

## Introduction générale

La découverte des matériaux mésoporeux organisés en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil est un tournant dans l'histoire des nanomatériaux [1,2]. Soucieux d'augmenter la taille des pores des zéolithes utilisées jusque là pour la catalyse, l'équipe du Dr. Kresge a développé une technique consistant à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactifs selon le procédé sol-gel, puis à éliminer le tensioactif pour libérer des pores. Les zéolithes sont des matériaux microporeux, la taille des pores est liée à celle des ammoniums quaternaires utilisés comme « Template ». Par conséquent, des agrégats plus volumineux tels que les micelles de tensioactifs devaient pouvoir permettre d'obtenir des matériaux avec des pores plus larges : matériaux mésoporeux. L'analyse des matériaux silicatés préparés ainsi a mis en évidence la formation de mésopores de même taille et des surfaces spécifiques élevées. En réalité, des travaux antérieurs avaient déjà permis d'obtenir des matériaux ayant des caractéristiques similaires, mais les structures n'avaient jusque là pas pu être identifiées [3,4].

Ces travaux ont montré que les interactions entre les phases organiques et inorganiques conduisent à l'assemblage coopératif de la phase inorganique autour des micelles de tensioactif puis à la formation de silices mésostructurées. Ce mécanisme est appelé Cooperative Templating Mechanism (CTM). Une autre voie de synthèse utilisant également des systèmes à base de tensioactifs a été proposée pour préparer des matériaux organisés à base de silice. La polymérisation a lieu cette fois-ci directement autour de cristaux liquides. Cette voie de synthèse est appelée Liquid Crystal Templating (LCT). Les matériaux mésoporeux structurés présentent des propriétés très intéressantes pour des domaines divers, tels que la nanofiltration et l'encapsulation de principes actifs. Ils peuvent également être utilisés en tant que support pour la catalyse.

Depuis 1992, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de ces matériaux. Différents types de tensioactifs et de précurseurs inorganiques ont été utilisés pour synthétiser des matériaux présentant des structures variées. Les chercheurs ont par la suite incorporés des hétéroéléments dans les structures silicatées agrandissant encore le champ d'application de ces matériaux.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux incorporés du Cobalt via différentes stratégies "Synthèse directe avec ajustement de pH, post-synthèse et assemblage de nanoparticules Co-MFI autour de copolymère tribloc"  $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ : OE :Oxyde d'éthylène OP :Oxyde de propylène.et ceci selon différents rapport Si/Co=(20,60) .

Le deuxième volet concerne la caractérisation des matériaux synthétisés et leur application dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres

- Le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux
- Le chapitre II concerne la préparation des matériaux mésoporeux incorporés du Cobalt et décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Le chapitre III résultats et discussions.

## I. Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications. Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires. Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiciforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau. Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important. Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Organisés selon deux voies : le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel.

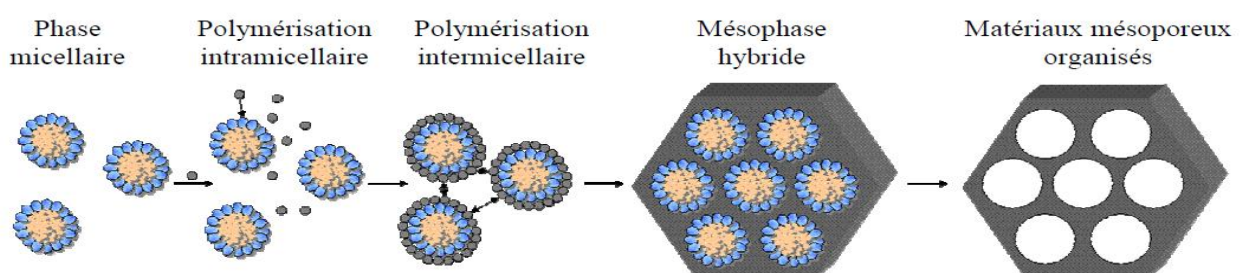
### I-1 Les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux

#### a) Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 [5], est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique  $\text{M}(\text{OR})_z$ , s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

#### b) Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la Silice [1,2]

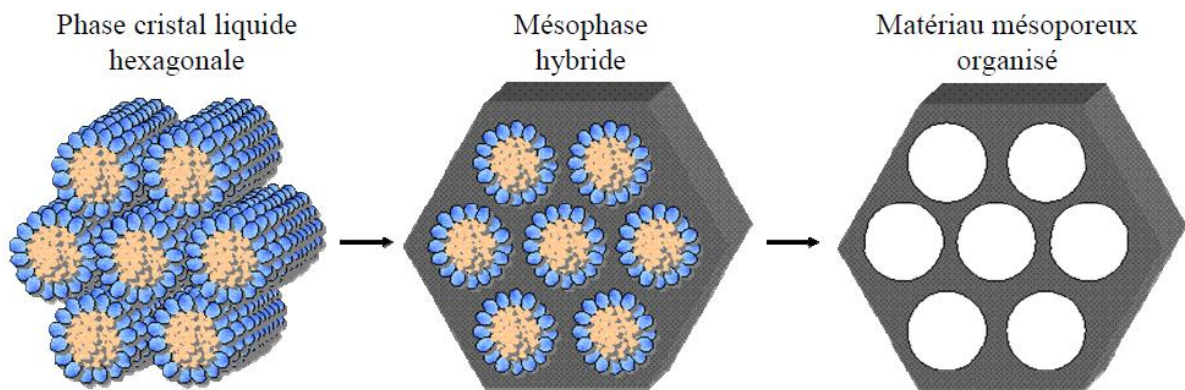


**Figure I-1** : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

La première étape de ce mécanisme (**Figure I-1**), la polymérisation intramicellaire, est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique. Le matériau final est obtenu après élimination du tensioactif, soit par calcination, soit par extraction par un solvant (en général l'éthanol) lorsque le tensioactif utilisé est non ionique.

**c) Le mécanisme transcriptif LCT**

Le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating a été proposé pour la première fois par Mobil en 1992 pour expliquer la formation des mésostructures organisées M41S (**Figure I-2**). Toutefois, il s'avère que celui-ci n'était pas responsable de la formation des matériaux M41S, mais sa validité a été confirmée quelques années plus tard avec d'autres synthèses. Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 [6] pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.



**Figure I-2: Mécanisme transcriptif LCT.**

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée.

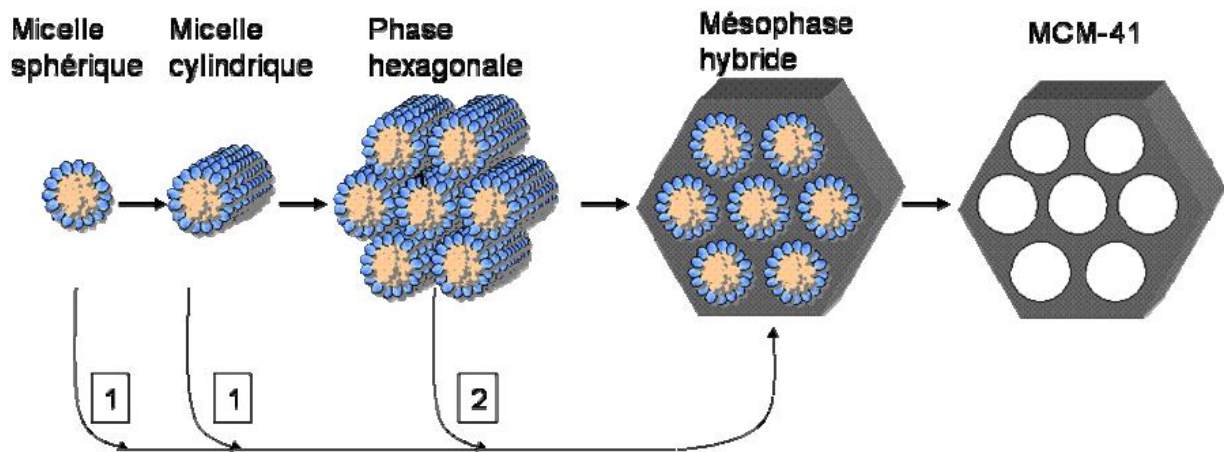
Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus probable de

structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs.

## I-2 Les différents types de matériaux silicatés

### a) Matériaux préparés à partir du mécanisme CTM

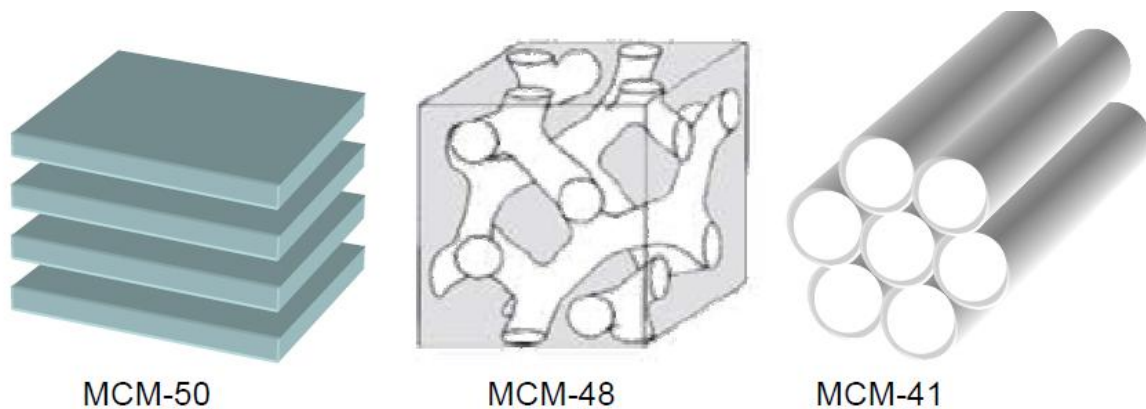
Les premiers matériaux mésoporeux de la famille M41S (**Figure I-4**) préparés par les chercheurs de chez Mobil ont été synthétisés à partir de micelles de tensioactifs cationiques, les sels d'ammonium quaternaires  $C_nH_{2n+1}n+(CH_3)$  (avec  $8 < n < 18$ ). Les précurseurs inorganiques utilisés sont des silicates ou des aluminosilicates et la synthèse est réalisée en milieu basique. La formation de la mésophase hybride met en jeu des interactions directes de type  $S^+I^-$ . Le mécanisme CTM correspond à la voie 1 du mécanisme proposé par Mobil présenté sur la figure I-3, la voie 2 étant le mécanisme transcriptif ou Liquid Crystal Templating[1,2].



