



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



**UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAÏD**

**- TLEMCEM -**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**LABORATOIRE DE CATALYSE ET SYNTHÈSE EN CHIMIE**

**ORGANIQUE**

**MEMOIRE DE :**

**MASTER**

**EN CHIMIE**

**OPTION : CATALYSE ET CHIMIE VERTE**

Présenté par:

**ZITOUNI Asmaa**

***Synthèse des nanoparticules d'Ag supporté  
sur l'oxyde de vanadium***

**Soutenu le : 01/07/ 2013**

**devant le jury composé de:**

*Président*      **Mr. Benabdallah Mohammed** : M.C. « B » à l'Université de Tlemcen  
*Examineur*    **Mr. Abderrahim. Choukchou-Braham**: Professeur à l'Université de Tlemcen  
*Examinatrice* **Mme. El Korso Sanaa**: M.A à l'Université de Tlemcen  
*Rapporteur*    **Mme. Bendahou Karima** : M.C. « A » à l'Université de Tlemcen

**Année Universitaire : 2012/2013**

# Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement le Professeur *R. BACHIR*, Directeur du laboratoire pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier, Madame *Leïla CHERIF*, Professeur à l'Université de Tlemcen,

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à ma promotrice *Mme K. BENDAHOU* de qui j'ai tiré un immense profit de son savoir ; par ses conseils éclairés ainsi que sa bienveillante disponibilité.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur *A. CHOUKCHOUBRAHAM*, Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur *M. BENABDALLAH* Maître de conférence « B » à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ce travail.

Je remercie également Madame *S. EL KORSO* Maître assistant « A » à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur *A. BENGUEDDACH* à l'Université d'Oran pour la caractérisation de nos matériaux au sein de son laboratoire afin que ce travail puisse aboutir.

J'exprime également mes vifs remerciements à Melle *F. MOKRI*, Mr *A. Dalí*, Melle *R. BOURI*, Melle *Y. ANTAR*, Melle *S. BOUJEMAA*, Mr *D. HADJALI* pour leur encouragement et leur soutien moral durant ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont aux membres de laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen

# Dédicace

*Je dédie ce travail à  
La mémoire de mes frères et ma grande mère  
Mes chers parents qui m'ont toujours soutenu ,  
aimé et encouragé,  
A mes chers frères sœurs, neveux, nièces,  
A mon fiançais et sa famille  
A toute ma famille et tous mes amis  
A tous ceux qui me sont chers*

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

La catalyse n'est pas une science nouvelle. Elle connaît depuis longtemps des succès majeurs dans plusieurs domaines de l'industrie lourde et de la chimie fine. L'amélioration des catalyseurs devient de plus en plus difficile, les approches sont multiples et les formulations de plus en plus complexes.

Le développement de matériaux poreux devient un domaine de recherche intensif notamment grâce au potentiel de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage de gaz.

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massifs sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction.

Les matériaux Si-SBA15 sont de composition purement silicatée ne présentant pas de sites catalytiquement actifs, hormis les silanols de surface qui ne sont que faiblement acides. En incorporant des hétéroéléments au sein du réseau silicaté, les matériaux résultants se présenteront comme catalyseurs potentiels.

Dans ce contexte, notre équipe s'est intéressée à la synthèse des matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 [1,2] ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts [2]. Les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil (toluène) [3]. Les chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc Pluronic P123 se sont montrés performants dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant [4], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction [5]. Des matériaux mésoporeux à base de Vanadium, synthétisés par différentes voies de synthèse, se sont révélés actifs dans l'oxydation du cyclohexane et très sélectifs en mélange Ol-One et ceci en présence du TBHP.

L'objectif de ce travail est de :

- ❖ préparer des catalyseurs à base de vanadium supportés sur SBA-15 selon deux stratégies :
  - Introduction du métal par post-synthèse : V/SBA-15.
  - Introduction du métal par synthèse directe : V-SBA-15 par ajustement de pH à 3 et à 6.
- ❖ Incorporation l'argent sur les catalyseurs préparés à base de vanadium.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres

- ✎ Le premier chapitre est réservé à une recherche bibliographique concernant les matériaux mésoporeux.
- ✎ Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées
- ✎ Les différents résultats de ce travail sont illustrés dans le troisième chapitre

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1]: Z. EL Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, Appl. Catal. A, 298, 194 (2006)
- [2] :L. Cherif, R. Bouri, K. Saidi, A. Bengueddach, J. Fraissard, Arabian J.Chem.vol.1,N°2,201
- [3]: K. Bendahou , L. Cherif , S. Siffert , H.L. Tidahy , H. Benai"ssa , A. Aboukai",Applied Catlysis  
A : General 353(2008)82
- [4]: K .Bendahou,Thése de doctorat ,(2008), Université de Tlemcen
- [5]: A.P. Singh , T. Selvam, J Mol. Catal A: Chemical, 113, 489 (1996)

# **SOMMAIRE**

## *INTRODUCTION*

### *Chapitre I*

<b>I. Matériaux poreux .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Matériaux mésoporeux :.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.1. Historique .....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.2. Classification .....</b>	<b>2</b>
<b>I.2 – Silice mésoporeuse de type SBA-15.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2.1. Mécanisme de formation des SBA-15.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2.3. Effet de l'agent tensioactif.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.4. Effet du précurseur de silice.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.5. Effet de la température de synthèse.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2.6. Effet de la température du traitement hydrothermique.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.7. Effet du pH du milieu réactionnel.....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.8. Extraction de l'agent tensioactif .....</b>	<b>5</b>
<b>II. Incorporation d'hétéroéléments dans les silices mésostructurées.....</b>	<b>6</b>
<b>II.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition .....</b>	<b>6</b>
<b>II.1.2. Incorporation de métaux ou d'oxydes métallique par synthèse direct.....</b>	<b>7</b>
<b>II.1.3. Matériaux mésostructuré complètement non- siliciques.....</b>	<b>7</b>
<b>II.1.4. Vanadium.....</b>	<b>7</b>
<b>II.1.5. l'argent dans la catalyse .....</b>	<b>8</b>
<b>références bibliographique.....</b>	<b>10</b>

### *Chapitre II*

<b>II.1 Préparation des matériaux mésoporeux.....</b>	<b>12</b>
<b>II.1.1. Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15.....</b>	<b>12</b>

<b>II.1.2.Synthèse des matériaux mésoporeux V/SBA-15 par</b>	
<b>post-synthèse.....</b>	<b>12</b>
<b>II.1.3. Préparation des Matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en</b>	
<b>milieu faiblement acide à pH=6 .....</b>	<b>13</b>
<b>II.1.4.Préparation des matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale à</b>	
<b>pH=3.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.5. Préparation des matériaux à base d' Ag par post-synthèse .....</b>	<b>16</b>
<b>II.1.6.Préparation des matériaux Ag /SBA15 par post-synthèse.....</b>	<b>17</b>
<b>II.2. Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.1.Diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>18</b>
<b>II.3. Test catalytique.....</b>	<b>19</b>
<b>II.3.1.Oxydation de cyclohexane.....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.1.1.Mode opératoire .....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.2. Analyse par Chromatographie en phase gaz.....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.2.1.principe.....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.2.2. Conditions d'utilisation de la CPG.....</b>	<b>22</b>
<b>Références bibliographique.....</b>	<b>23</b>

## *Chapitre III*

<b>III.1.Caractérisation spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....</b>	<b>24</b>
<b>(FTIR)</b>	
<b>III.1.1 Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et V/SBA-15.....</b>	<b>24</b>
<b>III.1.2. Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et V-SBA-15.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1.3.caractérisation des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15.....</b>	<b>26</b>
<b>III.1.4.caractérisation des matériaux Ag/SBA-15 et Ag/V-SBA-15.....</b>	<b>27</b>



<b>III.3.Caractérisation par diffraction des rayonsX .....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.1. Caractérisation des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15.....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.2.Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et Ag/V-SBA-15.....</b>	<b>29</b>
<b>III.4 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux de</b>	
<b>type Ag /V-SBA15.....</b>	<b>29</b>
<b>III.4.1.L'influence de l'incorporation de l'argent sur les catalyseurs à base de</b>	
<b>V-SBA15 .....</b>	<b>30</b>
<b>III.4.2.L'influence de pH du milieu réactionnel.....</b>	<b>31</b>
<b>III.4.3 Influence du rapport Si/V sur les performances des</b>	
<b>catalyseurs.....</b>	<b>31</b>
<b>III.4.4 Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs de type</b>	
<b>Ag/V-SBA15 sur les performances catalytique.....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>33</b>

## **Conclusion Générale**

# CHAPITRE I

## Rappels bibliographiques



## I. Matériaux poreux

Les matériaux poreux se différencient selon la taille des pores qui les constituent: d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), on qualifie de microporeux un matériau dont le diamètre ( $dp$ ) des pores est inférieur à 2 nm, macroporeux si  $dp > 20$  nm, et mésoporeux si  $2 < dp < 20$  nm [1]. De nouvelles structures « moléculaires » mésoporeuses présentant des pores ouverts de diamètres réguliers et s'organisant en réseau hexagonal connaissent un essor considérable. La silice mésoporeuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse et de la chromatographie.

### I.1. Matériaux mésoporeux :

#### I.1.1. Historique

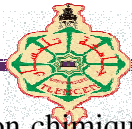
La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1971 [2,3]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémité possédant des couches de silices lamellaires [4,5]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées.

En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [6,7]. La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou par extraction.

Le concept de Template permet de fabriquer directement une réplique inorganique de la structure formée par le tensioactif en solution.

#### I.1.2 Classification

Beck et collaborateurs ont synthétisé une nouvelle famille d'aluminosilicate mésoporeux nommée M41S. L'emploi du procédé sol-gel permet une multiplication des synthèses. Ainsi, de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs



permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores compris entre 2 et 10 nm ainsi que l'organisation spatiale du matériau. Ces matériaux sont décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48) et lamellaires (MCM-50). Le matériau MCM-41 possède un système de pores unidimensionnel tandis que le matériau MCM-48 possède un système de pores tridimensionnel.

