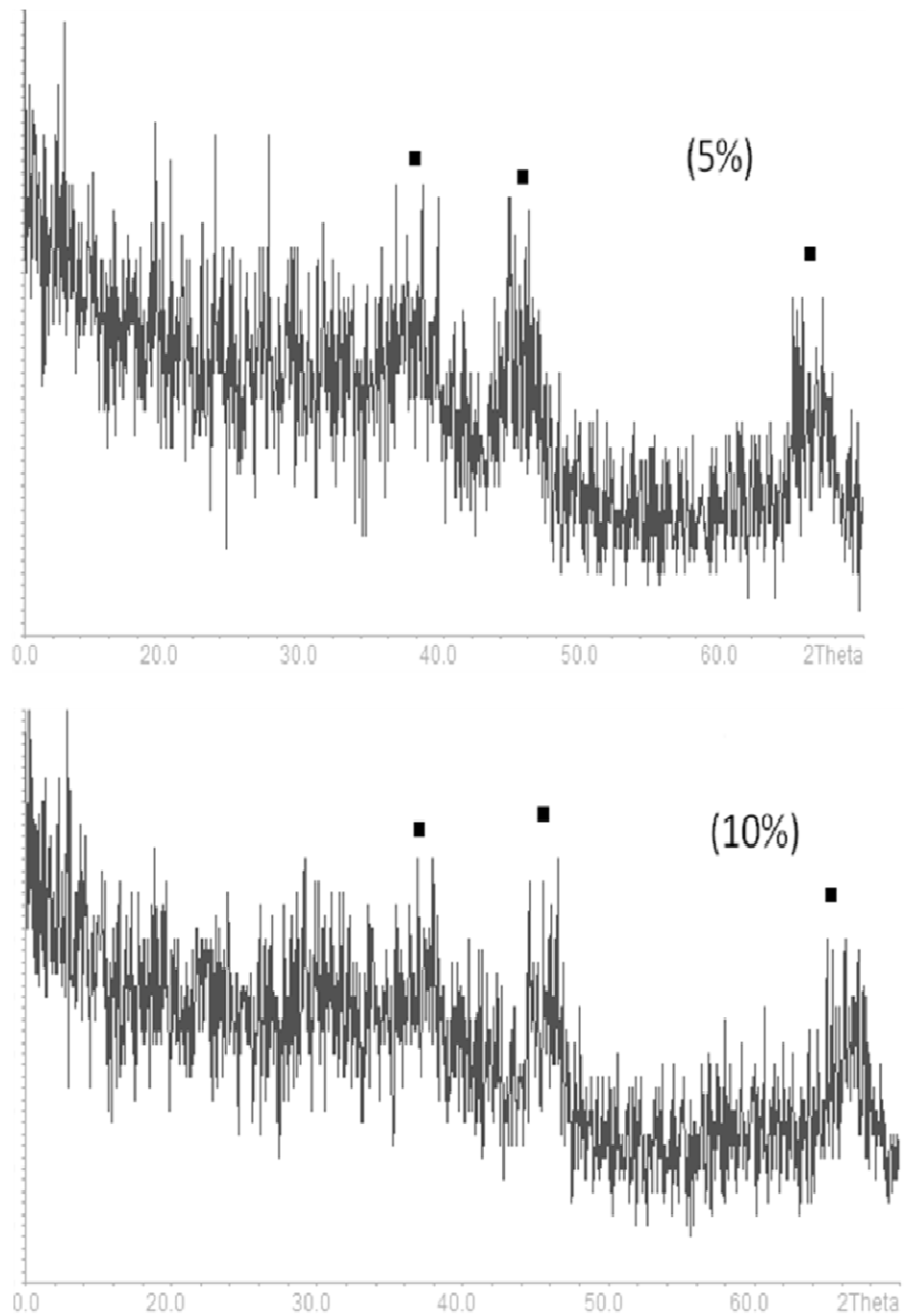


Figure 14 : Diffractogrammes DRX des oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$ calcinés à 700 °C.

■: $\gamma-Al_2O_3$

2.2. Adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux 5%, 10% et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ sont représentées dans la figure 15.

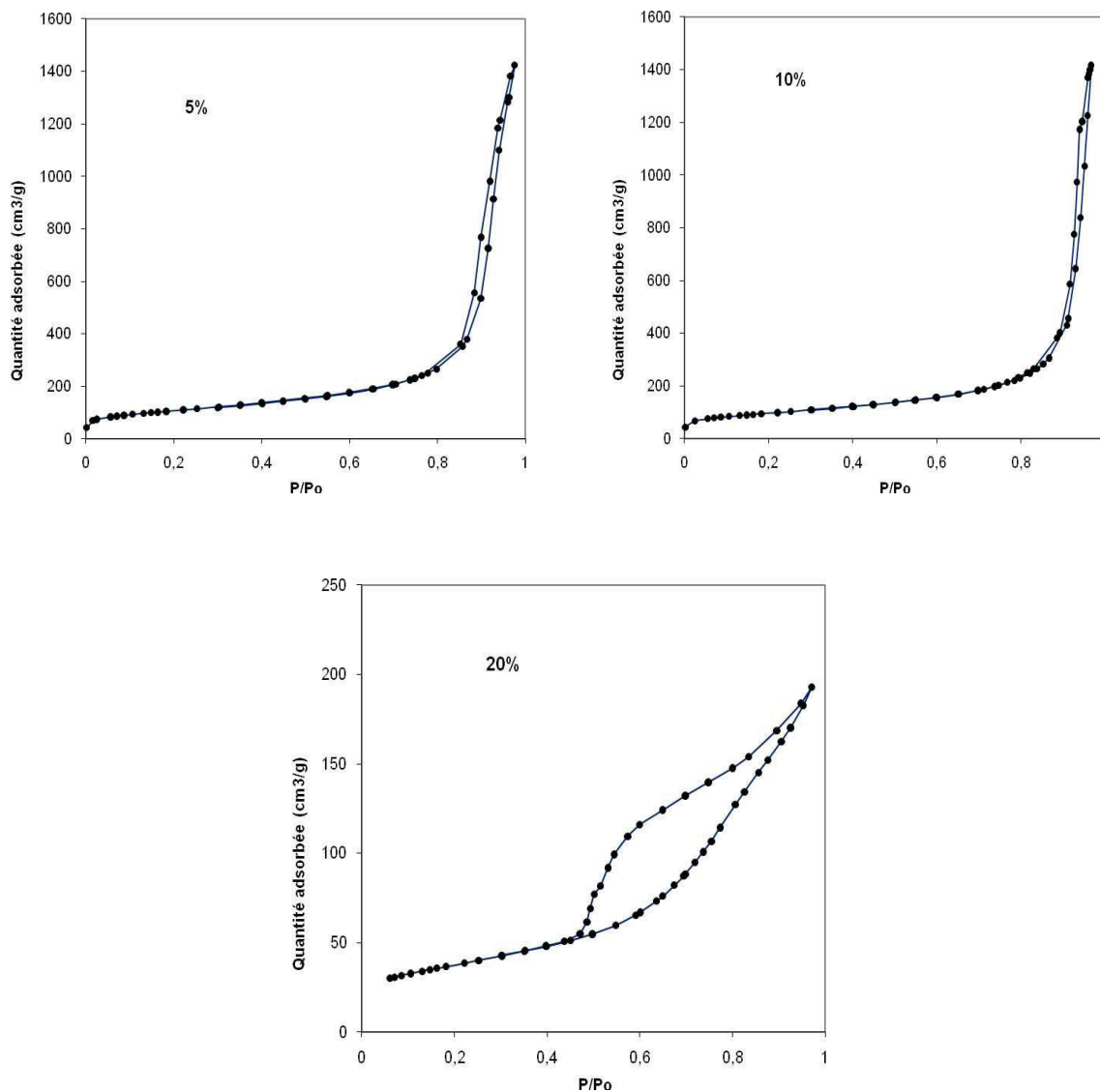


Figure 15: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$.

Les allures des isothermes des oxydes mixtes à 5% et 10% en V_2O_5 sont pratiquement semblables. Il s'agit des isothermes de type II selon le classement IUPAC [10].

Pour l'oxyde mixte à 20% en V_2O_5 , nous avons une isotherme de type IV avec la présence d'une boucle d'hystérésis de type H_2 [35, 36]. Cette boucle est généralement observée dans le cas d'absorbants ayant des mésopores en intercommunication. Là aussi il s'agit donc d'un matériau mésoporeux.

Dans le tableau 4 sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille du pore des échantillons de type $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$.

Tableau 4: Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
5% $V_2O_5-Al_2O_3$	378	0,45	5,03
10% $V_2O_5-Al_2O_3$	346	0,32	4,19
20% $V_2O_5-Al_2O_3$	135	0,11	3,3

La valeur de la surface spécifique du catalyseur 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ est considérée grande en comparant avec les résultats de la littérature. Par exemple, les oxydes mixtes 5% $V_2O_5-SiO_2$, 5% $V_2O_5-TiO_2$ et 5% $V_2O_5-Al_2O_3$, préparés par la méthode d'imprégnation ont présentés, respectivement, des surfaces spécifiques de 19 ; 40 et 112 m^2/g seulement [37-40].

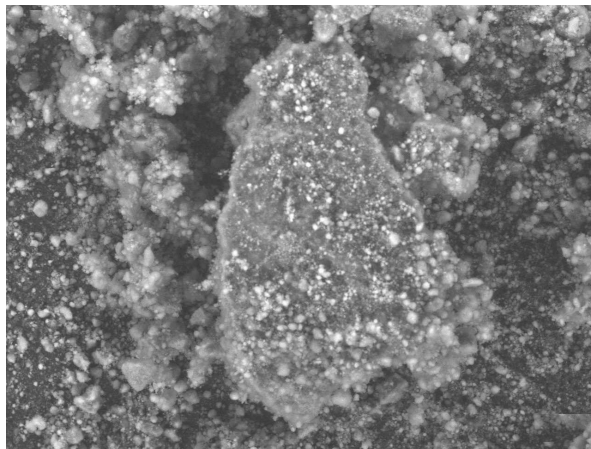
Par ailleurs, nous remarquons que la teneur en vanadium a une grande influence sur les propriétés texturales du xerogel $V_2O_5-Al_2O_3$. En effet, l'augmentation du pourcentage massique en vanadium a fait diminuer la surface spécifique, le volume poreux ainsi que le diamètre des pores. Ceci est dû au blocage de certains pores du catalyseur par les particules de V_2O_5 [41 - 43]. Ces résultats sont similaires à ceux de C. B. Wang et al. [44] et à ceux de A.Bellifa [45] qui ont trouvé que la surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent lorsque la teneur en vanadium dans l'oxyde mixte $V_2O_5-SiO_2$ augmente.

C. B. Rodella et al. [46] ont constaté eux aussi une baisse de la surface spécifique en passant de l'aérogel 3 % V_2O_5/TiO_2 à 6 % et puis à 9 %.

Les études de X. Yang et al. [8] sur les matériaux $X\%$ Cu/Al_2O_3 ($X = 0, 2, 5$ et 10), préparés via la méthode sol-gel, ont montré que la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores ne changent pas avec une faible teneur en cuivre donc la structure du support a été préservée. La faible diminution de ces paramètres a été attribuée au colmatage par des cristallites très fines de CuO . À des teneurs élevées, l'insertion du cuivre fait diminuer considérablement le diamètre des pores, ceci résulte du blocage de certains pores par les particules CuO .

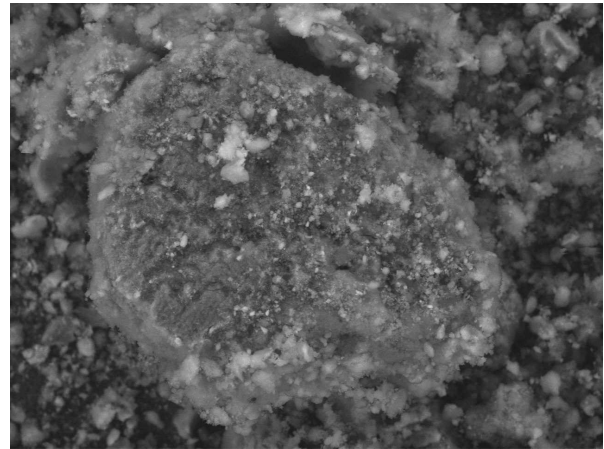
2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Sur la figure 16, nous représentons les images MEB des trois échantillons $X\%$ V_2O_5 - Al_2O_3 ($X = 5, 10$ et 20). Les trois images montrent l'absence de grains bien cristallisés, nous observons un amas de petites particules, ceci est en accord avec les résultats de la DRX qui ont montré une structure amorphe des matériaux oxydes mixtes.



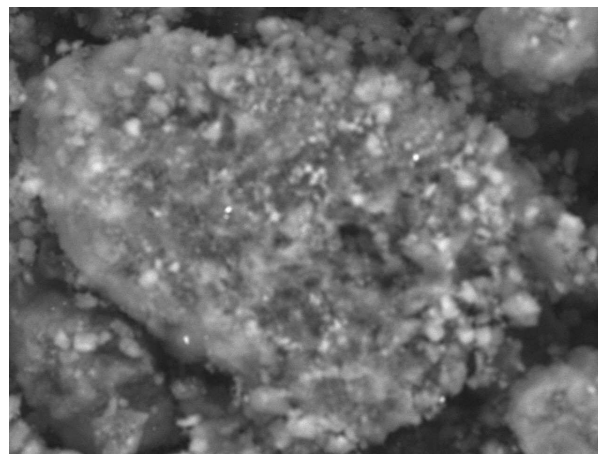
2010/04/18 14:38 L D2,0 x400 200 um

(5%)



2010/04/19 09:14 L D2,0 x400 200 um

(10%)



2010/04/19 09:49 L D2,1 x1,2k 50 um

(20%)

Figure 16: Images MEB des échantillons $X\% V_2O_5-Al_2O_3$.

Les spectres EDX des oxydes mixtes 5%, 10% et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ sont représentés sur les figures 17, 18 et 19 respectivement. Nous remarquons qu'il y a uniquement la présence du vanadium et d'aluminium et pas de présence d'autres éléments. Ce résultat montre bien que nos échantillons préparés par la méthode sol-gel ne présentent aucun autre résidu.

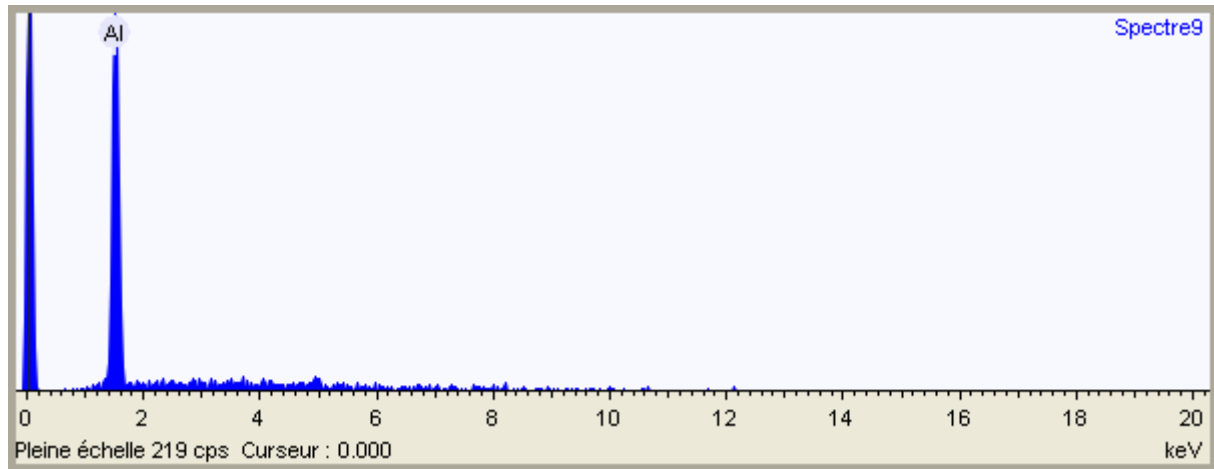


Figure 17: Spectre EDX de 5% $V_2O_5-Al_2O_3$.

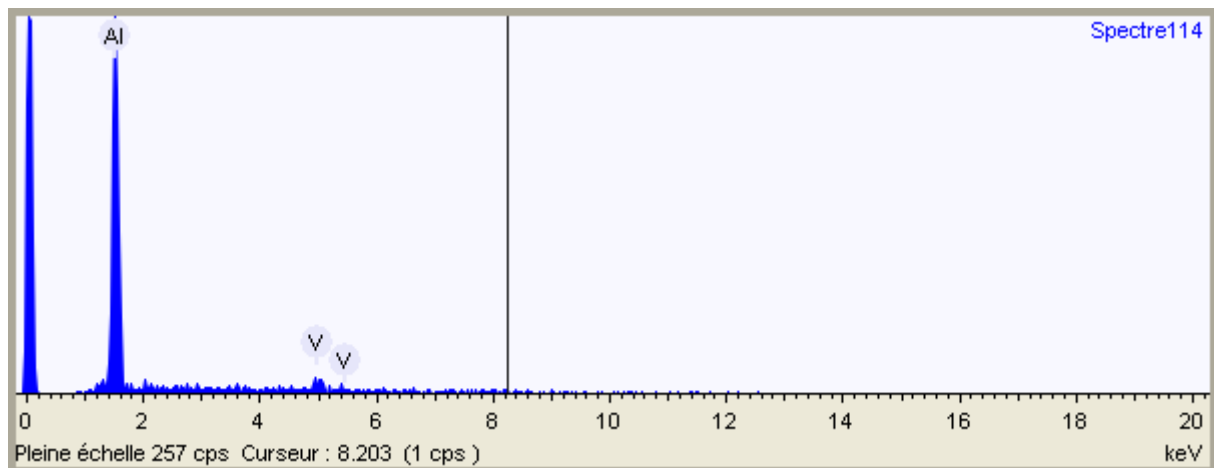


Figure 18: Spectre EDX de 10% $V_2O_5-Al_2O_3$.

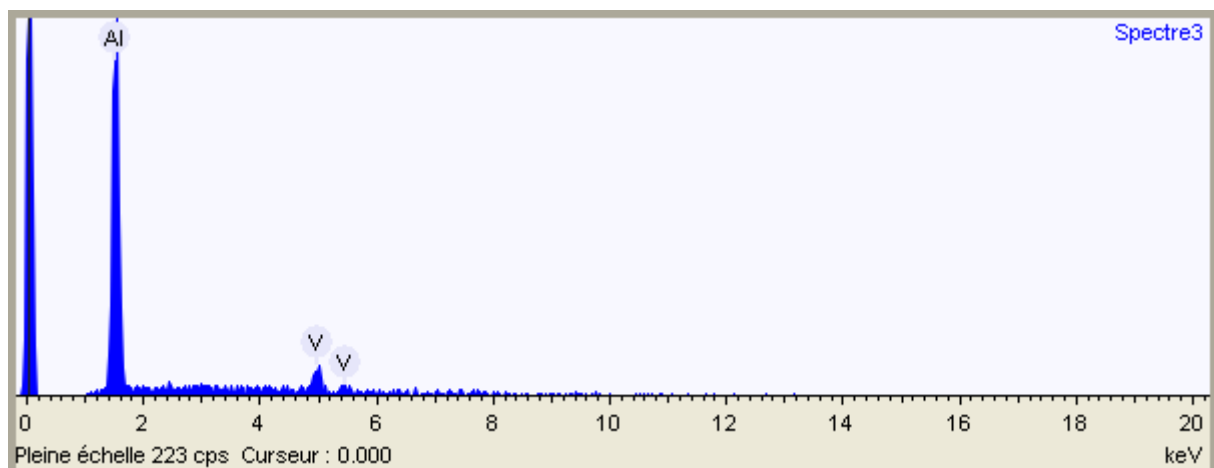


Figure 19: Spectre EDX de 20% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Les rapports entre la quantité de Al et celle de V sont calculés à partir des données des intensités relevées à partir des spectres EDX. Les données des rapports sont résumées dans les tableaux 5 pour l'oxyde mixte à 5%, 6 pour l'échantillon à 10% et 7 pour 20% $V_2O_5-Al_2O_3$, où nous remarquons que les pourcentages de V et de Al sont presque identiques dans les différentes zones de mesure.

Tableau 5: Pourcentages de Al et de V obtenus par EDX pour l'oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	100	100	100
% V	indéetectable	indéetectable	indéetectable

Tableau 6: Pourcentages de Al et de V obtenus par EDX pour l'oxyde mixte 10% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	89,8	89,6	89,5
% V	10,2	10,4	10,5

Tableau 7: Pourcentages de Al et de V obtenus par EDX pour l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	83,7	82,3	80,8
% V	16,3	17,7	19,2

En faisant des calculs nous avons traduit ces pourcentages de vanadium en pourcentages d'oxyde de vanadium (V_2O_5) dans les oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$. Les résultats sont résumés dans le tableau 8. L'analyse EDX de l'échantillon 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ montre uniquement la présence de l'aluminium et pas de trace de vanadium. Pour le xérogel 10% $V_2O_5-Al_2O_3$, le pourcentage de V_2O_5 obtenu par EDX est très proche de celui supposé au départ qui est de 10%. Enfin pour 20% $V_2O_5-Al_2O_3$, le pourcentage de V_2O_5 obtenu par EDX est légèrement différent de celui supposé au départ qui est de 20%.

Tableau 8: Pourcentage de V_2O_5 dans les oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% V_2O_5 dans 5% $V_2O_5-Al_2O_3$	indélectable	indélectable	indélectable
% V_2O_5 dans 10% $V_2O_5-Al_2O_3$	9,59	9,78	9,87
% V_2O_5 dans 20% $V_2O_5-Al_2O_3$	15,53	16,88	18,05

2.4. Analyse thermique ATG-ATD

Les résultats d'analyse thermique des échantillons 5%, 10% et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ sont représentés dans la figure 20.

Dans le domaine de température de 25 °C- 200 °C, nous remarquons une perte de masse de 14 % pour l'échantillon 5% $V_2O_5-Al_2O_3$; et elle correspond à l'élimination d'eau physisorbée et puis chimisorbée. Ensuite, jusqu'à 450 °C, une vraie réaction chimique a lieu, endothermique, à savoir la transformation de la boehmite en alumine de transition γ [2, 5, 11, 12, 14], selon l'équation suivante :



Vers 500 °C, nous observons un petit pic endothermique qui correspond à la fusion de l'oxyde V_2O_5 [45]. Enfin, aux plus hautes températures, nous pouvons observer trois transformations de phase qui n'entraînent pas une perte de masse, accompagnées d'un effet exothermique [2, 11]: vers 660 °C, c'est la transformation de l'alumine γ en alumine δ . Et vers 780 °C, c'est la transformation en alumine θ et puis en alumine α ou corindon (« corundum ») vers 1000 °C.

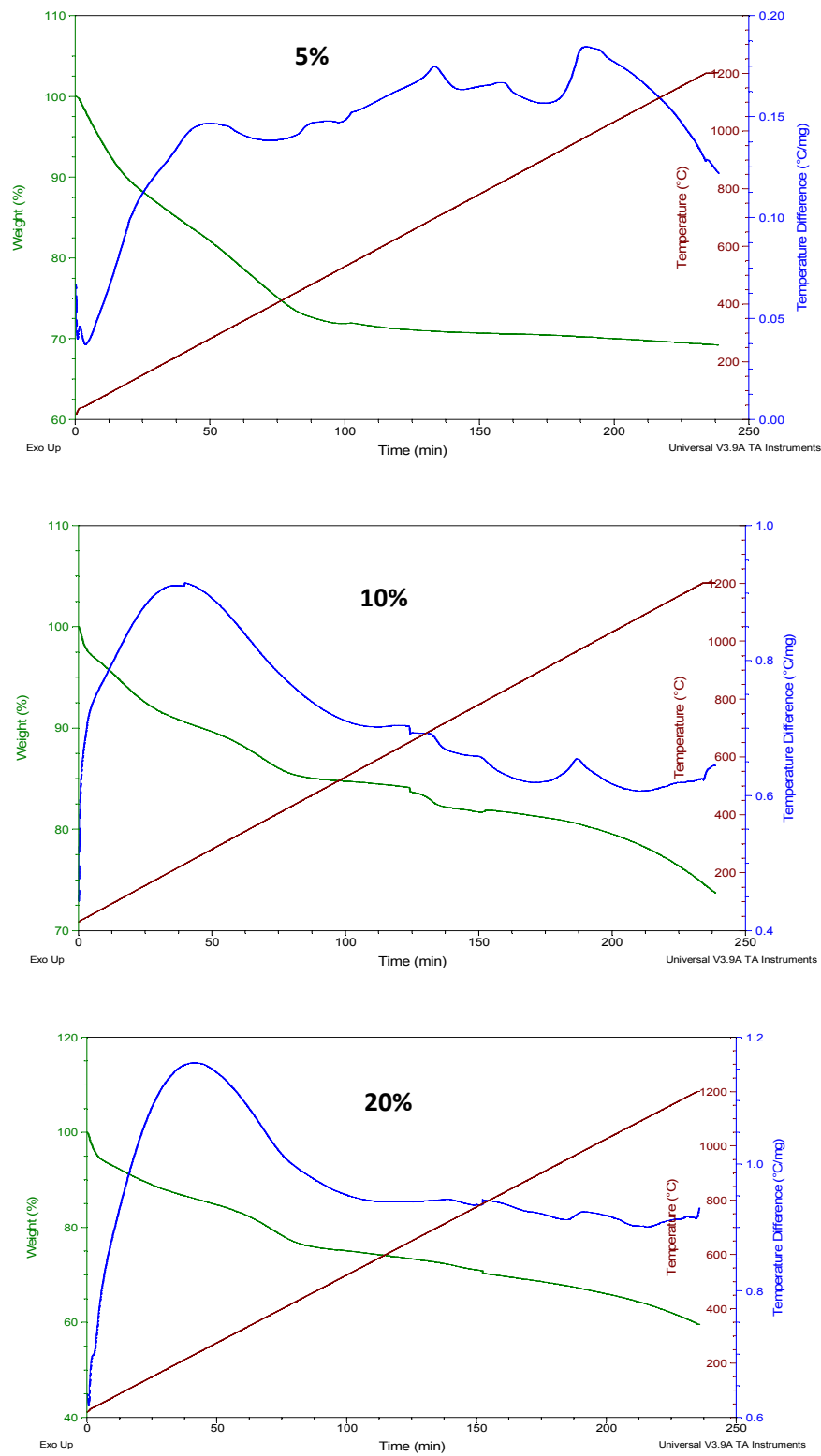


Figure 20: Analyses ATG- ATD des différents échantillons $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$.