**Figure I-3:** Mécanisme de formation des MCM-41 proposé par Mobil.

Vartuli et al ont montré que les conditions de synthèse utilisées ne permettaient pas de former des cristaux liquides, puisque la concentration en tensioactif dans l'eau a été prise à 25% [7]. De plus, des études in situ par RMN  $^{14}N$  ont également montré que la phase cristal liquide ne se développe pas pendant la synthèse [8]. La formation des MCM-41 est donc gouvernée par un mécanisme d'auto-association CTM. Les matériaux ainsi obtenus présentent des structures poreuses ordonnées et une distribution de taille des pores homogène, souvent centrée entre 2 et 10 nm. En faisant varier le rapport tensioactif/silice, différentes structures analogues à celles des cristaux liquides ont été obtenues et sont reportées sur la figure I-4.

Ainsi, pour des rapports cetyltriméthylammonium/silice (CTA-/SiO<sub>2</sub>) inférieurs à 1, les matériaux présentent une structure hexagonale (MCM-41) de symétrie P6mm, pour un rapport CTA-/SiO<sub>2</sub> de 1 ; les matériaux présentent une structure cubique (MCM-48) de symétrie Ia3d et pour des rapports CTA-/SiO<sub>2</sub> compris entre 1 et 2 les matériaux présentent une structure lamellaire (MCM-50) [1,9].



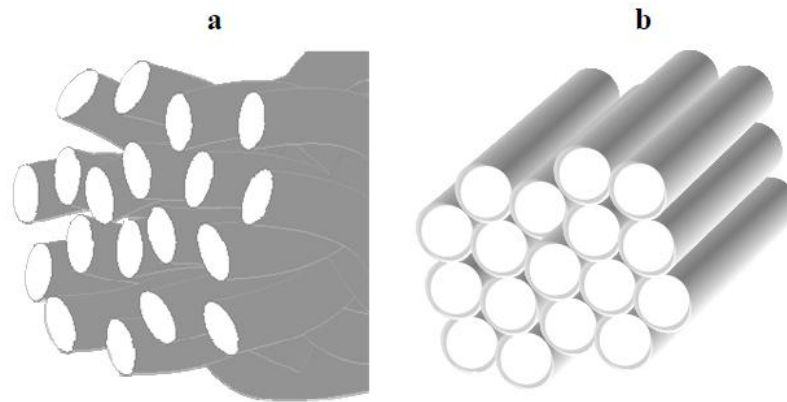
**Figure I-4:** Représentation des matériaux de la famille des M41S.

L'effet de la longueur de la chaîne hydrophobe a été étudié par Beck et al. Ils ont mis en évidence l'augmentation du diamètre des pores avec l'augmentation du nombre de carbones de la chaîne hydrophobe. L'augmentation de la taille des pores, par ajout d'un agent gonflant hydrophobe qui se solubilise au coeur de la micelle, a également été mise en évidence. L'ajout de mésitylène a permis d'augmenter le diamètre des pores jusqu'à 10 nm [2].

En 1994, Huo et al. préparent à partir du même tensioactif les premiers matériaux mésoporeux de type SBA (Santa Barbara Amorphous), équivalent des structures MCM-41, mais en se plaçant en milieu acide [10,11]. Les SBA sont préparés à température ambiante et, par rapport au MCM-41, le temps de synthèse est réduit. En milieu acide, les interactions entre les espèces organiques et minérales sont de type électrostatique directe ( $S^+X^-$ ).

En 1994, Tanev et Pinnavaia ont publié les premières synthèses de matériaux mésoporeux silicatés à partir de tensioactifs non ioniques [12,13]. Les tensioactifs utilisés sont des amines primaires de type  $C_nH_{2n+1}NH_2$  (avec  $8 < n < 18$ ) et la mésophase hybride est formée par liaisons hydrogène (interaction N-O...O). L'utilisation de tensioactifs non ioniques permet d'éliminer facilement le tensioactif par lavage à l'éthanol. Ces matériaux appartiennent à la famille des HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) et présentent une structure moins ordonnée que les matériaux de la famille des M41S, mais l'épaisseur des parois des pores est plus importante.

En 1995, Bagshaw et al. publient les premières synthèses de matériaux mésoporeux à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcool gras polyéthoxylés et de copolymères à blocs amphiphiles. Ces composés non ioniques sont moins toxiques que les amines utilisées pour les matériaux de type HMS [14]. Les synthèses sont effectuées en milieu acide et les interactions entre le tensioactif et la silice sont de type  $S^0T^0$ . La structure de ces matériaux est vermiforme ce qui correspond à un arrangement irrégulier des pores (Figure I-5). Ces matériaux ont été appelés MSU (Michigan State University).



**Figure I-5 :** *Structure vermiforme de type HMS ou MSU (a) et structure hexagonale de type MCM-41 (b)*

En 1998, Zhao et al. préparent à partir de copolymères à blocs amphiphiles des matériaux mésoporeux organisés dont les pores sont plus larges. La synthèse se déroule en milieu super acide et l'interaction entre le tensioactif et la silice est de type  $(\text{SOH}^+)(\text{XT}^+)$ . Ces matériaux appartiennent à la famille des SBA. Le diamètre des pores peut atteindre 30 nm après ajout de triméthylbenzène qui joue le rôle d'agent gonflant. Les SBA présentent une importante stabilité hydrothermale [15]. Cette même méthode a été utilisée à partir d'une large gamme de tensioactifs hydrogénés non ioniques pour préparer des matériaux qui présentent une grande diversité de structure [16].

Attard et al [17] ont utilisé des tensioactifs hydrogénés non ioniques de type alcools gras polyéthoxylés  $\text{C}_m\text{EO}_n$  en milieu acide pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Les matériaux présentent un arrangement hexagonal des pores pour des rapports eau/tensioactif bien définis. Les structures hexagonales sont obtenues lorsque le rapport eau/tensioactif utilisé pour la synthèse correspond soit à la présence de micelles, soit à celle de cristaux liquides de phase hexagonale

***b) Matériaux préparés à partir du mécanisme LCT***

La première vraie synthèse de matériaux mésoporeux selon le mécanisme transcriptif TLCT (True Liquid Crystal Templating), correspondant à la voie 2 du mécanisme proposé par Mobil (**Figure I-3**), a été réalisée par Attard et al en 1995 [6]. Des matériaux présentant un arrangement hexagonal des canaux ont été préparés à partir de la phase cristal liquide hexagonale du tensioactif  $\text{C}_{12}\text{EO}_8$  avec une concentration en tensioactif dans l'eau s'élevant à 50%. La quantité de méthanol produit lors de l'hydrolyse du précurseur silicaté (tétraméthoxysilane noté TMOS) étant suffisante pour détruire la phase cristal liquide, l'alcool est éliminé pendant la synthèse par évaporation sous vide. Afin de varier les structures des matériaux, les phases cubiques et lamellaires du système à base de  $\text{C}_{16}\text{EO}_8$  ont également été utilisées comme empreintes pour préparer des matériaux mésoporeux aux structures analogues.

Göltner et al. ont préparé des matériaux mésoporeux organisés selon le mécanisme transcriptif en utilisant comme moule des copolymères à blocs amphiphiles. Ces matériaux présentent des diamètres de pores plus larges, des murs plus épais et une meilleure stabilité comparés aux matériaux synthétisés avec des tensioactifs de poids moléculaire plus faible [18]. Par la suite, Feng et al. [19] ont préparé des matériaux mésoporeux organisés à partir de copolymères à blocs amphiphiles avec des systèmes ternaires eau/tensioactif/butanol et quaternaires eau/tensioactif/butanol/huile. Le butanol joue ici le rôle de co-tensioactif et l'huile celui d'agent gonflant. Cette méthode permet de préparer des matériaux mésoporeux en gardant un bon contrôle de la structure de la silice et de la taille des pores.

Attard et al [17] ont montré qu'en se plaçant dans la phase cristal liquide hexagonale, des silices structurées selon une symétrie hexagonale sont obtenues.

En 2002, Safty et al [20] réussissent à réaliser l'empreinte de divers cristaux liquides du système à base de  $C_{18}EO_{10}$  dans l'eau. En changeant le rapport eau/tensioactif, différents types de cristaux liquides sont formés et il est ainsi possible de préparer des matériaux ayant des structures diverses

Safty et al. ont également préparé, à partir de tensioactifs hydrogénés et de plusieurs alcanes, des matériaux mésoporeux organisés désignés HOM (Highly Ordered Silica Monoliths) [21,22]. En fonction des rapports eau/tensioactif et tensioactif/TMOS ainsi que de la nature de l'huile incorporée, les matériaux obtenus adoptent une grande variété de structures.

Xiaochen Liu et al [23] ont synthétisé et testé le Co/SBA-3 dans l'oxydation en phase liquide du cyclohexane dans des conditions de réaction plus douces ils utilisent l'eau oxygénée (30%) comme oxydant et de l'acide acétique comme solvant. La conversion était de 91,6% et la sélectivité en cyclohexanone était de 64,3%.

Sreevardhan et al [24] ont synthétisé des catalyseurs Co-SBA-15 par synthèse directe et par imprégnation post-synthétique à deux chargements différents de Co ; 1,2 et 2% en poids. Ils ont testé ces catalyseurs dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans utiliser de solvant sous pression modérée de  $O_2$  à 433 K, les catalyseurs ont montré des TOF très élevés vers l'oxydation de cyclohexane en cyclohexanone et le catalyseur Co-SBA-15 chargé 2% en poids a montré une conversion maximale de 9,4% du cyclohexane et 78% de sélectivité en cyclohexanone.



## II- Incorporation des métaux de transition des les matériaux mésoporeux

Dans les matériaux silicique, l'incorporation des hétéroatomes tel que Co,Al, Ti, Cu et V dans des matériaux mésoporeux silicique tels que MCM-41 et SBA-15 a été mise en application pour créer des sites catalytiquement actifs, une capacité d'échange ionique et par conséquent, une activité catalytique. [25,27]

Il y'a deux différentes méthodes de création des sites catalytiquement actifs dans le système mésoporeux [28]:

- (i) En ajoutant des ions métalliques dans le gel de synthèse de la phase silicique avant le traitement hydrothermique
- (ii) Par incorporation post-synthétique.

L'inconvénient de la première méthode est l'obtention des matériaux moins ordonné du à la distorsion des cristaux liquides par les ions métalliques au cours de la synthèse et l'avantage du traitement post-synthétique est que l'incorporation se fait dans un matériau mésoporeux ordonné avec une surface spécifique très élevée.