## **I.2 – Silice mésoporeuse de type SBA-15**

### ***I.2.1. Mécanisme de formation des SBA-15***

Plusieurs études ont été entreprises pour comprendre les différentes étapes menant à la formation d'une structure hexagonale 2-D à l'aide d'un tribloc copolymère en milieu acide. Il est à noter que ces synthèses impliquent l'utilisation de tétraéthylorthosilicate (TEOS) ou tétraméthylorthosilice (TMOS) comme précurseur de silice et un milieu fortement acide (concentration d'HCl = 1.6 M). Les temps utilisés pour effectuer la chronologie des différentes étapes de formation peuvent changer légèrement d'une étude à l'autre. Ruthstein et al ont étudié la migration et la polymérisation de la phase inorganique par spectroscopie RPE [8].

Avant l'introduction du précurseur inorganique, l'agent tensioactif forme des micelles dont le centre est constitué de la partie hydrophobe du copolymère, l'oxyde de polypropylène (OPP) et dont l'extérieur est formé de la partie hydrophile l'oxyde de polyéthylène (OPE). Lors des 5 minutes suivant l'ajout du précurseur de silice, ce dernier, dû à son caractère hydrophobe, se place au centre des micelles. Comme le milieu est fortement acide, l'hydrolyse du précurseur inorganique se produit contribuant à augmenter la charge ionique dans la micelle. Ce phénomène provoque la migration des monomères complètement ou partiellement hydrolysés vers la phase aqueuse située à l'extérieur des micelles.

Les chaînes d'OPE étant situées à l'extérieur des micelles, il y a formation d'une phase hybride, appelée la couronne, où des liaisons hydrogènes lient la partie hydrophile de l'agent tensioactif au précurseur inorganique. Entre 5 et 60 minutes suivant l'introduction du précurseur inorganique, la condensation de la phase inorganique débute et commencerait à la frontière corps/couronne de la micelle vers l'extérieur emprisonnant ainsi les chaînes d'OPE dans la silice partiellement polymérisée. Plus de 60 minutes après l'introduction de la phase inorganique, la polymérisation se poursuit contribuant à augmenter la taille du corps de la micelle aux dépens de la taille des murs [9].

Plusieurs autres études ont été menées afin de comprendre les différentes étapes menant à la structure hexagonale 2-D des matériaux SBA-15. En premier lieu, Flodström et al ont étudié la formation des SBA-15 par TEM et par RMN [10]. Il a été démontré que

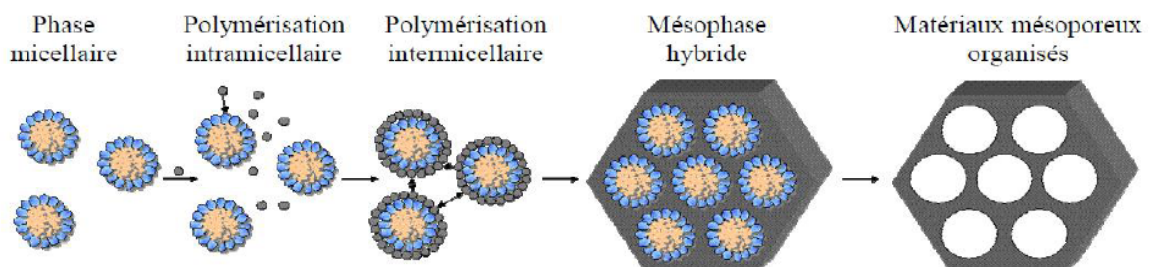


plusieurs étapes interviennent durant la transition entre la solution micellaire initiale et la phase hexagonale (Fig.I1). Moins de 10 minutes après l'introduction du TMOS dans la solution, l'agent structurant est seulement visible sous forme de micelles. Entre 10 et 20 minutes suivant l'ajout du précurseur inorganique, soit juste avant la précipitation de la silice, les micelles fusionnent en agrégats. Cette étape est critique puisque c'est la cinétique de formation de ces agrégats par rapport à la cinétique de polymérisation de la phase inorganique qui déterminera la qualité de la phase hexagonale qui sera formée.

Ainsi, si suffisamment d'agrégats ne se sont pas formés lors de la précipitation de la silice (dans ce cas-ci entre 20 et 25 minutes), il n'y aura pas de réarrangement hexagonal des micelles. Entre 25 et 40 minutes après l'introduction de la phase inorganique, on assiste à une coalescence des micelles dans les agrégats pour former des cylindres et à partir de 40 minutes, il y a agencement de ces cylindres pour former la structure hexagonale. Le même groupe de recherche a confirmé ce phénomène par DRX in situ. Ainsi, moins de 40 minutes après l'introduction du TMOS dans la solution, aucune phase hexagonale n'est perceptible sur le diffractogramme et seule la contribution micellaire du système P123-TMOS est présente. Ensuite, suit une période de transition conduisant à la structure hexagonale où l'on assiste à une rapide augmentation de l'intensité de la réflexion selon le plan (100) accompagnée de la diminution et disparition de la contribution micellaire [11].

Enfin, le paramètre de maille diminue durant cette période due à la contraction de la phase inorganique provoquée par sa condensation.

La formation des SBA-15 est donc un mécanisme très complexe qui nécessite le contrôle de plusieurs phénomènes, notamment la cinétique d'hydrolyse et de polymérisation de la phase inorganique ainsi que de la cinétique d'agencement des micelles pour former la structure hexagonale. En plus du temps de synthèse, plusieurs facteurs influencent ces processus. En voici quelques-uns.



**Figure I.1:** Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux .



### *1.2.3. Effet de l'agent tensioactif*

Généralement, pour un tribloc copolymère de type  $EO_xPO_yEO_x$ , la structure hexagonale peut être obtenue pour un rapport  $x/y$  variant entre 0.07 et 1.5. Des rapports plus faibles conduisent à une structure lamellaire. Les rapports supérieurs à 1.5 mènent à une phase cubique mésostructurée. Par contre, pour un type d'agent tensioactif donné, deux autres paramètres doivent être pris en considération pour l'obtention d'une solution micellaire sans laquelle aucune mésostructure ne peut être obtenue. Il s'agit de la concentration de l'agent tensioactif ainsi que la température de synthèse.

L'importance des chaînes d'OPE et des chaînes d'OPP a aussi une influence directe sur la taille des pores et l'épaisseur des parois.

### *1.2.4. Effet du précurseur de silice*

Le premier brevet [12] des matériaux de type SBA-15 inclut plusieurs précurseurs de silice, notamment le TMOS, le TEOS et le tétrapropoxysilane TPOS, une phase hexagonale bidimensionnelle ordonnée a été synthétisée avec succès en utilisant du silicate de sodium comme précurseur inorganique en milieu fortement acide. Les diamètres des pores et l'épaisseur des parois des matériaux utilisant le TEOS ou le silicate de sodium semblent les mêmes, mais l'utilisation de silicate de sodium conduit à une diminution du volume microporeux.

L'effet de l'ajout d'un sel inorganique contribue à augmenter la charge ionique de la solution de synthèse. Ainsi, l'hydrophobicité de l'agent tensioactif augmente avec cet ajout tout comme le fait une température de synthèse plus élevée. Cependant, contrairement à l'effet de la température de synthèse, qui produit une augmentation du corps de la micelle, l'ajout de sel contracte cette dernière et diminue ainsi le diamètre des pores du matériau.

### *1.2.5. Effet de la température de synthèse*

La température de synthèse influence la structure formée par la phase hybride en modifiant l'hydrophobicité des micelles [13]. Cette hydrophobicité a aussi un effet direct sur le diamètre des pores et sur le paramètre de maille. En effet, en augmentant la température de synthèse, les chaînes OE deviennent plus hydrophobes, dû à la déshydratation des micelles, provoquant une augmentation de la taille du corps de la micelle et la diminution de celle de la partie hydrophile. Ce phénomène contribue à une augmentation de la taille des pores et à une légère diminution de la taille des murs, ce qui résulte en une légère augmentation du paramètre de maille.



### *1.2.6. Effet de la température du traitement hydrothermique*

Lorsque le matériau est soumis au traitement hydrothermique, on assiste à deux phénomènes. Tout d'abord, les chaînes d'OPE deviennent plus hydrophobes et ainsi, l'interaction entre l'agent tensioactif et la phase inorganique diminue au profit de l'interaction entre les chaînes d'OPE entre elles [14]. Ce phénomène provoque le regroupement de l'agent tensioactif dans les parois du matériau le changement de la microporosité en un nouveau type de porosité, appelée mésoporosité secondaire [15].

Ensuite, en augmentant la température du milieu réactionnel, la vitesse de polymérisation de la silice augmente et contribue à l'augmentation de la densité de la phase inorganique. Cette densification réduit l'épaisseur des parois au profit du diamètre des mésopores [16].

### *1.2.7. Effet du pH du milieu réactionnel*

Pour obtenir une structure hexagonale ordonnée, la synthèse des SBA-15 doit s'effectuer en milieu fortement acide. En effet, pour obtenir une précipitation de la phase organique conduisant au matériau mésostructuré, le pH doit se trouver sous le point isoélectrique de la silice qui se trouve environ à un pH de 2 [17]. Entre des pH de 2 et 7, il n'y a pas précipitation de la silice [13] et pour un pH de plus de 7, on a une structure désordonnée [18].

Le pH influe principalement sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS. En effet, en milieu basique [19], la vitesse de condensation est beaucoup plus rapide que la vitesse d'hydrolyse, ce qui est l'inverse en milieu acide. C'est la raison pour laquelle, avec un agent tensioactif non ionique, on ne peut obtenir un matériau ordonné à pH élevé qu'avec un sel de silicium, comme le silicate de sodium, pour lequel la vitesse d'hydrolyse est très élevée. Avec le TEOS, seul un pH acide très acide ( $< 2$ ) permet la formation d'une structure ordonnée [20].