Les allures des courbes d'analyse thermique des échantillons 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ sont pratiquement semblables. Dans le domaine de température de 25 °C à 200 °C, la perte de masse est de 7 % pour l'oxyde mixte à 10 % en vanadium, et de 10 % pour l'oxyde mixte à 20 % en vanadium. Cette perte correspond à l'élimination d'eau. Jusqu'à 500 °C - 550 °C, les pertes de masses sont dues à la décomposition des groupements hydroxyles et la transformation de la boehmite en alumine de transition γ . Le pic endothermique qui correspond à la fusion de l'oxyde V_2O_5 apparaît vers 580 °C sur la courbe de l'échantillon 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ et vers 750 °C sur la courbe de l'échantillon 20% $V_2O_5-Al_2O_3$.

En ce qui concerne les transformations de phase, nous remarquons dans chaque courbe deux pics exothermiques vers 750 °C et 890 °C pour le xerogel à 10 % et vers 770 °C et 950 °C pour le xerogel à 20 %. Ces pics sont attribués, respectivement, à la transformation de l'alumine γ en alumine δ et cette dernière en alumine θ . Donc, en comparant avec l'oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$, nous pouvons dire que l'augmentation du pourcentage massique en vanadium retarde les transformations de phase de l'alumine. Ce qui explique l'absence du pic exothermique qui caractérise la transformation en corindon.

2.5. Spectroscopie UV-Visible du solide

Afin de comparer les résultats d'analyse UV-Visible de nos échantillons oxydes mixtes avec ceux des oxydes simples correspondants, nous avons représenté dans les figures 21, 22 et 23 les spectres UV-Visible des oxydes V_2O_5 , Al_2O_3 commerciaux et des xerogels 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 21), 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 22) et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 23).

D'après la littérature, l'alumine présente une bande à 262 nm caractéristique du transfert de charge entre Al^{3+} et O^{2-} [15]. L'oxyde de vanadium présente des bandes à 251 nm et à 346 nm qui correspondent à la présence des espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique du à la transition électronique entre V^{5+} (d^0) et l'oxygène [47 - 56]. Dans le domaine du visible nous retrouvons une troisième bande à 479 nm qui montre l'existence des clusters de V_2O_5 cristalline ou amorphe [57 - 60a].

Dans le spectre UV-Visible de l'oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 21), nous remarquons la présence de la bande caractéristique du transfert de charge entre Al^{3+} et O^{2-} (269 nm). L'intensité de cette bande a augmenté par rapport au spectre de l'alumine seule ; ce qui est dû au pouvoir d'absorbance du vanadium qui est plus important que celui des sites d'alumine. Nous remarquons aussi l'apparition de deux bandes vers 211 nm et 340 nm avec une légère variation par rapport à celle de V_2O_5 seul ; ce qui est probablement dû à l'interaction oxyde de vanadium - alumine [22]. Les deux bandes correspondent à la présence des espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique dû à la transition électronique entre V^{5+} (d^0) et l'oxygène [47 - 56]. La petite bande à 406 nm est attribuée au vanadium dans un environnement octaédrique [60b].

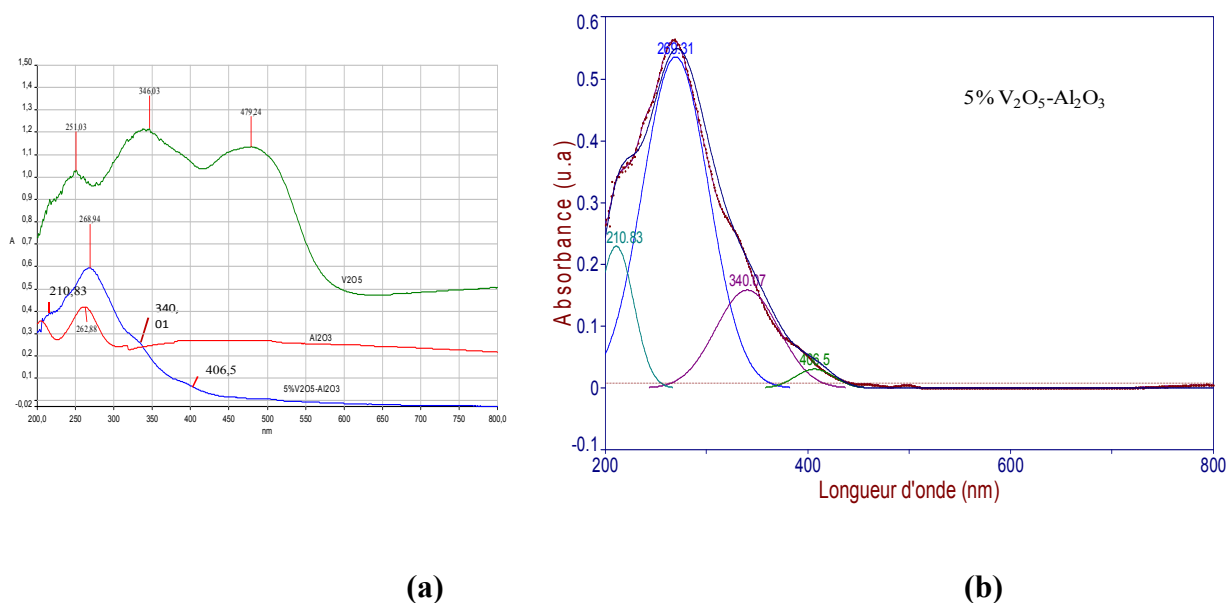


Figure 21: (a) Spectres UV-Vis en réflexion diffuse des échantillons V_2O_5 , Al_2O_3 et 5% $V_2O_5-Al_2O_3$. (b) Déconvolution du spectre UV-Vis du 5% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Dans le spectre UV-Visible de l'oxyde mixte 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 22), nous observons toujours la présence de la bande caractéristique d' Al_2O_3 (267 nm) avec une

intensité plus importante que l'alumine seule. D'autre part il y a l'apparition d'une bande à 242 nm et une autre vers 340 nm et elles correspondent à la présence des espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique du à la transition électronique entre V^{5+} et l'oxygène [47 - 56]. La petite bande à 406 nm est attribuée au vanadium dans un environnement octaédrique [60b].

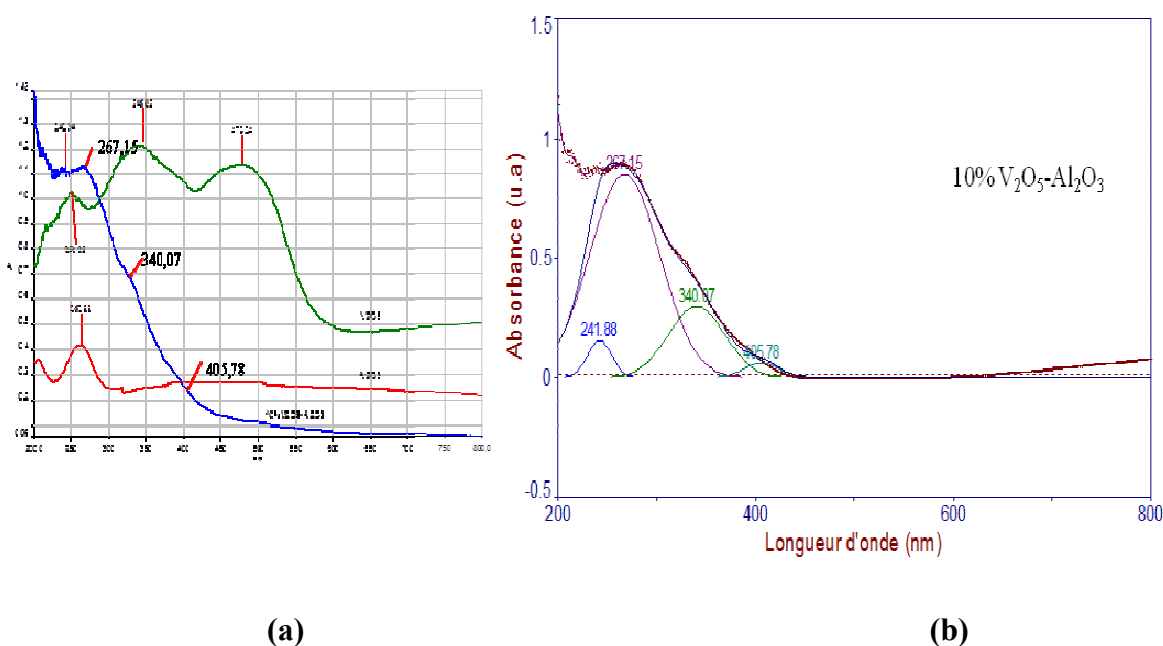


Figure 22: (a) Spectres UV-Vis en réflexion diffuse des échantillons V_2O_5 , Al_2O_3 et 10% $V_2O_5-Al_2O_3$. (b) Déconvolution du spectre UV-Vis du 10% $V_2O_5-Al_2O_3$.

Nous arrivons au spectre UV-Visible de l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 23) où nous remarquons que les bandes correspondantes au V^{5+} dans un environnement tétraédrique ou octaédrique ne sont pas claires; ceci est du probablement à la polymérisation des espèces VO_4 [49]. La bande caractéristique de l'alumine est masquée à cause de l'augmentation de la concentration du vanadium.

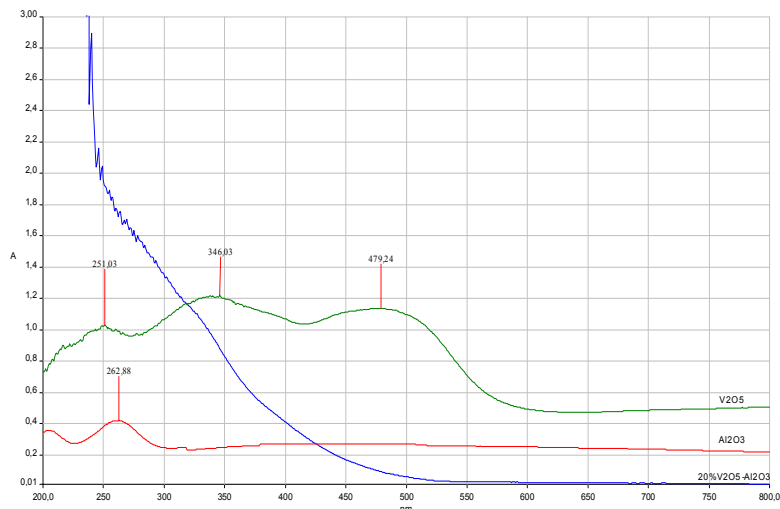


Figure 23: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse des échantillons V_2O_5 , Al_2O_3 et 20% V_2O_5 - Al_2O_3 .

Enfin nous pouvons dire, après superposition des trois spectres des xerogels $X\%$ V_2O_5 - Al_2O_3 (figure 24), que l'intensité des bandes augmente avec l'augmentation du pourcentage massique en V_2O_5 dans l'oxyde mixte; et ceci est dû au pouvoir d'absorbance du vanadium qui est plus important que celui des sites d'alumine comme l'ont montré les spectres UV-Visible des oxydes simples V_2O_5 et Al_2O_3 .

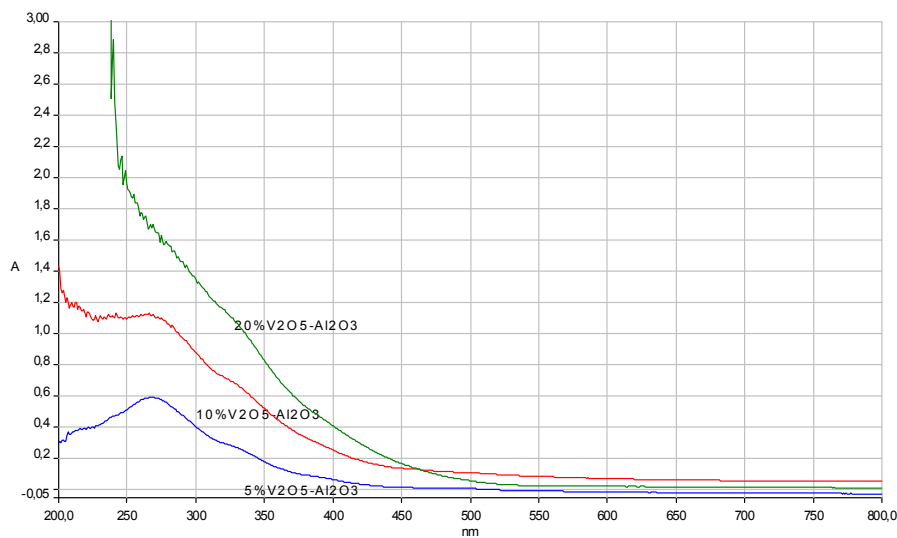


Figure 24: Spectres UV-Vis en réflexion diffuse des trois oxydes mixtes $X\%$ V_2O_5 - Al_2O_3

2.6. Spectroscopie FTIR

La figure 25 montre les trois spectres IR des oxydes mixtes $X\%$ $V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10, 20$). Pour le 5% $V_2O_5-Al_2O_3$, nous avons une bande à $3705,74\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à l'élongation des groupements hydroxyles Al-OH [61, 62]. Cette bande est à 3653 cm^{-1} pour l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-Al_2O_3$.

La bande d'élongation du groupement OH de H_2O est à 3060 cm^{-1} pour l'oxyde binaire à 5% , à 3407 cm^{-1} pour le 10% et à $3103,26\text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon à 20% .

Les bandes situées à 1699 cm^{-1} (spectre 5% $V_2O_5-Al_2O_3$), 1633 cm^{-1} (spectre 10% $V_2O_5-Al_2O_3$), et 1620 cm^{-1} (spectre 20% $V_2O_5-Al_2O_3$) sont attribuées aux bandes de déformation de H_2O .

Les spectres IR des oxydes mixtes à 5% et 10% en V_2O_5 montrent une petite bande vers 1080 cm^{-1} qui est attribuée à la déformation des groupements hydroxyles Al-OH [3]. Cette bande est absente dans le spectre 20% . Par contre dans ce dernier, nous retrouvons trois bandes en plus situées à 1547 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} et 1422 cm^{-1} et elles correspondent probablement aux composés carbonate et carboxylate formés par adsorption du CO_2 atmosphérique à la surface de l'oxyde mixte [3, 63, 64].

Pour les trois spectres, nous remarquons une bande vers 900 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison V=O [28, 65], une autre vers 800 cm^{-1} (moins claire dans le cas de 20% $V_2O_5-Al_2O_3$) et elle correspond aux vibrations couplées entre V=O et V-O-V [54, 66- 68] et une dernière située entre $700-600\text{ cm}^{-1}$ due à la liaison V-O [26, 28, 69].

Enfin, nous remarquons aussi la présence d'une petite bande vers 480 cm^{-1} , il s'agit, d'après M. Mirzaee et col [5] de la bande de déformation de la liaison Al-O.

3. Étude du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$

3.1. Diffraction des rayons X

La figure 26 montre les diffractogrammes DRX de 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ et du support $V_2O_5-Al_2O_3$ seul. Pour le support oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 26 a), l'analyse DRX a montré une structure amorphe. Avec un tel pourcentage massique en V_2O_5 (5%), les pics de diffraction de cet oxyde ne peuvent pas être observés ; nous pouvons dire que l'oxyde de vanadium est présent dans un état amorphe très dispersé sur l'alumine [26, 30 - 32].

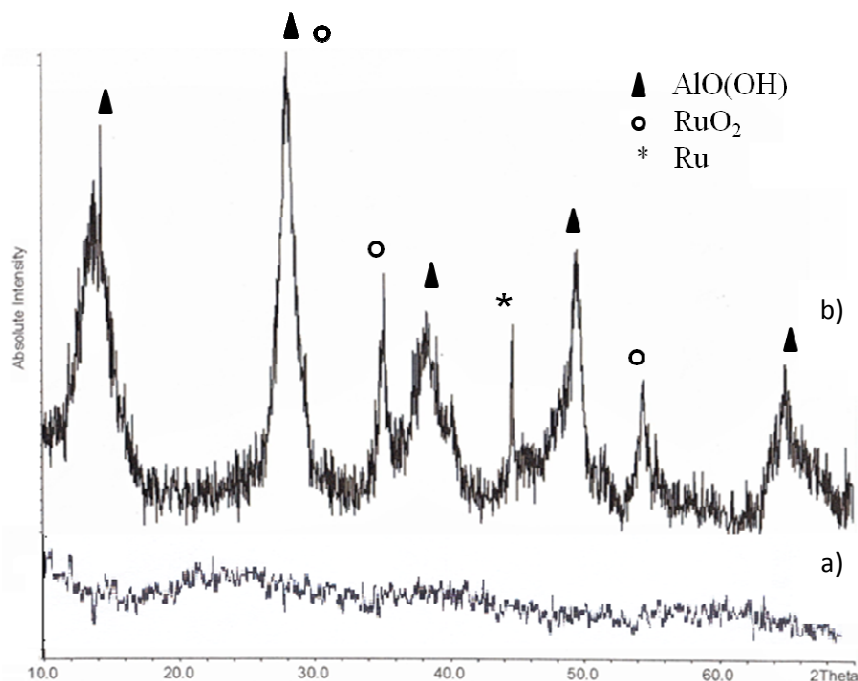


Figure 26: Diffractogrammes DRX du support 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ (a) et du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ (b).

Pour le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 26 b), les pics situés à $2\Theta = 14^\circ, 28^\circ, 38^\circ, 49^\circ$ et 66° sont associés, respectivement, aux plans (020), (120), (031), (051) et (231) de la boehmite $AlOOH$ (JCPDS 21-1307) [1 - 8]. Les pics à $2\Theta = 28^\circ$ (110), 35° (101), et 54° (211) correspondent à un matériau cristallin, attribué au dioxyde de ruthénium RuO_2 [70 - 78]. Un autre pic à 44° (002) est montré et il correspond à la présence de Ru métallique [73,

79 - 83]. Par ailleurs, il faut signaler l'absence totale des pics caractéristiques de la phase contenant du vanadium.

3.2. Adsorption/désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ est représentée dans la figure 27. La courbe montre une isotherme de type IV en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [10] avec la présence d'une boucle d'hystérésis de type H1 [84]. Ce résultat indique l'existence des mésopores dans le produit ($2\text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 50\text{ nm}$). La courbe de distribution poreuse du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ (figure 28) montre bien que la distribution est centrée à un diamètre poreux de $42,83\text{ \AA}$ ($4,28\text{ nm}$).

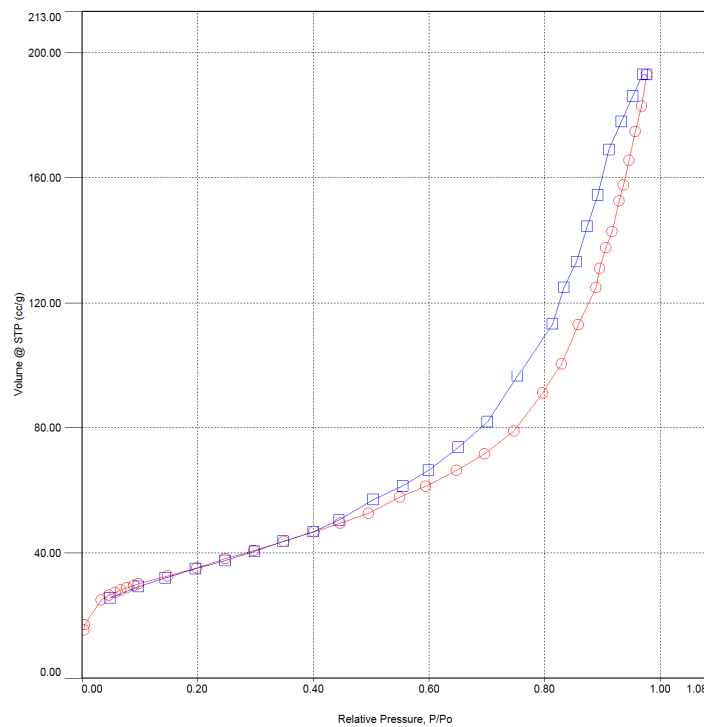


Figure 27: Isotherme d'adsorption-désorption du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

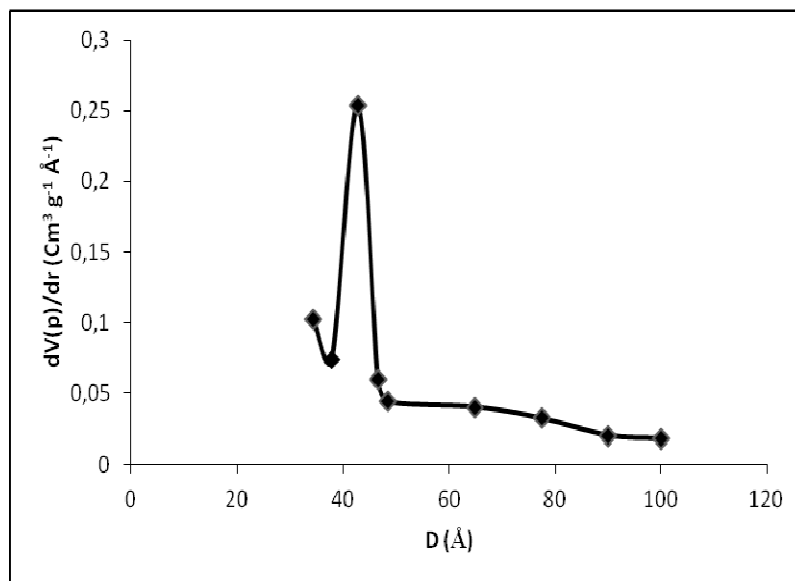


Figure 28: Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$

Dans le tableau 9, sont résumées les valeurs de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores de l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ et du support $V_2O_5-Al_2O_3$ seul.

Tableau 9: Surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres des pores.

Echantillon	Aire BET (m^2/g)	Volume poreux (cm^3/g)	diamètre des pores (nm)
$V_2O_5-Al_2O_3$	378	0,45	5,03
5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$	127	0,27	4,28

En comparant avec le $V_2O_5-Al_2O_3$, nous remarquons que la présence de l'oxyde de ruthénium influe sur les propriétés texturales du support. L'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ présente une surface spécifique, un volume poreux et un diamètre des pores plus faibles, ce qui suggère la formation de larges cristallites de RuO_2 qui bloquent certains pores du support oxyde mixte et éliminent quelques sites externes disponibles [41, 46, 54, 61, 85]. Nous pouvons dire donc que le ruthénium se trouve à l'intérieur du volume de l'oxyde mixte $V_2O_5-Al_2O_3$.

3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ne nous donne pas d'information sur la taille des cristallites, elle nous renseigne seulement sur un aspect statistique des agglomérats. Dans la figure 29, nous représentons des images MEB de l'échantillon $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ où nous remarquons des particules presque sphériques qui ont des tailles voisines et des teintes plus au moins foncées, ce qui pourrait être du à une différence de concentration en RuO_2 .

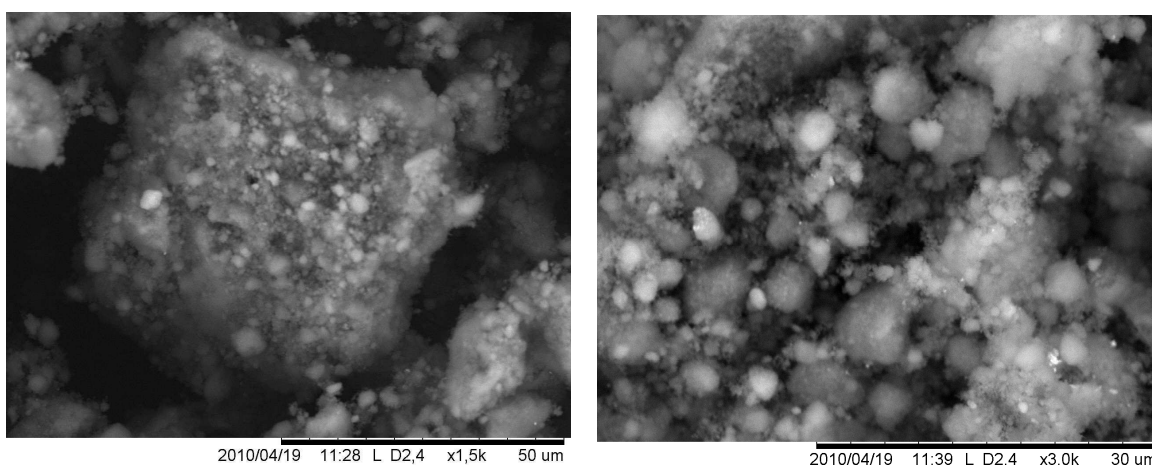


Figure 29 : Images MEB de l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$

Le spectre EDX du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ est représenté sur la figure 30. Nous remarquons qu'il y a uniquement la présence du ruthénium et d'aluminium et pas de traces d'autres éléments y compris le vanadium. Nous rappelons que nous avons déjà noté l'absence du vanadium lors de l'analyse EDX du support oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ seul.

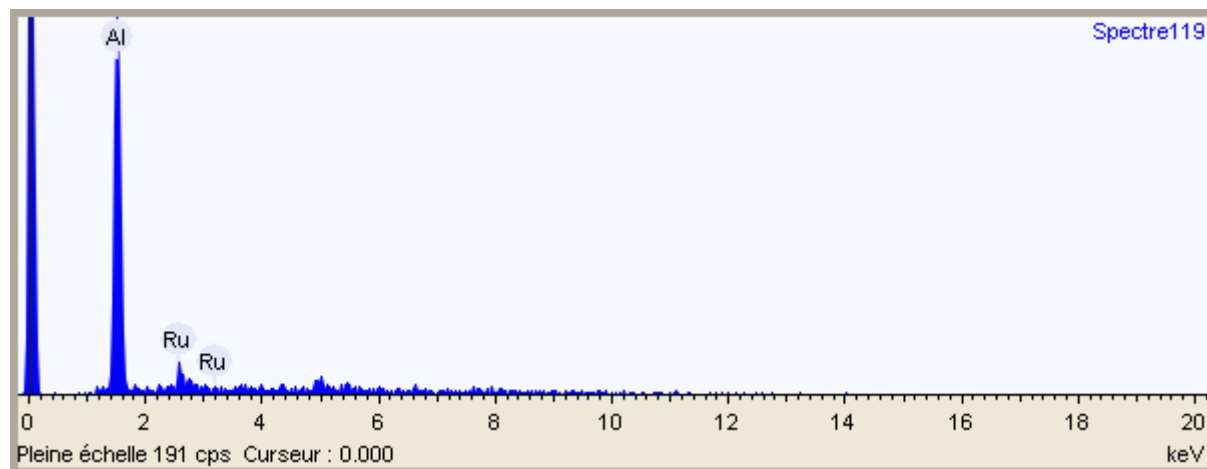


Figure 30: Spectre EDX de l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$

Les rapports entre la quantité de Al et celle de V et Ru sont calculés à partir des données des intensités relevées à partir des spectres EDX réalisés pour trois différentes zones de mesure. Les données des rapports sont résumées dans le tableau 10.

Tableau 10: Pourcentages de Al, de V et de Ru obtenus par EDX pour le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% Al	85,9	84,1	82
% V	0,00	0,00	0,00
% Ru	14,1	15,9	18

En faisant des calculs, nous avons traduit les pourcentages en ruthénium en pourcentage de dioxyde de ruthénium (RuO_2) dans l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11.