Il ya deux différentes manières pour le traitement post-synthétique: greffage des espèces précurseurs de la phase vapeur et la technique d'imprégnation par voie humide. Dans la première, il y'a une faible incorporation mais sans modification des pores. La technique d'imprégnation par voie humide, cependant, permet une incorporation plus élevée, mais exige beaucoup de précautions dans la préparation sinon la structure peut être affectée [29]

Toutefois, il est très difficile d'introduire des ions métalliques directement dans la charpente silicique de la SBA-15 due à la dissociation facile de la liaison métal-O-Si sous des conditions hydrothermales fortement acides. La substitution isomorphe des hétéroatomes dans le matériau mésoporeux SBA-15 pourrait conduire à un catalyseur efficace pour les réactions impliquant des molécules plus volumineuses. Ainsi, de nombreuses synthèse : directe et post- synthèses ont été élaborées pour incorporer Al, Co, V, Zr et Ti dans la SBA-15 [30,34].

Yue et al [35] ont rapporté la synthèse directe d'Al-SBA-15 à pH 3 et ils ont constaté que l'activité catalytique dans le craquage de cumène est plus élevé que celle de Al-MCM-41. Or, la capacité d'échange ionique d'adsorption et les propriétés catalytiques de l'aluminosilicate sont dus à la présence de sites acides. Les difficultés de la synthèse directe d'Al-matériaux mésoporeux dans des conditions acides sont dues à la dissociation trop facile de la liaison Al-O-Si et à la différence remarquable entre les vitesses d'hydrolyse de silicium et des alcoolates d'aluminium.

Il est à noter que la SBA -15 incorporée par des hétéroatomes a montré une activité accrue dans diverses réactions chimiques par rapport à la SBA-15 en raison de la création des sites acides

par incorporation du métal [36] L'incorporation du Fe dans la structure de la SBA-15 par voie hydrothermales a été rarement signalée [37].

Il a été rapporté que les espèces de Fe dans la structure de matériaux mésoporeux tels que MCM-41[38] et MCM-48 [39] sont tétraédriques mais qu'ils s'échappent facilement du réseau et se transforment en oxydes de fer lorsque ces matériaux sont calcinés à haute température pour éliminer l'agent structurant.

Les ions métalliques sont généralement à l'état isolé en milieu acide, alors qu'ils sont facilement précipiter dans la solution pour former des oxydes métalliques en milieu basique. Par conséquent, les ions métalliques devraient être plus fortement dispersés dans le métal-matériaux mésoporeux préparés dans des conditions acides que ceux préparés dans des conditions basiques.

De ce point de vue, il est plus approprié de préparer des matériaux mésoporeux dans des conditions acides. [40,41].

L'incorporation du Pt dans la SBA -15 en milieu neutre et en utilisant un surfactant neutre a été étudiée par Song et al [42], ils ont trouvé que le matériau Pt/ SBA-15 possède une structure ordonnée avec une bonne dispersion de nanoparticules de Platine.

Bailiche [43] a incorporé le Fer dans la SBA-15 par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide et elle a montré que la synthèse n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier pour les rapports Si/Fe utilisés (Si/Fe=20 et 60).

Wang et al [44] ont étudié l'effet du solvant dans le quel le nitrate de cobalt est dissout, sur la structure de la SBA-15. L'utilisation de l'acétone et de l'éthanol ne montre pas la présence de l'oxyde de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et le métal est incorporé dans la matrice mésoporeuse.

Chen et al [45] ont ajusté le pH des catalyseurs Co-SBA-15 par NaOH ; les matériaux préparés à pH 3 ont une surface et un volume poreux plus élevés.

Tsoncheva et al [46] ont rapporté l'incorporation du Co par witness imprégnation dans les matériaux mésoporeux SBA-15, KIT-5 et KIT-6. Les différentes analyses ont montré une dispersion homogène du métal avec une bonne réductibilité permettant aux catalyseurs à être très actifs en oxydation d'acétate d'éthyle.

Baoshan et al [47] ont étudié la synthèse par assemblage de nanoparticules de M1-MFI/M2-MCM- 41(M1, M2 = Ni, Co) autour du copolymère utilisé dans la synthèse de la MCM-41. Les matériaux obtenus sont mésoporeux, possèdent une surface spécifique élevée et de larges pores avec une distribution bien définie.

### III- Applications catalytique des matériaux mésoporeux incorporé du Cobalt

Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux depuis 1992, et plus particulièrement à la maîtrise de leurs textures (épaisseur des murs, taille des pores, surface spécifique), au mécanisme de synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leurs états de surfaces et leurs modifications.

Cette meilleure compréhension permettra de mieux appréhender l'application des solides mésoporeux dans les différents domaines : catalyse, échange ionique, adsorption et séparation [48], chromatographie [49,50], sorption du méthane [51] et de l'hydrogène [52].

Les matériaux incorporés au Co sont considérés comme des catalyseurs très efficaces dans diverses réactions telles que les réactions de Fisher-Tropsch [53,56], l'élimination des NO<sub>x</sub> [57,58], l'oxydation partielle des oléfines [59,60], l'hydrodésulfuration [61], hydrogénation des aromatiques [62,64], et également dans l'oxydation d'acétate d'éthyle [46].

Ces matériaux présentent ainsi une activité très élevée dans l'époxydation du styrène avec l'oxygène moléculaire [65].

Yao et al [66] ont étudié l'oxydation du cyclohexane par le Cobalt supporté sur l'oxyde de titane mésoporeux en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. Ces auteurs ont étudié l'effet de solvant du cyclohexane et ils ont trouvés qu'en utilisant l'acide acétique, la conversion est de 100% et la sélectivité est de 93.5%.

Les matériaux Co-SBA-15 synthétisés par voie hydrothermale et par witness imprégnation [67] ont été testés dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans solvant à 160°C sous une pression d'oxygène de 1MPa et un temps de 6h. Les catalyseurs ont montrés une bonne activité et une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

Baoshan et al [47] ont montré que matériaux synthétisés par assemblage de nanoparticules de M1-MFI/M2-MCM- 41(M1, M2 = Ni, Co) sont très actifs dans l'hydrocraquage des huiles résiduelles.

L'oxydation du phénol sur Co-SBA-15 [68] a été étudiée en fonction de la nature des précurseurs de cobalt. Ils ont montré que ces précurseurs ont une grande influence sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. Les nitrates de cobalt sont plus efficaces que les acétates et les chlorures de cobalt.

Li.Hui et al [69] ont testé les oxydes de Cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dans l'oxydation partielle de cyclohexane et ils ont trouvé que tous les catalyseurs préparés à des teneurs élevés en Cobalt donnent une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