### *1.2.8. Extraction de l'agent tensioactif*

Pour tous les solides mésostructurés, il est nécessaire de retirer la phase organique du matériau. Différentes méthodes existent et dépendent de l'application dont le support sera l'objet [21]. En effet, ces méthodes modifient les propriétés physico-chimiques du support à différents degrés, ce qui peut être avantageux ou non en fonction des caractéristiques



recherchées. Le tableau 1 présente l'effet des différentes méthodes d'extraction sur les propriétés du matériau.

**Tableau1:** Effet des différentes méthodes d'extraction [21]

Méthode d'extraction	Efficacité d'extraction	Densité des Si-OH de surface	Diminution du volume poreux	Condensation de la phase inorganique
Calcination sous air à 550 °C	100 %	Faible	Importante	Importante
Extraction au solvant	Moyenne et dépend des interactions inorganique /organique	Moyenne	Aucune	Faible
Oxydation avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et HNO <sub>3</sub>	99 %	Elevée	Aucune	Faible
Hydrolyse avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> suivi d'une calcination sous air à 200 °C	Non disponible au moins >95 %	Elevée	Augmentation de volume poreux	Moyenne
Extraction à l'ozone	99 %	Moyenne	Aucune	Faible
Extraction au CO <sub>2</sub> critique	Moyenne et dépend des interactions inorganique /organique	Moyenne	Aucune	Faible

## II. Incorporation d'hétéroéléments dans les silices mésostructurées

La silice, faiblement acide, n'est que très rarement utilisée en tant que telle pour la création de catalyseurs. Il est donc nécessaire d'ajouter des fonctions catalytiques et cela peut se faire par incorporation des hétéroéléments et ceci par:

### II.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition

Cette méthode consiste à immobiliser des atomes métalliques à la surface d'une silice mésoporeuse préformée, par exemple en imprégnant celle-ci avec une solution contenant un sel métallique. Il n'y a cependant que quelques exemples d'utilisation de ce type de matériau en catalyse essentiellement en phase gazeuse puisque la faiblesse des liaisons avec le support empêche leur usage en phase liquide [22].





### *II.1.2. Incorporation de métaux ou d'oxydes métallique par synthèse directe*

Cette méthodologie contrairement à la précédente permet d'obtenir des hétéroatomes hautement dispersés à l'intérieur même du réseau de silice; de nombreux éléments ont été étudiés, tels que le bore le fer le gallium le titane le vanadium et l'aluminium.

### *II.1.3. Matériaux mésostructuré complètement non- siliciques:*

La découverte de la possibilité d'utiliser des tensioactifs micellaires pour structurer d'autres oxydes que la silice ouvre la voie à nombre d'applications potentielles très importantes [23]. Ceux-ci peuvent servir de catalyseurs ou bien de support catalytique ou d'hôtes pour des nanocomposites.

Toutefois leur stabilité thermique est souvent la plus faible que pour la silice. Les raisons en sont une condensation incomplète du réseau inorganique, des changements de valence et de coordination lors de la calcination, une épaisseur insuffisante des murs et de la cristallisation partielle à l'intérieur de ces mêmes murs. En dépit de ces inconvénients, ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt. Leur application en catalyse semble prometteuse, mais leur commercialisation pourrait être fortement empêchée par le prix de la matière première autrement plus chère que la silice [24].

Un rappel bibliographique détaillé concernant l'incorporation du vanadium et d'argent est développé dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

### *II.1. Le vanadium*

Le vanadium supporté sur matériau mésoporeux ainsi que les oxydes mésoporeux ont occupé une place très importante dans le domaine de catalyse nous citons quelques travaux:

La première synthèse hydrothermale d'un composé mésoporeux à base de vanadium V-MCM-41 a été décrite par l'équipe de A. Sayari [25].

Des catalyseurs à base de Vanadium supportés sur SBA-15 ont été préparés par voie hydrothermale et avec différentes valeurs de pH (pH=1...3). Les résultats montrent que la valeur du pH du milieu réactionnel joue un rôle important sur le degré d'incorporation et sur l'état de coordination des espèces de vanadium incorporées dans la SBA-15. L'augmentation du pH entraîne la diminution de la formation de l'oxyde de vanadium cristallin et l'accroissement des espèces de vanadium incorporées avec du vanadium en coordination



tétraédrique ( $V^{5+}$ ) et en coordination pyramidale à base carrée ( $VO^{2+}$ ); à pH=3, les espèces de vanadium sont principalement incorporées dans la charpente et forment des sites acides forts. A pH plus faible, la teneur en oxyde de vanadium augmente et celle des espèces en coordination tétraédrique diminue ce qui entraîne des sites acides plus faibles [26]. Y.M. Liu et al [27] ont comparé les catalyseurs V-SBA-15, V-MCM-41 et V-SiO<sub>2</sub> en Déshydrogénation oxydante du propane; les résultats de cette étude ont montré que le catalyseur V-SBA-15 est le plus actif et plus sélectif en propène. La grande dispersion des espèces de vanadium, la taille plus large des pores et la faible acidité sont considérés comme responsables des meilleures performances du catalyseur V-SBA-15 en déshydrogénation oxydante du propane.

Un travail réalisé au sein de notre laboratoire par Ziouche Amine, en plus de la préparation des catalyseurs V-SBA-15 par synthèse hydrothermale et imprégnation à humidité naissante, un nouveau matériau VSM a été synthétisé par assemblage de nanoparticules de VMFI autour du copolymère tribloc, surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15. Le matériau VSM s'est montré plus actif en oxydation du cyclohexane en présence du TBHP que V-SBA-15. Ces catalyseurs sont très sélectifs en mélange Ol-One [28].

Une réalisation très intéressante est celle de la synthèse d'oxyde de vanadium mésoporeux par Y. H. Yang et al par voie hydrothermale en utilisant une solution de métavanadate d'ammonium comme source de vanadium et comme agent structurant le bromure de cétyltriméthylammonium. Cet oxyde s'est montré plus performant que V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> commercial dans la réaction d'oxydation de diphenylméthane en phase liquide[29].

C. Pirovano et al montrent que VO<sub>x</sub>/SBA-15 préparé par imprégnation à humidité naissante est plus actif que VO<sub>x</sub>/MCM-41 dans l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde [30].

## II.2. l'argent dans la catalyse

### *L'argent mésoporeux*

L'argent mésoporeux a été synthétisé en utilisant comme agent structurant une silice mésoporeuse de structure cubique KIT6 (hard template)[31]. Le matériau obtenu est une réplique de l'agent structurant. Les auteurs de cette étude ont montré que le matériau réduit présente une grande activité catalytique dans l'oxydation du CO.



Des nanoparticules d'argent supporté sur MCM-41; TS-1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été testés dans l'oxydation de cyclohexane en phase liquide. L'Ag /MCM-41 s'est montré plus actif que les autres catalyseurs [32].

L'Ag/SBA-15 préparé par post-synthèse, avec un pourcentage en poids variant de 2 à 8%, a été testé en oxydation du CO après prétraitement sous argon. Les résultats ont montrés que le faible pourcentage en argent donne une activité plus élevée, cela est attribué à la présence de petites particules d'argent [33].

Une étude comparative entre des catalyseurs à base d'Argent supporté sur MCM-41, SBA-15, NaY,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  a montré une bonne adsorption du formaldéhyde sur les supports MCM-41 et  $\text{SiO}_2$  [34].

La dégradation photocatalytique des déchets des peintures sur Ag/V- $\text{TiO}_2$  a été étudiée [35]. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus avec les catalyseurs  $\text{TiO}_2$ ; Ag/  $\text{TiO}_2$ ; V- $\text{TiO}_2$ . Le catalyseur Ag/V- $\text{TiO}_2$  s'est montré plus performant cela est attribué à l'effet de synergie entre les espèces de vanadium et de l'argent.



## Références bibliographiques

- [1]: Mc Cusker, L. B.; Liebau, F. et Engelhardt, G. "Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC recommendations 2001)." *Pure and Applied Chemistry*, 73, 2001, 381
- [2]: F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, *Micro. Mater.* 10 ,1997, 283
- [3]: V.Chiola, J.E. Ritsko et C.D.Vanderpool, *US.Patent.* 3 ,1971,556
- [4]: T.Yanagisawa, T.Shimizu, K. Kuroda, C.Kato, *Bull. Chem.Soc. Japan.* 63 ,1990,988.
- [5]: S.Inagaki, Y. Fukushima, K.Kuroda, *J.Chem.Soc-Chem.Commu* , 1993, 680
- [6]: C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* 359,1992 , 710
- [7]: 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.* 114,1992, 10834
- [8]: C,T ,Kresge,M .E.Leonowicz .W .J. Roth. J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* 1992.359.710
- [9]: J. S. Beck,C.T.W.Chu. I. D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz.W. J. Roth, J.C. Vartuli 1992
- [10]: K. Flodstrom, H. Wennerstrom, V. Alfredsson *Langmuir* 2004, 20, 680
- [11]: K. Flodstrom, C.V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Lindén *Langmuir* 2004, 20 4885
- [12]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka ,G.D. Stucky, *Science.* 279 ,1998, 548
- [13]: P. Kipkemboi, A. Fodgen, V. Alfredsson, K. Flodstrom *Langmuir* , 2001, 17, 5398
- [14]: S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau, D. Goldfarb /. *Phys. Chem. B* 2003, 107,1739
- [15]: Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula *New J. Chem.* 2003, 27, 73
- [16]: Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula *Langmuir* 2001,17, 8328
- [17]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995,269, 1242
- [18]: D. Zhao, Q.Huo, J. Feng, B. F.Chmelka, G. D.Stucky. *J. Am.Chem.Soc.* 120,1998, 6024
- [19]: E. Prouzet, T.J. Pinnavaia *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 516
- [20]: D.-G. Choi, S.-M. Yang /. *Colloid Interf. Sci.* 2003, 261,127
- [21]: J. Patarin *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004,43, 3878
- [23]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gler, P. Siéger, R.Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky *Nature* 1994, 368, 317
- [24]: V.F. Stone ,R.J. David ,*Chemistry of Materials* 1998,10,1468



