

M/547.7-01/06



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

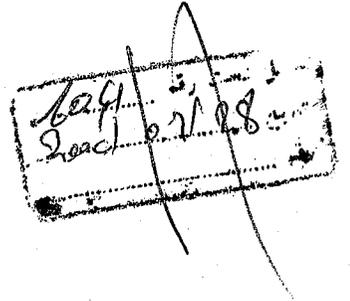


Ministère de l'enseignement supérieur & de la recherche scientifique

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MAGISTER

OPTION :

CATALYSE ET CHIMIE FINE

Présentée par :

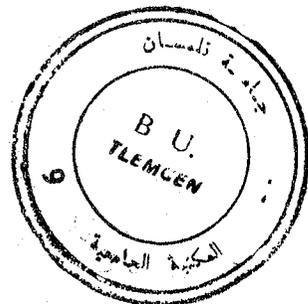
M^{elle} BOURI Rokia

PREPARATION ET MODIFICATION POST-SYNTHESE DE
MATERIAUX MESOPOREUX
APPLICATION EN CATALYSE ACIDE

Soutenue, le : 05/06/2004

Devant le jury composé de

Président :	M. M. A. DIDI	Professeur à l'Université A. B. de Tlemcen
Examineurs :	M. A. BENGUEDDACH	Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran
	M. R. BACHIR	Maître de conférences à l'Université A. B de Tlemcen
Rapporteur :	M ^{me} . L. CHERIF	Maître de conférences à l'Université A. B de Tlemcen
Co-Encadreur :	M ^{me} . K. BENDAHOU	Chargée de cours à l'Université A. B de Tlemcen



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie

Je voudrais tout d'abord remercier vivement Mme Leila CHERIF, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de m'encadrer avec efficacité ainsi que l'intérêt constant avec lequel elle a dirigé mes recherches. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son support et ses conseils au cours de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. BENGUEDDACH, Professeur à l'Université ES-Sénia Oran, pour sa disponibilité à nous apporter son aide. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude la plus sincère pour avoir voulu juger ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur M. A. DIDI, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider le jury chargé d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur R. BACHIR, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Que Mme K. BENDAHOU, Chargée de cours à l'Université de Tlemcen, trouve ici mes vifs remerciements pour son encouragement et son soutien moral durant ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur H. BENAÏSSA, Chercheur à l'Université de Liverpool, pour la caractérisation de certains de nos catalyseurs.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX MESOPOREUX

I. INTRODUCTION.....	3
II. COMPORTEMENT DES SURFACTANTS EN SOLUTION AQUEUSE.....	4
II.1. Effet de la concentration.....	5
II.2. Effet du contre-cation.....	7
II.3. Influence de la longueur de chaîne du surfactant.....	9
II.4. Influence de la température.....	9
III. MECANISMES D'HYDROLYSE-CONDENSATION DU TETRAETHOXYSILANE (TEOS).....	10
IV. MATERIAUX MESOPOREUX PUREMENT SILICIQU.....	13
IV.1. Matériaux mésoporeux du type MCM-41.....	13
IV.1.1. Contrôle de la taille des pores.....	21
IV.1.2. Contrôle de la taille des murs.....	21
IV.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15.....	22
V. CONCLUSION.....	25

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	26
II. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURI.....	26
III. ADSORPTION D'AZOTE.....	27
IV. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) ET ANALYSE	

THERMOGRAVIMETRIQUE DERIVEE (DTG).....	27
V. CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	28

CHAPITRE III

INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHESE SUR L'EVOLUTION STRUCTURALE ET TEXTURALE DU MATERIAU SBA-15

I. INTRODUCTION.....	30
II. PREPARATION DE MATERIAU MESOPOREUX DU TYPE SBA-15.....	30
III. RESULTATS.....	31
III.1. Etude par diffraction des rayons X.....	31
III.1.1. Influence de la température.....	31
III.1.2. Influence du temps de contact.....	34
III.1.3. Influence du pH.....	34
III.2. Etude par adsorption d'azote.....	37
III.2.1. Rappel bibliographique.....	37
III.2.2. Résultats.....	40
III.3. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermogravimétrique dérivée (DTG).....	43
III.4. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge(FTIR).....	45
IV. CONCLUSION.....	46

CHAPITRE IV

PREPARATION ET CARCTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX DU TYPE AI-SBA-15

I. INTRODUCTION.....	47
II. PREPARATION DE MATERIAUX MESOPOREUX DU TYPE AI-SBA-15.....	50
II.1. Par synthèse directe.....	50
II.2. Par post-synthèse.....	50
II.2. Décomposition de l'agent structurant.....	50
III. RESULTATS.....	51

III.1. Etude des matériaux Al-SBA-15 préparés par synthèse directe.....	51
III.1.1. Etude par diffraction des rayons X.....	51
III.1.2. Etude par adsorption d'azote.....	53
III.2. Etude des matériaux Al-SBA-15 préparés par post-synthèse.....	58
III.2.1. Etude par diffraction des rayons X.....	58
III.2.2. Etude par adsorption d'azote.....	59
IV. CONCLUSION.....	60