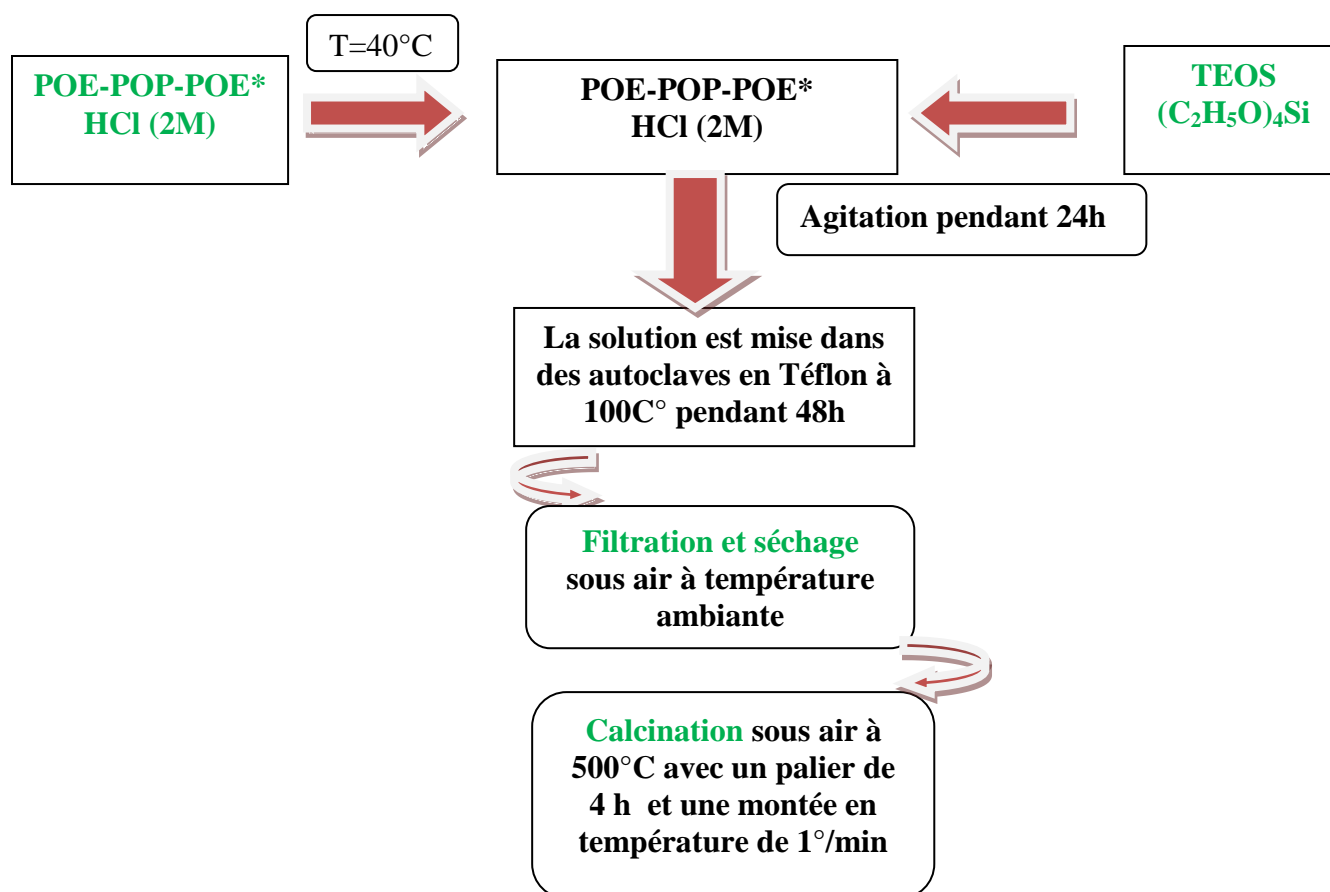
## Références Bibliographiques

- [1]. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992,359, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- [3] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent 3 556 725 1971
- [4] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Mater.* 1997, 10, 283.
- [5] J. J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* **1846**, 57.
- [6] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- [7] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2070.
- [8] C. Chen, H. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [9] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317.
- [10] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [11] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [12] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [13] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865.
- [14] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242.
- [15] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [16] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120,6024.
- [17] N. R. B. Coleman, G. S. Attard, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 73.
- [18] C. G. Göltner, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 431.
- [19] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 994.
- [20] S. A. El-Safty, J. Evans, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 117.
- [21] S. A. El-Safty, T. Hanaoka, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2892.
- [22] S. A. El-Safty, F. Mizukami, T. Hanaoka, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 9255.
- [23] Xiaochen Liu a, Jiao He a, Lijun Yang a,b, Yunan Wang a, Shihong Zhang a, Wei Wang a, Jiaqiang Wang a,\**Catalysis Communications* 11 (2010) 710–714
- [24] S. Sreevardhan Reddy a, B. David Raju a, A.H. Padmasri b, P.K. Sai Prakash c, K.S. Rama Rao *Catalysis Today* 141 (2009) 61–65
- [25] S. Han, K.D. Schmitt, S.E. Schramm, P.T. Reischman, D.S. Shihabi, C.D. Chang, *J. Phys. Chem.* 1994, 98 (15) 4118.
- [26] E. Unnerberg, S. Kolbe, *Appl. Catal. A: General*, 1995, 124 (2) 345.
- [27] A. Sayari, I. Moudrakovski, C. Danumah, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, K.F. Preston, *J. Phys. Chem.* 1995, 99 (44) 16373.
- [28] M.S. Morey, G.D. Stucky, S. Schwarz, M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103,2037.
- [29] Ralf Köhn, Michael Fröba *Catalysis Today*, 2001, 68, 227–236
- [30] Y.H. Yue, A. Gedeon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. D’Espinoze, J. Fraissard, *Chem. Commun.* 1999, 1967.
- [31] Z.H. Luan, M. Hartmann, D.Y. Zhao, W.Z. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1621.
- [32] S.-Y. Chen, L.-Y. Jang, S.F. Cheng, *Chem. Mater.* 2004,16, 4174.
- [33] Z.H. Luau, J.Y. Bae, L. Kevan, *Chem. Mater.* 2000, 12, 3202.
- [34] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 2005, 233, 1.
- [35] Y. -H. Yue, A. Gédéon, J.-L. Bonardet, J. B. d’Espinoze, N. Melosh and J. Fraissard, *Studies*

- in surface Science and Catalysis 129, A. Sayari et al (Editors), Elsevier Science (2000).
- [36] I. Eswaramoorthi, A.K. Dalai *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 93,1–11.
- [37] F. Martinez, Y. Han, G. Stucky, J. Stotelo, G. Ovejero, J.Melero, *Stud. Surf. Sci.Catal.* 2002, 142, 1109.
- [38] N.-Y. He, S.-L. Bao, Q.-H. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997, 105, 85.
- [39] B. Echchahed, A. Moen, D. Nicholson, L. Bonneviot, *Chem. Mater.* 1997, 9, 1716.
- [40] Y. Li, W.H. Zhang, L. Zhang, Z. Wei, Q. Yang, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem.B*, 2004, 108, 9739.
- [41] W.H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem.Mater.* 2002, 14,3413.
- [42] H. Song, R. M. Rioux, J. D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang and G. A. Somorjai *Journal of Am.Chem.Soc.* JA 057383 R, 2006.
- [43] Memoire magister de M<sup>elle</sup> Bailliche.
- [44] Ye Wang, Masato Noguchi, Yoshimoto Takahashi, Yasuo Ohtsuka *Catalysis Today* 68(2001) 3–9
- [45] Zhensong Lou, Ruiheng Wang, Hui Sun, Yuan Chen \*, Yanhui yang *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 347–354
- [46] Tanya Tsoncheva , Ljubomira Ivanova, Jessica Rosenholm , Mika Linden *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 365–374
- [47] Baoshan Li a,\*, Xiao Li a, Junqing Xu a, Xinmei Pang b, Xiaohui Gao b, Zhiyuan Zhou *Journal of Colloid and Interface Science* 346 (2010) 199–207
- [48] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi and K. Soga, *Chem. Commun.*, 733 (1999).
- [49] M.Grun, A. A.Kurganov, S.Schacht, F. Schuth and K. K. Unger, *J. Chromato. A.*,1, 740(1996).
- [50] M.Raimondo, P. M. Sinibaldi, A. D. Stefanis and A. A. G. Tomlinson., *Chem. Commun.* 1343(1997).
- [51] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 349(2001).
- [52] K. J. Edler, P. R. Reynolds, P. J.Branton, F. R.Trouw and J. W. White, *J. Chem. Soc.,Faraday Trans.*, 93, 1667 (1997).
- [53] R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch Synthesis*, Academic Press, 1984.
- [54] E. Iglesia, *Appl. Catal. A: General* 161 (1997) 59–78.
- [55] B.H. Davis, *Top. Catal.* 32 (2005) 143–168.
- [56] S.L. Soled, E. Iglesia, R.A. Fiato, J.E. Baumgartner, H. Vroman, S. Miseo, *Top. Catal.* 26(2003) 101–109.
- [57] M. Shelef, *Chem. Rev.* 95 (1995) 209–225.
- [58] B. Wichterlova, *Top. Catal.* 28 (2004) 131–140.
- [59] L.I. Simandi, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, p. 1.
- [60] S. Vetrivel, A. Pandurangam, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 269–278.
- [61] S. Bessell, *Appl. Catal. A General* 126 (1995) 235–244.
- [62] J.M. Jablonski, J. Okal, D. Potoczna-Petru, L. Krajczyk, *J. Catal.* 220 (2003) 146–160.
- [63] L.B. Beckman, A. Rautiainen, A.O.I. Krause, M. Lindblad, *Catal. Today* 43 (1998) 11–19.
- [64] L.B. Beckman, A. Rautiainen, M. Lindblad, A.O.I. Krause, *Appl. Catal. A* 191 (2000) 55–68.
- [65] Haitao Cui, Ye Zhang, Liangfu Zhao, Yulei Zhu *Catalysis Communications* 12 (2011) 17–420
- [66] W. Yao; H. Fang, et al., *Catalysis Communications* 2006. 7, 387–390.
- [67] S. Sreevardhan Reddy , B. David Raju , A.H. Padmasri, P.K. Sai Prakash , K.S. Rama Rao *Catalysis Today* 141 (2009) 61–65
- [68] Pradeep Shukla, Hongqi Sun, Shaobin Wang\* , H. Ming Ang, Moses O. Tade *Catalysis Today* xxx (2011) xxx–xxx
- [69] Li Li.Hui .Chen.Jin.Xiaochen Wang.Weijie Ji.Yi.Pan.Theo van der Knaap.Roland van der Stoel.C.T.Au *Cata Lett* (2010) 136 :20-27

## I. Préparation des matériaux mésoporeux SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao [1]. La synthèse se fait selon le protocole de la figure II.1 et utilise les compositions molaires des réactifs suivantes : 0.97 % de HCl, 0.031 % de TEOS et  $5.2 \times 10^{-4}$  % de pluronic 123.



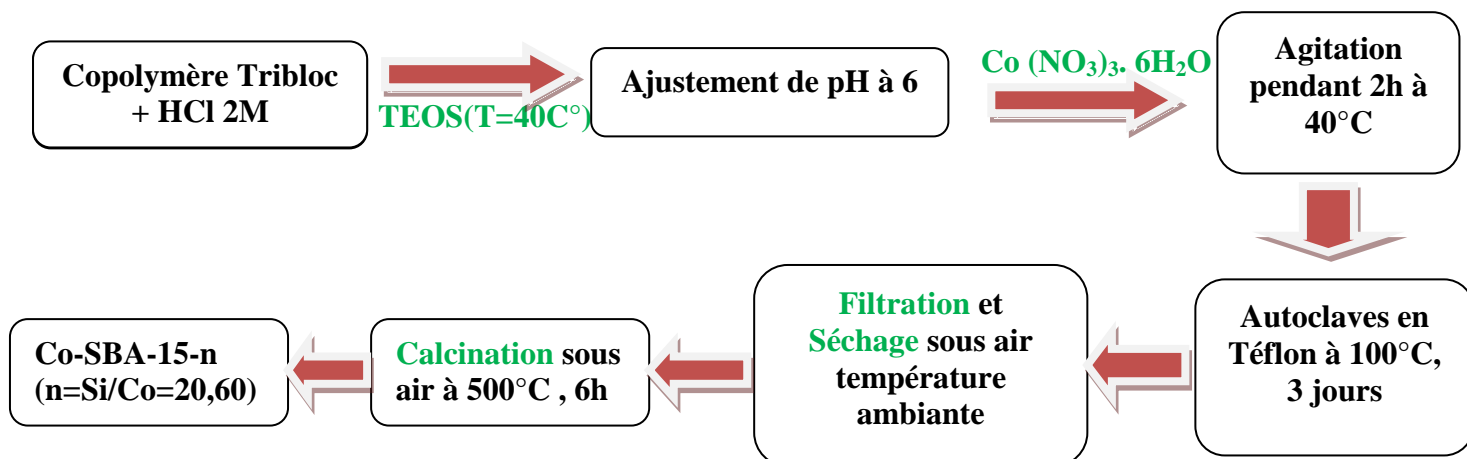
POE-POP-POE: poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>-poly(oxyde de propylène)<sub>70</sub>-poly(oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>

Figure II.1 Protocole de synthèse du matériau SBA-15

## II. Différentes stratégies de synthèse du matériau mésoporeux incorporé au Cobalt

### II-1 Synthèse par voie directe (avec ajustement de pH à 6)

Les matériaux mésoporeux Co-SBA-15 ont été préparés par synthèse hydrothermale directe qui a été effectuée en utilisant la composition molaire : 0.97 % de HCl, 0.031 % de TEOS et  $5.2 \times 10^{-4}$  % de pluronic 123 et en opérant selon le protocole de la figure II.2. La quantité du nitrate de Cobalt est choisie de façon à avoir les rapports Si/Co = 20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Co-SBA-15 (20) et Co-SBA-15 (60).