- [25]: K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1994,1059
- [26]: H.E.B. Lempers et R.A. Sheldon, *J. Catal.* 175,1998, 62
- [27]: J. Xu. Miao Chen,Y. M. Liu,Y.Cao, H.Yong He, K. N.Fan. *Microporous and Mesoporous Materials* 118,2009, 354
- [28]: A. Zioueche, mémoire de magister, 2011, Université de Tlemcen
- [29]:Y.H.Yang,Y.Y,Wang.A.N.Ko, *J. Porous Mater*, 2011,18:735
- [30]: C. Pirovano, E. Shomborn,S.Wohhab,V. N. Kalevaru, A. Martin *Catal. Today* 192, 2012, 20
- [31]: X. Zhang, Z. Qu, F.Yi,Y.Wang, X. Zhang, *J. of Molecular Catalysis A*: 297, 2013, 264
- [32]: G. P.Yang, D.Tian ,H.w.Tong, S. H. Liu. *J. Molecular catalysis A. Chemical* 323, 2010, 40
- [33]: X. Zhang, Z. Qu,F.Yi,Y.Wang, X. Zhang, *J. of Molecular Catalysis A*: 370, 2013, 160
- [34]: J. Liu, F. Wang, Z. Ma, J. Liu, Z. Gu. *Catal communications* 15, 2011,103
- [35]: D. Chen.Q. Zhenping, S. Shen, X. Li,Y.Shi,Y.Wang ,Q. Fu, J.Wu ,*J.Catal.Today* 175, 2011, 338

# CHAPITRE II

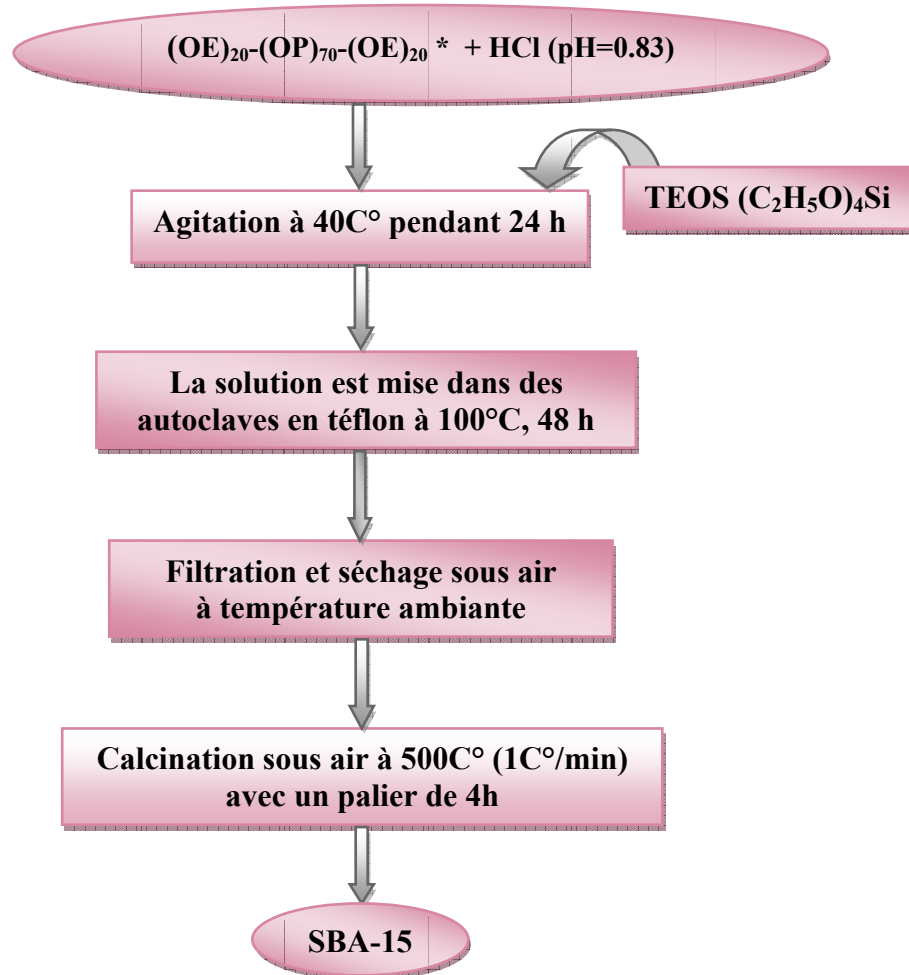
## PARTIE EXPERIMENTALE



## II.1 Préparation des matériaux mésoporeux

### II.1.1. Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15

Le matériau SBA -15 est préparé selon le protocole suivant:



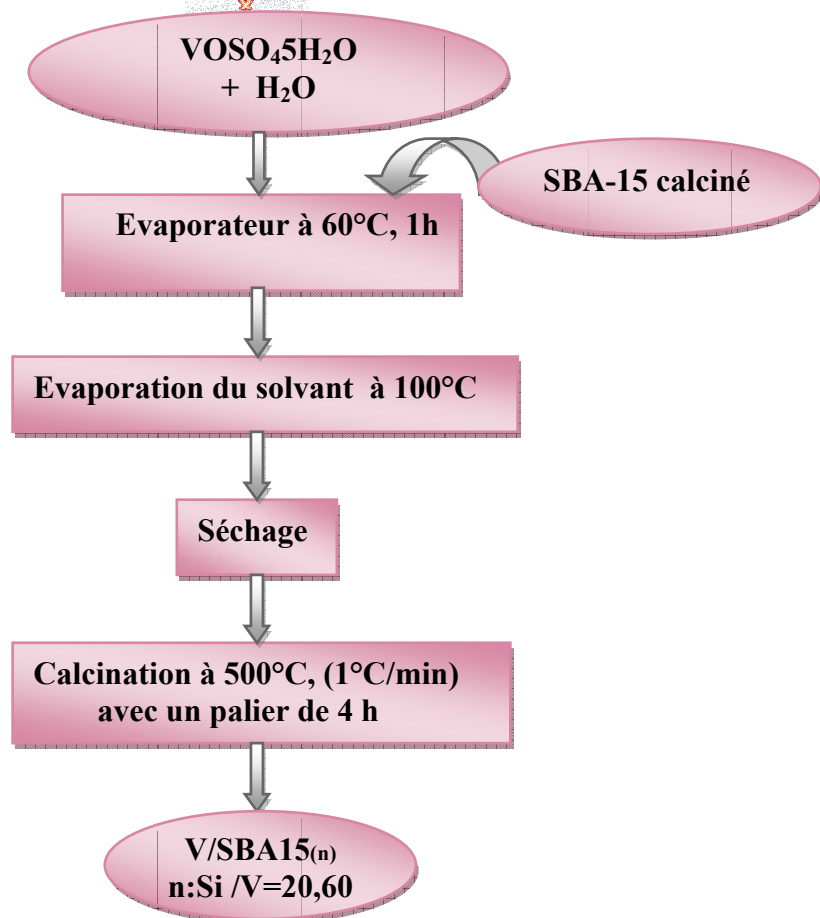
**Figure II.1:** Protocole de synthèse du matériau SBA-15

\*(OE : oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène)

### II.1.2. Synthèse des matériaux mésoporeux V/SBA-15 par post-synthèse

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure II.2.

La quantité de sulfate de vanadyde a été choisie de façon à obtenir les rapports Si/V =20 et 60; ces matériaux sont nommés respectivement V/SBA-15(n)