Tableau 11: Pourcentage de RuO_2 dans le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

Zone de mesure	1	2	3
% RuO_2	4,06	6,11	7,03

Nous pouvons dire que le pourcentage de RuO_2 obtenu par EDX est légèrement différent de celui supposé au départ qui est de 5%. Cependant l'oxyde de vanadium, avec son faible pourcentage massique, reste toujours non détectable.

3.4. Analyse thermique ATG-ATD

La courbe d'analyse ATG-ATD de l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ est représentée dans la figure 31. Entre 25 °C et 250 °C, la perte de masse est due à l'élimination d'eau et du précurseur du ruthénium ($Ru(C_5H_7O_2)_3$). Ensuite jusqu'à 500 °C, la perte de masse correspond à la décomposition des groupements hydroxyles [2, 5, 11, 12, 14]. La mesure thermogravimétrique ne montre aucun pic exothermique qui caractérise un changement de phase. La perte totale de masse entre 25 °C et 100 °C est de l'ordre de 19 %.

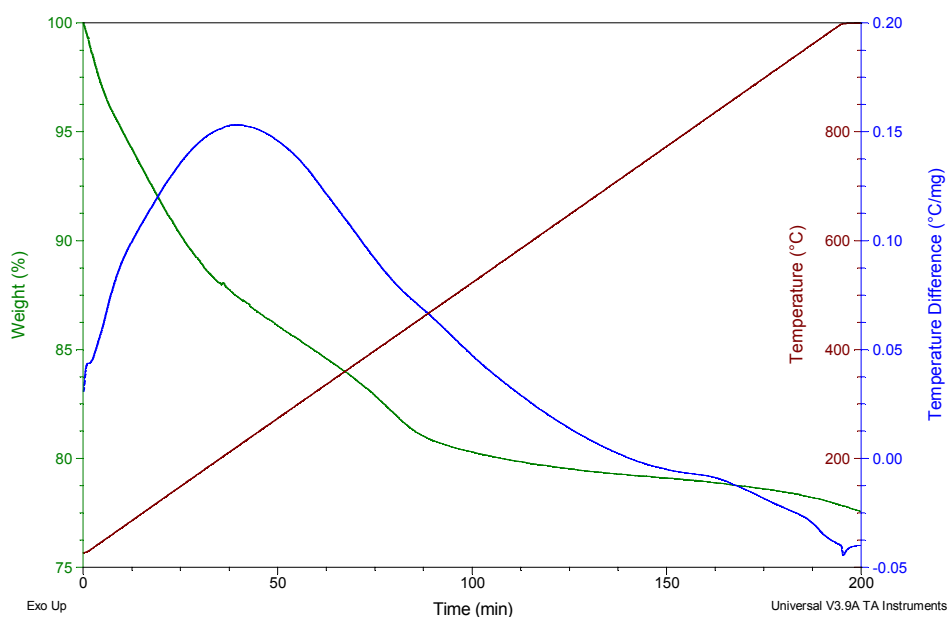


Figure 31: Analyse ATG-ATD de l'échantillon 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

3.5. Spectroscopie UV-Visible du solide

La figure 32 montre les spectres UV-visible du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ et du support oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$. Les deux échantillons présentent une bande au alentour de 265 nm caractéristique de l'alumine (transfert de charge entre Al^{3+} et O^{2-}) [15]. Le support 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ présente des bandes vers 211 et 340 nm attribuées aux espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique ; du à la transition électronique entre V^{5+} et l'oxygène [49 - 58] ; et une petite bande vers 406 nm qui correspond au vanadium dans un environnement octaédrique [60b].

Pour le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$, comparé au support seul, nous remarquons une augmentation d'intensité due à la présence de l'oxyde de ruthénium. D'autre part il y a apparition d'une bande large à 392 nm et elle est probablement due à la présence de l'oxyde de ruthénium (transfert de charge oxygène- ruthénium) [86]. La petite bande située à 480 nm montre la présence du vanadium dans un environnement octaédrique [60b].

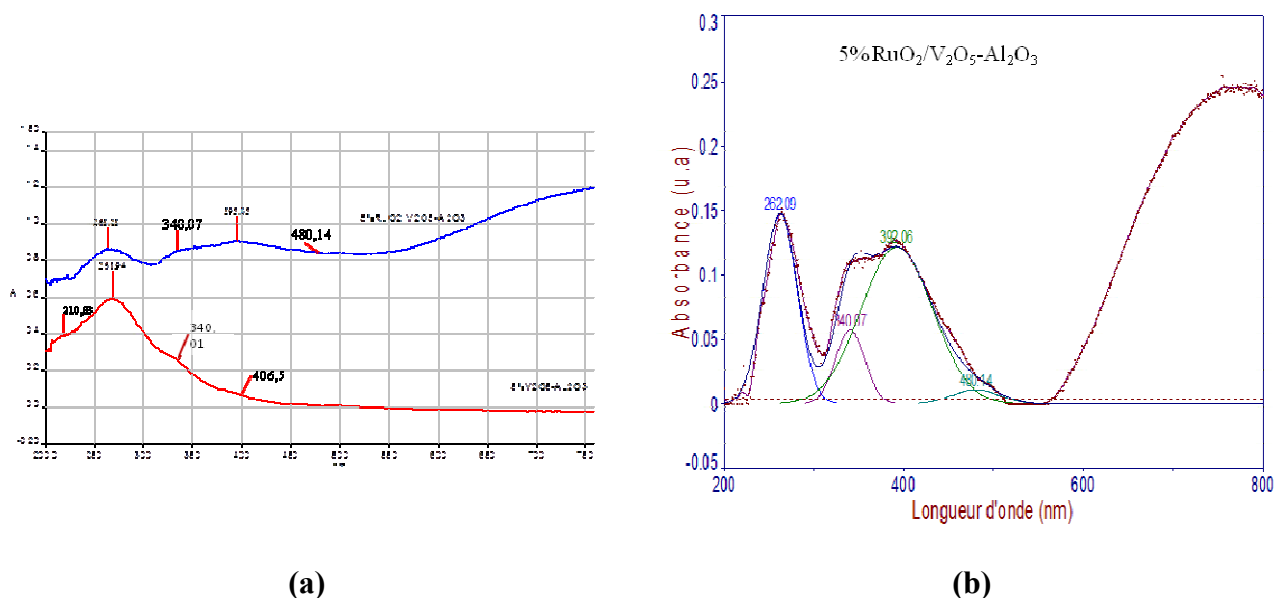


Figure 32: (a) Spectres UV-Vis en réflexion diffuse du support 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. (b) Déconvolution du spectre UV-Vis du 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

3.6. Spectroscopie FTIR

La figure 33 représente le spectre IR du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$; nous remarquons une bande vers 3400 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du groupement OH. Dans ce travail, la présence des groupements OH peut être attribuée à des molécules de H_2O adsorbée à la surface du matériau et/ ou aux groupements Al-OH (élongation de AlO-H [23]) formés par l'hydrolyse des alkoxydes [24, 25]. La bande de déformation de l'eau est à 1620 cm^{-1} . Les bandes situées entre $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux composés carbonate et carboxylate formés par adsorption du CO_2 atmosphérique à la surface du matériau supporté [3, 63, 64]. La bande à 1050 cm^{-1} correspond à la déformation de Al-O-H [3]; celle à 750 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison Al-O [5, 25]. Enfin, vers 620 cm^{-1} se situe la bande de vibration de la liaison Ru-O [76], et déformation de Ru-O-H [87].



Figure 33: Spectre IR du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$.

4. Conclusion

Les résultats exposés dans cette partie de notre travail ont montré que les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des échantillons $X\%$ $M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cu, V$) et 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ sont de type IV avec présence de mésopores. La surface spécifique, le

volume poreux et le diamètre des pores dépendent de la nature de l'oxyde métallique, et de la teneur en vanadium dans les xerogels $X\%$ V_2O_5 - Al_2O_3 .

L'analyse DRX a mis en évidence la présence de la boehmite $AlO(OH)$ dans les échantillons 20% CuO - Al_2O_3 et 20% Cr_2O_3 - Al_2O_3 calcinés à $300\text{ }^\circ\text{C}$ et dans le matériau 5% RuO_2/V_2O_5 - Al_2O_3 calciné à $250\text{ }^\circ\text{C}$; ainsi que la phase cristalline de RuO_2 . D'autre part aucune phase cristalline de cuivre, de chrome ou de vanadium n'a été détectée.

La spectroscopie EDX couplée au MEB a bien montré la présence des métaux Cr , Cu , V , Ru et Al dans nos échantillons sauf pour un faible pourcentage de V_2O_5 (5%), le vanadium est toujours indétectable. Les résultats des analyses UV-Vis et IR ont confirmé la présence du vanadium même à une faible teneur.

L'analyse thermique a permis de déterminer l'évolution thermique de nos matériaux et de suivre les phénomènes exo et endothermiques qui ont lieu.

Les catalyseurs 20% CuO - Al_2O_3 , 20% Cr_2O_3 - Al_2O_3 , $X\%$ V_2O_5 - Al_2O_3 ($X = 5, 10$ et 20) et 5% RuO_2/V_2O_5 - Al_2O_3 ainsi caractérisés vont être étudiés par la suite en oxydation du cyclohexane par H_2O_2 et TBHP dans des conditions douces.

5. Références bibliographiques

- [1] A. F. Popa, S. Rossinol, C. Kappenstein, J. Non. Cryst. Solids, 306 (2002) 169.
- [2] M. Nguéfack, A. F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein; Phys. Chem. Chem. Phys, 5 (2003) 4279.
- [3] E.P. Reddy, R.S. Varma, J. Catal, 221 (2004) 93.
- [4] A. Vargas, C. Maldonado, J. A. Montoya, L. Noreña, J. Morales, Appl. Catal A: Gen 273 (2004) 269.
- [5] M. Mirzaee, M. M. Amini, M. Sadeghi, F. Y. Mousavi, M. Sharbatddaran, Ceramics-Silikáty 49 (1) (2005) 40.
- [6] K. Bodišová, L. Pach, V. Kovár, Ceramics- Silikáty 49 (1) (2005) 34.
- [7] M. M. Amini, S. J. S. Sabounchei, F. Mirnajafi, M. Mirzaee, M. Sharbatddaran. Ceramics-silikáty 49 (2) (2005) 138.

- [8] X. Yang, L. E. Erickson, K. L. Hohn, P. Jeevanandam, K. J. Klabunde; *Ind. Eng. Chem. Res* 45 (2006) 6169.
- [9] S. El Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy, C. Kappenstein. *Bull. Mater. Sci* 35 (7) (2012) 1187.
- [10] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, 1982 (Chapters 1 and 6).
- [11] A. F. Popa, Thèse de doctorat, Université de Poitier. France 2002.
- [12] P. Borah, A. Datta, *Appl. Catal A: Gen* 376 (2010) 19.
- [13] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today* 11 (1991) 173.
- [14] L. Chmielarz, P. Kustrowski, A. R. Lasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Appl. Catal B: Envir*: 35 (2002) 195.
- [15] S. Ivanova, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- [16] R.S.da Cruz, J.M.S. de. Silva, U. Arnold, M.S. Secheli,U. Schuchardt, *J. Chem. Soc* 13 (2) (2002) 170.
- [17] M. Cherian, M.S. Rao, W.T. Yang, J.M. Jehng, A.M. Hirt, G. Deo, *Appl. Catal A: Gen* 233 (2002) 21.
- [18] S. Shylesh, P.P. Samuel, A.P. Singh, *Appl. Catal A: Gen* 318 (2007) 128.
- [19] R.S.da. Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kuma, *Stud. Surf. Sci. Catal* 130 (2000) 1037.
- [20] R.S.da Cruz, J.M.S. de. Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (1-2) (2001) 251.
- [21] S. M. Abo-Naf, M. S. El Amir, A. A. Abdel-Khaled, *Optical materials* 30 (2008) 900.
- [22] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J.Catal.* 232 (2005) 96.
- [23] Z. Y. Zhong, T. Prozorov, I. Felner, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 947.
- [24] S. Musić, S. Popocić, M. Maljković, A. Šarić, *Mater. Lett* 58 (2004) 1431.
- [25] C. P. Ricci, Z. N. Rocha, S. Nakagaki, K. A. D. F. Castro, A. E. M. Crotti, P. S. Calefi, E. J. Nassar, K. J. Ciuffi; *Appl. Catal A: Gen* 389 (2010) 147.
- [26] T. Ivanova, A. Harizanova, M. Surtchev, *Mater. Lett.* 55 (2002) 327.
- [27] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage ; *J. Non. Cryst. Solids* 89 (1987) 206.
- [28] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, *Appl. Catal A: Gen.*, 305 (2006) 1.

- [29] Z. Sarbak, Appl. Catal A Gen 177 (1999) 85.
- [30] S.W. Moon, G.D. Lee, S.S. Park, S.S. Hong, React. Kinet. Catal. Lett, 82 (2) (2004) 303.
- [31] J. Okal, M. Zawadzki, Appl. Catal A: Gen 319 (2007) 202.
- [32] Z. Li, X. An, P. Ren, W. Huang, K. Xie, Journal of natural gaz chemistry, 18 (2009) 379.
- [33] L. Sun, Q. Cao, B. Hu, J. Li, J. Hao, G. Jing, X. Tang; Appl. Catal A: Gen 393 (2011) 323.
- [34] P. S. S. Reddy, N. Pasha, Catal Commun. 8 (2007) 1406.
- [35] J. Charpin, B. Rasneur, “caractérisation de la texture poreuse des matériaux » P 1050 (1987), Technique de l’ingénieur, Traite analyse et caractérisation, Vol. P2.
- [36] J. B. Condon, “Surface area and porosity determinations by physisorption”, 2006.
- [37] J. Keränen, A. Auroux, S. Ek-Härkönen, L. Niinistö, Thermochim. Acta 379 (2001) 233.
- [38] A. Satsuma, S. Takenaka, T. Tanaka, S. Nojima, Y. Kera, H. Miyata, Appl. Catal A: Gen. 232 (2002) 93.
- [39] J. Keränen, A. Auroux, S. Ek-Härkönen, L. Niinistö, Appl. Catal A: Gen. 228 (2002) 213.
- [40] K. Routray, K.R.S.K. Reddy, G. Deo, Appl. Catal A: Gen. 265 (2004) 103.
- [41] A. Ebadi, N. Safari, M.H. Peyrovi, Appl. Catal 321 (2007) 135.
- [42] A. A. dos Santos, K. M. N. Lima, R. T. Figueiredo, S. M. da Silva Egues, A. L. D. Ramos, Catal. Lett. 114 (1-2) (2007) 59.
- [43] S. Jana, S. Bhunia, B. Dutta, S. Koner, Appl. Catal A: Gen 392 (2011) 225.
- [44] C.B. Wang, R.G. Herman, C. SHI, Q. Sun, J.E. Roberts, Appl. Catal A: Gen 247 (2003) 321.
- [45] A. Bellifa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2009.
- [46] C. B. Rodella, L. A. O. Nunes, M. J. Saeki, P. M. Padilha, A. O. Florentino. Quimica Nova. 25 (2) (2002) 209.
- [47] X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, Langmuir 15 (1999) 3169.
- [48] D. Wei, H. Wang, X. Feng, W-T. Chuech, P. Ravikovitch, M. Lyubovsky, C. Li, T. Takeguchi, GL. Haller, J. Phys. Chem B 103 (1999) 2113.
- [49] X.Gao, I. E. Wachs, J. Phys. Chem B 104 (2000) 1261.

- [50] A. Sakthivel, S. E. Dapurkar, P. Selvam, in: T. White, D. Sun (EDS.). "Advances in environmental Materials, Pollution Control Materials", Vol.1, Materials Research Society, Singapore, 2001, pp 67- 72.
- [51] S. E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, J. Mol. Cata A: Chem 223 (2004) 241.
- [52] F. Chen, T. H. Wu, X. P. Zhou, Catalysis communications 9 (2008) 1698.
- [53] S.M. Abo-Naf, M.S. El-Amir, A.A. Abdel-Khaled, Optical materials 30 (2008) 900.
- [54] E. F. Aboefletoh, R. Pietschnig, Catal. Lett. 127 (2009) 83.
- [55] X. Gao, M. A. Bañares, I. E. Wachs, J. Catal 188 (1999) 325.
- [56] N. Moussa, A. Ghorbel, Appl. Surf. Sci 255 (2008) 2270.
- [57] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, Catal. Today 78 (2003) 25.
- [58] A. Brückner, U. Bentrup, J. B. Stelzer, Z. Anorg. Allg. Chem 631 (2005) 60.
- [59] C. Lucarelli, P. Moggi, F. Cavani, M. Devillers, Appl. Catal A : Gen 325 (2007) 244.
- [60a] M. C. Wu, C. S. Lee, J. Solid. Stat. Chem 182 (2009) 2285.
- [60b] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Sanpasesaria, G. Colon, Appl. Catal A : Gen 214 (2001) 203.
- [61] J. M. Miller, L. J. Lakshmi, APPL. Catal A : Gen 190 (2000) 197.
- [62] M. J. Holgado, V. Rives, M. S. S. Román, Appl. Catal. 214 (2001) 219.
- [63] P. A. Connor, K. D. Dobson, A. J. Mcquillan, Langmir 15 (1999) 2402.
- [64] V. Houšková, V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, V. Tyrpekl; Appl. Cata B: Envir 89 (2009) 613.
- [65] G. Turkey, M. Dawy, Mater. Chem & Phys. 77 (2002) 48.
- [66] K. Mori, A. Miyamoto, Y. Murakami. Chem. Faraday. Trans 83 (1987) 3303.
- [67] J. R. Sohn, I. J. Doh, Y. I. Pae, Langmir 18 (2002) 6280.
- [68] S. Pavasupree, Y. Suzuki, A. Kitiyanan, S. Pivsa-Art, S. Yoshikawa, J. Solid. Stat. Chem 178 (2005) 2152.
- [69] O. Harizanov, A. Harizanova, T. Ivanova, Solid State Ionics 128 (2000) 185.
- [70] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, Mater. Lett 31 (1997) 155.
- [71] T. Abe, S. Inoue, K. Watanabe, J. Aloys & Compounds 358 (2003) 177.
- [72] T. L. Stuchinskaya, M. Musawir, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, J. Catal 231 (2005) 41.

- [73] L.P.R. Profeti, F.C. Simões, P. Olivi, K.B. Kokoh, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Power. Sources* 158 (2006) 1195.
- [74] Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 400.
- [75] C.A. Chen, Y.M. Chen, K.Y. Chen, J.K. Chi, Y.S. Huang, D.S. Tsai, *J. Aloys & Compounds* 485 (2009) 524.
- [76] J.S. Jeng, Y.T. Lin, J.S. Chen, *Thin Solid Films* 518 (2010) 5416.
- [77] J. Matos, M. Rosale, R. D. Cakan, M. M. Titirici; *Appl. Catal A: Gen* 386 (2010) 140.
- [78] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. M. B. Do Rego, A. M. Ferraria, S. Habibollahi, *Appl. Catal A: Gen* 393 (2011) 225.
- [79] F. Colmati Jr, W.H. Lizcano- Valbuena, G.A. Câmara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez, *J. Braz. Chem. Soc* 13 (2002) 474.
- [80] K. Lasch, L. Jorissen, K.A. Friedrich, J. Garche, *J. Solid. State. Electrochem* 7 (2003) 619.
- [81] C. Manke, S. Miedl, O. Boissiere, P.K. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, A. Brodyanski, M. Scheib, *Microelectronic Engineering* 82 (2005) 242.
- [82] R. Lanza, S. G. Jāras, P. Canu; *Appl. Catal A: Gen* 325 (2007) 57.
- [83] D. A. Echeverri, J. M. Marín, G. M. Restrepo, L. A. Rios; *Appl. Catal A: Gen* 366 (2009) 342.
- [84] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang, Z. Yan, *catal. Commun* 7 (2006) 387.
- [85] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu, Y.Q. Hu, *J. Mol. Catal A: Chem* 279 (2008) 153.
- [86] L. B. Gao, S. H. Liu, L. Y. Zhang, L. X. Shi, Z. N. Chen. *Organometallics* 25 (2006) 506.
- [87] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, K. Furić, A. Gajović, *Materials. Letters* 56 (2002) 809.

CHAPITRE IV :

Tests catalytiques

1. Introduction

Dans ce dernier chapitre de notre travail, nous étudierons les performances catalytiques des xerogels 20% CuO-Al₂O₃, 20% Cr₂O₃-Al₂O₃, X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) et du matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane (Cy) en cyclohexanol (Cy-OH) et cyclohexanone (Cy=O).

C. Hettige et al. [1] ont montré que la conversion du cyclohexane augmente avec l'augmentation de la température à laquelle se déroule la réaction en présence des catalyseurs supportés de type M/Al₂O₃ (M= Ce, Zr, Zn, Ni, V, Mo, Cu et Mn). C. Resini et al. [2] ont observé la même chose en travaillant avec des catalyseurs oxydes mixtes : V₂O₅-SiO₂, Nb₂O₅-SiO₂ et V₂O₅-Nb₂O₅-SiO₂. J. Hao et al. [3] ont aussi signalé l'augmentation de la conversion du cyclohexane en fonction de la température lorsqu'ils ont utilisé des catalyseurs de type Ti_xZr_yNi_zCu₃, mais ils ont observé en parallèle une diminution de la sélectivité totale en hydroperoxyde de cyclohexyl, en cyclohexanol et en cyclohexanone pour former d'autres produits. I. Hammoumraoui [4] a étudié l'oxydation du cyclohexane catalysée par Ru/Al₂O₃ à différentes températures : 25 °C, 45 °C et 70 °C ; et a remarqué une augmentation du rendement avec l'augmentation de la température.

Par ailleurs, M.S. Niasari et al. [5], lors de leur étude sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence d'un matériau nano-composite à base de cuivre et de zéolithe Y, ont remarqué qu'il n'y a aucune conversion lorsqu'ils opèrent à une température de réaction inférieure à 30 °C. Cependant des hautes températures (plus de 80 °C) mènent à une décomposition rapide de H₂O₂, et par conséquent une diminution de la conversion du cyclohexane. La température optimale était de 70 °C.

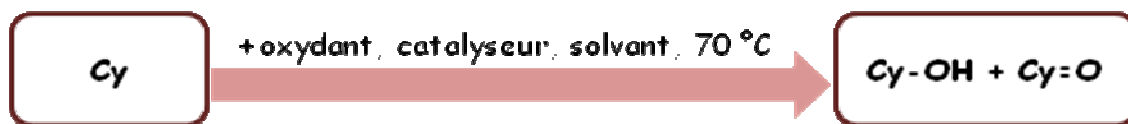
Les travaux de S.E. Dapurkar et al. [6] sur l'oxydation du cyclohexane en présence de H₂O₂ comme oxydant et catalysée par des matériaux mésoporeux de type VMCM-41 ont montré qu'un maximum de conversion de cyclohexane est obtenu à 100 °C. Cependant au-delà de cette température, une diminution des conversions et des sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone est observé. Les chercheurs ont attribué la diminution des conversions à la décomposition rapide de l'eau oxygénée. Ceci a été déjà confirmé par U.Schuchardt et al [7].

De notre part, après avoir fait quelques tests d'oxydation à 60 °C, 70 °C et à 80 °C, nous avons préféré travailler à la température 70 °C.

L'activité catalytique de la plupart des catalyseurs dépend de la nature des solvants utilisés. Pour la réaction considérée, il a été montré que l'effet des solvants sur le taux

d'oxydation du cyclohexane et sur le rapport alcool/cétone est significatif [8, 9]. C.B. Almquist et al. [10] ont montré que le solvant affecte l'adsorption et la désorption du cyclohexane et des produits oxygénés correspondants. De ce fait, une étude sur l'effet du solvant de la réaction sera réalisée au cours de ce travail. Les solvants utilisés sont: l'éthanol, l'acétone et l'acide acétique.

Les résultats des tests catalytiques seront divisés en trois parties, la première concerne les oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃ et 20% Cr₂O₃-Al₂O₃; la deuxième englobe les catalyseurs 5% V₂O₅-Al₂O₃, 10% V₂O₅-Al₂O₃ et 20% V₂O₅-Al₂O₃; et la troisième est consacrée au catalyseur 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃.



2. Évaluation des performances des catalyseurs 20% M_xO_y-Al₂O₃ (M= Cu et Cr) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane

Diverses études employant des catalyseurs à base de cuivre et de chrome pour l'oxydation du cyclohexane ont été publiées. Citons par exemple le catalyseur xerogel Cr₂O₃-SiO₂ [11], le Cr-SiO₂ [8, 12], les matériaux mésoporeux Cr-MCM41 [13] et Cr/ZSM-5 [14], le Cu-MCM41 [15], la phtalocyanine de cuivre encapsulée dans la zéolithe [16], le xerogel Cu-SiO₂ [17] et le complexe Cu(BMPA)Cl₂ [18].

Dans notre travail, nous nous intéressons aux oxydes mixtes CuO-Al₂O₃ et Cr₂O₃-Al₂O₃ pour l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'eau oxygénée ou le TBHP comme oxydant, en absence ou en présence du cyclohexanol comme initiateur.

2.1. Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 .

2.1.1. Oxydation en absence d'initiateur

L'eau oxygénée est un oxydant stable, non toxique et qui ne produit que de l'eau et de l'oxygène suite à sa décomposition [19]. D'autre part, des solutions diluées de H_2O_2 sont beaucoup plus sûrs et moins coûteuses que les hydroperoxydes organiques. L'utilisation de H_2O_2 est donc à la fois économique et écologique.

Nous avons fait, dans un premier temps, des tests préliminaires en absence du catalyseur, du solvant et d'initiateur. Aucune conversion n'a été remarquée. Nous avons eu le même résultat en introduisant l'éthanol, l'acétone ou l'acide acétique comme solvant. Ceci montre que, d'une part l'activation d'une liaison σ du cyclohexane est difficile ; et d'autre part les solvants utilisés jouent uniquement leur rôle de solvant.

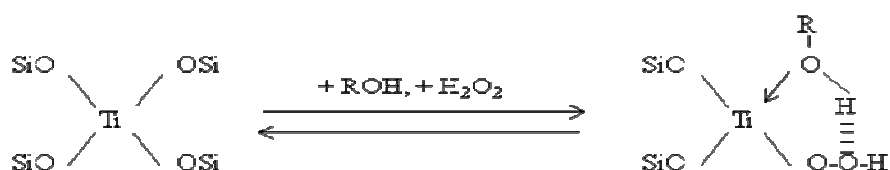
En présence des catalyseurs (20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ ou 20% $CuO-Al_2O_3$) et toujours en absence d'initiateur, les résultats sont toujours négatifs quelque soit le solvant utilisé. Ce qui montre encore plus la difficulté de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Nous signalons que A. Bellifa [20] a aussi obtenue un résultat négatif en testant le xerogel 20% $Cr_2O_3-TiO_2$ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée.