CHAPITRE V

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX DU TYPE Ga-SBA-15

I. INTRODUCTION.....	62
II. PREPARATION DE MATERIAUX MESOPOREUX DU TYPE Ga-SBA-15.....	63
II.1. Par synthèse directe.....	63
II.2. Par post-synthèse.....	63
III. RESULTATS.....	64
III.1. Etude des matériaux Ga-SBA-15 préparés par synthèse directe.....	64
III.2. Etude des matériaux Ga-SBA-15 préparés par post-synthèse.....	64
III.2.1. Etude par adsorption d'azote.....	64
III.2.2. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	65
VI. CONCLUSION.....	68

CHAPITRE VI

DESHYDRATATION DE CYCLOHEXANOL PAR LES MATERIAUX MICROPOREUX ET MESOPOREUX

I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.....	69
II. PREPARATION DES CATALYSEURS UTILISES.....	74
II.1. Préparation de la zéolithe HY de rapport Si/Al = 11.....	74
II.2. Préparation de la zéolithe HZSM-5 de rapport Si/Al = 11.....	75
II.3. Préparation des matériaux mésoporeux du type SBA-15 et Me-SBA-15 (Me = Al ou Ga).....	75

III. TEST CATALYTIQUE.....	75
IV. RESULTATS.....	75
IV.1. Influence de la porosité.....	76
IV.2. Influence du rapport Si/Me (Me = Al ou Ga) et influence de la nature du Métal dans le matériau SBA-15.....	78
V. CONCLUSION.....	80
CONCLUSION GENERALE.....	81
BIBLIOGRAPHIE.....	84

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La simple distillation atmosphérique du pétrole brut ne donne accès qu'à une faible partie de produits directement valorisables. Ainsi, les coupes dites lourdes ($T > 380^{\circ}\text{C}$) qui représentent environ 40% du pétrole brut, ne constituent que 12% de la demande du marché. Aujourd'hui, la demande concerne l'essence et les distillats moyens (kérosène, gasoils). La valorisation des coupes lourdes nécessite des opérations chimiques de conversion tels que le craquage, l'hydrocraquage et le reformage.

La pétrochimie représente 36% du marché mondial des catalyseurs solides dont le chiffre d'affaire s'élève à 340 milliards de Euro [1]. Ces chiffres donnent un ordre de grandeur de l'importance d'une industrie dont le développement à cause de la conjoncture ne peut être qu'orienté à l'expansion.

Le craquage est le principal consommateur des catalyseurs zéolithiques (90%); les procédés faisant appel à des catalyseurs bi-fonctionnels tel que l'hydrocraquage arrivent au 2^{ème} rang [2].

Les réactions catalytiques impliquant les zéolithes vont être limitées à la transformation de substrats ayant des diamètres cinétiques inférieurs à environ 15Å. Avec des molécules plus encombrantes comme celles rencontrées dans l'industrie du raffinage, des limitations liées à la diffusion à l'intérieur des pores vont restreindre les possibilités de transformation chimique. Afin de palier cet inconvénient, les efforts des chercheurs se sont donc orientés vers la synthèse de matériaux ayant des tailles de pores plus importantes notamment dans le domaine mésoporeux dont le diamètre varie entre 20Å et 500Å [3].

Une nouvelle famille de matériaux siliciques mésoporeux M41S [4, 5] a suscité dans la communauté scientifique un énorme intérêt à cause de leurs surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de $1000\text{ m}^2/\text{g}$) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15Å à 100Å. Malheureusement leur faible stabilité hydrothermique limite considérablement leurs applications comparativement aux catalyseurs zéolithiques [6, 7].

Zhao [8] par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes polyoxydes d'alkylènes, a synthétisé en milieu acide de nouveaux matériaux siliciques notés SBA15 ; Ces matériaux sont similaires aux MCM41 (la branche la plus importante de la famille des matériaux mésoporeux désignés par le générique M41S) mais avec des murs plus épais ce qui a pour conséquence une stabilité thermique et hydrothermique plus élevée que le matériau MCM41 [8] .

L'objectif de ce travail de recherche est d'apporter une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux du type SBA15 et à leur modification soit au cours de la synthèse soit post- synthèse afin de modifier leur acidité en vue de leurs applications en catalyse acide : la déshydratation d'une molécule modèle le cyclohexanol.

Ce mémoire est divisé en six chapitres :

- le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux.
- le chapitre II décrit les techniques expérimentales utilisées.
- le chapitre III présente l'influence des paramètres de synthèse sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux de type SBA-15.
- les chapitres IV et V concernent respectivement la préparation des matériaux mésoporeux de type Al-SBA-15 et Ga-SBA-15.
- la déshydratation du cyclohexanol sur les matériaux microporeux et mésoporeux est rapportée dans le chapitre VI.