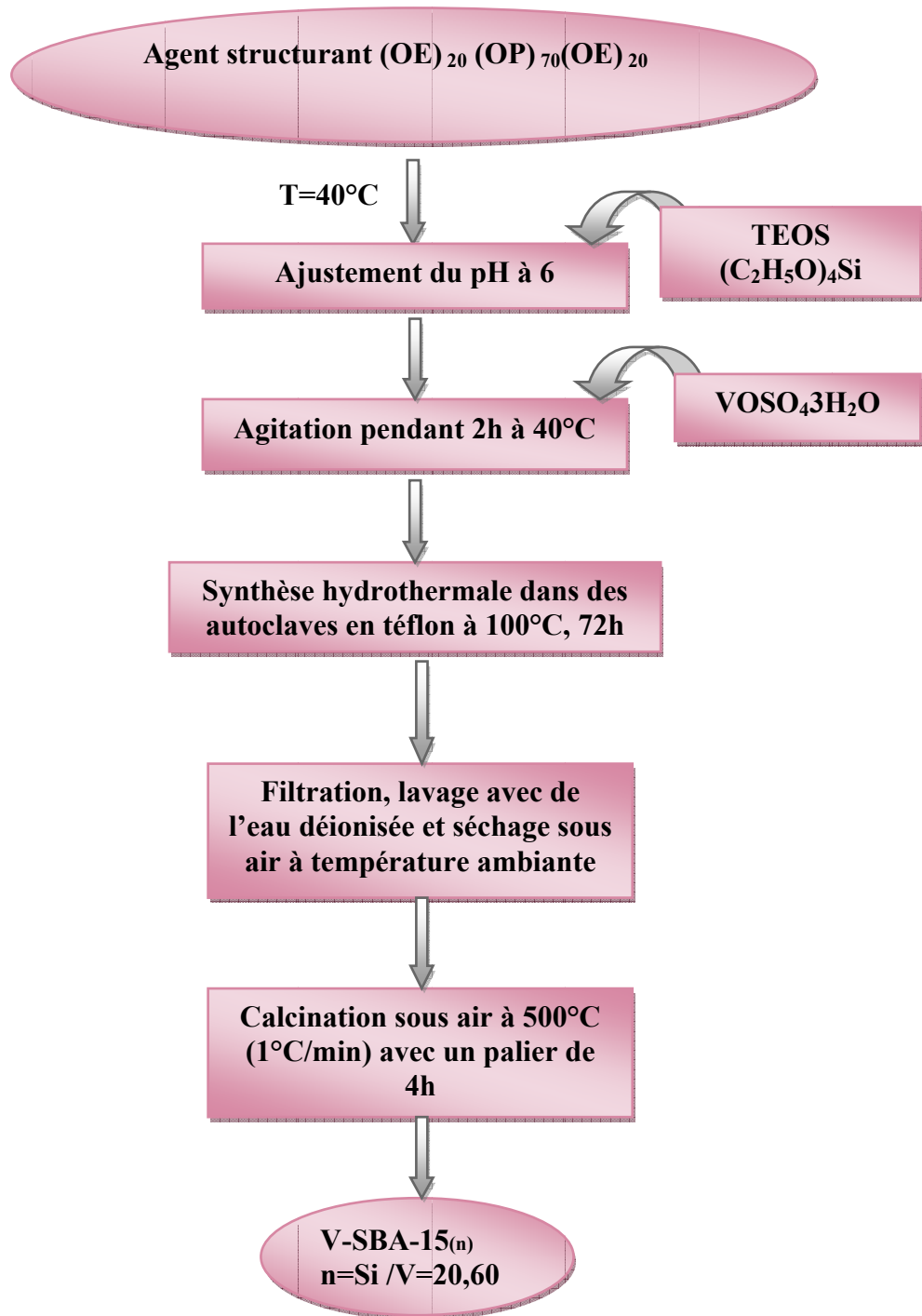


**Figure II.2:** protocole de synthèse des matériaux V/SBA15<sub>(n)</sub> par voie post-synthétique

### *II.1.3. Préparation des Matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH=6*

Les matériaux V-SBA-15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide (figure II.3) La quantité de sulfate de vandale a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/V =20 et 60.



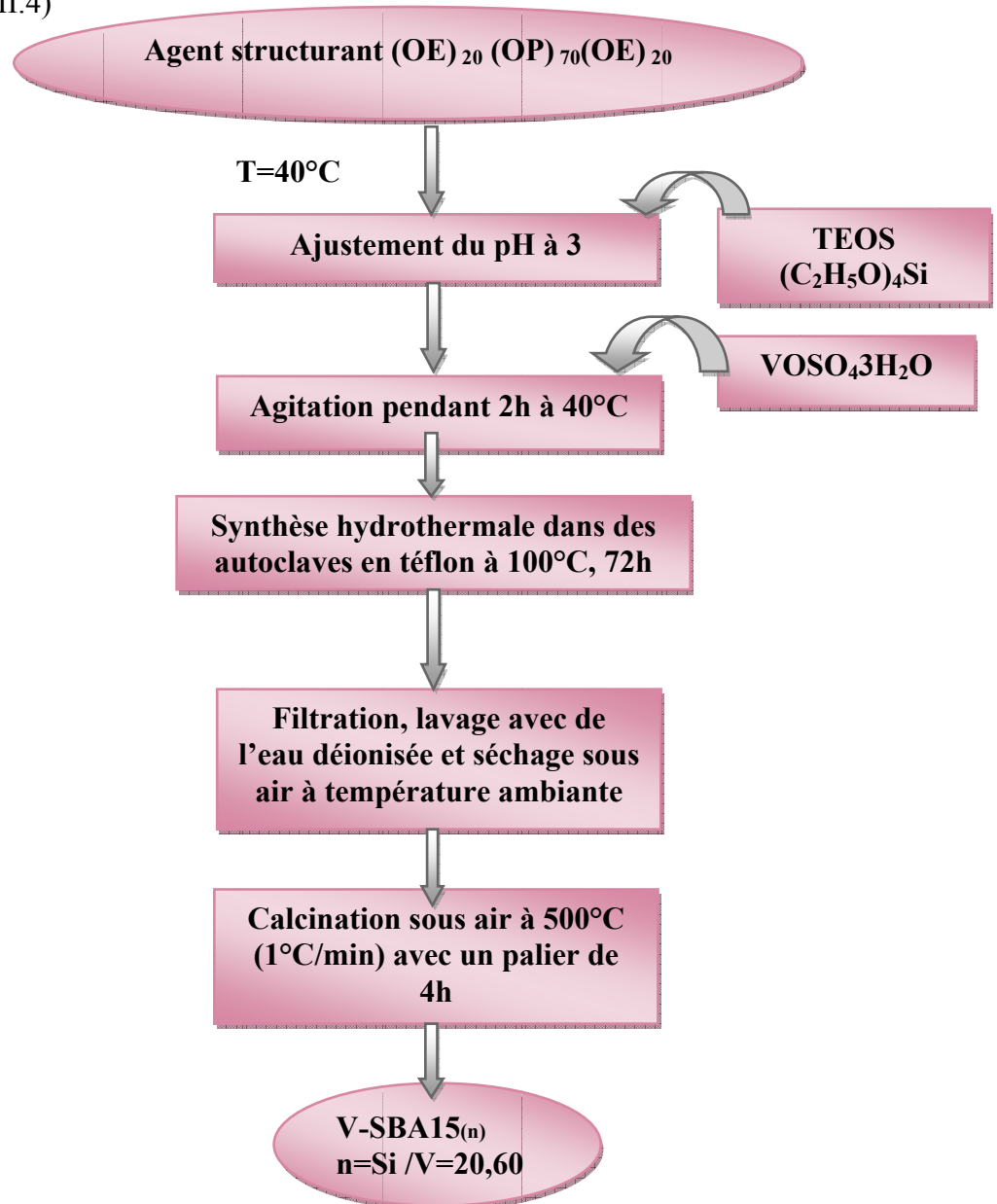


**Figure II.3:** Protocole de synthèse des matériaux V-SBA-15<sub>(n)</sub> en milieu faiblement acide à pH=6



#### II.1.4. Préparation des matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale à pH=3

Les matériaux V-SBA15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu acide à pH=3 (figure II.4)



**Figure II.4:** Protocole de synthèse des matériaux V-SBA-15<sub>(n)</sub> en milieu faiblement acide à pH=3



### II.1.5. Préparation des matériaux à base d' Ag par post-synthèse

L'imprégnation de l'argent sur les matériaux à base de vanadium, préparés avec les rapports 20 et 60 par les deux méthodes post-synthèse et par voie hydrothermale (pH=3 et 6), est réalisée par la méthode post-synthèse et avec une quantité de 1% en poids.

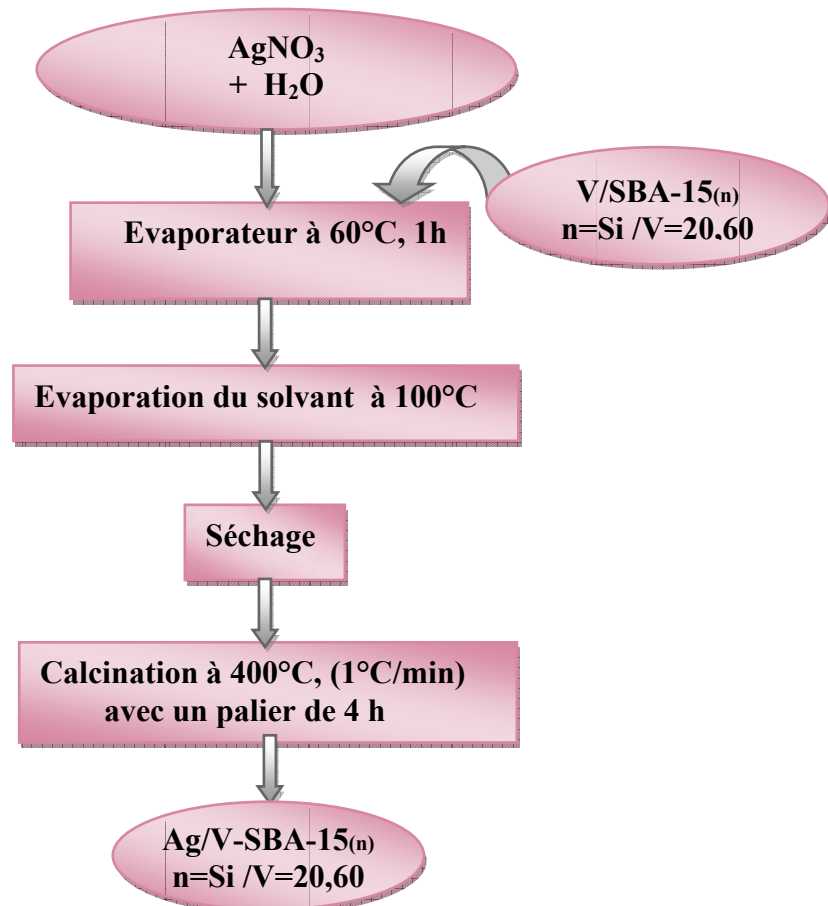


Figure II.5: protocole de synthèse des matériaux à base d'Ag supporté sur Vanadium SBA15<sub>(n)</sub>



### II.1.6. Préparation des matériaux Ag/SBA15 par post-synthèse

L'incorporation de l'argent a été réalisée par le protocole décrit selon la figure (II.6)