2.1.2. Oxydation en présence d'initiateur

Nous avons pensé à introduire un initiateur au départ, il s'agit du cyclohexanol. R. S. da Cruz et al. [17], lors de leur étude sur l'oxydation du cyclohexane catalysée par $Cu-SiO_2$, ont constaté que l'addition du cyclohexanol au début de la réaction fait augmenter l'activité catalytique du système ; par contre, l'addition de la cyclohexanone au mélange réactionnel fait diminuer la conversion du cyclohexane de 50 % approximativement. Un effet similaire a été aussi observé lors de leur étude sur la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par $Cr-SiO_2$ [12].

G. Bellussi et al. [21] et A. Corma et al. [22], en travaillant avec un catalyseur de type TS-1, ont supposé que l'alcool pouvait contribuer à la formation d'un complexe stable avec le catalyseur, où la molécule protique ROH coordine les centres Ti et stabilise le complexe Ti-peroxo via une liaison hydrogène.



Nous rappelons que le système d'oxydation catalytique par l'eau oxygénée est hétérogène ; constitué d'une phase solide (catalyseur), de deux phases liquides (phase aqueuse et phase organique) et d'une phase gaz liée à la formation de l'oxygène suite à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le rôle de l'initiateur est donc d'activer le catalyseur, il peut passer aussi de la phase organique vers la phase aqueuse entraînant avec lui la dissolution du réactif qui est le cyclohexane dans la phase aqueuse [23] ; il sera donc un agent de transfert de phase. Les travaux de J. E. Gallot et al. [24] confirment le transfert des alcanes de la phase organique à la phase aqueuse.

Les résultats des tests d'oxydation du cyclohexane en présence du cyclohexanol comme initiateur sont rassemblés dans le tableau 1 pour le catalyseur 20% CuO-Al₂O₃ et dans le tableau 2 pour 20% Cr₂O₃-Al₂O₃.

Tableau 1: Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ catalysée par 20% CuO-Al₂O₃

<i>Solvant</i>	<i>Cy-OH (mmol)</i>	<i>Cy=O (mmol)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité en Cy-OH (%)</i>	<i>H₂O₂ consommé (%)</i>
Sans solvant *	0,00	0,22	0,33	0,00	67,03
Ethanol	0,66	0,00	1,00	100	95,87
Acétone	2,78	0,00	4,18	100	97,71
Acide acétique	1,06	0,00	1,60	100	96,18

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H₂O₂ ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH ; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t= 6 h.

*Nous avons introduit les mêmes quantités de cyclohexane et d'oxydant sans ajouter le solvant.

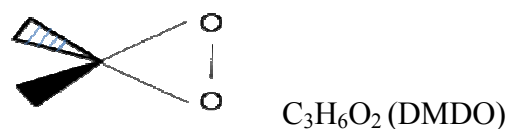
Tableau 2: Oxydation du cyclohexane par H₂O₂ catalysée par 20% Cr₂O₃-Al₂O₃

<i>Solvant</i>	<i>Cy-OH (mmol)</i>	<i>Cy=O (mmol)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité en Cy-OH (%)</i>	<i>H₂O₂ consommé (%)</i>
Sans solvant	0,61	0,61	1,85	50	97,22
Ethanol	2,00	0,58	3,88	77,52	97,85
Acétone	7,37	0,85	12,36	89,66	98,05
Acide acétique	2,93	1,33	6,40	68,78	97,90

Conditions de la réaction similaires au tableau 1.

Nous remarquons que, quelque soit le catalyseur utilisé, la présence d'un solvant polaire tel que l'éthanol, l'acétone ou l'acide acétique, avec les indices de polarité 5,2 ; 5,1 et 6,2 respectivement, rend les catalyseurs encore plus actifs vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexane. L'activité catalytique augmente dans l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acide acétique < acétone. E.L. Pires et al. [25] ont étudié l'effet de solvant sur la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par Ce-SiO₂ et ils ont trouvé que son activité catalytique augmente en fonction du solvant utilisé comme suit : sans solvant < méthanol < acétonitrile < acétone. Ils supposent que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important.

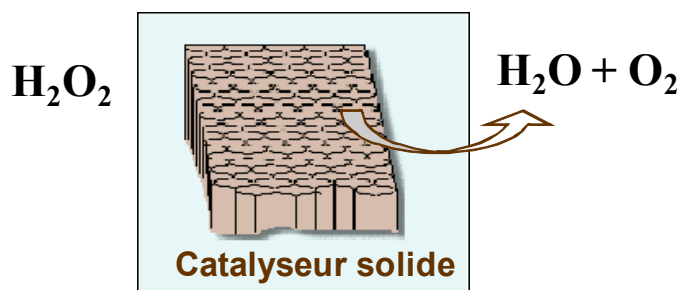
Les résultats des deux tableaux (1 et 2) révèlent donc que l'acétone est le solvant le plus adéquat lors de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène comme oxydant. En présence du catalyseur Cr₂O₃-Al₂O₃, l'utilisation de l'acétone mène à une conversion de cyclohexane six fois plus grande comparée au système réalisé sans solvant ; et en présence du catalyseur CuO-Al₂O₃, elle mène à une conversion douze fois plus grande. Ceci est dû non seulement à la grande polarité de l'acétone mais aussi au fait qu'elle peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le diméthyl dioxyrane (DMDO) qui est un oxydant fort pour les composés organiques [26]. Un effet similaire a été déjà observé pour l'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ en présence du catalyseur TS-1 [27] et pour la même réaction catalysée par V₂O₅-TiO₂ [28].



Par ailleurs, nous remarquons que l'oxyde mixte 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$ est plus actif que 20% $CuO-Al_2O_3$. Nous arrivons à une conversion de 12,36 % dans l'acétone. Ceci peut être expliqué par la différence des surfaces spécifiques de nos catalyseurs ($130\text{ m}^2/\text{g}$ pour $Cr_2O_3-Al_2O_3$ et seulement $85\text{ m}^2/\text{g}$ pour $CuO-Al_2O_3$). La grande dispersion des espèces du chrome dans l'oxyde mixte $Cr_2O_3-Al_2O_3$ favorise la formation des sites actifs à la surface du catalyseur ; contrairement à l'oxyde mixte à base de cuivre où le CuO peut couvrir quelques sites actifs à la surface, ce qui mène à une diminution de sa surface de contact et donc une diminution de son activité catalytique [29].

Enfin, en ce qui concerne la sélectivité, elle est en générale orientée vers la production du cyclohexanol. I. Sokmen et al [30] ont utilisé des catalyseurs à base de Pb, Cu et Co supportés sur la zéolithe NaY. Ils ont constaté que le cyclohexanol se forme au début de la réaction alors que la cyclohexanone s'est formée un plus tard ; ce qui donne donc l'alcool comme produit majoritaire.

La consommation de H_2O_2 dans les réactions d'oxydations du cyclohexane catalysées par $CuO-Al_2O_3$ ou $Cr_2O_3-Al_2O_3$ en présence d'initiateur est pratiquement totale pour la majorité des cas étudiés ; ce qui nous mène à dire que la présence du catalyseur favorise la décomposition de l'eau oxygénée en eau et en oxygène. Nous signalons que pour les réactions à blanc (effectuées sans catalyseur), la décomposition de H_2O_2 est de l'ordre de 20 % après une durée de 6 h.



2.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP

2.2.1. Oxydation en absence d'initiateur

Afin de comparer les résultats, nous avons réalisé des tests catalytiques en présence du TBHP comme oxydant. Nous avons fait, dans un premier temps, des tests préliminaires en absence du catalyseur, du solvant et d'initiateur. Aucune conversion n'a été remarquée. Nous avons eu le même résultat en introduisant l'éthanol, l'acétone ou l'acide acétique comme solvant. Ceci montre que, d'une part l'activation d'une liaison σ du cyclohexane est difficile ; et d'autre part les solvants utilisés jouent uniquement leur rôle de solvant.

En présence des catalyseurs (20% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou 20% $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$) et toujours en absence d'initiateur, nous avons eu quelques traces de cyclohexanol pour les tests réalisés sans solvant et avec l'éthanol. Les conversions du cyclohexane restent faibles en présence de l'acétone ou l'acide acétique et elles ne dépassent pas les 3 %.

Les travaux de E.L. Pires et al. [25], montrent que la conversion du cyclohexane en alcool et cétone passe de 0,16 % en présence de l'oxydant H_2O_2 à 2,36 % avec le TBHP et ceci en utilisant le catalyseur Ce-SiO_2 . Lorsqu'ils utilisent le catalyseur Ce-Y [31], ils passent d'une conversion de 0,3 % à 7,6 %. La présence du TBHP améliore donc l'activité catalytique.

2.2.2. Oxydation en présence d'initiateur

Dans le but de rendre les xerogels plus actifs vis-à-vis de la réaction étudiée, nous avons introduit au départ une quantité de cyclohexanol comme un initiateur. Il a été déjà montré que l'addition du cyclohexanol fait augmenter l'activité catalytique du système [12, 17, 25, 28].

Les résultats des tests d'oxydation du cyclohexane dans les différents solvants utilisés, en présence de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme catalyseurs sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4 respectivement.

Tableau 3: Oxydation du cyclohexane par TBHP catalysée par 20% CuO-Al₂O₃

<i>Solvant</i>	<i>Cy-OH (mmol)</i>	<i>Cy=O (mmol)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité en Cy-OH (%)</i>	<i>TBHP consommé (%)</i>
Sans solvant*	1,37	0,29	2,50	82,53	57,30
Ethanol	1,40	0,39	2,69	78,21	57,00
Acétone	1,80	0,19	3,00	90,45	57,99
Acide acétique	3,22	1,45	7,02	68,95	61,00

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t= 6 h.

*nous avons introduit uniquement le mélange réactionnel (TBHP+ cyclohexane) préparé au préalable.

Tableau 4: Oxydation du cyclohexane par TBHP catalysée par 20% Cr₂O₃-Al₂O₃

<i>Solvant</i>	<i>Cy-OH (mmol)</i>	<i>Cy=O (mmol)</i>	<i>Conversion (%)</i>	<i>Sélectivité en Cy-OH (%)</i>	<i>TBHP consommé (%)</i>
Sans solvant	1,26	0,65	2,87	65,97	58,00
Ethanol	2, 80	0,75	5,33	78,87	62,78
Acétone	6,86	0,79	11,54	89,67	67,25
Acide acétique	5,46	2,64	12,18	67,07	69,47

Conditions de la réaction similaires au tableau 3.

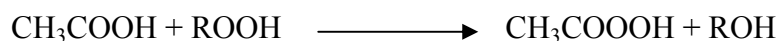
En comparant ces valeurs avec celles obtenues avec l'eau oxygénée, nous remarquons une amélioration des activités catalytiques dans la plus part des cas étudiés. Ceci est probablement dû à l'absence de la phase aqueuse, car il a été déjà signalé que l'eau avait un effet inhibiteur [32, 33], c'est pour cela qu'on avait éliminé dès le départ la phase aqueuse qui était présente dans le TBHP commercial. Cependant, nous avons une légère diminution des conversions du cyclohexane lors de l'utilisation de l'acétone comme solvant. Il est donc préférable d'utiliser H₂O₂ avec l'acétone.

La consommation du TBHP après 6 h de réaction est en générale entre 50 et 70 % donc elle n'est pas encore totale. Ceci montre que la décomposition du TBHP est lente par rapport à celle de H₂O₂ ; le TBHP aura donc le temps de réagir et par conséquent conduit à un meilleur rendement.

D'autre part, nous remarquons que quelque soit le catalyseur utilisé, le processus est sélectif vers la production du cyclohexanol. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par A. Bellifa [20] en travaillant avec l'oxyde mixte Cr₂O₃-Al₂O₃ et par A. Sakthivel et al. [13] en travaillant avec les mésoporeux (Cr) MCM-41 ; et qui ont montré que la présence du chrome favorise l'obtention du cyclohexanol par rapport à la cyclohexanone.

L'utilisation d'un solvant polaire (éthanol, acétone ou acide acétique) fait augmenter encore plus l'activité de nos catalyseurs; il est supposé que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important [25].

Quelque soit l'oxyde mixte utilisé, l'activité catalytique augmente selon l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. D'après la littérature [13, 34], l'acide acétique peut réagir avec les hydroperoxydes et mène à la stabilisation de ce dernier sous forme des espèces acide peroxyacétique selon la réaction suivante :



Enfin, nous remarquons là aussi que quelque soit le solvant utilisé, l'oxyde mixte à base de chrome présente les meilleurs résultats qui vont jusqu'à 12,18 % de conversion du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone dans l'acide acétique comme solvant. Nous pouvons attribuer ce résultat à la grande dispersion des espèces du chrome dans l'oxyde mixte Cr₂O₃-Al₂O₃ favorisant la formation des sites actifs à la surface du catalyseur ; contrairement à l'oxyde mixte à base de cuivre où le CuO peut couvrir quelques sites actifs à la surface, ce qui mène à une diminution de sa surface de contact donc une diminution de son activité catalytique [29].

2.3. Conclusion

En étudiant les performances catalytiques des oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃ et 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone, nous avons conclu que :

- ✓ L'utilisation d'un solvant polaire tel que l'éthanol, l'acétone ou l'acide acétique améliore l'activité catalytique des xerogels.
- ✓ La présence du cyclohexanol comme initiateur fait augmenter les conversions du cyclohexane quelque soit l'oxydant et le solvant utilisés.
- ✓ L'utilisation du TBHP comme oxydant oriente la sélectivité du système étudié vers la production du cyclohexanol et quelque soit le catalyseur utilisé, l'activité catalytique augmente en fonction du solvant selon l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique.
- ✓ Les activités catalytiques des oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃ et 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ baissent en présence de l'oxydant peroxyde d'hydrogène sauf dans le cas où on utilise l'acétone comme solvant, nous avons une légère augmentation de la conversion du cyclohexane par rapport à celle de la réaction oxydée par le TBHP.
- ✓ Dans tous les cas étudiés, quelque soit l'oxydant et le solvant utilisés ; l'oxyde binaire à base de chrome présente une activité meilleure que celle du catalyseur à base de cuivre.
- ✓ La meilleure conversion du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone est de l'ordre de 12,36 % obtenue pour le système : Cr₂O₃-Al₂O₃ (catalyseur)/ Cy-OH (initiateur) /H₂O₂ (oxydant)/ acétone (solvant) suivie d'une conversion de 12,18 % obtenue pour le système : Cr₂O₃-Al₂O₃ (catalyseur)/ Cy-OH (initiateur) /TBHP (oxydant)/ acide acétique (solvant).

3. Évaluation des performances des catalyseurs X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane

Diverses études employant des catalyseurs à base de vanadium pour l'oxydation du cyclohexane ont été publiées. Citons par exemple les catalyseurs xerogels V₂O₅-TiO₂ [28], V₂O₅/SiO₂ [35, 36], V₂O₅/Al₂O₃ [36- 38] et le matériau VOPO₄.2H₂O [39].

Dans notre travail, nous nous intéressons aux oxydes mixtes de type X% V₂O₅-Al₂O₃ pour l'oxydation du cyclohexane en utilisant l'eau oxygénée ou le TBHP comme oxydant, en absence ou en présence du cyclohexanol comme initiateur.

3.1. Oxydation du cyclohexane par H₂O₂.

3.1.1. Oxydation en absence d'initiateur

Nous avons fait, dans un premier temps, des tests préliminaires en absence du catalyseur, du solvant et d'initiateur. Aucune conversion n'a été remarquée. Nous avons eu toujours un résultat négatif en introduisant l'éthanol, l'acétone ou l'acide acétique comme solvants. Ceci montre que, d'une part l'activation d'une liaison σ du cyclohexane est difficile ; et d'autre part les solvants utilisés jouent uniquement leur rôle de solvant.

En présence des catalyseurs X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10, 20) et toujours en absence d'initiateur, les résultats des conversions du cyclohexane après 6 h de réaction dans les différents solvants utilisés sont représentés dans la figure 1.

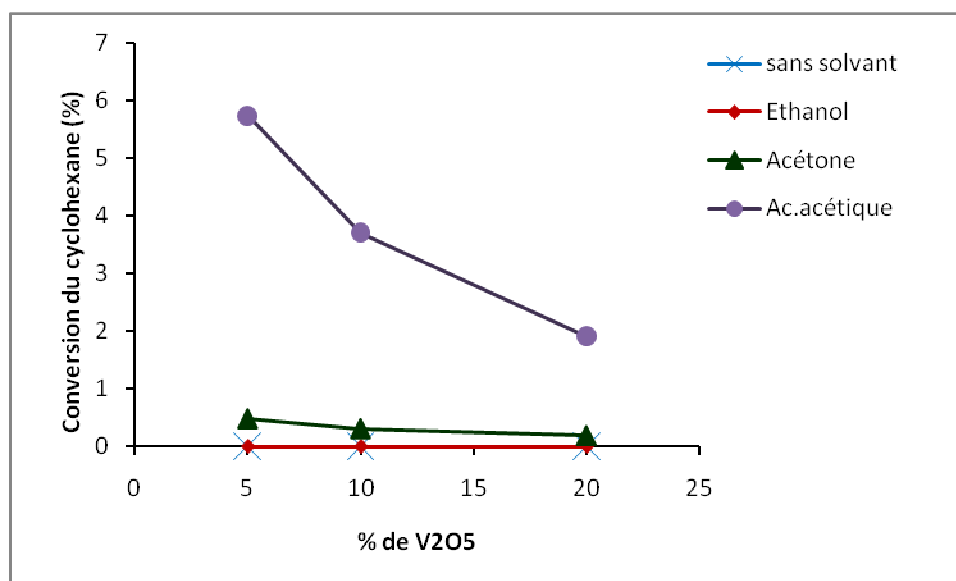


Figure 1: Conversion du cyclohexane en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 de l'oxyde mixte $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence des différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; $T=343\text{ K}$; $t=6\text{ h}$).

Nous remarquons que quelque soit le catalyseur utilisé, nous avons toujours une conversion nulle dans les réactions d'oxydation du cyclohexane réalisées sans solvant ou dans l'éthanol comme solvant. En présence de l'acétone, une conversion de l'ordre de 0,48 % a été obtenue en utilisant le catalyseur 5% $V_2O_5-Al_2O_3$; elle est de 0,31 % pour 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ et de 0,19 % avec 20% $V_2O_5-Al_2O_3$. Pour ces trois catalyseurs, nous avons remarqués que la sélectivité du système était orientée vers la production du cyclohexanol.

Ces faibles (ou nulles) conversions observées peuvent être expliquées, d'une part, par une relation d'hydrophobicité entre l'oxydant et le catalyseur. Comme il a été montré par E.L. Pires et al. [31], lors de leur étude sur l'effet de l'oxydant dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par la zéolithe Y échangée avec le cérium Ce (III), pour obtenir une activité élevée du catalyseur, le substrat hydrophobe (C_6H_{12}) et l'oxydant hydrophile (H_2O_2) doivent être adsorbés en quantités égales. Le peroxyde d'hydrogène présente une grande hydrophilie, il est probablement maintenu préférentiellement sur la surface externe du catalyseur, et n'atteigne

pas les sites actifs qui sont situés à l'intérieur et donc son activité sera limitée aux sites de la surface externe.

D'autre part, comme l'a déjà signalé E. F. Aboefletoh et al. [36], qui ont travaillé sur la même réaction d'oxydation en utilisant des catalyseurs de type VO_x/TiO_2 , VO_x/SiO_2 et $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, ces résultats peuvent être attribués à la libération des ions V^{5+} non complexés qui sujette à décomposer H_2O_2 au lieu de réagir avec le cyclohexane puisqu'en moyenne 92% d'eau oxygénée (tableau 5) a été consommée après 6 h de réaction en absence de solvant et même en présence de l'éthanol comme solvant quoique aucune conversion du cyclohexane n'a été remarquée quelque soit le catalyseur utilisé.

Tableau 5: Décomposition de H_2O_2 dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ en absence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de H_2O_2 consommé en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>	<i>10% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>	<i>20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>
Sans solvant	92,54	91,50	92,32
Ethanol	91,99	91,78	92,11
Acétone	52,17	37,33	43,34
Acide acétique	65,21	75,12	79,00

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T= 343K ; t = 6 h.

La figure 1 montre aussi que la réactivité des oxydes mixtes étudiés augmente en présence de l'acide acétique comme solvant de la réaction ; et la meilleure conversion (5,74%) en cyclohexanol et en cyclohexanone a été remarquée lors de l'utilisation de l'échantillon 5% en V_2O_5 avec une sélectivité de 55,90 % en alcool. Cette conversion décroît dans l'ordre suivant : 5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 10% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ > 20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$; nous pouvons attribuer cette diminution à la présence d'un excès de vanadium qui conduit à une interaction compétitive des espèces oxo métalliques à la fois avec des espèces peroxyde d'hydrogène et le cyclohexane [6].

3.1.2. Oxydation en présence d'initiateur

Dans le but d'améliorer encore plus l'activité de nos catalyseurs vis à vis de la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée; nous avons pensé à introduire un initiateur au départ. Nous rappelons que le système d'oxydation catalytique est hétérogène constitué d'une phase solide, de deux phases liquides (phase aqueuse et phase organique) et d'une phase gaz liée à la formation de l'oxygène suite à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Nous avons choisis le cyclohexanol comme initiateur qui peut passer de la phase organique vers la phase aqueuse en entraînant avec lui la dissolution du réactif (le cyclohexane) dans la phase aqueuse ; il sera donc un agent de transfert de phase [23, 24].

La figure 2 représente l'évolution des conversions du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 dans les catalyseurs $X\% V_2O_5-Al_2O_3$; et ceci pour les réactions d'oxydation du cyclohexane réalisées en présence du cyclohexanol comme initiateur et l'eau oxygénée comme oxydant dans différents solvants.

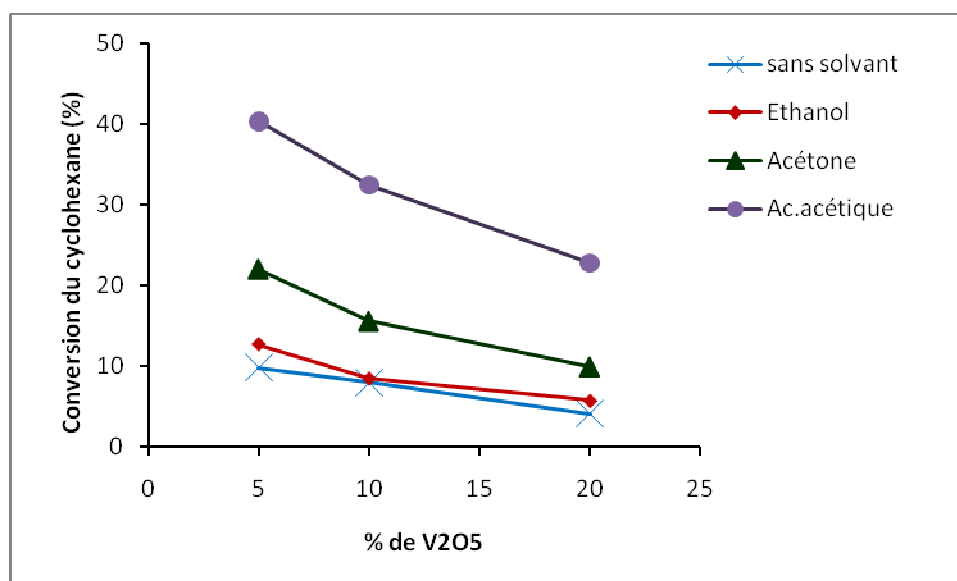


Figure 2: Conversion du cyclohexane en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 de l'oxyde mixte $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence des différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 2 mL Cy-OH ; 0,1 g catalyseur ; $T= 343 K$; $t= 6 h$).

En comparant les résultats des tests catalytiques réalisés en présence d'initiateur avec ceux effectués en absence d'initiateur (figure 3), nous remarquons directement que les conversions du cyclohexane sont nettement meilleures lorsqu'on travaille en présence d'un initiateur et notamment avec l'acide acétique comme solvant où la conversion en mélange cyclohexanol- cyclohexanone est de 40,36 % pour le cas de l'oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$, suivie d'une conversion de 32,45 % en utilisant le 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ comme catalyseur et enfin 22,81 % avec le xerogel 20% $V_2O_5-Al_2O_3$. Cette dernière valeur est pratiquement dix fois plus grande que la conversion trouvée par A. Bellifa et al. [28] dans la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-TiO_2$ dans les mêmes conditions opératoires que notre réaction. Ceci peut être expliqué par l'acidité du catalyseur à base d'alumine qui est plus grande que celle du catalyseur à base de titane.

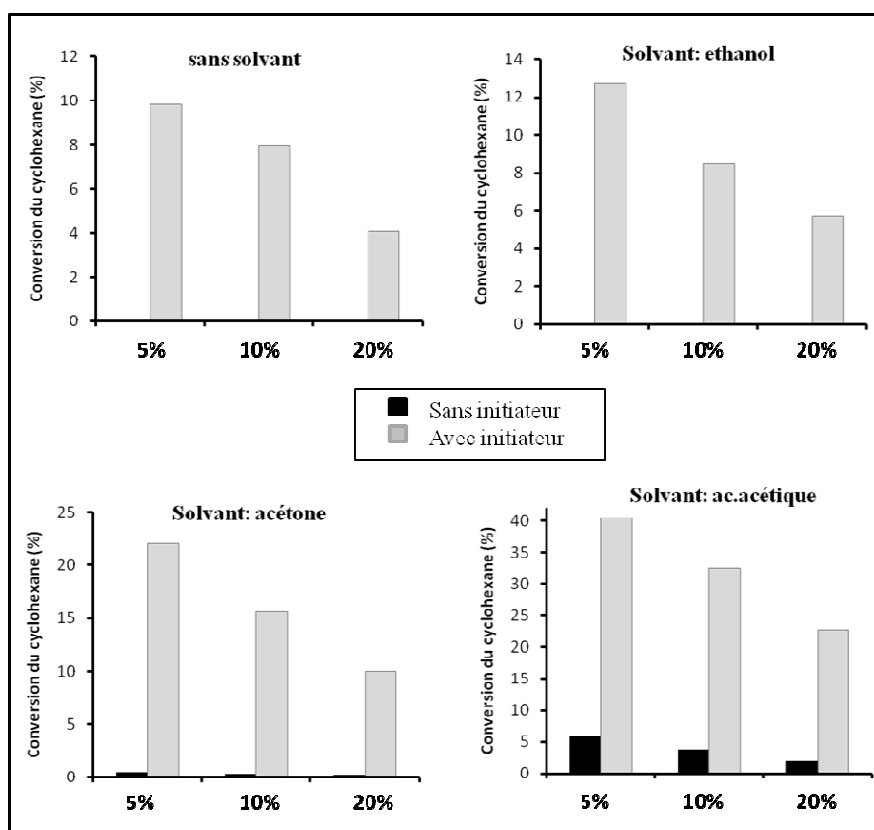
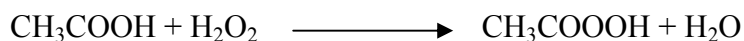


Figure 3: Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ (X = 5, 10, 20), en absence et en présence d'initiateur dans différents solvants.