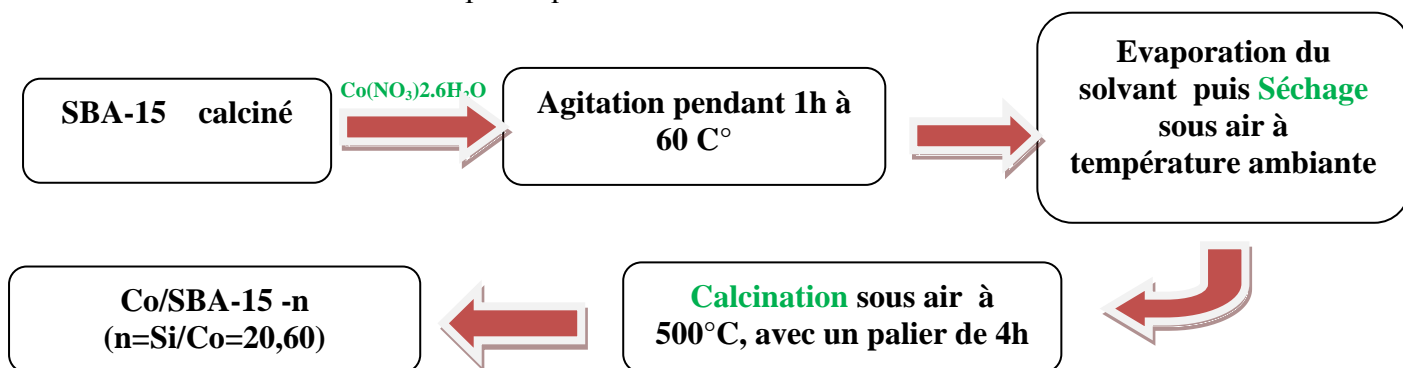


**Figure II.2** Protocole de Synthèse des matériaux Co- SBA-15-n par Synthèse directe

H. Yang et al [2] ont Synthétisé par voie hydrothermale des catalyseurs Co-SBA-15 dont le précurseur est mélangé directement au gel de synthèse.

### II.2 Synthèse par voie Post-synthétique de Co /SBA-15

Les matériaux mésoporeux monométalliques de type Co/SBA-15 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Pour cela on utilise la méthode d'imprégnation à humidité naissante qui suit le protocole représenté sur la figure II.3. Le solvant et le sel précurseur utilisés sont respectivement ; H<sub>2</sub>O et Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. On utilise l'eau comme solvant parce que les nitrates se solubilisent facilement dans l'eau.



**Figure II.3** Protocole de synthèse des matériaux Co/SBA-15 (Si/Co = 20 et 60)

Haifeng et al [3] ont imprégné le Cobalt dans la matrice mésoporeuse SBA-15.

### II- 3 Synthèse de CoSM par assemblage de nanoparticules

Les matériaux mésoporeux CoSM sont obtenus à partir de l'auto-assemblage voir (Figure II.4) de micelles de molécules de tensioactif en solution dans l'eau, autour desquelles se condense de la silice (SiO<sub>2</sub>). La taille des pores et l'épaisseur des parois sont les paramètres les plus importants pour les applications de ces matériaux poreux originaux.

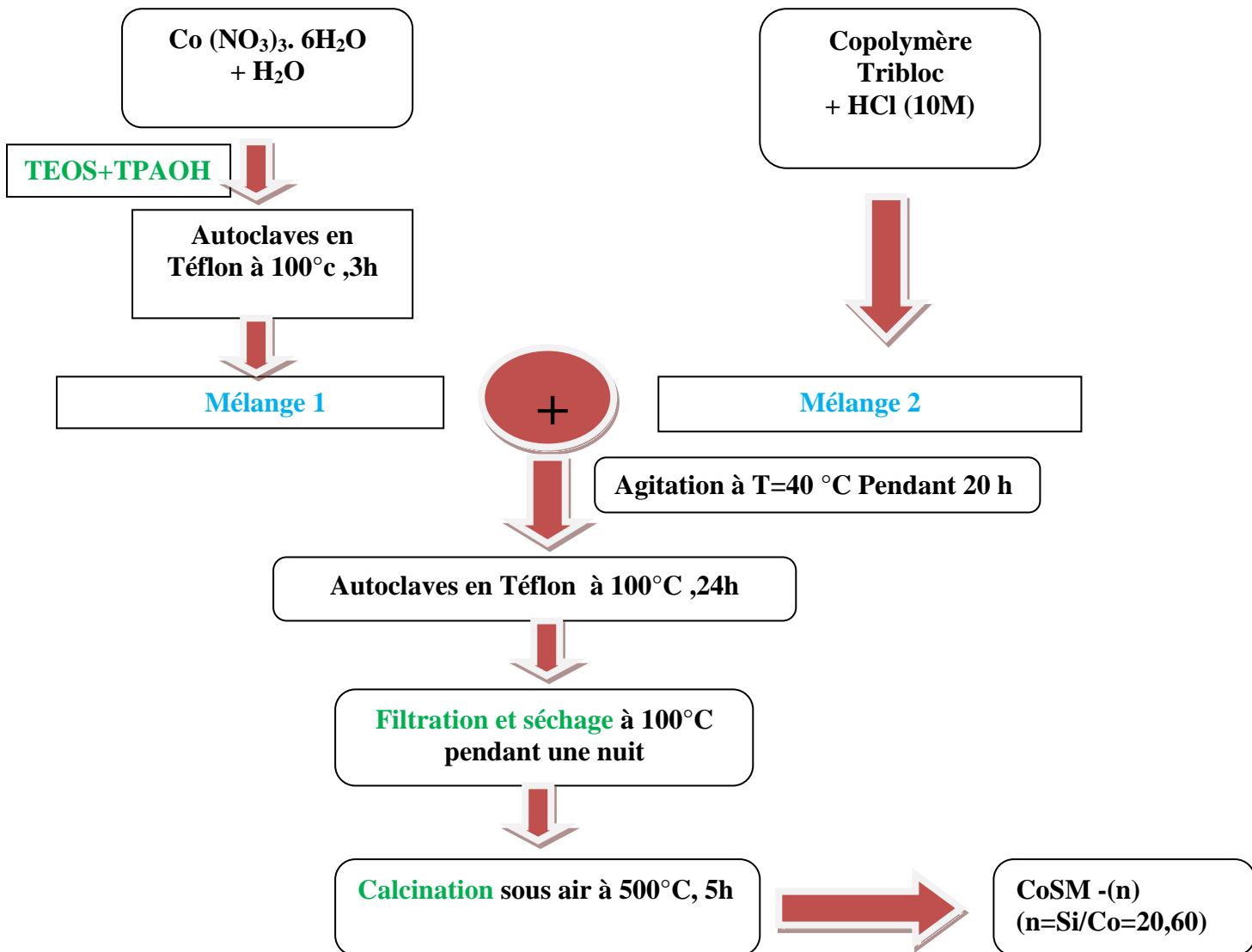


Figure II.4 Assemblage de nanoparticules CoSM (Si/Co = 20 et 60)

### III. Techniques Expérimentales

#### III-1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Par réflexion, le rayon diffracté est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

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

$2\theta$  (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

$\lambda$  : représente la longueur d'onde  $K\alpha$  du cuivre (1,5406 Å),



n : représente un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg

A un angle de diffraction  $\theta$  correspond un déplacement  $2\theta$  du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de  $2\theta$  permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux.

Les échantillons de type SBA-15 calciné et les matériaux mésoporeux incorporés au Cobalt ont été analysés à l'aide d'un diffractogramme X de type PHILIPS contrôlé par un microprocesseur PW3710 et équipé d'une anticathode du type  $K\alpha$  de cuivre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 0.5 à 10 degrés par pas de 0.06 degrés avec un temps de comptage de 8 secondes par pas.

### ***III-2 Détermination de la surface spécifique***

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [4]. Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- ✓ La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée,
- ✓ La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide,
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,
- ✓ A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET. En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) ;

$$P / [V(P_0 - P)] = [1 / (V_m \cdot C)] + [(C - 1) / (V_m \cdot C)] P / P_0 \quad (2)$$

P : Pression d'équilibre,

$P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche

mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de  $P/[V(P_0-P)]$  en fonction de  $P/P_0$  nous donne une droite de pente  $\alpha$  ( $\alpha = (C-1) / (V_m.C)$ ), et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  ( $\beta = 1 / V_m.C$ ). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de  $V_m = 1/(\alpha+\beta)$ . Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$SBET (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot VM \quad (3)$$

m : masse du solide analysée,

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N<sub>2</sub>),

N : nombre d'Avogadro,

VM : volume molaire 22414 cm<sup>3</sup>/mol.

Dans le cas de l'azote, l'équation (3) devient :

$$SBET (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (4)$$

Les surfaces spécifiques sont mesurées par BET par adsorption d'Azote à -196°C par l'appareil Ankersmit Quanta Sorb Junior apparatus et avant les analyses les échantillons sont dégazés pendant 30 min à 120°C sous vide.

### ***III-3 Spectroscopie UV-visible***

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) consiste à balayer l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 200 nm à 800 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide. La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. La quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique et permet d'évaluer quantitativement cette concentration. Toute espèce chimique pouvant absorber un rayonnement dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm est ainsi identifiable et quantifiable par spectroscopie ultraviolet-visible. Les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés entre 200 et 800 par l'appareil Perkin Elmer Lambda

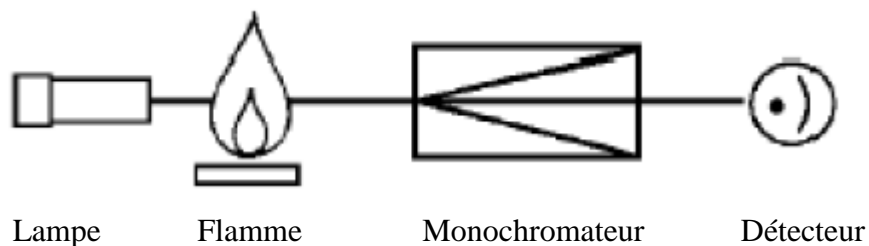
### ***III-4 Absorption atomique***

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique est schématisé sur la figure II.5 La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser.

Le faisceau lumineux tombe ensuite sur une flamme ou un four en graphite dans lequel se trouvent les atomes « cible ». Malgré la température élevée, la très grande majorité de ceux-ci sont restés à l'état fondamental. Sous l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamental à un état excité ; une partie du rayonnement est ainsi absorbé.

Le monochromateur sert à sélectionner une bande de longueur d'onde ou d'énergie au centre de laquelle se trouve la raie avec laquelle on veut travailler. Sa présence est indispensable puisque l'on peut être amené à changer de raie caractéristique pour un même élément ou à analyser un autre élément ; bien sûr, il faut, dans ce dernier cas, changer la source lumineuse.

Enfin un détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge.



**Figure II.5** spectrophotomètre d'absorption atomique

On mesure l'intensité transmise avec échantillon,  $I$ , sans échantillon (solvant seul),  $I_0$  et on définit les grandeurs suivantes :

La transmittance :  $T = I / I_0$  (5)

Le pourcentage de transmission :  $\%T = 100 (I / I_0)$  (6)

Le pourcentage d'absorption :  $\%A = 100 - \%T$  (7)

L'absorbance:  $A = \log (I / I_0)$  (8)

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert :

$$A = k / c \quad (9)$$

$k$  est le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données,  $l$  est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) et  $c$  la concentration en espèce absorbante.