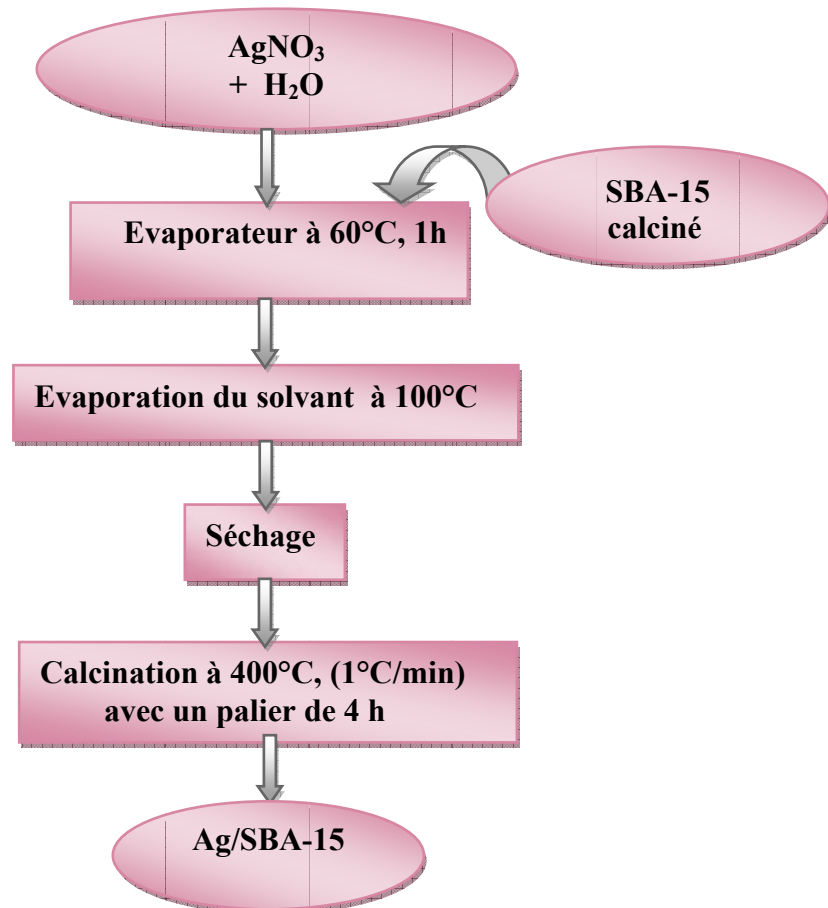


Figure II.6 : protocole de synthèse des matériaux Ag/SBA-15

## II.2. Méthodes de caractérisation

### II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X émis par une source fixe sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support (figure II.7). Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de  $2\theta$



avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg [1]:

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

$\theta$  (°): angle de diffraction.

$d_{hkl}$  (nm): distance inter-réticulaire correspondant au plan (hkl).

$\lambda$  (nm): longueur d'onde du faisceau des rayons .

$n$  (nombre entier): ordre de diffraction.

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille et la taille des cristaux. Dans le cas des matériaux mésoporeux, les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles, le balayage de  $(2\theta)$  s'effectue en allant de  $0^\circ$  à  $6^\circ$  degrés. Tandis que dans le cas des grands angles, le domaine angulaire de  $(2\theta)$  balaye varie de  $20^\circ$  à  $50^\circ$

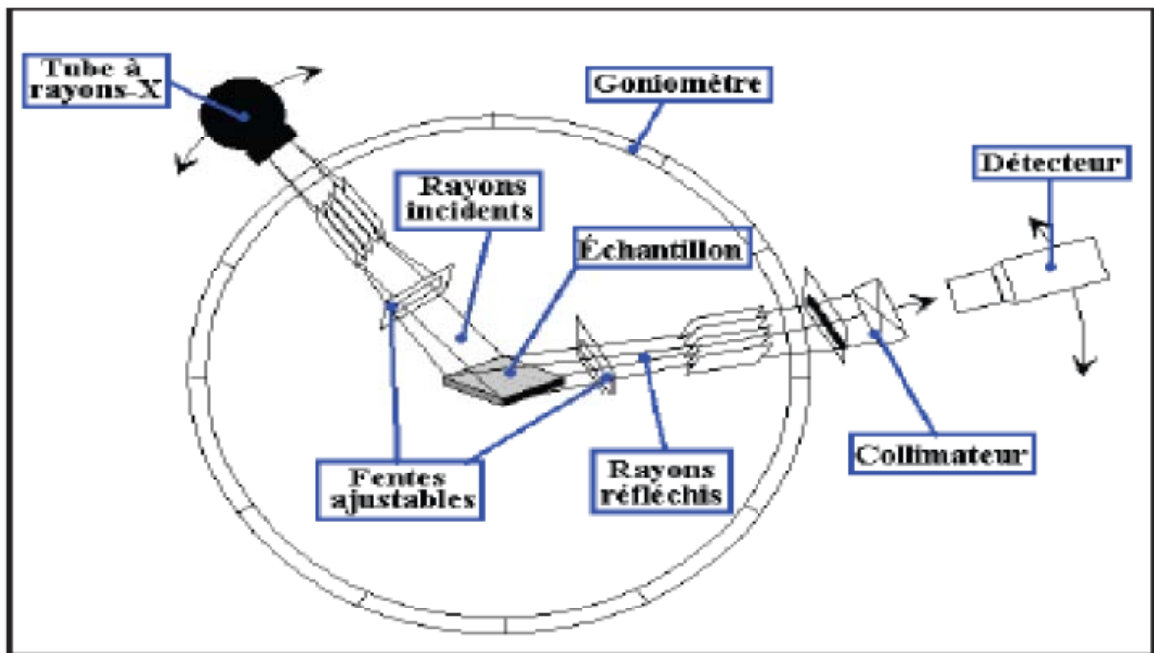


Figure II.7 Schéma de l'appareillage DRX

### II.2.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette



dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules.

Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon, et en plus elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X pour caractériser les structures de nos matériaux par étude des vibrations du réseau et des espèces formées [2].

L'analyse FTIR est effectuée par un appareil Agilent Technologies Cary 640 FTIR spectrometer (figure II.8).



Figure II.8 Spectromètre infra- rouge.

### II.3. Test catalytique

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane à savoir le cyclohexanol et la cyclohexanone sont des intermédiaires importants dans la production de l'acide adipique et du caprolactame qui sont employés dans la fabrication des polymères de type nylon-6 et nylon6, 6[3].

La cyclohexanone est également utilisée comme réactif de départ pour la synthèse des insecticides, des herbicides et des produits pharmaceutiques. A l'échelle industrielle le cyclohexanol et la cyclohexanone sont obtenus par l'oxydation du cyclohexane ou par l'hydrogénation du phénol [3]. La demande industrielle importante (~ 6 million tonne/ans en 2006) en mélange ol/one a stimulé différentes études dans le but de trouver des procédés à base prix, écologique et fonctionnant sous des conditions modérées afin de remplacer le procédé industriel classique fonctionnant sous des conditions drastiques.



### II.3.1. Oxydation de cyclohexane:

La facilité de séparation des catalyseurs du mélange réactionnel et la possibilité d'être recyclé rendent les catalyseurs solides plus avantageux. Ce type de catalyseur a attiré l'attention des chercheurs pour l'oxydation des hydrocarbures. Généralement, les catalyseurs utilisés dans le processus d'oxydation du cyclohexane sont les titanosilicate (TS1), Les métaux de transition (Sn, Zn, Cr, Fe, Cu, V et Co) [4,5].

#### II.3.1.1. Mode opératoire

D'après les études cinétiques faites sur la réaction d'oxydation du cyclohexane avec le TBHP (70%) et le  $H_2O_2$  (30%), l'eau présente dans ces oxydant est inhibitrice, il est donc nécessaire de l'extraire. Pour cela il faut mélanger le cyclohexane avec une quantité appropriée de TBHP pendant 24h les rapports volumiques cyclohexane:TBHP sont 2:2,6. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique puis la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux du type Me-SBA-15 calciné (100 mg)(Me=Ag, V) est effectuée dans des autoclaves en acier, chauffé à une température de 373°K, en utilisant le TBHP (70%) comme oxydant et l'acétonurie comme solvant ( figure II.9). Les rapports volumiques acétonitrile: cyclohexane: TBHP sont respectivement (10:2:2.7). Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant un temps donné (4h). Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).



Figure II.9: Montage du test catalytique

## II.3.2. Analyse par Chromatographie en phase gaz:[2]

### II.3.2.1.principe

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique très pratique basée sur la séparation. Ces séparations exigent des quantités de l'ordre du milligramme, parfois même du microgramme. En outre, la méthode permet la séparation des mélanges très complexes (analyse qualitative) et aussi une analyse quantitative.

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure II.10 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.



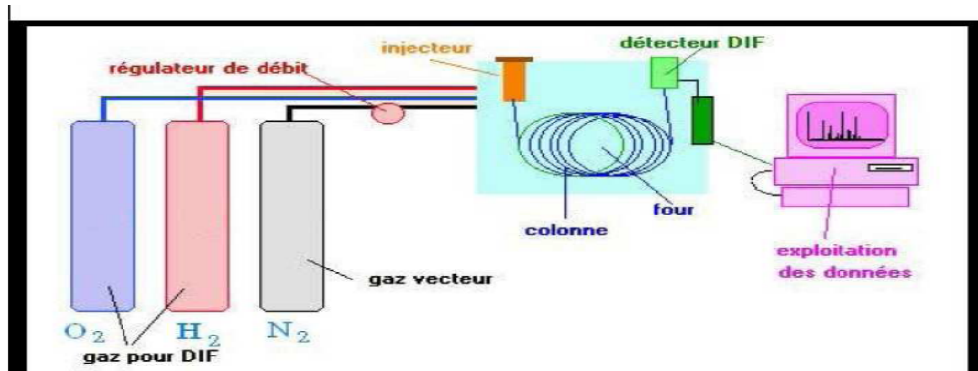


Figure II.10 Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

### *II.3.2.2. Conditions d'utilisation de la CPG:*

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe 6500GC, système équipé d'une colonne capillaire « HP-FFAP » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes:

Débit du gaz:  $\Phi(O_2) = 350$  ml/min,  $\Phi(N_2) = 8$  ml/min,  $\Phi(H_2) = 35$  ml/min

Température du four: de 80°C à 120°C par une montée de 10°C/min.