Il a été signalé que l'acide acétique peut réagir avec H_2O_2 et mène à la stabilisation de ce dernier sous forme des espèces acide peroxyacétique [13, 34] selon la réaction suivante :



Dans le cas du solvant acétone (figure 2), la conversion du cyclohexane est de l'ordre de 10 % pour le système catalysé par le xerogel 20% $V_2O_5-Al_2O_3$. Cette conversion augmente en diminuant le pourcentage massique en V_2O_5 du catalyseur. En effet, la quantité du mélange cyclohexanol- cyclohexanone est pratiquement doublée en passant du pourcentage massique 20% en oxyde de vanadium à un pourcentage de 5%. D'après les travaux de A. Bellifa et al [28], ils n'obtiennent que 1,47 % de conversion du cyclohexane en utilisant l'oxyde mixte 20% $V_2O_5-TiO_2$, en présence du cyclohexanol comme initiateur et l'acétone comme solvant. Dans l'acide acétique, ils obtiennent une conversion de 2,22 % seulement. Une étude comparative entre les deux matériaux 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ et 20% $V_2O_5-TiO_2$ a été réalisée [40].

Les bonnes conversions dans l'acétone peuvent être attribuées, d'après la littérature [26], au fait que l'acétone peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le diméthyl dioxirane (DMDO) qui est un oxydant fort pour les composés organiques.

En ce qui concerne les autres solvants, la figure 2 montre que l'activité catalytique des trois xerogels étudiés diminue selon l'ordre suivant : acide acétique > acétone > éthanol > sans solvant. La présence d'un solvant polaire rend donc les catalyseurs plus actifs ; il est supposé que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important [25].

Nous représentons dans le tableau 6, les sélectivités en cyclohexanol pour les réactions d'oxydation du cyclohexane en présence d'initiateur, catalysées par les oxydes mixtes de type $X\% V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10$ et 20).

Tableau 6: Sélectivités en cyclohexanol dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>Sélectivité en cyclohexanol (%) en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>10% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>20% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>
Sans solvant	86,65	91,11	93,01
Ethanol	97,51	92,18	78,53
Acétone	88,75	80,00	66,96
Acide acétique	73,17	85,12	90,63

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t= 6 h.

Les pourcentages de sélectivité en cyclohexanol varient en fonction du catalyseur et du solvant utilisés. Cependant, nous pouvons conclure directement que ces processus d'oxydation du cyclohexane sont sélectifs vers la production du cyclohexanol puisque tous les résultats donnent des pourcentages de sélectivité en Cy-OH supérieurs à 50 %.

Enfin, le tableau 7 montre que la consommation de l'oxydant après 6 h de réaction diffère d'un catalyseur à un autre et d'un solvant à un autre. Les pourcentages de décomposition de H_2O_2 sont dans un intervalle de 61,90 % à 89,66 %. D'autre part, nous remarquons que l'évolution de ces pourcentages est proportionnelle aux activités catalytiques des oxydes mixtes dans les différents solvants. En effet, la consommation de H_2O_2 augmente en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 des catalyseurs dans l'ordre suivant: 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et en fonction du solvant utilisé selon l'ordre suivant: sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Ce résultat montre que H_2O_2 a bien servi à oxyder le cyclohexane.

Tableau 7: Décomposition de H_2O_2 dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de H_2O_2 consommé en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>10% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>20% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>
Sans solvant	66,54	65,88	61,90
Ethanol	82,11	66,98	62,75
Acétone	85,02	85,00	70,05
Acide acétique	89,66	88,55	87,99

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t= 6 h.

3.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP.

La complexité du système d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 (quatre phases), catalysé par les oxydes mixtes de type $V_2O_5-Al_2O_3$ nous a amené à travailler avec le TBHP comme oxydant. Nous rappelons que nous avons éliminé dès le départ la phase aqueuse du TPHP commercial qui était à 70% dans l'eau. L'effet inhibiteur de l'eau a été déjà signalé lors de l'étude de l'oxydation du 1-héxène et du n-octane en présence de l'oxyde mixte TiO_2-SiO_2 [32] ; et lors de l'oxydation du cyclohexane catalysée par l'oxyde de ruthénium (IV) [33].

3.2.1. Oxydation en absence d'initiateur

Nous avons fait dans un premier temps une réaction d'oxydation à blanc sans ajouter un solvant ni un initiateur et en absence du catalyseur. Aucune conversion n'a été trouvée ; de même lorsqu'on a ajouté l'éthanol, l'acide acétique ou l'acétone comme solvants. Ceci montre la difficulté de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

En présence des catalyseurs X% $V_2O_5-Al_2O_3$ (X = 5, 10, 20) et toujours en absence d'initiateur, les résultats des conversions du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone sont représentés dans la figure 4.

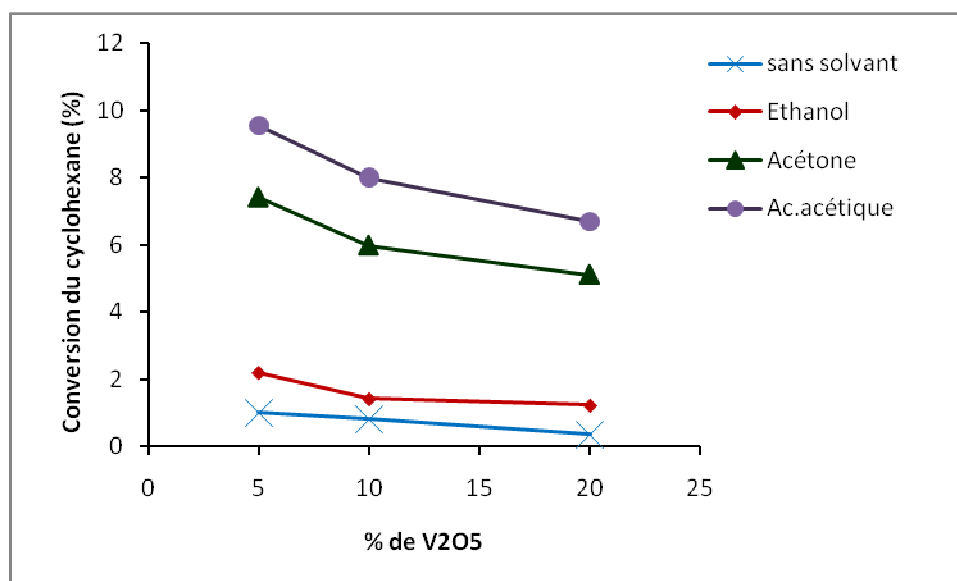


Figure 4: Conversion du cyclohexane en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 de l'oxyde mixte $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence des différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; $T= 343\text{ K}$; $t= 6\text{ h}$).

Ces résultats confirment encore une fois que l'utilisation du TBHP comme oxydant améliore effectivement la réactivité des systèmes d'oxydation du cyclohexane, quelque soit le solvant étudié et quelque soit le catalyseur utilisé. Prenons par exemple le cas de l'acide acétique (figure 5) qui conduit aux meilleures conversions ; nous passons de 5,74 % de conversion pour la réaction d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , catalysée par 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ à 9,55 % en présence du TBHP comme oxydant. Pour le xerogel 10% $V_2O_5-Al_2O_3$, nous passons d'une conversion de 3,71 % avec H_2O_2 à 8,00 % lors de l'utilisation du TBHP. Enfin, pour le système d'oxydation du cyclohexane par le TBHP en présence du catalyseur à 20 % ; la conversion est à peu près 3 fois plus grande qu'en présence de l'oxydant H_2O_2 .

E.L. Pires et al. [25] ont observé que la conversion du cyclohexane en présence du TBHP est 14 fois plus grande que celle obtenue avec H_2O_2 et ceci pour les réactions d'oxydation du cyclohexane catalysées par Ce- SiO_2 . Et lorsqu'ils utilisent le catalyseur Ce-Y [31], ils passent à une conversion 25 fois plus grande.

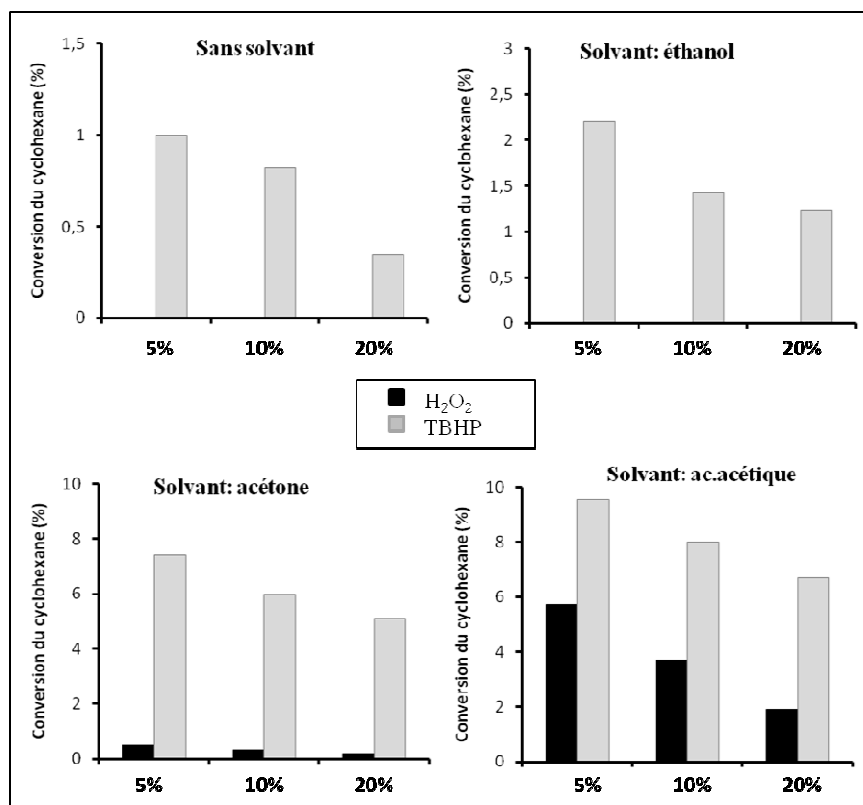


Figure 5: Oxydation du cyclohexane catalysée par X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10, 20), en absence d'initiateur, avec H₂O₂ ou TBHP comme oxydant.

D'autre part, la figure 4 montre que l'activité catalytique des trois xerogels varie, en fonction du solvant utilisé ; il est supposé que le solvant affecte l'adsorption et la désorption du cyclohexane et des produits oxygénés correspondants [8 - 10, 25]. En effet, nous remarquons que l'activité de nos catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane augmente dans l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. La présence d'un solvant polaire améliore donc la réactivité ; nous supposons que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important. Sur ce point, nous donnons l'exemple de l'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par une zéolithe commerciale HZSM-5 (Si/Al= 25) où les chercheurs J.Y. Wang et al. [41] ont remarqué que l'utilisation de l'acétone comme solvant mène à une conversion de 3,29 %, alors qu'elle était de 0,98 % en absence d'un solvant.

La réactivité du système étudié diminue en fonction du catalyseur utilisé dans l'ordre suivant : 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ > 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ > 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ quelque soit le solvant de la réaction. Ce résultat est en accord avec le résultat de A. Bellifa [20] lorsqu'il a utilisé des xerogels de type $X\% V_2O_5-TiO_2$ ($X = 5, 10$ et 20) pour catalyser la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP dans l'acide acétique comme solvant. Cependant, le résultat s'est complètement inversé en réalisant cette réaction en absence d'un solvant où il a été remarqué que l'activité catalytique des oxydes mixtes augmentait avec l'augmentation du pourcentage massique en V_2O_5 .

I. Hammoumraoui [4] a aussi observé, pour l'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par les matériaux $X\% Ru/ Al_2O_3$ ($X = 5,56; 3,71; 1,02$) et $X\% Ru/ CeO_2$ ($X = 4,76 ; 3,70$), une diminution des conversions lorsque la teneur du ruthénium augmentait.

G. Lu et al. [42, 43] ont rapporté, lors de l'oxydation du cyclohexane par O_2 en présence de $X\% Au/ MCM-41$, une diminution de l'activité catalytique et de la sélectivité en cyclohexanol avec l'augmentation de la teneur en or.

Dans notre cas, nous pouvons attribuer la diminution des activités catalytiques en passant du pourcentage massique 5% en oxyde de vanadium à 10% puis à 20%, à la présence d'un excès de vanadium qui conduit à une accumulation et couvre une partie des sites actifs sur la surface du catalyseur [29]. En d'autre terme, nous pouvons attribuer les bonnes conversions aux surfaces spécifiques puisque la surface BET de l'oxyde mixte 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ est presque trois fois plus grande que celle de l'oxyde binaire 20% $V_2O_5-Al_2O_3$. P.Borah et al. [39] ont attribué la bonne activité catalytique du matériau $VOPO_4.H_2O$ dispersé sur alumine dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée, à sa grande surface spécifique qui était 20 fois plus grande que celle des espèces $VOPO_4.H_2O$ seules.

En ce qui concerne la sélectivité des systèmes étudiés, le tableau 8 montre que le cyclohexanol est le produit majoritaire dans la plus part des cas. Lors de l'utilisation de l'acide acétique comme solvant, nous avons remarqué que le cyclohexanol et la cyclohexanone sont formés en quantités pratiquement équimolaires.

Tableau 8: Sélectivités en cyclohexanol dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ en absence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>Sélectivité en cyclohexanol (%) en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>10% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>20% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>
Sans solvant	69,69	75,47	66,66
Ethanol	96,38	80,64	56,09
Acétone	97,97	90,68	90,59
Acide acétique	51,00	50,00	51,00

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t = 6 h.

Enfin, sur le tableau 9, nous représentons les pourcentages du TBHP consommé après 6 h de réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par les oxydes mixtes X% $V_2O_5-Al_2O_3$ dans les différents solvants.

Tableau 9: Consommation du TBHP dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ en absence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de TBHP consommé en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>10% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>20% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>
Sans solvant	38,11	12,00	11,54
Ethanol	40,32	39,70	36,78
Acétone	55,88	54,18	49,56
Acide acétique	57,98	56,45	56,03

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T= 343K ; t = 6 h.

Les résultats montrent que la consommation de l'oxydant n'est pas totale après 6 h de réaction. Les pourcentages sont faibles lorsque nous travaillons en absence d'un solvant, et ça ne dépasse pas les 58 % en présence d'un solvant. Nous pouvons dire, après avoir suivie une

cinétique complète de la décomposition du TBHP, que cette consommation est lente en fonction du temps, le TBHP aura donc plus de temps pour réagir et donner encore des résultats meilleurs. Il aurait été souhaitable de prolonger le temps de la réaction d'oxydation du cyclohexane au delà de 6 h.

D'autre part, nous avons remarqué que l'évolution des pourcentages de décomposition du TBHP est proportionnelle aux activités catalytiques des oxydes mixtes dans les différents solvants. En effet, la consommation du TBHP augmente en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 des catalyseurs dans l'ordre suivant: 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et en fonction du solvant utilisé selon l'ordre suivant: sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Ce résultat est tout à fait normal car plus on consomme du TBHP plus on convertie le cyclohexane en alcool et cétone.

3.2.2. Oxydation en présence d'initiateur

Dans le but d'étudier l'effet de la présence d'une petite quantité de cyclohexanol comme initiateur de la réaction, nous avons réalisé une série de réactions avec les trois catalyseurs préparés. Les conversions du cyclohexane dans les tests catalytiques d'oxydation en présence d'initiateur sont représentées dans la figure 6.

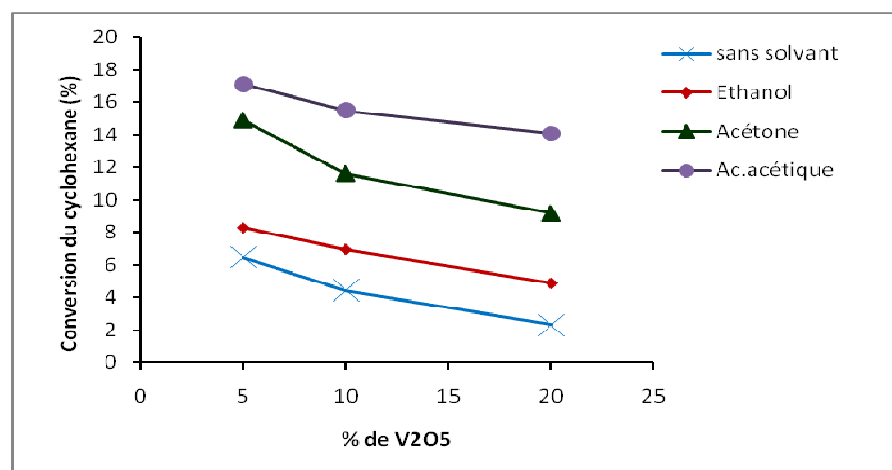


Figure 6: Conversion du cyclohexane en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 de l'oxyde mixte $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence des différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH ; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t= 6 h).

En comparant les conversions du cyclohexane obtenues en présence du cyclohexanol avec celles obtenues en absence de cyclohexanol (figure 7), nous pouvons conclure que l'ajout d'un initiateur améliore nettement l'activité catalytique des trois échantillons quelque soit le solvant utilisé. En absence d'un solvant, les conversions du cyclohexane sont six fois plus grandes lorsque les réactions sont catalysées par les oxydes mixtes 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et 20% $V_2O_5-Al_2O_3$; et 5 fois plus avec le catalyseur à 10%. L'utilisation de l'éthanol comme solvant donne aussi de bons rendements; l'acétone présente encore une fois des résultats remarquables; et l'acide acétique reste toujours le meilleur solvant pour ce genre de réactions d'oxydation par le TBHP. Une conversion de 17,09 % a été observée pour le système 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ / acide acétique suivie d'une conversion de 15,50 % pour le système 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ / acide acétique et puis 14,06 % de conversion pour 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ / acide acétique (figure 6).

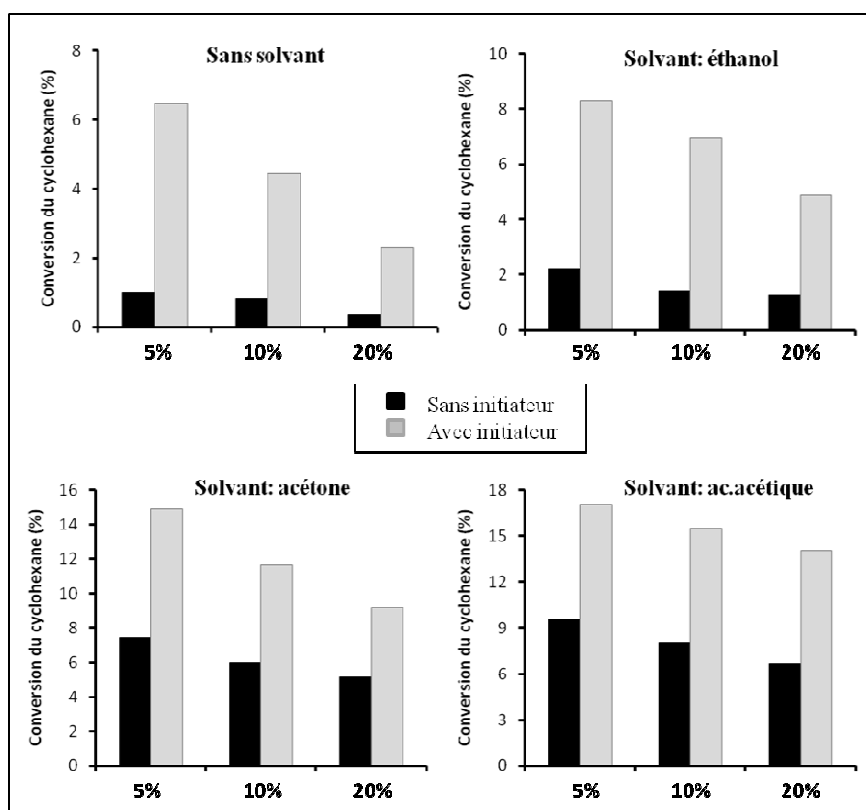


Figure 7: Oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ (X = 5, 10, 20), en absence et en présence d'initiateur dans différents solvants.

La présence d'un solvant polaire améliore donc l'activité catalytique des oxydes mixtes et quelque soit le pourcentage massique en V_2O_5 du catalyseur, la conversion augmente dans l'ordre suivant: sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique.

D'autre part, la figure 6 montre que l'activité catalytique des oxydes mixtes diminue lorsqu'on passe à un pourcentage massique en V_2O_5 plus élevé. Ce résultat a été observé pendant toute notre étude, avec le TBHP et avec H_2O_2 , en absence et en présence d'initiateur. Nous pouvons dire donc que le catalyseur à 5% en V_2O_5 a montré les meilleures performances pour l'oxydation du cyclohexane; ce qui indique que la présence des espèces en vanadium très dispersées (résultat confirmé par les analyses DRX et BET) est en faveur de la formation des sites actifs sur la surface de l'oxyde mixte. Néanmoins, lorsque la teneur en vanadium a augmenté (cas de 10% et 20%), la phase V_2O_5 a été plus que la dispersion monocouche, ce qui a émergé une accumulation et a couvert une partie des sites actifs sur la surface, entraînant une diminution de l'activité catalytique. Un effet similaire a été observé par Z. Li et al. [29] lors de leur étude sur l'oxydation de l'éthanol par l'oxygène moléculaire, catalysée par des matériaux de type $X\% V_2O_5/\gamma Al_2O_3-TiO_2$ ($X = 0 ; 1 ; 5 ; 10 ; 20$ et 50).

Par ailleurs, les travaux de K. Teramura et al. [44] sur l'oxydation du cyclohexane par l'oxygène moléculaire en présence des catalyseurs supportés $X\% V_2O_5/ Al_2O_3$ ($X = 0 ; 1 ; 2,5 ; 5$ et 10) ont montré que le rendement en cyclohexanol et cyclohexanone augmentait avec l'augmentation du pourcentage massique en vanadium et il atteint son maximum à un pourcentage en V_2O_5 compris entre 2,5 % et 5 %. Le rendement diminue alors au-delà de 5 % en oxyde de vanadium. Ce résultat était évident pour eux puisqu'il est connu que l'oxyde de vanadium, aux faibles quantités, peut être très dispersé sur l'alumine et stabilisé sous forme des espèces VO_4 isolées [45 - 51]. X. Gao et al. [49] ont signalé que des espèces VO_4 polymérisées sont apparues à un pourcentage massique en V_2O_5 de 7 % et sont augmentées avec l'augmentation de la quantité du V_2O_5 . Une baisse de l'activité catalytique de l'échantillon à un pourcentage massique plus élevé que 5 % pourrait être attribuée à la polymérisation des espèces VO_4 (figure 8). En effet, dans cette réaction, les espèces VO_4 très dispersées sur l'alumine sont les espèces actives. Dans notre travail, nous avons confirmé la présence des espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique (VO_4) par analyse UV-Visible des catalyseurs $X\% V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5$ et 10) ; la bande caractéristique était moins claire pour l'oxyde mixte à 20 %.

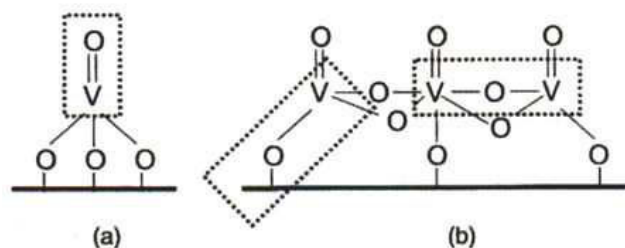


Figure 8: Espèces VO_4 monomériques (a) et polymériques (b).

Revenons à notre réaction ; le tableau 10 montre bien que Les sélectivités sont orientées vers la production du cyclohexanol dans tous les cas étudiés puisque les pourcentages des sélectivités en alcool sont supérieurs à 50 %. Une exception pour la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le xerogel 20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ et réalisée en absence d'un solvant ; nous n'avons pas eu une formation d'alcool et la cyclohexanone est le seul produit de la réaction. Nous pouvons dire, comme l'a signalé U. Schuchardt et al [12] dans l'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par Cr-SiO_2 que la cétone formée provient sûrement de l'oxydation du cyclohexanol mis au départ.

Tableau 10: Sélectivités en cyclohexanol dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ en présence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>Sélectivité en cyclohexanol (%) en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>	<i>10% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>	<i>20% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$</i>
Sans solvant	89,30	52,68	0,00
Ethanol	50,81	64,30	90,74
Acétone	75,05	81,21	80,49
Acide acétique	74,32	51,06	59,14

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH ; 0,1 g catalyseur ; T= 343 K ; t = 6 h.

Enfin pour terminer cette partie, nous donnons dans le tableau 11, les pourcentages de consommation de l'oxydant TBHP après 6 h de réaction.

Tableau 11: Consommation du TBHP dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par X% $V_2O_5-Al_2O_3$ en présence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de TBHP consommé en présence des catalyseurs :</i>		
	<i>5% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>10% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>	<i>20% $V_2O_5-Al_2O_3$</i>
Sans solvant	57,00	55,76	40,60
Ethanol	58,36	58,15	45,55
Acétone	69,02	67,23	59,71
Acide acétique	69,00	68,88	67,99

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 19 m.moles Cy-OH ; 0,1 g catalyseur ; T= 343K ; t = 6 h.

La consommation du TBHP n'est pas totale après 6 h de réaction ; mais en comparant les résultats du tableau 11 avec ceux trouvés pour les réactions d'oxydation réalisées en absence d'initiateur (tableau 9), nous remarquons qu'il y a plus de consommation de TBHP en présence d'initiateur, ce qui mène à des rendements meilleurs.

L'évolution des pourcentages est toujours proportionnelle aux activités catalytiques des oxydes mixtes. En effet, nous remarquons que la consommation du TBHP augmente en fonction du pourcentage massique en V_2O_5 des catalyseurs dans l'ordre suivant: 20% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ < 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ et en fonction du solvant utilisé selon l'ordre suivant: sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Nous signalons comme même que pour le catalyseur à 5%, la décomposition du TBHP est pratiquement la même dans les solvants acétone et acide acétique.