### **III-5 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés chromatographes. Ils sont principalement composés:

- d'un four (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (-100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide;
- d'un système d'injection, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur;
- d'une colonne (capillaire ou remplie), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injectées vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire;
- d'un système de détection, qui va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier.
- d'un système de détendeur-régulateur pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène, azote et air comprimé). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ont été analysés par CPG à l'aide d'un chromatographe de type SCHIMADZU GC-14B couplé à une colonne HPFFAP avec un détecteur FID, couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- Température initiale 80°C, Température finale =120°C
- Temps initial =4 min, Temps final = 12min.
- Montée de T° = 10°C / min.
- Pressions :  $P_{N_2}$  (gaz vecteur) = 25 KPa  
 $P_{H_2}$  = 40KPa

$$PO_2 = 20\text{KPa}$$

- Temps de rétention des produits :
  - ✓ Cyclohexane : 2.512 min
  - ✓ Acétonitrile : 3.232 min
  - ✓ Pentanol : 5.759 min
  - ✓ Cyclohexanone : 6.666 min
  - ✓ Cyclohexanol : 8.433 min

Les concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel sont calculées par la relation suivante :

$$C_i/C_{et} = (A_i/A_{et}) / (\lambda_i/\lambda_{et}) \quad (10)$$

Où :

$C_i$  : la concentration du produit i

$A_i$  : la surface du produit i

$C_{et}$  : la concentration de l'étalon.

$A_{et}$  : la surface de l'étalon

$\lambda_i$  : le coefficient de réponse du produit i

$\lambda_{et}$  : le coefficient de réponse de l'étalon.

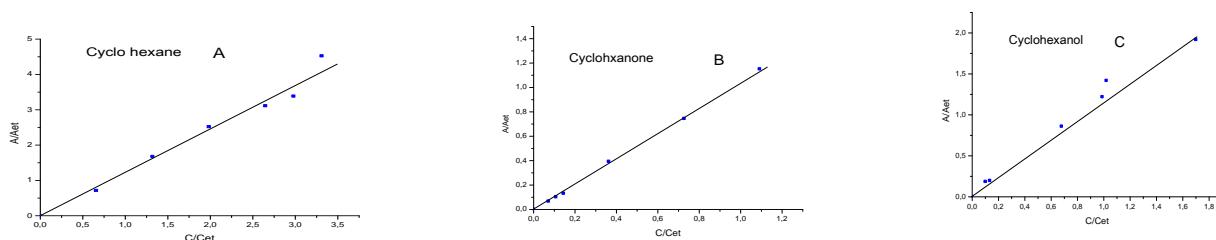
Afin de déterminer les coefficients de réponse, un étalonnage a été effectué.

### Principe de l'étalonnage :

L'étalonnage est effectué en deux étapes :

- la première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

En traçant les graphes  $A_i/A_{et} = f(C_i/C_{et})$  de chaque constituant, nous pouvons ainsi déduire le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif, et par la suite on peut calculer la concentration  $C_i$  par la relation (10).



**Figure II.6** Courbes d'étalonnage (a) cyclohexane, (b) cyclohexanone, (c) cyclohexanol

### Dosage iodométrique:

Cette méthode nous permet de connaître la quantité d'oxydant ainsi que sa concentration dans la phase organique, pour cela on prélève 1 ml de cette phase ou de la phase aqueuse, on complète jusqu'à 10 ml avec l'eau bidistillée, on acidifie le milieu par 0.5 ml d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 95 – 97 %) dilué dans 10 ml d'eau distillée. Ce mélange est ensuite versé sur 1 g d'iodure de potassium (KI). On agite pendant 30 min à  $40C^0$  puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) 0,1 M.

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à doser le TBHP consommé dans la réaction à l'instant t.

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant t est donc :

$$n = C_a * V_a / 2 \quad (11)$$

$C_a$  : étant la concentration de  $Na_2S_2O_3$  (0,1M)

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

$$n_{TBHP} = n_0 - n \quad (12)$$

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

## Références bibliographiques

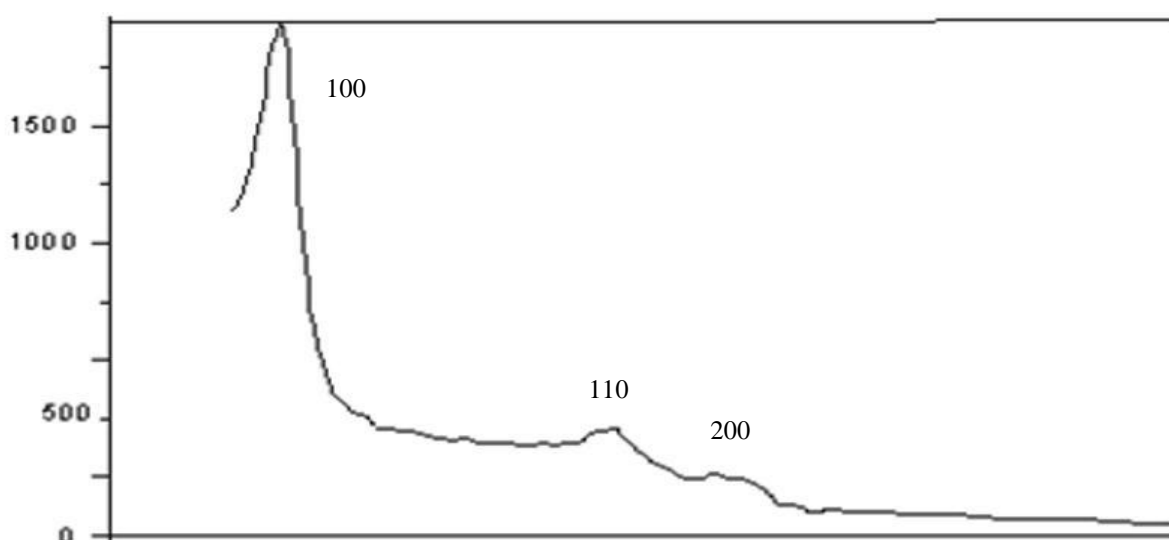
- [1] D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [2] H. Yang, Q. Lu, F. Gao, Q. Shi, Y. Yan, F. Zhang, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Adv. Funct.Mater.* 15 (2005) 1377.
- [3] Haifeng Xiong, Yuhua Zhang, Kongyong Liew, Jinlin Li *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 295 (2008) 68–76
- [4] S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, *J. Amer. Soc.* 60 (1938) 309.

## I- Caractérisation des matériaux mésoporeux Co-SBA-15

### I.1- Diffraction des rayons X

#### I.1.1 matériau mésoporeux SBA-15

Les diffractogrammes d'échantillons pulvérulent de matériaux mésoporeux montrent la présence des pics aux petits angles [1]. D'après la loi de Bragg, la distance inter-réticulaire est d'autant plus élevée que les pics correspondants observés se situent aux petits angles. Nous sommes donc en présence de matériaux présentant un ordre à longue distance. d'autant plus élevée que les pics correspondants observés se situent aux petits angles. Nous sommes donc en présence de matériaux présentant un ordre à longue distance.



**Figure III.1.** *Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux SBA-15*

Les réflexions de Bragg d'ordre supérieur ne sont pas toujours observées, le diffractogramme peut ne montrer que la présence d'un seul pic aux petits angles. Bagshaw et al. [2,3] ont rapporté que ce genre d'observations peut être relié soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique. Le diffractogramme du matériau SBA-15 est représenté sur la figure III.1, il montre la présence de trois pics distincts qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale [1]. La réflexion 100 provient de la répétition régulière de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 sont indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux et leur absence indique un réseau désordonné de canaux. Le pic (100) est très intense et la distance inter-réticulaire correspondante ( $d_{100}$ ) est reliée au paramètre de maille ( $a$ ) par la relation suivante :



$$a = 2 d_{100} / \sqrt{3} \quad (11)$$

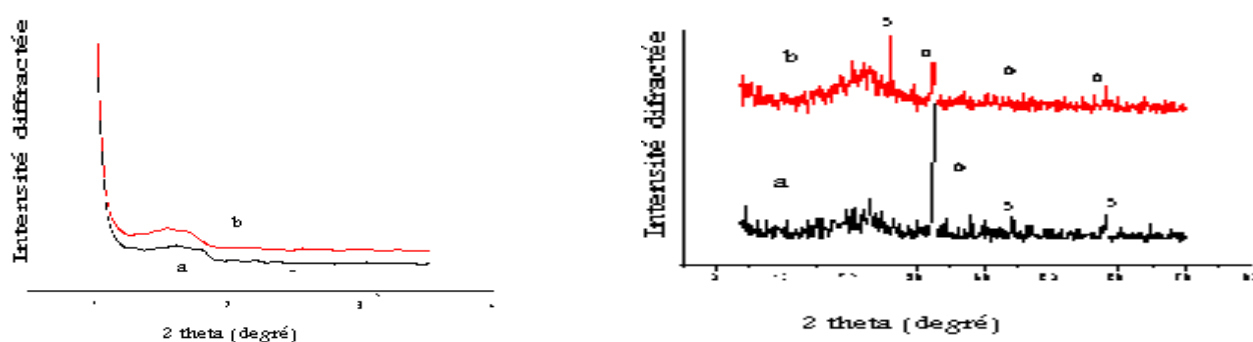
Le paramètre de maille de la SBA-15 est  $a = 11,93$  nm.

### 1.1.2 Matériaux mésoporeux Co-SBA-15 [4]

La Figure III.2 montre que les raies 110 et 200 sont moins bien résolues et se présentent sous forme d'une large raie ce qui met en évidence que la structure Co-SBA-15 est moins bien ordonnée que le matériau SBA-15 [5,8].

L'incorporation d'hétéroéléments au sein de la charpente silicatée provoque en général des destructions et de distorsion au sein des parois résultant en des matériaux moins homogènes comme cela a été observé pour l'incorporation de l'Aluminium [9,10]. Notons également la présence supplémentaire de  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$  a été ajouté pour ajuster le pH à 6) et qui peut perturber le mécanisme de formation de la structure mésoporeuse.

La diffraction des rayons X pour les valeurs de  $2\theta$  comprise entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$  montre des raies attribuées à l'oxyde de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (fiche JCPDS 78 – 0643) [11]. la formation de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  peut expliquer par le fait que la synthèse a été effectuée en milieu très faiblement acide. les ions métalliques sont sous forme isolée en milieu fortement acide par contre en milieu basique, ils peuvent se précipiter pour former des oxydes métalliques.