## Références bibliographiques

- [1]: J.P.Eberhart, "Analyse Structurale et chimique des Materiaux", Ed Dunod ,1989
- [2]: Francis Rouessac & Annick Rouessac, Méthodes et techniques instrumentales moderne, 2004
- [3]: S. Davis, SRI Consulting, Chem. Ind. Newslett, September, 2006, 56
- [4]: A.Bellifa, D.Lahcen, et al., Applied Ccatalyses A General, 305, 2006 ,1
- [5]: E.L. Pires, Arnold, et al., Journal of Molecular Catalysis A, Chemecal, 169, 2001,157

# CHAPITRE III

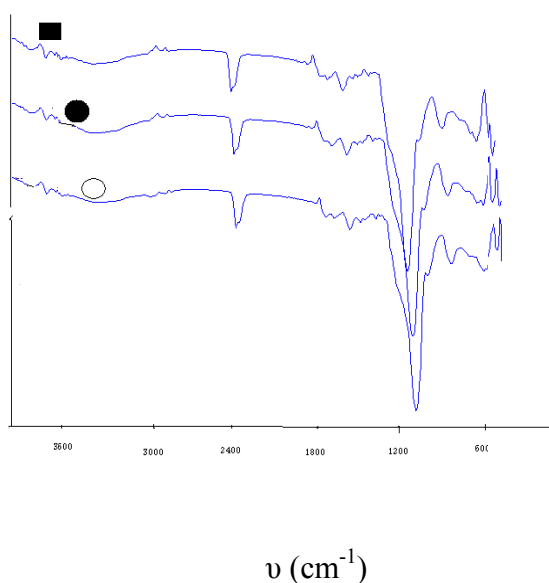
## RESULTATS ET DISCUSSION



### III.1. Caractérisation spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

#### III.1.1 Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et V/SBA-15

Les spectres IR des matériaux SBA-15 calciné et V-SBA-15 de rapports Si/V=20 et 60 sont représentés sur la figure III.1. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.1



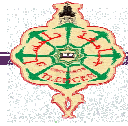
**Figure III. 1** : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :

○ : SBA-15 calciné; ● : V/SBA-15(60) (a) ; ■ : V/SBA-15(20)

**Tableau III.1** : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et V/SBA-15.

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	SBA-15	V/SBA-15	
Si/V	/	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1054	1053	1051
Bande de vibration Si-OH	954	959	960
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	798	796

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux V/SBA-15. La liaison V-O (0.197nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l'échange de Si par V doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence

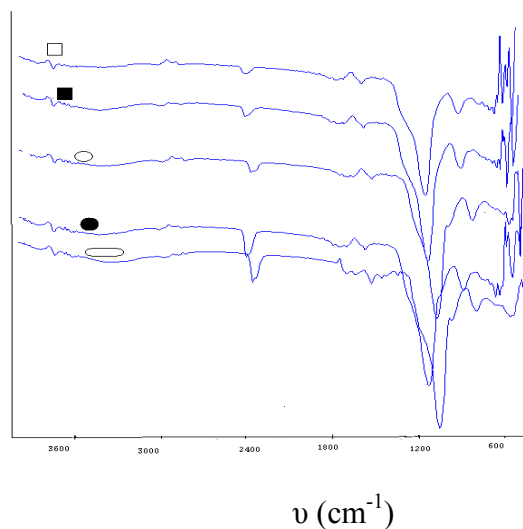


asymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles ce qui est confirmé par les résultats présentés au tableau III.1, ceci été observé dans le cas Fe,V-MCM-41 [1,2].

La bande autour de  $960\text{cm}^{-1}$  est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques. Il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné ; cette bande a également été attribuée à la vibration Si-O dans le groupe SiOH dans le matériau purement silicaté MCM-41[3].

### III.1.2. Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et V-SBA-15

Les spectres IR des matériaux SBA-15 calciné et V-SBA-15 de rapports Si/V=20 et 60 sont représentés sur la figure III.2 et les différentes bandes sont reportés dans le tableau II.2.



**Figure III.2 :** Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :  
 (○) : SBA-15 calciné; (●) : V-SBA-15(20) pH=6; (○) : V-SBA-15(60) pH=6;  
 (■) : V-SBA-15(20) pH=3; (□) : V-SBA-15(60) pH=3

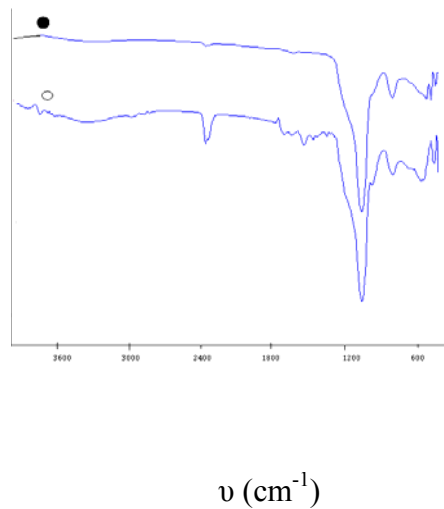
On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux V-SBA-15. Il faut cependant noter le déplacement de la bande d'élongation asymétrique vers les nombres d'onde plus faible pour les échantillons V- SBA-15 à pH 6 ce qui peut s'expliquer par l'échange de Si par V comme nous l'avons déjà indiqué précédemment (paragraphe III.1.1).

**Tableau III.2** : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et V-SBA-15.

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )				
	SBA-15	V-SBA-15			
pH	/	3		6	
Si/V	/	20	60	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1054	1041	1045	1052	1053
Bande de vibration Si-OH	954	/	/	958	959
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	808	808	805	805

### III.1.3. caractérisation des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15

Les matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15 sont caractérisés par FTIR et les résultats sont illustrés dans la figure III.3



**Figure III.3:** Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :  
 (○): SBA-15 calciné; (●): Ag/SBA-15

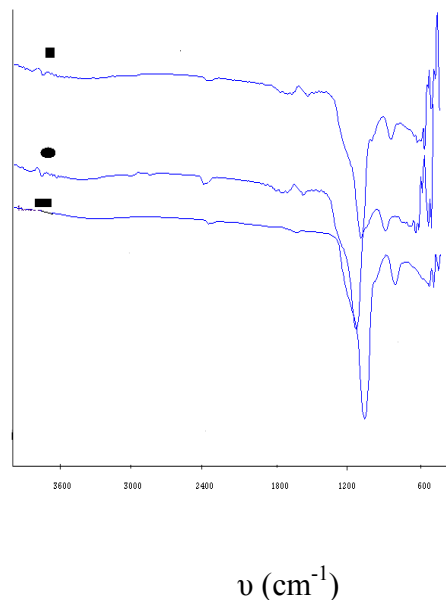
**Tableau III.3** : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	
	SBA-15	Ag/SBA-15 (a)
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1054	1056
Bande de vibration Si-OH	957	958
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	803

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Ag/SBA-15. L'intensité de la bande autour de 960cm<sup>-1</sup> a diminué dans le cas de Ag/SBA-15 ce qui est attribué à la réduction du nombre des groupements Si- OH [4,5]. Ce résultat confirme que nous avons incorporé l'argent dans la SBA-15.

#### III.1.4.caractérisation des matériaux Ag/SBA-15 et Ag/V-SBA-15

Les matériaux SBA-15 et Ag/V-SBA-15(n) sont caractérisés par FTIR et les résultats sont illustrés dans la figure III.5



**Figure III.4** : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux (■): Ag/SBA-15 calciné; (●) : Ag/V-SBA-15(60) ; (■) Ag/V-SBA-15(20)

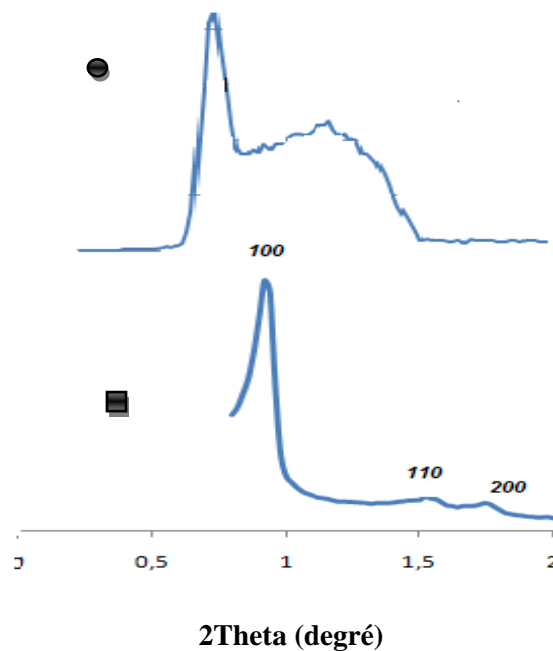
Les spectres montrent un déplacement plus net des bandes de vibrations pour les matériaux Ag/V-SBA-15 ce qui confirme l'incorporation de l'argent en plus du vanadium.



### III.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

#### III.3.1. Caractérisation des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15

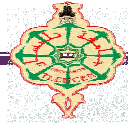
Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15 sont représentés sur la figure III.5



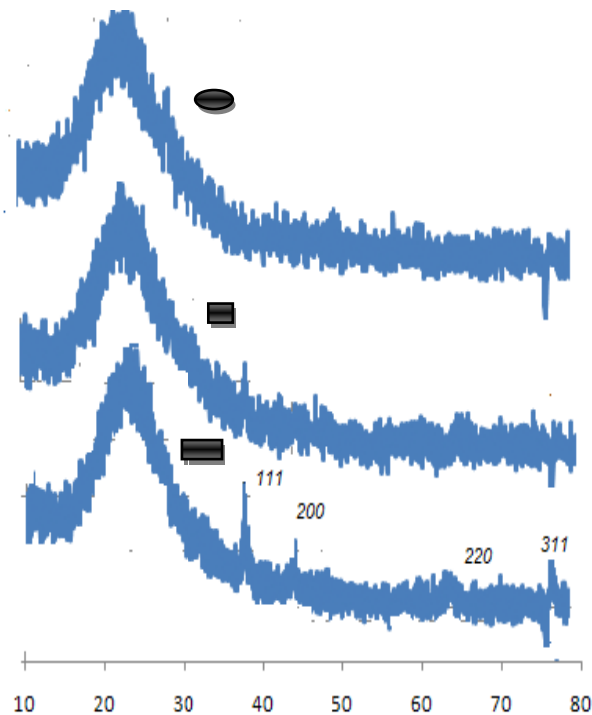
**Figure III.5:** Caractérisation par diffraction des rayons X aux petit angles : (■) SBA15; (●) 1%Ag/SBA15

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et Ag/SBA-15 sont représentés dans la figure III.3; La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{200}$ ) sont également présentes dans le matériau Ag/SBA-15 ; il faut cependant noter que dans le matériau Ag/SBA-15 la raie 100 est plus large et 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 du matériau Ag/SBA-15 est moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15. L'incorporation d'hétéroéléments au sein de charpentes silicatées provoque en général des déstructurations et des distorsions au sein des parois résultant en des matériaux moins homogènes comme cela a été observé pour l'incorporation de l'aluminium [6,7]. Les longueurs de liaison Si-O et Ag-O ne sont pas identiques ce qui crée des distorsions au niveau du réseau.