3.3. Conclusion

Les oxydes mixtes X% $V_2O_5-Al_2O_3$ (X = 5, 10 et 20) ont été investigués dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant H_2O_2 ou TBHP comme oxydant ; en absence ou en présence d'initiateur. En outre, une étude a été effectuée sur l'effet de solvant de la

réaction ; les solvants choisis sont: l'éthanol, l'acétone et l'acide acétique. À travers ces tests catalytiques, nous avons conclu que:

- ✓ Les xerogels sont des catalyseurs actifs vis-à-vis de la réaction considérée. Leur activité augmente lorsque le pourcentage massique en V_2O_5 diminue.
- ✓ La présence d'un solvant polaire améliore l'activité catalytique des trois oxydes mixtes. Quelque soit l'oxydant, cette activité augmente selon l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique.
- ✓ la réactivité du système est améliorée lorsque le cyclohexanol est introduit comme initiateur et ceci, quelque soit l'oxydant utilisé et quelque soit le solvant de la réaction.
- ✓ L'utilisation du TBHP comme oxydant présente de bons rendements dans les tests d'oxydation du cyclohexane réalisés en absence d'initiateur dans les différents solvants. Par contre en présence d'initiateur, il est préférable d'utiliser l'eau oxygénée comme oxydant car ce dernier a donné des conversions remarquables du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone.
- ✓ Le rapport des produits alcool/ cétone dépend de la nature du solvant utilisé, du catalyseur, de l'oxydant et de la présence ou non d'initiateur. Cependant, le processus d'oxydation du cyclohexane catalysé par les oxydes mixtes $V_2O_5-Al_2O_3$ est sélectif vers la production du cyclohexanol dans la majorité des cas étudiés.
- ✓ Le catalyseur 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ a montré les meilleures performances catalytiques pour l'oxydation du cyclohexane. Une conversion de 40,36 % a été obtenue dans l'acide acétique comme solvant et avec H_2O_2 comme oxydant. Et la sélectivité en cyclohexanol est de 73,17 %.

4. Évaluation des performances du catalyseur 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane

Nous avons démontré dans les parties précédentes, où nous avons étudié les performances catalytiques des oxydes mixtes 20% CuO-Al₂O₃, 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10, 20) dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, que le xerogel 5% V₂O₅-Al₂O₃ présente les meilleures conversions du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone. D'autre part, le rôle des catalyseurs à base de ruthénium dans les réactions d'oxydation a été confirmé [4, 52- 60]. De ce fait, nous avons choisis de supporter le dioxyde de ruthénium sur l'oxyde mixte 5% V₂O₅-Al₂O₃ avec un pourcentage massique de 5 %. Le matériau 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ est donc investigué dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par H₂O₂ ou par le TBHP dans différents solvants.

4.1. Oxydation du cyclohexane par H₂O₂.

4.1.1. Oxydation en absence d'initiateur

Nous avons réalisé dans un premier temps des tests préliminaires : sans catalyseur, sans solvant et sans initiateur, aucune conversion n'a été remarquée. De même qu'en présence d'éthanol, d'acétone ou d'acide acétique comme solvant. Ceci montre que, d'une part l'oxydation du cyclohexane est une réaction difficile ; et d'autre part les solvants utilisés jouent uniquement leur rôle de solvant. Pour ces tests à blanc, la décomposition de H₂O₂ est à peu près de 20 % après 6 h de réaction.

En présence du catalyseur 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ et toujours en absence d'un initiateur (figure 9), la conversion du cyclohexane est nulle en travaillant sans solvant, et même en introduisant l'éthanol comme solvant. Avec l'acétone, nous avons remarqué des traces de cyclohexanol (0,21 % de conversion après 6 h de réaction). L'utilisation du solvant acide acétique mène à une conversion de 4,4 % avec une sélectivité de 77,81% en cyclohexanone. Donc le rapport des produits cyclohexanol/ cyclohexanone varie en fonction du solvant utilisé.

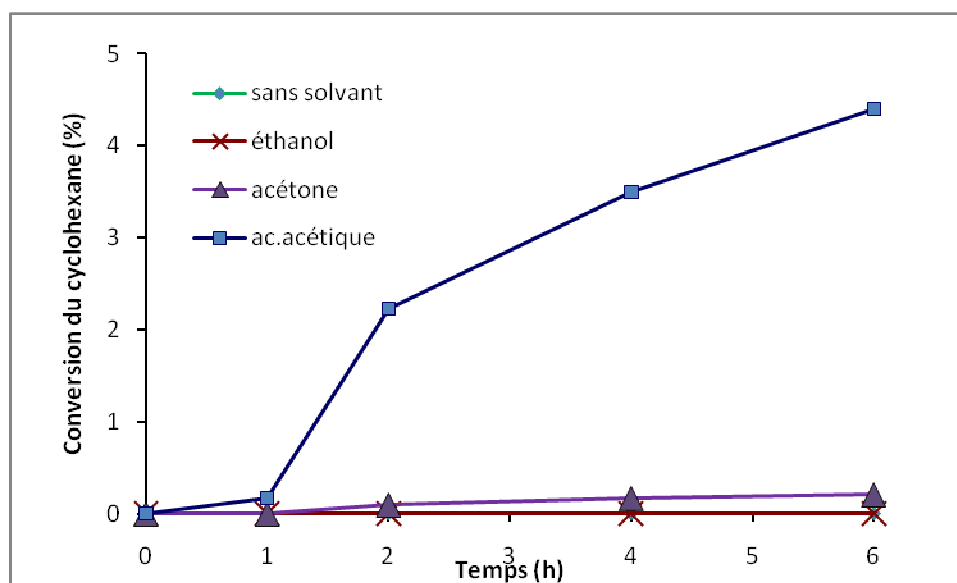


Figure 9: Conversion du cyclohexane en fonction du temps pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , en absence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g $RuO_2 / V_2O_5-Al_2O_3$; $T = 343\text{ K}$; $t = 6\text{ h}$).

Ces faibles (ou nulles) conversions observées peuvent être expliquées, d'une part, par une relation d'hydrophobicité entre l'oxydant et le catalyseur. Il a été montré que pour obtenir une activité élevée du catalyseur vis à vis de l'oxydation du cyclohexane en phase liquide ; le substrat hydrophobe (C_6H_{12}) et l'oxydant hydrophile (H_2O_2) doivent être adsorbés avec des quantités égales [31]. Le peroxyde d'hydrogène présente une grande hydrophilie, il est probablement maintenu préférentiellement sur la surface externe du catalyseur, n'atteignant pas les sites actifs qui sont situés à l'intérieur et donc son activité sera limitée aux sites de la surface externe. D'autre part, comme l'a déjà signalé E. F. Aboefletoh et al [36], ces résultats peuvent être attribués à la libération des ions V^{5+} non complexés qui conduit à la décomposition de H_2O_2 au lieu de réagir avec le cyclohexane. Ceci peut s'expliquer par la décomposition rapide et la consommation presque totale de H_2O_2 sans aucune conversion du cyclohexane après 6 h de réaction. Cette remarque est vérifiée dans les deux cas : en absence d'un solvant et avec l'éthanol comme solvant (figure 10). Pour les solvants acétone et acide acétique, la consommation de H_2O_2 est progressive en fonction du temps. Donc nous pouvons conclure que la décomposition de H_2O_2 varie en fonction du solvant utilisé. A. Bellifa [20] a

observé la même chose pour l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 catalysée par 20% V_2O_5 - TiO_2 dans différents solvants: cyclohexane, acétonitrile, méthanol, acétone et acide acétique.

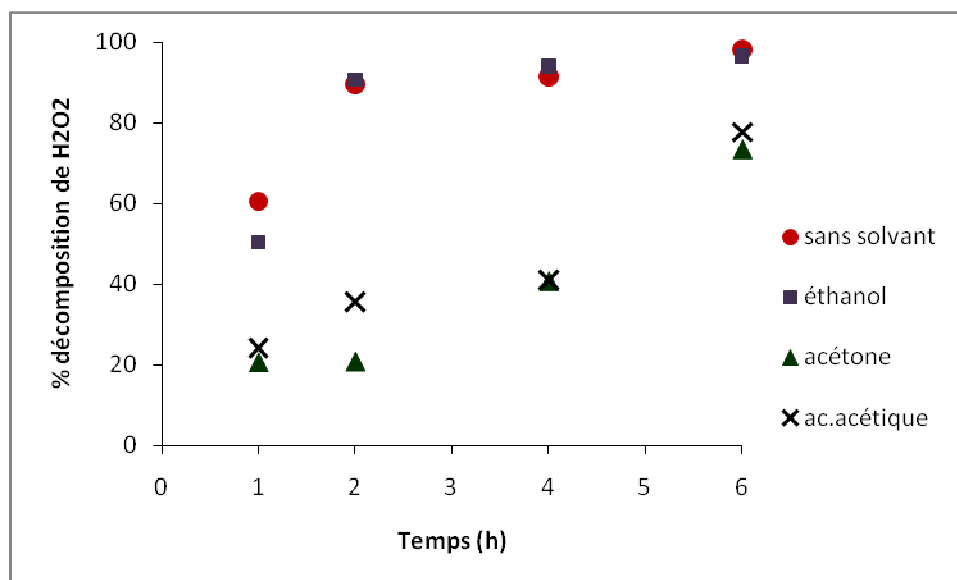


Figure 10: Décomposition de H_2O_2 en fonction du temps en absence d'initiateur et dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g $\text{RuO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$; $T = 343 \text{ K}$; $t = 6 \text{ h}$).

Sur la figure 11, nous comparons les activités catalytiques du matériau 5% $\text{RuO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ et du support $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée, réalisée en absence d'initiateur et dans différents solvants. Les résultats montrent que les deux catalyseurs sont inactifs lorsqu'on travaille sans solvant ainsi que dans l'éthanol. Cependant, dans le cas des solvants acétone et acide acétique, la présence du ruthénium mène à une légère diminution des conversions du cyclohexane.

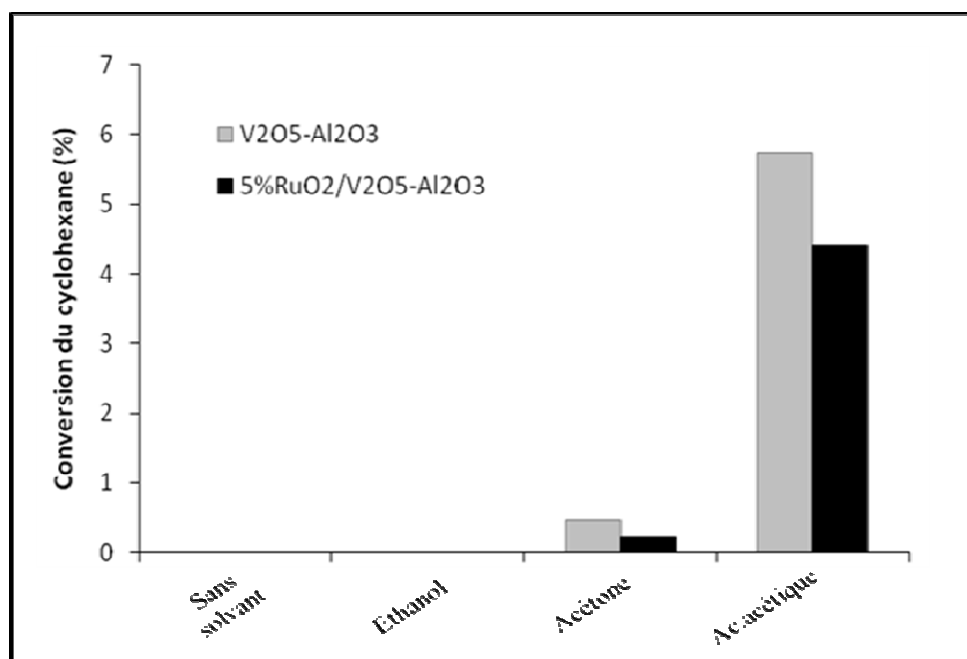


Figure 11: Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en absence d'initiateur dans différents solvants et en présence de $V_2O_5-Al_2O_3$ ou 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ comme catalyseur.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur;

$T= 343\text{ K}$; $t= 6\text{ h}$).

4.1.2. Oxydation en présence d'initiateur

Dans le but d'améliorer l'activité catalytique du matériau 5% $RuO_2 / V_2O_5-Al_2O_3$ vis-à-vis de la réaction considérée, nous avons introduit au départ une quantité du cyclohexanol comme initiateur. Il a été déjà montré que l'addition du cyclohexanol fait augmenter l'activité catalytique du système [12, 17, 25, 28].

Nous rappelons que le système d'oxydation catalytique par l'eau oxygénée est hétérogène constitué d'une phase solide (catalyseur), de deux phases liquides (phase aqueuse et phase organique) et d'une phase gaz liée à la formation de l'oxygène suite à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Le rôle d'initiateur est d'activer le catalyseur, il peut passer aussi de la phase organique vers la phase aqueuse entraînant avec lui la dissolution du réactif qui est le cyclohexane dans la phase aqueuse [23]. Il sera donc un agent de transfert de phase. Les travaux de J. E. Gallot et al [24] confirment le transfert des alcanes de la phase organique à la phase aqueuse.

Les résultats représentés dans la figure 12 montrent effectivement l'amélioration des conversions du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone en présence du cyclohexanol comme initiateur. L'activité catalytique de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ croît en fonction du solvant dans l'ordre suivant: sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Nous pouvons dire que l'utilisation d'un solvant polaire (éthanol, acétone ou acide acétique) fait augmenter encore plus l'activité de notre catalyseur; il est supposé que le déplacement des produits d'oxydation des sites actifs du catalyseur par les solvants polaires est important [25].

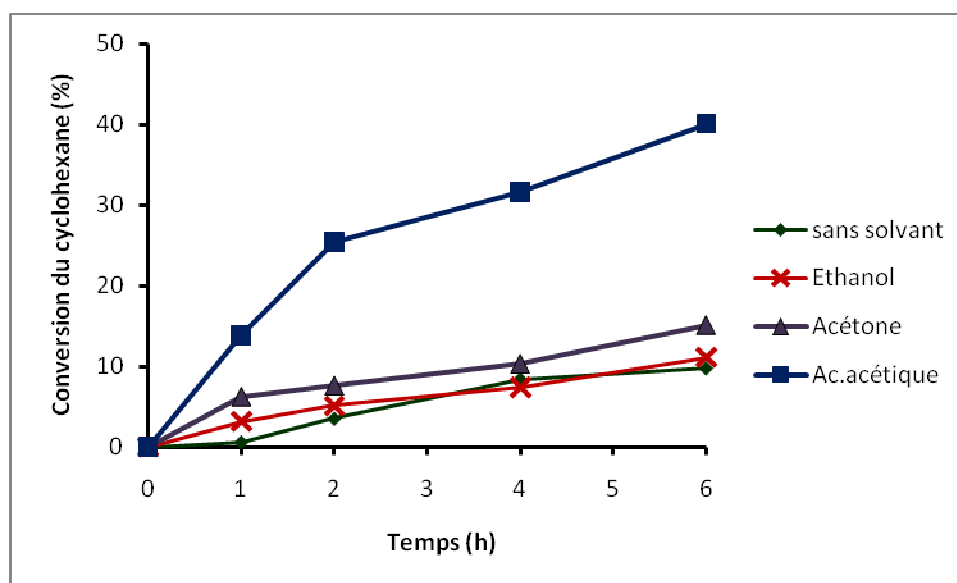
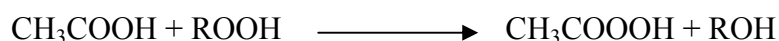


Figure 12: Conversion du cyclohexane en fonction du temps pour l'oxydation du cyclohexane par H₂O₂, en présence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H₂O₂ ; 2 mL Cy-OH ; 24,8 mL solvant ;

0,1 g RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; T= 343 K ; t= 6 h).

La figure 12 montre aussi que la conversion du cyclohexane augmente en fonction du temps; et après 6 h de réaction, elle atteint 9,78 % en absence d'un solvant; 11,12 % pour le cas de la réaction réalisée en présence de l'éthanol comme solvant; 15,15 % avec l'acétone et 40,10 % avec le solvant acide acétique. D'après la littérature [13, 34, 61], l'acide acétique peut réagir avec les hydroperoxydes et mène à la stabilisation de ce dernier sous forme des espèces acide peroxyacétique selon la réaction suivante :



Quant à l'acétone, elle peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le diméthyl dioxyrane (DMDO) qui est un oxydant fort pour les composés organiques [26].

Même en absence d'un solvant, nous considérons que nous avons eu une bonne conversion du cyclohexane (9,78 %). Elle est pratiquement le double de la conversion obtenue par S. El-Korso [33] qui a travaillé dans les mêmes conditions d'oxydation, avec H₂O₂ et en présence de la même quantité du cyclohexanol mais avec le catalyseur oxyde de ruthénium commercial RuO₂.

Sur la figure 13, nous représentons les pourcentages des sélectivités en cyclohexanol (Cy-OH) et en cyclohexanone (Cy=O) après 6 h de réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃; et ceci dans les différents solvants utilisés : éthanol, acétone, acide acétique et aussi en absence du solvant. Les résultats montrent bien que le cyclohexanol est le produit majoritaire quelque soit le solvant de la réaction. Dans les cas sans solvant et éthanol comme solvant, nous avons pratiquement que des traces de cétone. La formation de cette dernière augmente un peu en travaillant dans l'acétone ou l'acide acétique. Cependant, le processus reste sélectif vers la production de l'alcool.

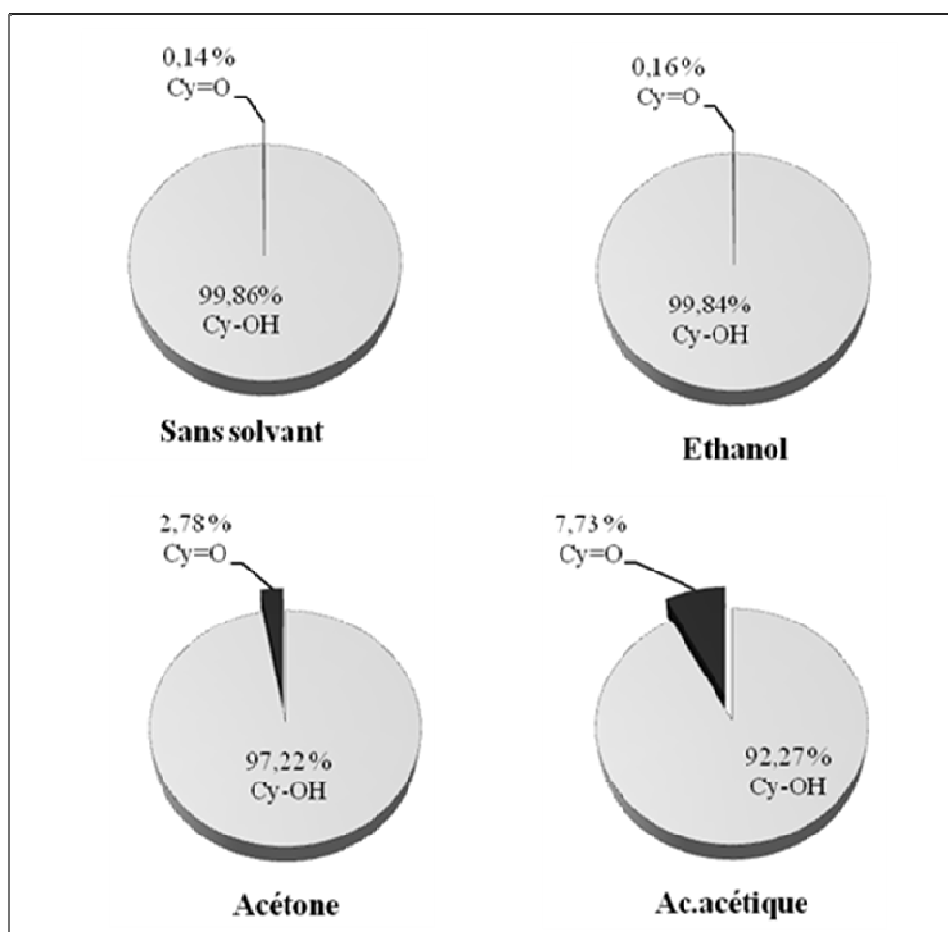


Figure 13: Sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone après 6 h d'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 , en présence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$; $T = 343\text{ K}$; $t = 6\text{ h}$).

La figure 14 montre que la consommation de H_2O_2 dans les réactions d'oxydation du cyclohexane en présence d'initiateur est progressive en fonction du temps. Dans les solvants éthanol et acétone, l'évolution de H_2O_2 est presque identique et leurs courbes se confondent totalement. Nous remarquons aussi qu'en moyenne, 86 % d'oxydant est décomposé après 6 h de réaction quelque soit le solvant utilisé.

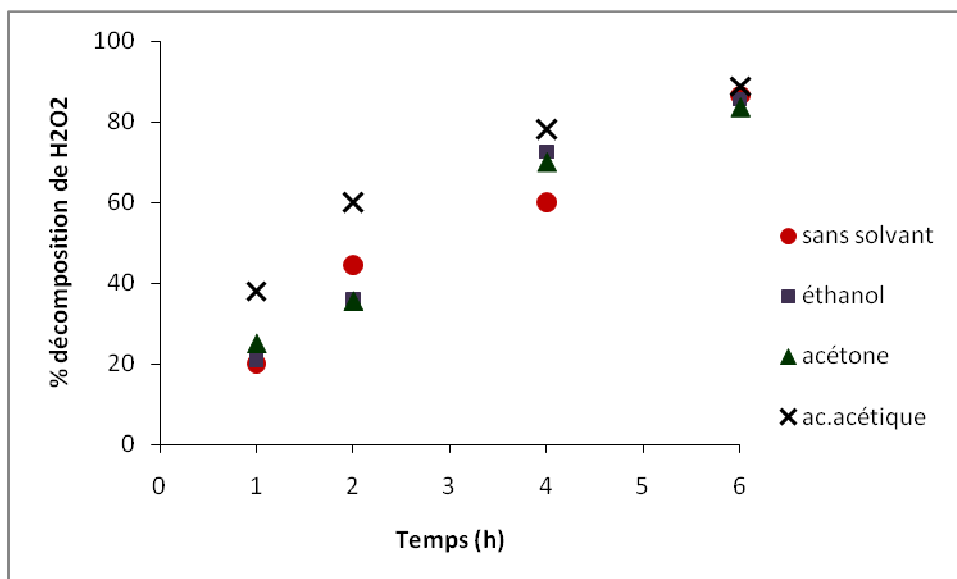


Figure 14: Décomposition de H₂O₂ en fonction du temps en présence d'initiateur et dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H₂O₂ ; 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; T = 343 K ; t = 6 h).

Nous comparons dans la figure 15 les activités catalytiques du matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ et du support V₂O₅-Al₂O₃ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'eau oxygénée, réalisée en présence d'initiateur et dans différents solvants. Les résultats montrent que les deux catalyseurs présentent pratiquement les mêmes conversions du cyclohexane après 6 h de réaction dans l'acide acétique et en absence de solvant. Cependant la présence du ruthénium a fait légèrement diminuer la conversion dans les solvants éthanol et acétone.

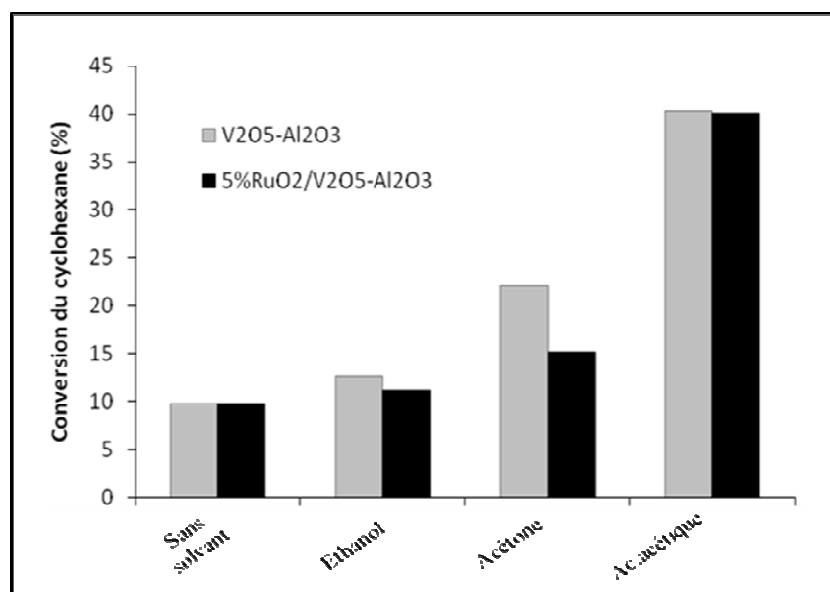


Figure 15: Oxydation du cyclohexane par H_2O_2 en présence d'initiateur dans différents solvants et en présence de $V_2O_5-Al_2O_3$ ou 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ comme catalyseur.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles H_2O_2 ; 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur; $T = 343\text{ K}$; $t = 6\text{ h}$).

4.2. Oxydation du cyclohexane par le TBHP.

4.2.1. Oxydation en absence d'initiateur

Nous avons réalisé dans un premier temps des tests préliminaires d'oxydation du cyclohexane par le TBHP: sans catalyseur, sans solvant et sans initiateur, aucune conversion n'a été remarquée. De même qu'en présence d'éthanol, d'acétone ou d'acide acétique comme solvant. Ceci montre que, d'une part l'oxydation du cyclohexane est une réaction difficile ; et d'autre part les solvants utilisés jouent uniquement leur rôle de solvant.

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ en absence d'initiateur sont représentés dans la figure 16. Nous remarquons que les conversions du cyclohexane augmentent en fonction du temps de la réaction. Elles augmentent aussi en fonction du solvant de la réaction dans l'ordre suivant: éthanol < sans solvant < acétone < acide acétique. L'acétone et l'acide acétique mènent encore une fois aux meilleurs résultats ; 25,45 % et 26,28 % de conversion du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone sont obtenues avec l'acétone et l'acide acétique, respectivement.

Contrairement à ce qu'on a vu jusqu'à présent avec les autres catalyseurs, la présence du solvant éthanol ne favorise pas beaucoup l'oxydation du cyclohexane par le TBHP catalysée par 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ en absence d'initiateur. Une conversion de 2,6 % a été observée, alors qu'en absence de solvant nous avons eu 6,7 % de conversion. D'après la littérature [62], l'éthanol dans ce cas a été préférentiellement adsorbé sur le cyclohexane et par conséquent réduit le nombre de sites actifs disponibles pour l'oxydation du cyclohexane.

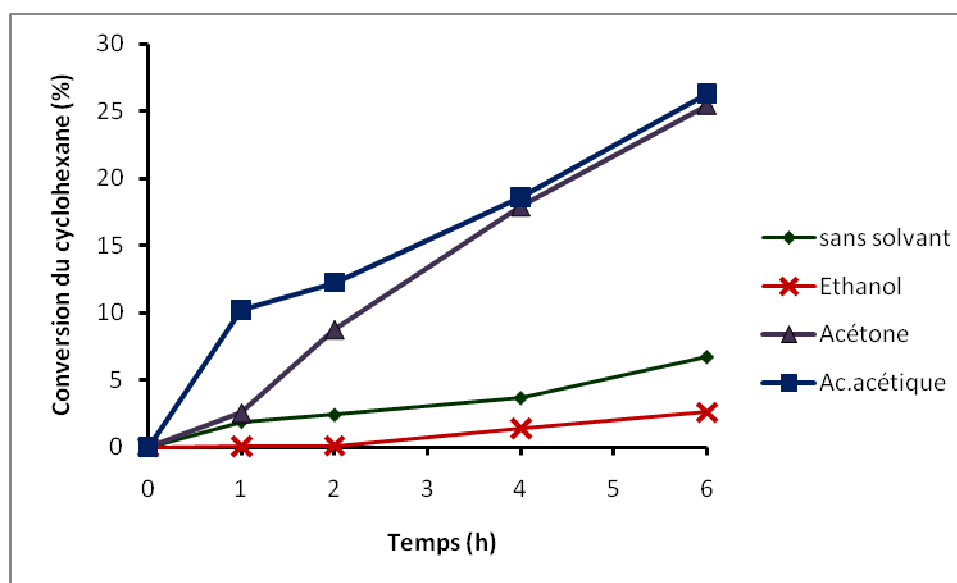


Figure 16: Conversion du cyclohexane en fonction du temps pour l'oxydation du cyclohexane par le TBHP, en absence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; T= 343 K ; t = 6 h).