**Figure III.2.** Caractérisation par diffraction des rayons X (a): Co-SBA-15-60, (b) : Co-SBA-15-20

## I.2- Etude par adsorption d'azote [4]

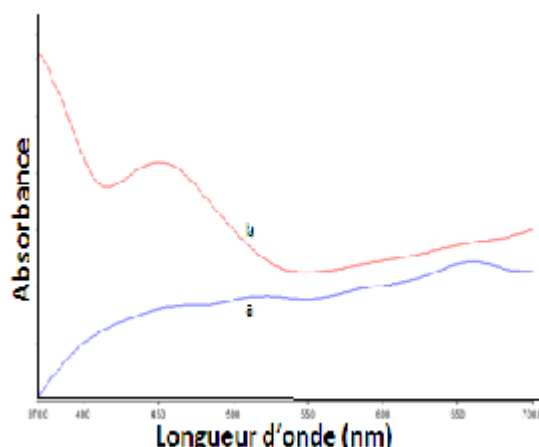
Le tableau III.1 : surface spécifique de Co-SBA-15-20,60

Echantillon	Surface spécifiques (m <sup>2</sup> /g)
SBA	1011
Co-SBA-15-20	686
Co-SBA-15-60	669

Le tableau III.1 montre que la surface spécifique des matériaux Co-SBA-15 préparés en milieu faiblement acide diminue. Ce résultat peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure des rayons X ayant montré que les catalyseurs Co-SBA-15 sont moins bien ordonnés.

## I.3- Spectroscopie UV-Visible

L'absorption UV-Visible permet d'obtenir des informations sur l'état de valence et également l'état de coordination d'ions de métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs.



**Figure III.3.** Caractérisation par Uv-Visible X (a): Co-SBA-15-60,(b) : Co-SBA-15-20

La figure III.3 montre la présence d'une bande à 420 nm attribuée à la coordination octaédrique Co<sup>3+</sup> des oxydes de Cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [12] et des bandes à 580,650 et 680 nm caractéristiques de Co<sup>2+</sup> en coordination tétraédrique[13,14]. Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption augmente quand la teneur en Cobalt augmente.

## I-4 Absorption atomique

Les échantillons Co-SBA-15 : 20 et 60 ont été analysées par la spectroscopie d'absorption atomique de type Perkin Elmer Analyst 300 en utilisant une lampe du Cobalt

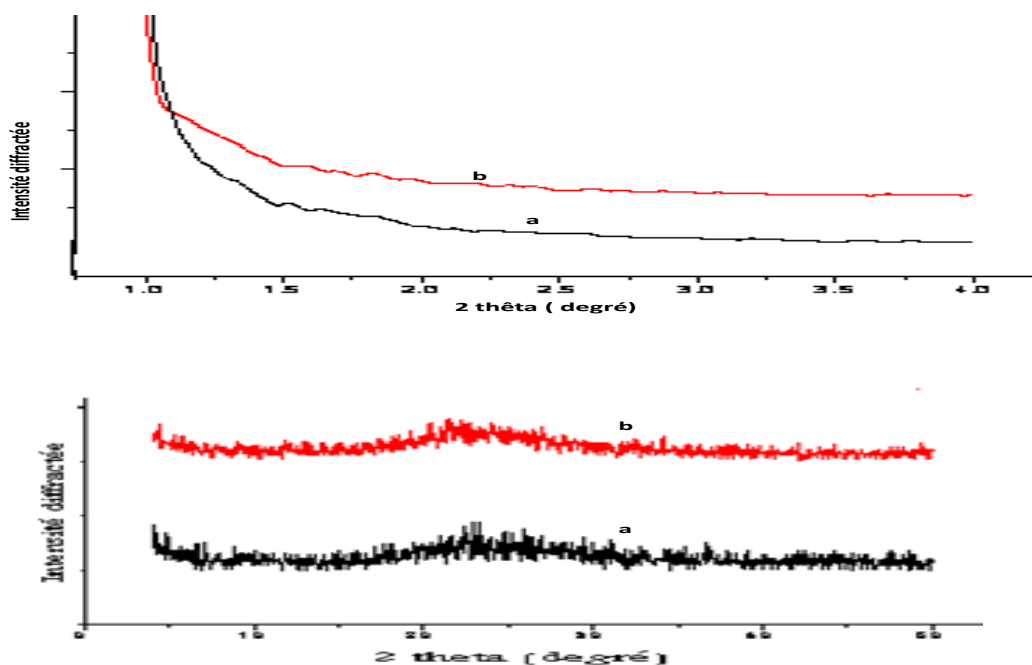
La caractérisation de ces matériaux par absorption atomique montre que le Cobalt est incorporé en grande partie dans la matrice silicique du matériau SBA-15 (tableau III.2).

**Tableau III.2** : Caractérisation par absorption atomique des matériaux Co-SBA-15

catalyseurs	Si/Co (molaire)	%Co (massique) dans le gel de synthèse	%Co (massique) déterminé par A.A
Co-SBA-15- 20	<b>20</b>	<b>1,38</b>	<b>0,24</b>
Co-SBA-15-60	<b>60</b>	<b>0,46</b>	<b>0,23</b>

## II- Caractéristiques des matériaux mésoporeux Co/SBA-15

### II.1- Diffraction des rayons X [4 ]



**Figure III.4** Caractérisation par diffraction des rayons X

(a): Co/SBA-15-60,(b) : Co/SBA-15-20

La figure III.4 montre que les  $2\theta$  correspondants aux réflexions 110 et 200 sont présentes après insertion du Cobalt dans le matériau mésoporeux SBA-15 ce qui montre l'incorporation du Cobalt selon une imprégnation par voie humide n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA-15 [15].

La diffraction des rayons X pour des valeurs  $2\theta$  comprise entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$  montre la présence d'un anneau diffusion ce qui caractérise la propriété amorphe des parois. Les raies correspondantes à l'oxyde de Cobalt sont absentes ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase pas bien cristallisée.

## II.2- Etude par adsorption d'azote[4]

Le tableau III.3 : surface spécifique de Co/SBA-15-20,60

Echantillon	Surface spécifiques (m <sup>2</sup> /g)
SBA	1011
Co/SBA-15-20	647
Co/SBA-15-60	632

Le tableau III.3 montre que la surface spécifique après imprégnation du matériau mésoporeux par le nitrate de Cobalt diminue ce qui confirme l'incorporation du Cobalt dans ce matériau ; en effet cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de Cobalt les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'Azote. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs [16,19].

## II.3- Spectroscopie UV-Visible

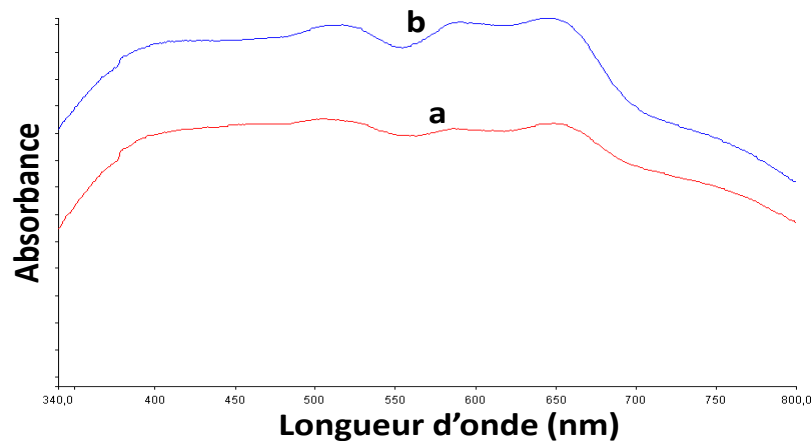


Figure III.5: Spectres UV-Visible du (a): Co-SBA-15-60  
(b) : Co-SBA-15-20

Sur la figure III-5 sont présentés les spectres UV-Visible des deux échantillons Co/SBA-15-20 et Co/SBA-15-60 calcinés.les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes à 540,585 et 630 nm attribuées à la coordination tétrahydrique  $\text{Co}^{2+}$  [13 ,14] et une faible bande à 420 nm attribuée à la coordination octaédrique du  $\text{Co}^{3+}$  des oxydes de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [12].

## II-4 Absorption atomique

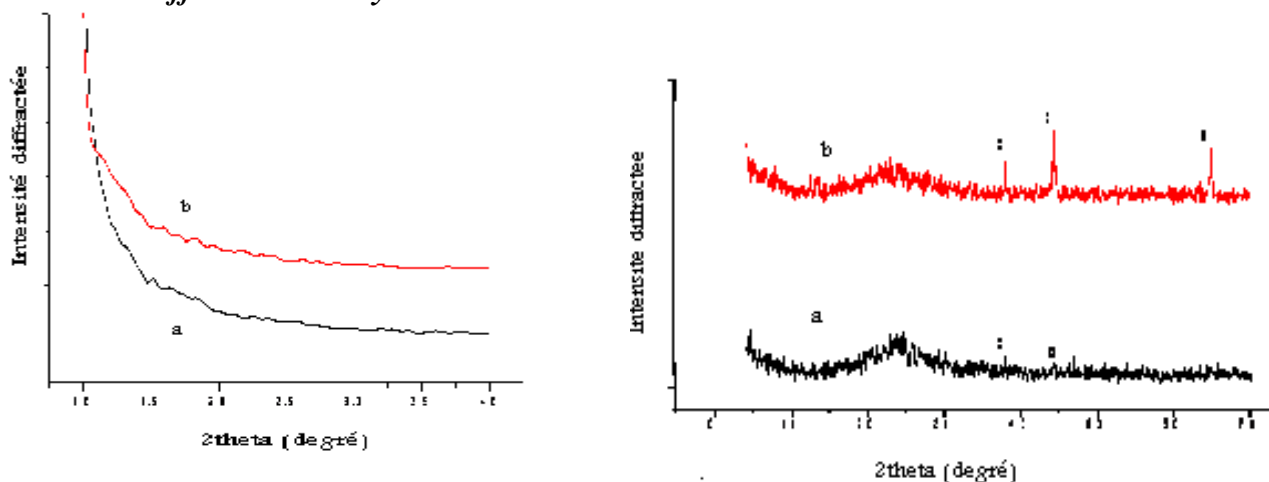
**Tableau III.4** : Caractérisation par absorption atomique des matériaux Co/SBA-15

catalyseurs	Si/Co (molaire)	%Co (massique) dans le gel de synthèse	%Co (massique) déterminé par A.A
Co/SBA-15 - 20	<b>20</b>	<b>1,96</b>	<b>0,20</b>
Co/SBA-15 -60	<b>60</b>	<b>0,66</b>	<b>0,24</b>

La comparaison des rapports Si/Co théoriques et ceux déterminés par absorption atomique après incorporation du Cobalt montre que le Cobalt n'est que partiellement incorporé dans le matériau SBA-15 ; d'autre part la coloration des matériaux Co/SBA-15 natifs est blanche et après calcination, elle vire vers le bleu, ce qui laisse suggérer la présence du Cobalt extra-réseau.