### III.3.2. Caractérisation des matériaux SBA-15 calciné et Ag/V-SBA-15



**Figure III.6:** Caractérisation par diffraction des rayons X  
 (■) Ag/V-SBA15 (●) Ag/V-SBA15 (20) ; (○) Ag/V-SBA15 (60)

La diffraction des rayons X aux grands angles (figure III.5) montre la présence de quatre pics à  $2\theta = 38,2^\circ ; 44,5^\circ ; 64,5^\circ$  et  $77^\circ$  correspondant aux indices (111), (200), (220) et (311) caractéristiques de la structure cubique de nanoparticules d'argent [8] et d'une large bande centrée à  $2\theta = 24^\circ$  caractéristique de la structure amorphe de la silice. Ces pics sont moins intenses dans le cas des matériaux Ag/V-SBA15. Les raies correspondantes à l'oxyde de vanadium et de nanoparticules d'argent sont absentes ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase amorphe.

### III.4 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux de type Ag/V-SBA15

L'étude de l'effet de l'incorporation d'Ag sur les catalyseurs à base de vanadium, de l'influence de la teneur en V et du pH de milieu réactionnel ainsi que la méthode de préparation des catalyseurs sur la réaction d'oxydation du cyclohexane est récapitulée comme suit :



### III.4.1.L'influence de l'incorporation de l'argent sur les catalyseurs à base de V-SBA15 :

D'après les résultats d'oxydation de cyclohexane en présence des catalyseur de type Ag/V-SBA15, il paraît intéressant d'incorporer de l'Ag sur les catalyseurs à base V-SBA-15 . Comparativement avec les résultats (tableau III .4) obtenus par Ziouche amine [9] pour la même réaction en présence de V-SBA15(20) à pH=6 , notre catalyseur est plus actif mais moins sélectif. Ceci a été expliqué par Zhao[10] pour le matériau AgMCM-41 par le fait que la présence de petites particules d'argent ayant une énergie de surface très forte , conduit à la réaction secondaire du cyclohexanol et cyclohexanone en sous-produits.

**Tableau III.4:** Performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux à base vanadium et d'argent

Catalyseurs	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	X %	Se <sub>one</sub> %	Se <sub>ol</sub> %	Sous produit
V-SBA15 (20) pH=6 [8 ]	1	14,7	50,17	37,24	12,59
Ag /V-SBA15 (20) pH=6	1	79	6,7	/	93, 3

TBHP/C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) : rapport molaire.

X%: conversion du cyclohexane.

$$X\% = \frac{Sane^{\circ} - Sane_f}{Sane^{\circ}} * 100$$

*Sane*<sup>°</sup>; *Sane*<sub>f</sub> : Les surfaces données par la CPG de cyclohexane initiale et finale.

Se<sub>ol</sub> : sélectivité en cyclohexanol\* 100

$$Se_{ol} \% = \frac{Sol_f - Sol^{\circ}}{Sane^{\circ} - Sane_f} * 100$$

*Sol*<sup>°</sup>; *Sol*<sub>f</sub>: concentration du cyclohexanol initiale et finale.

Se<sub>one</sub>% : sélectivité en cyclohexanone.

$$Se_{ol} \% = \frac{Sone_f - Sone^{\circ}}{Sane^{\circ} - Sane_f} * 100$$

*Sone*<sup>°</sup>; *Sone*<sub>f</sub>: surfaces données par la CPG du cyclohexanone initiale et finale.



### III.4.2.L'influence de pH du milieu réactionnel

Le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) pH=3 est plus actif Ag /V-SBA15 (20) pH=6 (tableau III.5). Ziouche [8] a constaté que le catalyseur V-SBA-15(20) pH=6 est plus performant que le catalyseur V-SBA-15(20) pH=3 ; ceci est dû à la faible teneur en vanadium incorporée à cause des conditions fortement acides des catalyseurs synthétisés à pH=3. L'exaltation de la conversion du catalyseur V-SBA-15(20) pH=3 est due à la présence des sites actifs d'argent.

**Tableau III.5:** l'influence de pH du milieu réactionnel sur les performances catalytiques des catalyseurs mésoporeux à base vanadium et d'argent

Catalyseurs	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	X %	Se <sub>one</sub> %	Se <sub>ol</sub> %	Sous produit
Ag /V-SBA15 (20) pH=3	1	88	1,4	/	98,6
Ag /V-SBA15 (20) pH=6	1	79	6,7	/	93, 3

### III.4.3 Influence du rapport Si/V sur les performances des catalyseurs

L'influence du rapport Si/V sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane est représentée par le tableau III.6

**Tableau III.6 :** Influence du rapport Si/V sur les performances catalytiques

Catalyseurs	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	X %	Se one %	Se ol%	Sous produit
1%Ag /V-SBA15 (20)	1	65	1,4	/	98,6
1%Ag /V-SBA15 (60)	1	39	/	38	62

L'activité catalytique est exaltée quand le rapport Si/V diminue et donc quand la teneur en vanadium augmente.



#### III.4.4 Influence de la méthode de synthèse des catalyseurs de type Ag/V-SBA15 sur les performances catalytiques

**Tableau III.7** : L'effet de la méthode de synthèse des matériaux Ag /V-SBA15 sur les performances catalytiques

Catalyseurs	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	X %	Se one %	Se ol%	Sous produit
1%Ag /V-SBA15 (20)	1	65	1,4	/	98,6
1%Ag /V-SBA15 (20) pH=6	1	79	6,7	/	93,3

Le tableau III.7 montre que le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) pH=6 préparé par voie hydrothermale est plus actif que le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) préparé par post-synthèse ce qui peut être attribué à la forte interaction V –support ( présence du vanadium intra réseau) par rapport au deuxième catalyseur qui contient peut être des espèces de vanadium extra-réseau et qui peuvent être lessivé au cours de la réaction .



## Références bibliographiques

- [1]: J.George, S. Shylesh, A.P. Singh , *Appl.Catal.A: Gen* **290** (2005) 148
- [2]: Y.W.Chen et Y.Lu *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1893
- [3]: M. J. Liepmann , N.Neuroth , *the properties of Optical Glass*,290
- [4]: L.Z.Wang, JL.Shi,J.Yu, DS.Yan,nanostruck Mater **10**(1998)99
- [5]: .S.Vertivel, A.Pandurangan ,*J.Mol.Cat.A*.**217**(2004) 74
- [6]: N. Rajic, D.Stojakovic, S.Hocevar and V. Kaucic, *Zeolites.*, **13**, 384 (1993).
- [7]: H. E. B. Lempers and R. A. Sheldon, *J. Catal.*, **175**, 62 (1998).
- [8]: X.Zhang, Z.Qu,X. Li, Q.Zhao, X. Quan,*Mater. Lett.*, **65** (2011) 1892
- [9]: A.Ziouche,memoire de magister (2011)
- [10]: H. Zhao, J. Zhou, H. Luo, C. Zeng, D. Lia, Y. Liu ; *Cata. Lett.*108(2006)

# Conclusion

Ce travail est divisé en deux parties :

- préparation des catalyseurs à base de vanadium supportés sur SBA-15 par post-synthèse V/SBA-15 et par voie hydrothermale V-SBA-15 par ajustement de pH à 3 et à 6.
- Incorporation d'argent sur les catalyseurs préparés à base de vanadium.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, de spectroscopie infra-rouge nous avons montré que :

- ❖ Le vanadium est incorporé dans le matériau SBA-15 et ceci par le déplacement de la bande de vibration asymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles et la présence de la bande autour de  $960\text{cm}^{-1}$  corrélée avec la présence d'ions métalliques.
- ❖ L'incorporation d'argent maintient la structure mésoscopique de la SBA-15 et engendre une structure moins bien ordonnée que celle de ce dernier.

L'activité et la sélectivité dans la réaction d'oxydation du cyclohexane sont influencées par l'effet de l'incorporation d'Ag sur les catalyseurs à base de vanadium, par la teneur en V et par le pH de milieu réactionnel ainsi que par la méthode de préparation des catalyseurs sur la réaction d'oxydation du cyclohexane :

- ❖ L'incorporation d'argent exalte l'activité des catalyseurs à base de vanadium et oriente la réaction vers la formation de sous produits.
- ❖ Le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) pH= 3 est plus actif que le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) pH= 6
- ❖ L'activité catalytique est exaltée quand le rapport Si/V diminue et donc quand la teneur en vanadium augmente.
- ❖ La méthode de préparation des catalyseurs influe sur l'activité de ces derniers en effet, le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) pH=6 est plus actif que le catalyseur Ag /V-SBA15 (20) ce qui peut être attribué à la forte interaction V –support (présence du vanadium intra réseau) par rapport au deuxième catalyseur qui contient peut être des espèces de vanadium extra-réseau et qui peuvent être lessivés au cours de la réaction.