Nous avons comparé les résultats des tests catalytiques réalisés avec le TBHP comme oxydant avec ceux obtenus avec H₂O₂ (figure 17) ; et nous avons nettement remarqué que le TBHP a donné des conversions meilleures du cyclohexane. Le catalyseur 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ était pratiquement inactif avec l'oxydant H₂O₂ dans les solvants éthanol, acétone ; et en absence d'un solvant. Il devient donc actif lors de l'utilisation du TBHP pour donner des conversions de 6,69 % ; 2,6 % et 25,45 % dans les systèmes réalisées sans solvant, avec l'éthanol et avec l'acétone, respectivement. Dans le solvant acide acétique, la conversion passe de 4,40 % à 26,28 % donc presque six fois plus en travaillant avec le TBHP.

Nous rappelons que nous avons éliminé au départ l'eau du TBHP en faisant un mélange cyclohexane-TBHP sous une agitation pendant 24 h ; la phase aqueuse est ainsi séparée du mélange et la phase organique a été utilisée dans le test catalytique. Donc nous pouvons dire que l'eau avait un effet inhibiteur pour la réaction d'oxydation du cyclohexane.

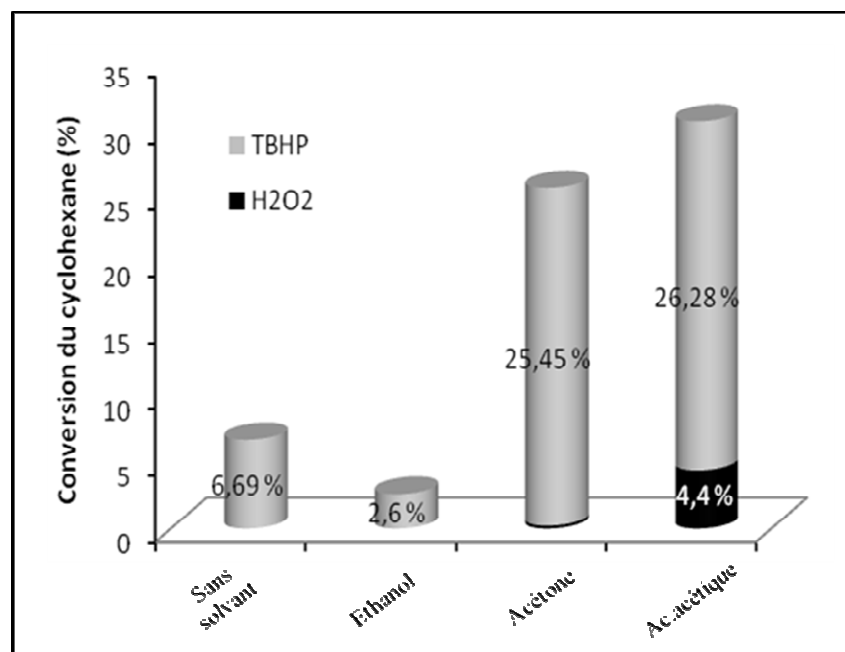


Figure 17: Oxydation du cyclohexane catalysée par 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃, en absence d'initiateur, avec H₂O₂ ou TBHP comme oxydant.

Sur la figure 18, nous représentons les pourcentages des sélectivités en cyclohexanol (Cy-OH) et en cyclohexanone (Cy=O) après 6 h d'oxydation du cyclohexane par le TBHP, catalysée par 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ en absence d'initiateur. Nous remarquons que le processus est sélectif vers la production du cyclohexanol quel que soit le solvant de la réaction. La formation de la cétone augmente en présence d'un solvant. I. Hammoumraoui [4] a observé que les catalyseurs de type X% Ru/Al₂O₃ sont plus sélectifs en cyclohexanone dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP dans l'acide acétique comme solvant.

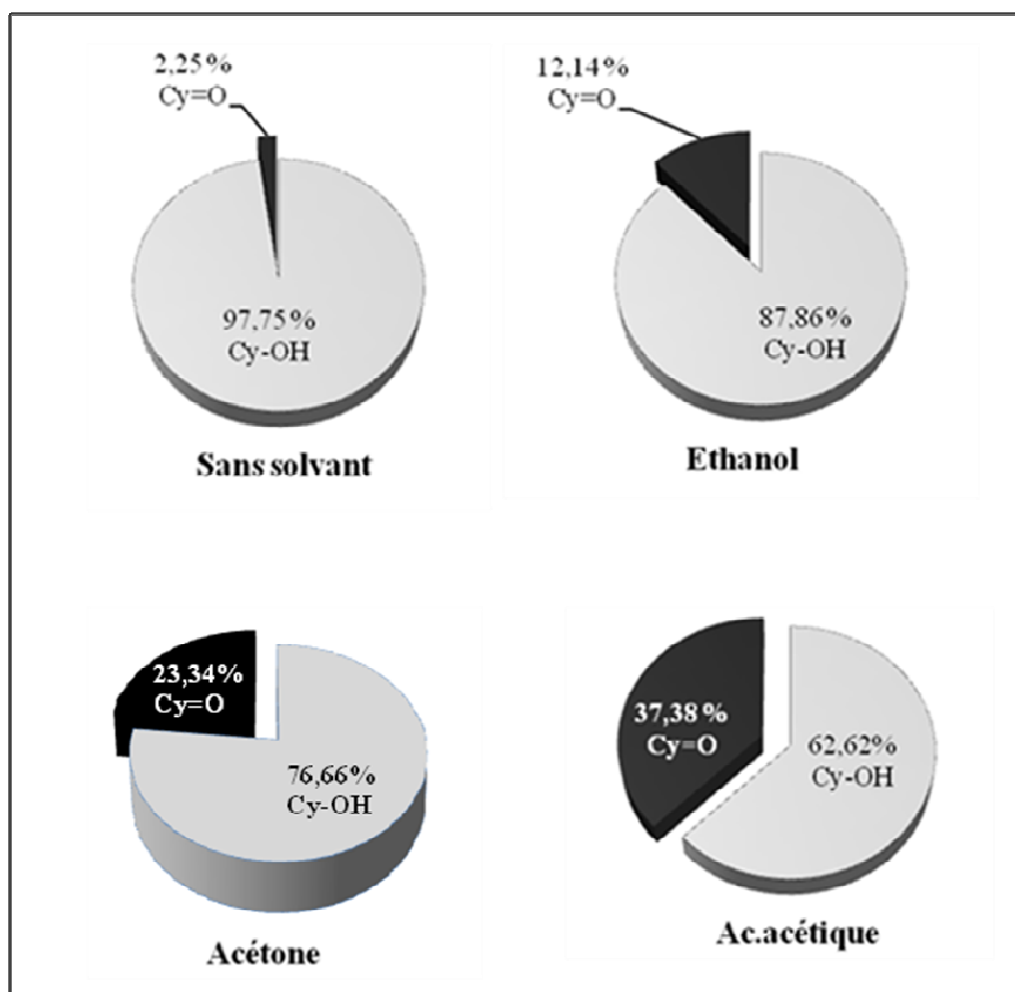


Figure 18: Sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone après 6 h d'oxydation du cyclohexane par le TBHP, en absence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP; 24,8 mL solvant ;
0,1 g $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$; $T = 343 \text{ K}$; $t = 6 \text{ h}$).

Les pourcentages de consommation du TBHP en fonction du temps pour la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau 5% $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, en absence d'initiateur sont donnés dans le tableau 12. Les résultats montrent que la décomposition du TBHP est progressive en fonction du temps et n'est pas totale après une durée de 6 h. Pour les solvants acétone, acide acétique et sans solvant, en moyenne, 50 % de TBHP a réagi. Dans l'éthanol, qui a donné la plus faible conversion du cyclohexane, la consommation du TBHP est de l'ordre de 42 % après 6 h de réaction.

Tableau 12: Consommation du TBHP dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ en absence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de TBHP consommé après :</i>	
	<i>4 h</i>	<i>6h</i>
Sans solvant	25,77	49,57
Ethanol	22,98	42,61
Acétone	30,11	52,17
Acide acétique	35,70	50,43

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T= 343K.

Enfin, nous avons comparé les activités catalytiques du matériau 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ et du support V₂O₅-Al₂O₃ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP, réalisée en absence d'initiateur et dans différents solvants. Les conversions du cyclohexane obtenues sont représentées sur la figure 19.

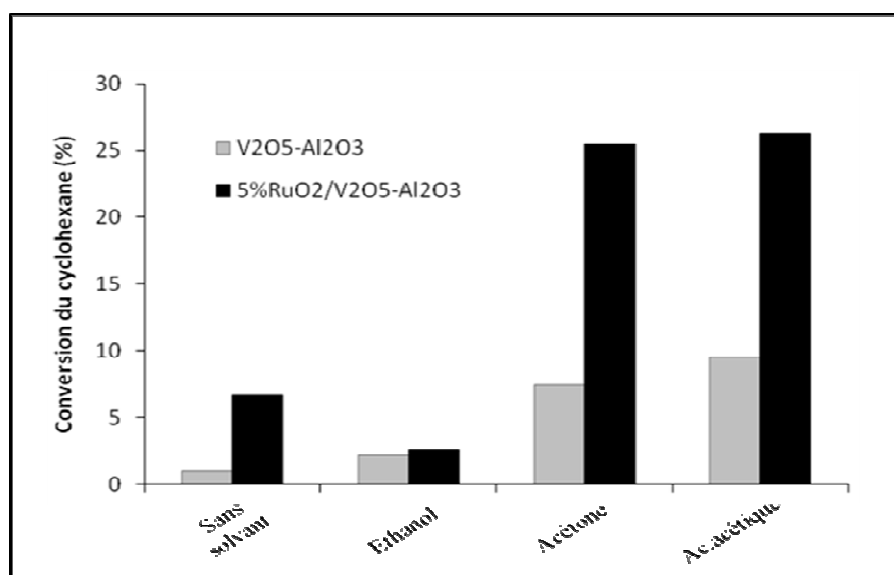


Figure 19: Oxydation du cyclohexane par le TBHP en absence d'initiateur dans différents solvants et en présence de V₂O₅-Al₂O₃ ou 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ comme catalyseur.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T = 343 K ; t = 6 h).

Nous pouvons dire que lors de l'utilisation du TBHP comme oxydant en absence d'initiateur, le catalyseur 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ est plus actif que le support V₂O₅-Al₂O₃ seul quelque soit le solvant de la réaction. L'oxyde de ruthénium a donc bien montré son effet positif vis-à-vis de la réaction étudiée.

4.2.2. Oxydation en présence d'initiateur

Nous avons réalisé des tests catalytiques d'oxydation du cyclohexane par le TBHP en présence du cyclohexanol comme initiateur. L'évolution des conversions du cyclohexane en fonction du temps est représentée sur la figure 20.

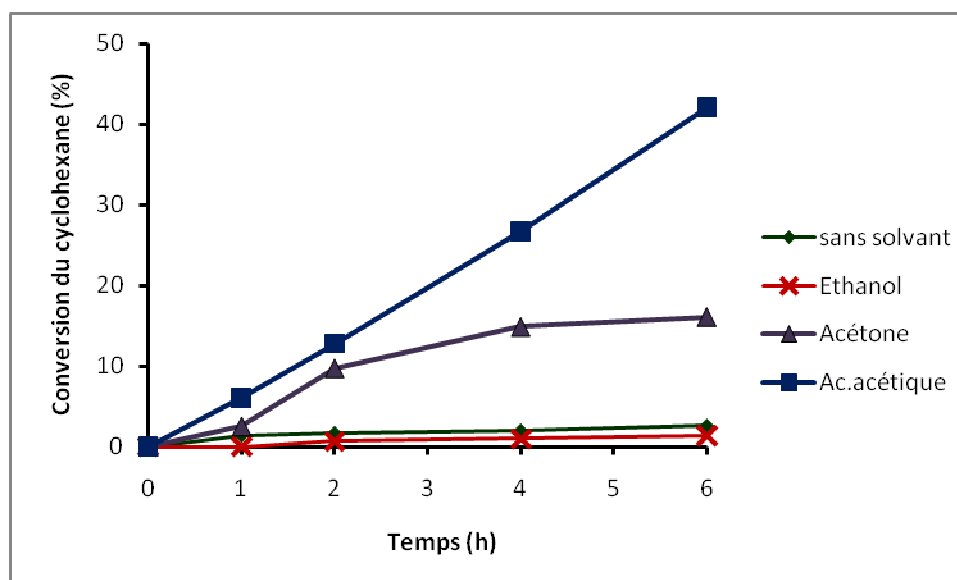


Figure 20: Conversion du cyclohexane en fonction du temps pour l'oxydation du cyclohexane par le TBHP, en présence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; T= 343 K ; t = 6 h).

Nous remarquons que les conversions du cyclohexane augmentent en fonction du temps de la réaction. Elles augmentent aussi en fonction du solvant de la réaction dans l'ordre suivant: éthanol < sans solvant < acétone < acide acétique.

Dans l'éthanol, la faible conversion observée suggère que l'éthanol a été préférentiellement adsorbé sur le cyclohexane, et, par conséquent, réduit le nombre de sites actifs disponibles pour d'oxydation du cyclohexane [62].

Dans l'acétone, la bonne conversion peut être attribuée au fait que l'acétone peut réagir avec les hydroperoxydes pour former le DMDO qui est un oxydant fort pour les composés organiques [26, 28].

Dans l'acide acétique, la haute conversion (42,07 %) obtenue peut s'expliquer par la formation des peracides actifs [13, 28, 34, 58].

Sur la figure 21, nous représentons les pourcentages des sélectivités en cyclohexanol (Cy-OH) et en cyclohexanone (Cy=O) après 6 h de réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; et ceci dans les différents solvants utilisés. Les résultats révèlent que le cyclohexanol est le produit majoritaire de la réaction.

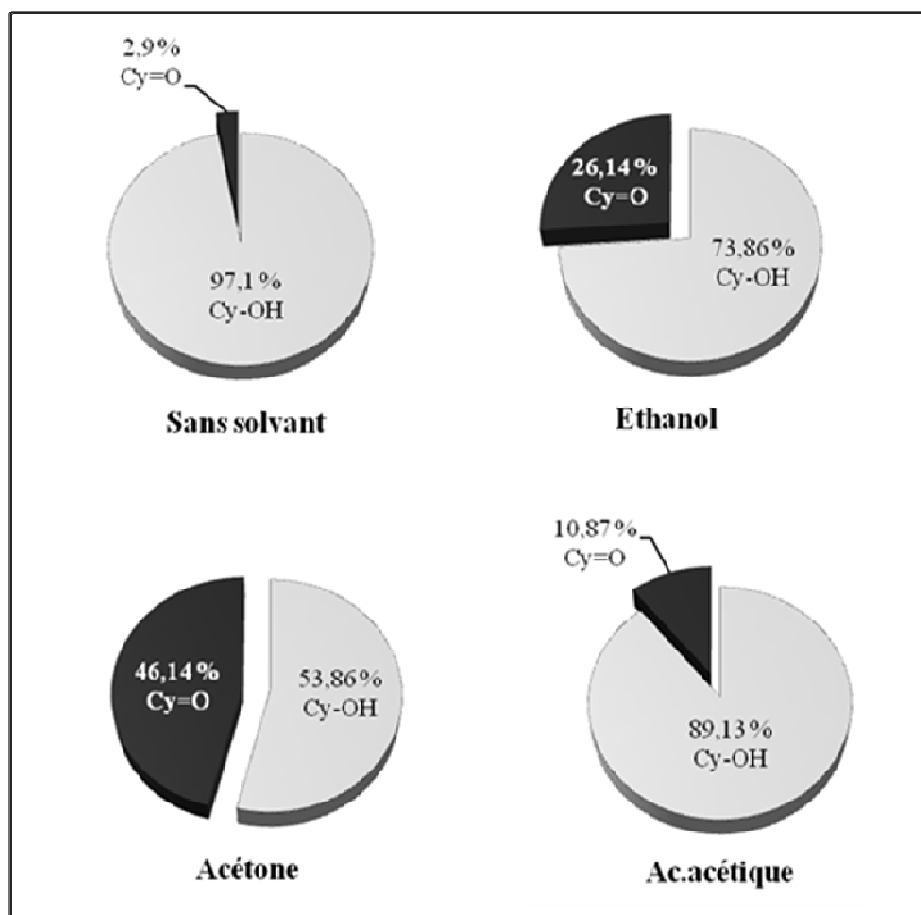


Figure 21: Sélectivités en cyclohexanol et cyclohexanone après 6 h d'oxydation du cyclohexane par le TBHP, en présence d'initiateur dans les différents solvants.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g RuO₂ /V₂O₅-Al₂O₃ ; T = 343 K ; t = 6 h).

En ce qui concerne la consommation de l'oxydant dans les réactions étudiées, le tableau 13 montre que là aussi la décomposition du TBHP n'est pas totale après 6 h de réaction ; le pourcentage de consommation est de l'ordre de 65 % dans les cas des tests catalytiques effectués dans l'acétone, l'acide acétique et sans solvant. Par contre, avec l'éthanol nous avons noté une faible consommation (38,11 %) ; ce qui explique la faible conversion du cyclohexane.

Tableau 13: Consommation du TBHP dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ en présence d'initiateur.

<i>Solvant</i>	<i>% de TBHP consommé après :</i>	
	<i>4 h</i>	<i>6h</i>
Sans solvant	42,99	65,21
Ethanol	29,05	38,11
Acétone	45,39	65,65
Acide acétique	45,70	65,21

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP ; 19 m.moles Cy-OH ; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur ; T = 343K.

Enfin, en comparant les activités catalytiques du matériau 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ et du support V₂O₅-Al₂O₃ dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par le TBHP, réalisée en présence d'initiateur et dans différents solvants (figure 22) ; nous remarquons que la présence de l'oxyde de ruthénium fait diminuer la conversion du cyclohexane en absence d'un solvant et surtout dans le solvant éthanol. Par contre, les rendements sont améliorés dans les cas des solvants acétone et acide acétique. Donc nous pouvons dire que les activités catalytiques du matériau 5% RuO₂/ V₂O₅-Al₂O₃ et du support V₂O₅-Al₂O₃ dépendent énormément du solvant de la réaction.

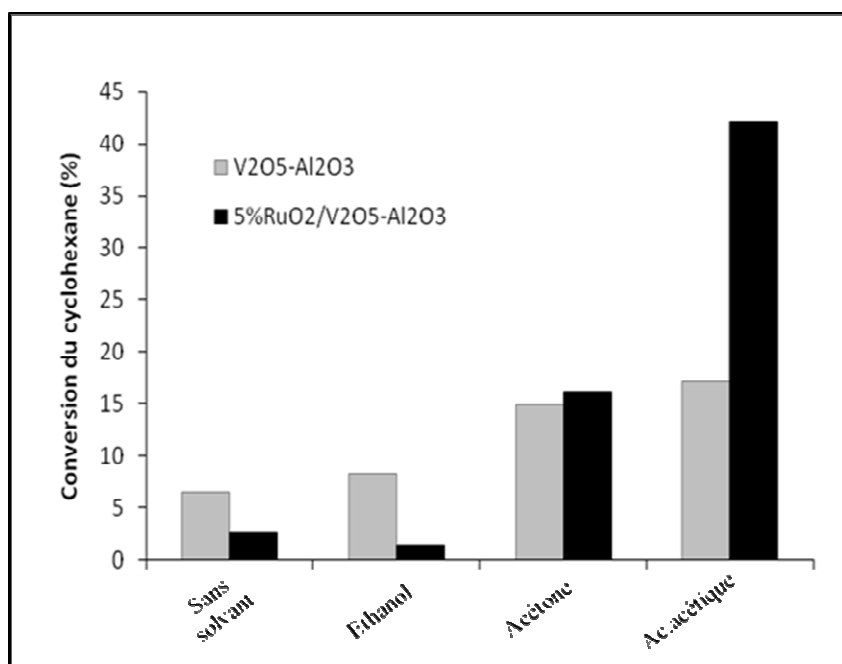


Figure 22: Oxydation du cyclohexane par le TBHP en présence d'initiateur dans différents solvants et en présence de $V_2O_5-Al_2O_3$ ou $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ comme catalyseur.

(Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; 66,5 m.moles TBHP; 19 m.moles Cy-OH; 24,8 mL solvant ; 0,1 g catalyseur; $T= 343\text{ K}$; $t= 6\text{ h}$).

4.3. Effet du rapport molaire entre le réactif et l'oxydant

Le rapport molaire entre le réactif et l'oxydant joue un rôle important dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats trouvés par E. L. Pires et al [31] ont montré que la formation des produits cyclohexanol et cyclohexanone augmente avec la quantité du TBHP ajoutée allant de 4 à 25 mmol et ceci pour la réaction catalysée par la zéolithe Y échangée avec le cérium Ce (III).

S. Santos et al [63] ont utilisé des complexes tungstophosphonates de Co, Mn et Fe dans l'oxydation du cyclohexane par H_2O_2 . En variant le rapport molaire cyclohexane/ H_2O_2 (1/2 et 1/4) ils ont obtenu une diminution de la sélectivité en cyclohexanol alors que la sélectivité en cyclohexanone augmente au début puis décroît après un certain temps. L'activité des catalyseurs augmente avec l'augmentation de la quantité de H_2O_2 .

E. F. Aboelfetoh et al [36] ont étudié l'influence de la quantité de H_2O_2 dans l'oxydation du cyclohexane catalysée par un catalyseur de type VO_x/Al_2O_3 . Ils ont observé

que la conversion du cyclohexane augmente avec l'augmentation de la quantité de l'oxydant et en parallèle ils ont eu une diminution de la sélectivité en hydroperoxyde de cyclohexyle (Cy-OOH).

Les résultats de P. Borath et al [39] ont montré que la conversion du cyclohexane augmente de 12,2 % à 83,2 % en passant d'un rapport molaire Cy/H₂O₂ de 1/3 à 1/5 ; et ceci après 24 h de réaction d'oxydation catalysée par VOPO₄.2H₂O/Al₂O₃. La sélectivité en cyclohexanol diminue de 77,5 % à 42,8 % et celle de la cyclohexanone passe de 22,5 % à 0,6%. Cette diminution a été expliquée par la formation du Cy-OOH qui était de 0 % pour le rapport molaire Cy/H₂O₂ = 1/3 et passe à 56,6 % pour le rapport 1/5.

En se référant aux exemples précédents, nous avons dans notre cas, essayé de voir l'effet du rapport molaire entre le cyclohexane et le TBHP dans la réaction d'oxydation du cyclohexane catalysée par le matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ en absence d'initiateur et en présence de l'acide acétique comme solvant. Nous avons déjà réalisé la réaction avec un rapport molaire Cy/TBHP = 1/1 théoriquement ; car sur le plan expérimental, nous avons mélangé le cyclohexane avec le TBHP (70 % dans l'eau) pendant 24 h à température ambiante afin d'éliminer la phase aqueuse du TBHP et seule la phase organique du mélange a été utilisée pour faire la manipulation. Le dosage iodométrique de cette phase a montré qu'elle contenait 82 % de TBHP pour 100 % de cyclohexane donc un rapport molaire de 1/0,8 en réalité. Le deuxième rapport molaire qu'on va étudier est de 1/2 donc nous avons doublé la quantité du TBHP tout en gardant les mêmes conditions expérimentales de la réaction test.

Sur le tableau 14, nous résumons les résultats obtenus avec les deux rapports molaires Cy/TBHP après 6 h de réaction.

Tableau 14: Effet du rapport molaire Cy/TBHP dans l'oxydation du cyclohexane.

<i>Rapport molaire Cy/TBHP</i>	<i>Cy-OH (mmol)</i>	<i>Cy=O (mmol)</i>	<i>Conversion du Cy (%)</i>	<i>TBHP consommé (%)</i>
1/1	10,94	6,53	26,28	50,43
1/2	9,46	0,59	15,11	58,39

Conditions de la réaction : 66,5 m.moles Cy ; n m.moles TBHP (n= 66,5 mmoles pour le rapport 1/1 et n= 133 mmoles pour le rapport 1/2); 24,8 mL acide acétique ; 0,1 g RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ ; T= 343 K ; t= 6 h.

Les résultats montrent une diminution de la conversion du cyclohexane lorsqu'on travaille avec un rapport Cy/TBHP de 1/ 2. Chose qui n'était pas attendue vu les travaux de recherche cités plus haut. Nous rappelons que, dans notre travail, toutes les conversions sont calculées de la manière suivante :

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{mmol de cyclohexanol} + \text{mmol de cyclohexanone}}{\text{mmol du cyclohexane initial}} \times 100$$

Donc on ne tenait compte que de la formation des deux produits cyclohexanol et cyclohexanone. Notons aussi que les valeurs trouvées sont les minimum aux quelles nous pouvons attendre puisqu'on peut avoir la formation d'autres produits comme par exemple l'hydroperoxyde de cyclohexyle (CHHP) ou autre mais nous n'avons pas pu les détecter par la CPG. De plus on n'arrivait pas vraiment à suivre l'évolution du cyclohexane par CPG en fonction du temps.

De ce fait, nous avons changé la méthode de calcul de la conversion du cyclohexane pour la réaction d'oxydation du cyclohexane effectuée avec le rapport Cy/TBHP= 1/2 ; en tenant compte de la quantité du cyclohexane convertie et non pas de la quantité des produits formés :

$$\% \text{ conversion} = \frac{\text{mmol de cyclohexane réagit}}{\text{mmol du cyclohexane initial}} \times 100$$

En faisant le calcul, nous avons effectivement remarqué une augmentation de l'activité catalytique. En doublant la quantité du TBHP, la conversion du cyclohexane atteint 53,98%. Ainsi, nous pouvons expliquer la diminution de la sélectivité en cyclohexanol et cyclohexanone par la formation d'autres produits que nous n'avons pas pu détecter par la CPG. Après 6 h de réaction, la décomposition du TBHP est de l'ordre de 58 % pour une conversion du cyclohexane d'à peu près 54 %, donc nous pouvons dire que le TBHP a bien servi à l'oxydation du cyclohexane.