## III-Matériaux mésoporeux CoSM

### III.1- Diffraction des rayons X



**Figure III.6** Caractérisation par diffraction des rayons X

(a): CoSM-60, (b): CoSM-20

Les raies 110 et 200 sont moins bien résolues par les matériaux préparés par assemblage de nanoparticules autour du copolymère tribloc ce qui met en évidence que la structure de ces matériaux est moins bien ordonnée que celle de la SBA-15.

Notre résultat est en accord avec celui rapporté par Han et al [20,21] pour les matériaux MFS-9 et MAS-9 obtenus respectivement par assemblage de nanoparticules de la silicalite au fer et de la ZSM-5. ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters de CoS1 sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage de ces nanoclusters autour du surfactant.

Notons également que la diffraction de rayons X pour des valeurs de  $2\theta$  comprise entre  $10^\circ$  et  $60^\circ$  exclu la phase zéolithique et montre la présence des raies à  $37^\circ$ ,  $45^\circ$  et  $65^\circ$  attribuées à l'oxyde de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDSNo : 42-1467) [11]

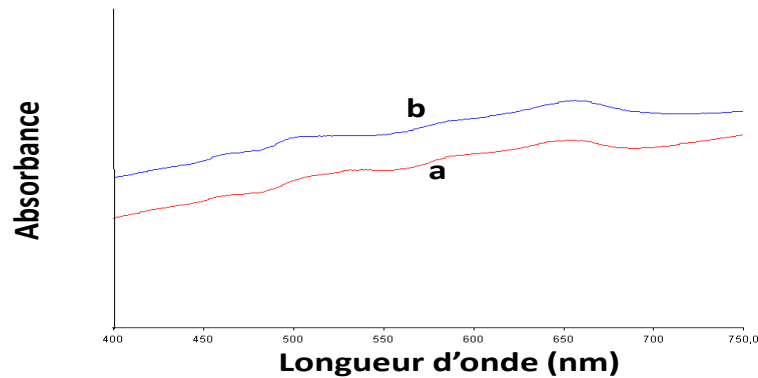
### III.2- Etude par adsorption d'azote[4]

*Le tableau III.5 : surface spécifique de CoSM-20,60*

Echantillon	Surface spécifiques ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SBA	1011
CoSM-20	411
CoSM-60	421

Le tableau III.5 montre que la surface spécifique des matériaux CoSM(20) et CoSM(60) est importante ce qui est en accord avec les résultats des rayons X qui montrent que la structure hexagonale est préservée.

### III.3- Spectroscopie UV-Visible



**Figure III-7** : Spectre UV-vis (a): CoSM-60, (b): CoSM-20

Sur la figure III.7 sont présentés les spectres UV-Visible en réflexion diffuse des deux échantillons calcinés CoSM : 20 et 60. Ces spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes intenses aux environs de 653, 656 et 689 nm, ces bandes sont habituellement attribuées aux  $\text{Co}^{2+}$  [13,14] et une faible bande à 420 nm attribuée à la coordination octaédrique du  $\text{Co}^{3+}$  des oxydes de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [12].

### III-4 Absorption atomique

**Tableau III.6** : Caractérisation par absorption atomique des matériaux CoSM

catalyseurs	Si/Co (molaire)	%Co (massique) dans le gel de synthèse	%Co (massique) déterminé par A.A
CoSM- 20	<b>20</b>	<b>1,39</b>	<b>1,31</b>
CoSM-60	<b>60</b>	<b>0,45</b>	<b>0,42</b>

La comparaison des rapports Si/Co dans le gel de synthèse et ceux déterminés par absorption atomique après incorporation du Cobalt, montre que le Cobalt est presque totalement incorporé dans le matériau SBA-15, cela peut être dû au fait que l'épaisseur de murs est plus élevée.

## VI- Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux incorporés au Cobalt

Selon le protocole décrit par W.A.Carvalho [22], la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux incorporés au Cobalt est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 100°C, en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports molaires (mmol) acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement 190:18,5:52.

Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant 8 heures.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le tableau III.7 regroupe les taux de conversion et les sélectivités des catalyseurs incorporés au Cobalt par les trois méthodes : Synthèse directe ( avec ajustement de pH), Post-synthèse et assemblage de nanoparticules pour le rapport Si/Co=20.

Le tableau III.7 montre que les trois catalyseurs sont actifs dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide.

Le catalyseur Co-SBA-15 a donné une conversion plus importante que les catalyseurs Co/SBA-15 et CoSM ,ceci peut être attribué à la présence simultanée de l'oxyde de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Co}^{2+}$ , comme il a été observé dans l'oxydation de toluène par le Co/SBA-15 [23]. Ming et Baker [24] ont montré que pour un pH supérieur à 5, le Cobalt est bien dispersé à la surface du matériau silicaté. L'absorption atomique a montré une incorporation importante de Cobalt donc la présence d'un nombre important de sites actifs.

**Tableau III.7:** Activité catalytique des catalyseurs

Catalyseur	Conv %	Sélec %	
		<i>one</i>	<i>ol</i>
<b>Co-SBA-15</b>	<b>66,83</b>	88,89	11,11
<b>Co/SBA-15</b>	<b>48,45</b>	67,77	32,23
<b>CoSM</b>	<b>53,17</b>	50,28	49,72

Le catalyseur CoSM donne une sélectivité proportionnelle en cyclohexanone et cyclohexanol contrairement à ce qui est prévu vu que l'épaisseur des murs est plus élevée ce qui rend la désorption du cyclohexanol plus difficile favorisant ainsi l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexone

Les catalyseurs Co-SBA-15 et Co/SBA-15 sont plus sélectifs en cyclohexanone comme cela a été montré par Sreevardhan et al [25]. Ces auteurs ont incorporé le Cobalt dans la SBA-15 selon la synthèse directe et par imprégnation post-synthétique et ils ont trouvé que ces catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanone.

**Tableau 8:** Dosage iodométrique du TBHP avant et après réaction

Catalyseurs	Quantité du TBHP initialement Introduite (mmol)	Quantité du TBHP restante (mmol)	Pourcentage du TBHP consommés (%)
<b>Co-SBA-15-20</b>	52	0,32	99,4
<b>CO/SBA-15-20</b>	52	0,15	99,7
<b>CoSM-20</b>	52	0,75	98,5

Nous constatons que la majorité de TBHP a été consommée cela ne veut pas dire que la totalité a réagi, mais possible qu'il s'est décomposé au cours de la réaction comme nous travaillons dans un autoclave.



## Références bibliographiques

- [1] D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, Science. 279 (1998) 548.
- [2] J.M.Kim, R.Ryoo, B.Korean, Chem. Soc. 17 (1996) 66.
- [3] J.M.Kim, S.Jun, R.Ryoo, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 6200.
- [4] Memoire Zioueche en cours de preparation.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrikson, B. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548.
- [6] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Science 269 (1995) 1242.
- [7] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, Angew. Chem., Int. Ed. 35 (1996)1102.
- [8] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Angew. Chem., Int. Ed. 36 (1997) 516.
- [9] Z.Luan,C.F.Cheng,W.Zhou,J.Klinowski,J.Phys.Chem.99,1018 (1995).
- [10]R.B.Borade,A.Clearfield,Cata.Lett.,31,267 -1995).
- [11]Z.Mu, J.Jun Li, Catalysis Communications 9 (2008) 1874–1877.
- [12] D. Katsoulidis AP, Petrakis DE, Armatas GS, Trikalitis PN, Pomonis PJ 2006 Microporous Mesoporous Mater 92 : 71
- [13] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F.B. Verduraz, J. Catal. 202 (2001) 118.
- [14] A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, Micropor. Mesopor. Mater. 22 (1998) 165.
- [15] A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durand, Microporous Mesoporous Mater. 79 (2005) 29–39.
- [16] A.Khodakov,A.G.Constant, R.Bechara and V.L. Zholobenko,J.Cata.,206,230 (2002)
- [17]S.Bessell,Appl.Cata.,96 ,253 ( 1993)
- [18] P.G.Dimitrova and D.R. Mehandjiev,J.Cata.,145,356 (1994)
- [19] S.Bessell,Appl.Cata.,126 ,235 ( 1995)
- [20] Y.Han,S.Wu,Y.Sun,D.Li,Xiao ,J.Liu,X.Zhang,Chem.Mater.,14,1144 (2002)
- [21]Y.Han,X .Meng,H.Guan,Y.Yu,L.Zhao,X.Xu,X.Yang,S.Wu,N.Li,F.S.Xiao,Micro.Meso.Mater. ,57,191 (2003)
- [22] W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem., 144, 91 (1999).
- [23] Agnes Szegedi- Margarita Popova et Christo Minchev J Mater Sci ( 2009) 44:6710-6716
- [24] Ming H,Baker BG ( 2005) Appl Cata 123:36
- [25] S. Sreevardhan Reddy , B. David Raju , A.H. Padmasri, P.K. Sai Prakash , K.S. Rama Rao Catalysis Today 141 (2009) 61–65

## *Conclusion Générale*

Ce travail est divisé en deux volets. Le premier volet concerne la préparation des matériaux mésoporeux à base de Cobalt via trois différentes stratégies: synthèse directe avec ajustement de pH, post-synthèse et assemblage de nanoparticules.

A l'aide des techniques d'absorption atomique, de diffraction des rayons X, BET et de l'Ultra-violet, nous avons montré que :

- ✓ L'introduction du Cobalt n'entraîne pas de modifications structurales du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier.
- ✓ Le Cobalt est en coordination octaédrique dans le matériau natif puis adopte une coordination tétraédrique après calcination.
- ✓ l'insertion du Cobalt dans la matrice mésoporeuse SBA-15 par ajustement de pH 6 montre qu'une quantité appréciable de Cobalt est incorporée contrairement à ce qui est obtenu par assemblage de nanoparticules et par post-synthèse.

Le deuxième volet de cette étude est l'étude de l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs Co/SBA-15-20, Co-SBA-15-20 et CoSM-20 ; les principaux résultats de cette partie ont montré que :

- ✓ ces catalyseurs sont actifs en oxydation du cyclohexane et sélectifs en cyclohexanone.
- ✓ le catalyseur Co-SBA-15-20 s'est révélé le plus actif et le plus sélectif que les catalyseurs Co/SBA-15 et CoSM, ceci a été attribué à la présence simultanée de l'oxyde de Cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et de  $\text{Co}^{2+}$  et à l'incorporation importante de Cobalt donc la présence d'un nombre important de sites actifs.