4.4. Etude du recyclage du catalyseur 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃

La désactivation des catalyseurs provient, par exemple, de leur dégradation thermique ; ou de leur empoisonnement (des sites métalliques par les composés soufrés, des sites acides par des bases, etc...). Dans le but de vérifier la stabilité du matériau 5%

$\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous avons utilisé trois fois ce catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexane, en absence d'initiateur et en présence de l'acide acétique comme solvant. Nous avons choisis de travailler avec un rapport molaire Cy/ TBHP de 1/ 2 puisqu'avec ce rapport, nous avons obtenu la meilleure conversion du cyclohexane (53,98 %). Après chaque réaction, le catalyseur est récupéré par une simple filtration du mélange réactionnel, puis séché à l'étuve (120 °C) et enfin réutilisé dans la réaction test dans les mêmes conditions opératoires. Après 6 h de réaction, l'analyse du mélange réactionnel par CPG a montré une conversion du réactif cyclohexane de 51,3 % pour le deuxième cycle et de 49,66 % pour le troisième cycle. Il s'agit donc des conversions légèrement inférieures à celle rencontrée avec le catalyseur frais. Cette étude montre bien que notre catalyseur est stable et utilisable au moins trois fois.

4.5. Conclusion

En étudiant les performances catalytiques du matériau supporté 5% $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ vis-à-vis de la réaction d'oxydation du cyclohexane dans les différents solvants (éthanol, acétone et acide acétique), nous avons conclu que:

- ✓ En absence d'initiateur et en présence de l'eau oxygénée comme oxydant, un maximum de conversion du cyclohexane est de 4,4 % seulement, obtenue dans le solvant acide acétique avec une sélectivité de 77,81 % en cyclohexanone.
- ✓ La présence d'un agent de transfert de phase (initiateur) améliore l'activité catalytique du matériau dans la réaction oxydée par H_2O_2 . Dans l'acide acétique, la conversion du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone est de l'ordre de 40 % après une durée de 6 h.
- ✓ Le catalyseur 5% $\text{RuO}_2/\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une bonne activité en utilisant le TBHP comme oxydant en absence ou en présence d'initiateur. La haute conversion du cyclohexane est de l'ordre de 42 %, toujours dans le solvant acide acétique.
- ✓ La consommation du peroxyde d'hydrogène ou de l'hydroperoxyde de tertiobutyle en fonction du temps dépend du solvant de la réaction et de la présence ou non d'initiateur.

- ✓ L'activité catalytique du matériau étudié augmente en fonction du rapport molaire cyclohexane/ TBHP. En absence d'initiateur et en utilisant le solvant acide acétique, la conversion du cyclohexane est pratiquement deux fois plus grande (~ 54 %) lorsque la quantité du TBHP est doublée.
- ✓ Dans l'eau oxygénée, l'activité catalytique du matériau supporté augmente en fonction du solvant de la réaction selon l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Cependant, avec l'oxydant TBHP, l'éthanol a donné les faibles conversions.
- ✓ La sélectivité du système d'oxydation du cyclohexane catalysée par 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ varie en fonction de la nature du solvant, de l'oxydant et de la présence ou non d'initiateur.

5. Références bibliographiques

- [1] C. Hettige, K.R.R. Mahanama, D.P. Dissanayake; *Chemosphere* 43 (2001) 1079.
- [2] C. Resini, M. Panizza, F. Raccoli, M. Fadda, M.M. Carnasciali, G. Busca, E.F. Lopez, V.S. Escribano; *Appl. Catal A: Gen* 251 (2003) 29.
- [3] J. Hao, H. Cheng, H. Wang, S. Cai, F. Zhao, *J. Mol. Catal A: Chem* 271 (2007) 42.
- [4] I. Hammoumraoui, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2010.
- [5] M.S. Niasari, Z. Salimi, M. Bazarganipour, F. Davar; *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3715.
- [6] S. E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, *J. Mol. Catal A: Chem.* 223 (2004) 241.
- [7] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Prereira, R.S.da Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spimace, E. L. Pires, *Appl. Catal A* 211 (1999) 1.
- [8] S. Shylesh, P.P. Samuel, A.P. Singh, *Appl. Catal A: Gen* 318 (2007) 128.
- [9] R. Kumar, Sithambarama, S.L. Suib, *Journal of catalysis*, 226 (2009) 304.
- [10] C. B. Almquist, P. Biswas, *Appl. Catal. A: Gen* 214 (2001) 259.
- [11] R.S.da. Cruz, M.M. Dauch, U. Schuchardt, R. Kuma, *Stud. Surf. Sci. Catal* 130 (2000) 1037.

- [12] R.S.da Cruz, J.M.S. de. Silva, U. Arnold, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem. 171 (1-2) (2001) 251.
- [13] A. Sakthivel, P. Selvam, J. Catal. 211 (2002) 134.
- [14] H.X. Yuan, Q.H. Xia, H.J. Zhan, X.H. Lu, K.X. Su, Appl. Catal A: Gen 304 (2006) 178.
- [15] W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, J. Mol. Catal A: Chem 144 (1999) 91.
- [16] R. Raja, P. ratnasmay, Catal. Letters 48 (1997) 1.
- [17] R.S.da Cruz, J.M.S. de. Silva, U. Arnold, M.S. Secheli, U. Schuchardt, J. Chem. Soc 13 (2) (2002) 170.
- [18] A.C. Silva, T.L. Fernandez, N.M.F. Carvalho, M.H. Herbst, J. Bordinhao, A.H. Jr, J.L. Wardell, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes, Appl. Catal A: Gen 317 (2007) 154.
- [19] I.I. Moiseev, J. Mol. Catal. A : Chem 127 (1997) 1.
- [20] A. Bellifa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie 2009.
- [21] G. Bellussi, A. Carati, M. G. Celerici, G. Maddinelli, R. Millini, J. Catal 133 (1992) 220.
- [22] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, J. Catal 161 (1996) 11.
- [23] R. Bachir, I. Hammou-Mraoui, A. Choukchou-Braham, J. Soc. Alger. Chim 12 (2) (2002) 179.
- [24] J. E. Gallot, H. Fu, M. P. Kappor, S. Kaliaguine, J. Catal 161 (1999) 798.
- [25] E.L. Pires, U. Arnold, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem 169 (1-2) (2001) 157.
- [26] S.E. Kelly, in: B.M. Trost (Ed.), Comprehensive Organic Synthesis, Pergamon Press, Oxford, (1993) 834.
- [27] E. V. Espinacé, H. O. Pastore, U. Schuchardt, J. Catal. 157 (1995) 631.
- [28] A. Bellifa, D. Lahcene, Y. N. Tchenar, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, S. Bedrane, C. Kappenstein, Appl. Catal A: Gen., 305 (2006) 1.
- [29] Z. Li, X. An, P. Ren, W. Huang, K. Xie, Journal of natural gaz chemistry, 18 (2009) 379.
- [30] I. Sokmen, F. Sevin, J. Collid and Interface Science, 264 (2003) 208.
- [31] E. L. Pires, J. C. Magalhaes, U. Schuchardt, Appl. Catal A : Gen. 203 (2000) 231.
- [32] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M.E. Davis, J. Catal, 149 (1994) 261.
- [33] S. El. Korso, Mémoire de Magister, Tlemcen. 2002.
- [34] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Perreira, R.S. Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spinacé, E.L. Pieres. Appl. Catal. A: Gen. 211 (2001) 1.
- [35] S.M. Mendez, Y. Henriquez, O. Dominguez, L. D'ornelas, H. Krentzien, J. Mol. Catal A : Chem 252 (2006) 226.

- [36] E. F. Aboefletoh, R. Pietschnig, *Catal. Lett.* 127 (2009) 83.
- [37] K. Teramura, T. Tanaka, T. Hosokawa, T. Ohuchi, M. Kani, T. Funabiki, *Catal. Today* 96 (2004) 205.
- [38] K. Teramura, T. Tanaka, M. Kani, T. Hosokawa, T. Funabiki, *J. Mol. Catal A: Chem* 208 (2004) 299.
- [39] P. Borah, A. Datta, *Appl. Catal A: Gen* 376 (2010) 19.
- [40] Y. N. Tchenar, D. Lahcene, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*; 2 (3) (2011) 192.
- [41] J.Y. Wang, F.Y. Zhao, R.J. Liu, Y.Q. Hu, *J. Mol. Catal A: Chem.* 279 (2008) 153.
- [42] G. Lu, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Catal. Lett.* 97 (3-4) (2004).
- [43] G. Lu, D. Ji, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Appl. Catal A: Gen* 280 (2005) 175.
- [44] K. Teramura, T. Tanaka, T. Yamamoto, T. Funabiki, *J. Mol. Catal A: Chem.* 165 (2001) 299.
- [45] S. Yoshida, T. Tanaka, Y. Nishimura, H. Mizutani, T. Funabiki, *Proc. 9th Int. Cong. Catal.* 3 (1988) 1473.
- [46] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (84) (1988) 2987.
- [47] S. Yoshida, T. Tanaka, T. Harada, T. Hiraiwa, H. Kanai, T. Funabiki, *Catal. Lett.* 12 (1992) 277.
- [48] A. Khodakov, B. Olthof, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 205.
- [49] X. Gao, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1261.
- [50] B. Olthof, A. Khodakov, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1516.
- [51] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catalysis Today* 78 (2003) 25.
- [52] L. Zang, H. Kisch, *Angew. Chem. –Int. Edit.* 39 (2000) 3921.
- [53] B. Z. Zhan, M. A. White, T. K. Sham, J. A. Pincock, R. J. Doucet, K. V. R. Rao, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2195.
- [54] B. Z. Zhan, E. Iglesia, *Angew. Chem. –Int. Edit.* 46 (2007) 3697.
- [55] X. Fu, H. Yu, F. Peng, H. Wang, Y. Qian; *Appl. Catal A: Gen* 321 (2007) 190.
- [56] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidingey, E. Lundgren, C. J. Weststrate, J. N. Andersen, A. P. Seitsonen, H. Over, *Angew. Chem.- Int. Edit.* 47 (2008) 2131.
- [57] R. Lanza, P. Canu, S. G. Järas; *Appl. Catal A: Gen* 348 (2008) 221.
- [58] M. P. Chęciński, A. Brückner, J. Radnik, Köckritz, *Appl. Catal. A: Gen* 366 (2009) 212.

- [59] I. R. Hammoumraoui, R. B. Soulimane, S. E. Hamza Reguig, A. Choukchou- Braham, R. Bachir. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*; 1 (3) (2010) 239.
- [60] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A. M. B. Do Rego, A. M. Ferraria, S. Habibollahi, *Appl. Catal A: Gen* 393 (2011) 225.
- [61] W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang, Z. Yan, *Catal. Commun.*, 7 (2006) 387.
- [62] C.B. Almquist, P. Biswas, *Appl. Catal A: Gen* 214 (2001) 259.
- [63] I.C.M.S. Santos, J.A.F. Gamelas, M.S.S. Balula, M.M.Q. Simoes, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavalier, A.M.V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal A: Chem* 262 (2007) 41.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale et perspectives

Les méthodes d'élaboration des matériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. L'intérêt du procédé sol-gel est maintenant unanimement reconnu. Il offre de nouvelles approches pour la synthèse des oxydes mixtes et des oxydes supportés. Cette synthèse ainsi que le contrôle des propriétés d'usage ne sont pas des réalisations aisées. Les nombreux travaux de recherche ont révélé l'importance de la maîtrise des étapes de préparation sur les propriétés finales du catalyseur. L'objectif de ce travail était : **i**) d'élaborer des oxydes mixtes de type 20% Cr₂O₃-Al₂O₃, 20% CuO-Al₂O₃, X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) par la méthode sol-gel. Le matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ a été préparé par imprégnation. **ii**) d'étudier leur propriétés structurales et texturales et enfin **iii**) d'évaluer leur performance catalytique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Nous avons préparé nos matériaux oxydes mixtes à partir de l'alcoolate d'aluminium et des sels de métaux correspondants. La combinaison des différentes techniques d'analyse (DRX, adsorption/désorption d'azote, MEB, EDX, ATG-ATD, UV-Visible et IR) a permis de caractériser nos échantillons.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont permis de tirer les points importants suivants :

- ◆ La présence de la boehmite AlO(OH) et l'absence totale de toute forme cristalline du chrome ou de cuivre pour les oxydes mixtes 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et 20% CuO-Al₂O₃ calcinés à 300 °C indiquant une large dispersion des oxydes de Cr et de Cu sur la surface de l'alumine.
- ◆ Une structure amorphe pour tous les échantillons X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) calcinés à 300 et à 500 °C.
- ◆ La présence du ruthénium dans le matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃, calciné à 250 °C, mène à une structure cristalline qui montre la présence de RuO₂ et de la boehmite AlO(OH).
- ◆ L'oxyde de vanadium est présent dans un état amorphe très dispersé sur l'alumine dans le catalyseur 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃.

L'exploitation des résultats expérimentaux nous a permis de constater que tous les isothermes d'adsorption- désorption de N₂ des échantillons 20% CuO-Al₂O₃, X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) et 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ sont de type IV avec présence de boucles d'hystérésis indiquant la présence des mésopores. Le diamètre moyen des pores de ces

échantillons est situé entre 3 et 12 nm. La surface spécifique de l'oxyde mixte 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ est plus grande que celle de l'oxyde binaire 20% CuO-Al₂O₃. L'augmentation de la teneur du vanadium dans les xerogels X% V₂O₅-Al₂O₃ mène à une diminution de la surface spécifique, du volume poreux ainsi que le diamètre des pores du catalyseur. Enfin, les résultats montrent que le matériau 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃ présente une surface spécifique, un volume poreux et un diamètre des pores plus faibles que ceux du support 5% V₂O₅-Al₂O₃ seul.

La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de vérifier les pourcentages massiques des oxydes de cuivre, chrome, vanadium et ruthénium dans les catalyseurs 20% Cr₂O₃-Al₂O₃, 20% CuO-Al₂O₃, X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20) et 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. L'analyse a montré une distribution des constituants presque identique dans différentes zones de mesure ; et que nos échantillons, préparés par voie sol-gel ou par imprégnation, ne présentent aucun autre résidu mis à part les métaux étudiés. Nous avons signalé aussi que le vanadium était indétectable dans les matériaux 5% V₂O₅-Al₂O₃ et 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃.

L'analyse thermique ATG-ATD des échantillons 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et 20% CuO-Al₂O₃ calcinés à 300 °C a montré l'existence d'un pic endothermique correspondant à la perte de l'eau physisorbée. La perte de masse obtenue jusqu'à 400- 500 °C est attribuée à l'élimination des précurseurs de CuO et de Cr₂O₃ (nitrates) ainsi qu'à la décomposition des groupements hydroxyles et la transformation de la boehmite en alumine γ . Aux plus hautes températures, d'autres transformations accompagnées d'un effet exothermiques sont observées : la transformation de l'alumine γ en δ et puis l'alumine δ en θ . Pour l'oxyde mixte à base de chrome, nous avons remarqué que le Cr₂O₃ retarde la transformation de la phase de l'alumine d'où l'absence des pics exothermiques qui caractérisent les transformations de l'alumine δ en θ et puis cette dernière en alumine α (corindon ou corundum). Nous rappelons que l'analyse ATG-ATD des échantillons 20% Cr₂O₃-Al₂O₃ et 20% CuO-Al₂O₃ a été faite dans un domaine de température qui va jusqu'à 1000 °C.

Pour les xerogels X% V₂O₅-Al₂O₃ (X = 5, 10 et 20), l'analyse thermique qui a été réalisée jusqu'à 1200 °C ; a aussi montré l'existence d'un pic endothermique correspondant à la perte de l'eau physisorbée. La perte de masse obtenue jusqu'à 400- 500 °C a été attribuée à la décomposition des groupements hydroxyles et la transformation de la boehmite en alumine γ . Nous avons noté aussi la présence d'un autre pic endothermique au delà de 500 °C

correspondant à la fusion de V_2O_5 . Enfin, aux plus hautes températures nous retrouvons des pics exothermiques des trois transformations de la phase alumine (l'alumine γ en δ , l'alumine δ en θ et l'alumine θ en corindon) pour le catalyseur à 5% en masse de V_2O_5 . Cependant les catalyseurs à 10 et 20 % n'ont présenté que deux pics exothermiques car l'augmentation de la teneur en vanadium a retardé les transformations de phase de l'alumine.

Dans le cas du matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$, l'analyse ATG-ATD a montré une perte de masse entre 25 et 250 °C due à l'élimination de l'eau et du précurseur de ruthénium (acétate). Et puis, jusqu'à 500 °C la perte de masse est attribuée à l'élimination des groupements hydroxyles. Aucun pic exothermique, caractérisant un changement de phase, n'a été observé.

Nos échantillons oxydes mixtes ont été caractérisés par UV-Visible. Les résultats ont montré que:

- ◆ La bande caractéristique de l'alumine (située vers 262 nm) était masquée dans le xerogel $CuO-Al_2O_3$ à cause de la forte absorption du cuivre par rapport à l'alumine. Vers 672 nm, nous avons observé une bande qui correspond à la transition d-d de Cu^{2+} dans un environnement octaédrique.

- ◆ Le xerogel $Cr_2O_3-Al_2O_3$ présente deux bandes ; une à environ 267 nm attribuée transfert de charge entre Al^{3+} et O^{2-} et une autre vers 360 nm due à la transition électronique entre l'oxyde de chrome (VI) et l'oxygène.

- ◆ Les oxydes mixtes 5 % et 10% $V_2O_5-Al_2O_3$ présentent, en plus de la bande caractéristique du transfert de charge entre Al^{3+} et O^{2-} , une bande vers 340 nm correspondante à la transition électronique entre V^{5+} et l'oxygène.

- ◆ La bande caractéristique des espèces V^{5+} dans un environnement tétraédrique n'est pas très clair dans le spectre de l'échantillon 20% $V_2O_5-Al_2O_3$. Et la bande caractéristique de l'alumine est masquée à cause de l'augmentation de la concentration du vanadium.

- ◆ La présence du ruthénium dans le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ mène à une augmentation d'intensité (comparée au support seul). Le spectre présente une nouvelle bande de l'oxyde de ruthénium vers 395 nm.

Les résultats de l'analyse IR de tous nos échantillons préparés ont montrés des bandes correspondantes à l'élongation des groupements OH (provenant des molécules H_2O adsorbées à la surface des catalyseurs et/ ou aux groupements Al-OH formés par l'hydrolyse des alkoxydes), à la déformation de l'eau et aux composés carbonate et carboxylate formés par adsorption du CO_2 atmosphérique à la surface du catalyseur (cette dernière bande est absente

dans les échantillons 5% et 10 % $V_2O_5-Al_2O_3$). Pour l'oxyde mixte à base de cuivre, nous retrouvons une bande qui correspond à la liaison Al-O-Cu. Pour les oxydes mixtes à base de vanadium, nous retrouvons des bandes correspondantes à l'élongation des liaisons V=O et V-O et la vibration couplée entre V=O et V-O-V. Enfin, dans le catalyseur à base de ruthénium, nous retrouvons des bandes de vibration de la liaison Ru-O et de déformation de Ru-O-H.

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons étudié les performances catalytiques de nos matériaux dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en présence de H_2O_2 ou TBHP comme oxydant ; en présence ou en absence d'initiateur ; et dans différents solvants (éthanol, acétone et acide acétique). Nous avons suivi la réaction en fonction du temps en faisant des analyses du mélange réactionnel par CPG. La décomposition du TBHP ou H_2O_2 est vérifiée par un dosage iodométrique.

A travers ces tests catalytiques nous avons conclu que nos matériaux sont des catalyseurs actifs vis-à-vis de la réaction considérée et que dans la majorité des cas étudiés, la présence d'un initiateur dans le mélange réactionnel améliore leur activité catalytique. Prenons l'exemple du catalyseur 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ qui a présenté une conversion de 4,4 % seulement en absence d'initiateur et en présence de H_2O_2 et l'acide acétique. Cette conversion est presque 10 fois plus grande (40 %) en présence d'initiateur.

En étudiant l'effet du solvant de la réaction, nous avons observé que l'utilisation d'un solvant polaire rend les catalyseurs plus actifs. Dans la plus part des systèmes d'oxydation étudiés, l'activité catalytique de nos échantillons augmente en fonction du solvant dans l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique.

Nous avons remarqué que la sélectivité en Cy-OH et Cy=O dépend du catalyseur utilisé, de la nature de l'oxydant, de la présence ou non d'initiateur et de la nature du solvant de la réaction.

L'utilisation du TBHP comme oxydant et l'acide acétique comme solvant en présence d'un initiateur mène à une conversion de 7 % avec le catalyseur 20% $CuO-Al_2O_3$ et de 12,18% avec l'échantillon 20% $Cr_2O_3-Al_2O_3$. Les activités de ces oxydes mixtes baissent en présence de l'oxydant H_2O_2 sauf dans le cas où on utilise l'acétone comme solvant, nous avons observé une légère augmentation de la conversion du cyclohexane par rapport à celle de la réaction oxydée par le TBHP.

Nous avons étudié l'influence de la teneur du vanadium sur l'activité catalytique des xerogels $V_2O_5-Al_2O_3$ et nous avons montré que quelque soit l'oxydant et le solvant utilisés leur activité diminue avec l'augmentation du pourcentage massique en V_2O_5 . Le catalyseur 5% $V_2O_5-Al_2O_3$ a montré les meilleures performances catalytiques pour l'oxydation du cyclohexane. Il a présenté une conversion de 40,36 % et une sélectivité en cyclohexanol de 73,17 % dans le solvant acide acétique et avec l'oxydant H_2O_2 .

Pour les systèmes d'oxydation catalysés par le matériau 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$, nous avons noté de bonnes activités en utilisant le cyclohexanol comme initiateur et le TBHP comme oxydant. La haute conversion du cyclohexane est de l'ordre de 42 % dans l'acide acétique. En absence d'initiateur, nous avons obtenue une conversion de 26,28 %. De ce fait, nous avons essayé d'améliorer ce résultat en doublant la quantité du TBHP dans le mélange réactionnel (rapport molaire Cy/TBHP = 1/2) ; et effectivement nous avons eu une conversion plus grande (≈ 54 %). Nous avons constaté en parallèle une diminution de la sélectivité en mélange cyclohexanol- cyclohexanone ; ce qui est expliqué par la formation d'autres produits que nous n'avons pas pu détecter par la CPG.

Enfin, nous avons étudié le vieillissement du catalyseur 5% $RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ et nous avons montré que la conversion diminue légèrement après deux cycles de réutilisation de ce catalyseur dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

L'oxydation du cyclohexane reste un domaine très vaste à explorer vu le grand nombre de paramètres qui peuvent être étudiés afin d'améliorer les conditions opératoires de la réaction. Nous envisagerons donc par la suite, d'étudier par exemple l'effet de la température de la réaction et l'effet de la masse du catalyseur. D'autre part nous pensons à élargir le domaine d'utilisation de nos oxydes mixtes et oxydes supportés vers d'autres réactions intéressantes.

Résumé

L'objectif de ce travail a été axé sur la préparation des oxydes mixtes de type $X\% M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cu, Cr, V$) par la méthode sol-gel et du matériau $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ par imprégnation. Leurs performances catalytiques ont été par la suite évaluées en oxydation du cyclohexane par H_2O_2 ou TBHP dans des conditions douces. Ces catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : DRX, adsorption-désorption de N_2 , EDX couplée au MEB, ATG-ATD, UV-Vis et IR. Les résultats ont montré la présence des mésopores dans ces matériaux avec une variation de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre des pores en fonction de la nature du métal et de la teneur en second oxyde ; la présence de la phase boehmite dans $20\% CuO-Al_2O_3$, $20\% Cr_2O_3-Al_2O_3$ et $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$; une structure amorphe des oxydes mixtes $X\% V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10, 20$). Les matériaux préparés ont montré une bonne activité catalytique et une bonne sélectivité en mélange cyclohexanol-cyclohexanone. Les conversions du cyclohexane dépendent de la nature du solvant de la réaction, de l'agent oxydant et de la présence ou non d'initiateur. L'activité catalytique augmente en fonction du solvant dans l'ordre suivant : sans solvant < éthanol < acétone < acide acétique. Une diminution de la conversion avec l'augmentation de la teneur en vanadium a été notée.

Mots clés : oxyde mixte, sol-gel, oxydation du cyclohexane.

Abstract

The objective of this work was centered on the preparation of $X\% M_xO_y-Al_2O_3$ ($M = Cu, Cr, V$) mixed oxides by the sol-gel method and $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$ material; then evaluated their catalytic performances in oxidation of cyclohexane by H_2O_2 or TBHP under mild conditions. These catalysts were characterized by various techniques: XRD, Nitrogen adsorption-desorption, SEM, TGA-TDA, UV-Vis and IR. The results showed the presence of mesopores in the materials and the specific area, the pore volume and the pore diameter values related to the nature and the content of the second oxide; the presence of boehmite phase in $20\% CuO-Al_2O_3$, $20\% Cr_2O_3-Al_2O_3$ and $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$; an amorphous structure for $X\% V_2O_5-Al_2O_3$ ($X = 5, 10, 20$) mixed oxides. The prepared materials exhibited good activity and selectivity in cyclohexanol-cyclohexanone. The conversions of cyclohexane are greatly affected by the solvent of reaction, the oxidant agent and by the presence or no of an initiator. The catalytic activity increases according to the solvent in the following order: without solvent < ethanol < acetone < acetic acid. A reduction in the conversion with the increase in the vanadium content was noted.

Key words : mixed oxide, sol-gel, cyclohexane oxidation.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير الأكسيدات المختلطة من نوع: $(M = Cu, Cr, V) X\% M_xO_y - Al_2O_3$ بطريقة Sol - gel و $5\% RuO_2 / V_2O_5 - Al_2O_3$. تم تطبيق هذه المحفزات في دراسة أكسدة cyclohexane بوجود H_2O_2 أو TBHP. تلقت هذه المواد عدة تحاليل تقنية: DRX، BET، MEB، ATG - ATD، UV-Vis و IR. النتائج كشفت عن وجود mésopores مع تغير مساحة السطح، حجم المسام وقطرها على أساس طبيعة المعدن وكمية الأكسيد الثاني، عن وجود الطور Boehmite في المواد $20\% CuO-Al_2O_3$ ، $20\% Cr_2O_3-Al_2O_3$ و $5\% RuO_2/V_2O_5-Al_2O_3$. أظهرت المواد المحضرة نشاطا تحفيزيا جيدا وإنتقائية في إنتاج cyclohexanol- cyclohexanone. النشاط التحفيزي يتعلق بطبيعة المذيب والمؤكسد وبوجود المبادر أو عدمه. فعالية المحفزات تزداد بدلالة المذيب وفقا للترتيب التالي: $éthanol < acétone < acide acétique < بدون مذيب$. انخفضت فعالية المحفز $V_2O_5-Al_2O_3$ مع ارتفاع كمية vanadium.

كلمات مفتاحية: أكسيد مختلط، sol-gel، أكسدة cyclohexane.