CHAPITRE I
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
MATERIAUX MESOPOREUX

I. INTRODUCTION

D'après la définition de l'IUPAC [3] relative à la porosité, les matériaux peuvent être classés en trois groupes :

- matériaux microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 20Å
- matériaux mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 20 et 500Å
- matériaux macroporeux, quant à eux, possèdent des pores dont le diamètre est supérieur à 500Å

Avec les matériaux microporeux, la transformation de molécules encombrantes est limitée à cause des limitations diffusionnelles à l'intérieur des pores. Afin d'éviter ces limitations diffusionnelles, beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la synthèse de matériaux mésoporeux.

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil présentent une nouvelle famille de composés siliciques et alumino-siliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [4,5]. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100Å. Ils résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un agent tensioactif organique.

Selon les conditions de préparation et surtout de la concentration en tensioactif utilisé, il est possible d'obtenir des matériaux décrits par des structures hexagonales :

MCM-41, cubiques : MCM-48, ou bien encore lamellaires : MCM-50. Compte tenu des difficultés d'obtention et/ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale.

La synthèse de ces matériaux mésoporeux ouvre la voie à la préparation de catalyseurs permettant la diffusion des molécules plus volumineuses que celles admises dans les matériaux microporeux. La découverte des matériaux mésoporeux a suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique ce qui explique le nombre très important de publications apparues dans ce domaine.

Nous tenterons de donner une vue générale sur les matériaux mésoporeux en procédant, dans un premier temps, à un bref rappel sur la chimie des surfactants et celle des silicates en solution aqueuse.

II. Comportement des surfactants en solution aqueuse

Les surfactants sont des entités qui possèdent un caractère amphiphile : elles sont constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. La partie hydrophile ou tête polaire peut être cationique, anionique ou neutre, et, la partie hydrophobe comporte une, deux ou trois chaînes hydrocarbonées.

Les surfactants sont classés en trois catégories [9] :

- Les surfactants anioniques
- Les surfactants cationiques
- Les surfactants neutres

➤ Les surfactants anioniques

Ce sont les savons, sels de Na ou de K de certains acides gras tels que : l'acide palmitique ($C_{15}H_{31}COOH$) et l'acide stéarique ($C_{17}H_{35}COOH$). Ces composés, connus depuis des temps anciens, s'obtiennent par hydrolyse en milieu basique de certaines matières grasses naturelles.

De nos jours, la plupart des agents anioniques sont issus des matières premières du pétrole. Parmi les produits synthétisés anioniques les plus importants, sont :

- Alcanes Sulfonâtes ($R-SO_3^-M^+$) : R est une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée, avec un nombre de carbones compris entre 12 et 20.

Exemple : le myristylsulfonate de Sodium ($CH_3(CH_2)_{13}SO_3Na$)

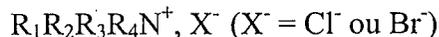
- Alcoyles aryles sulfonâtes ($R-SO_3^-M^+$) :

Exemple : le dodécyl benzène sulfonate de Sodium



➤ Les surfactants cationiques

Ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire :

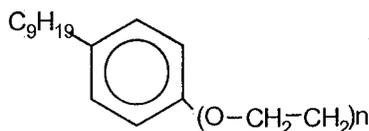


Exemple : le bromure d'hexacétyltriméthylammonium $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$

➤ Les surfactants neutres

A titre d'exemple, on cite les substances polyéthoxylées : $R-(O-CH_2-CH_2)_nOH$, produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène. Dans ces composés R est hydrophobe, tandis que l'hydroxyde est hydrophile ainsi que la chaîne polyéthoxylée.

Exemple : le nonyl phénol polyéthoxylé



II.1. Effet de la concentration

En solution aqueuse, pour une concentration limite appelée concentration micellaire critique (cmc), et pour une température donnée, les molécules de surfactant s'agglomèrent en de petites unités sphériques appelées micelles.

La cmc est une caractéristique du tensioactif dépendant notamment de la température et de la présence d'électrolyte dans la solution [10].

Au dessus de la valeur seuil de la cmc, les molécules de surfactants s'organisent en différentes phases en fonction des paramètres de systèmes chimiques : température, concentration, ... Lorsque les molécules s'autoassemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, on peut parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase "cristal liquide" [11]. Parmi les plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires dont la représentation est donnée dans la Figure I.1.

Les phases aqueuses micellaires et cristal liquide de $C_{16}TMABr$ et $C_{16}TMACl$ (bromure et chlorure d'hexadécyltriméthylammonium), qui ont été l'objet de nombreux travaux, ont été caractérisées par un grand nombre de techniques, en particulier la diffraction des rayons X aux petits angles [13,14,15]. Ainsi, il a été possible de déterminer les domaines de présence, à température ambiante, des différentes phases rencontrées avec ces deux surfactants en fonction de leur concentration massique (Figure I.2).

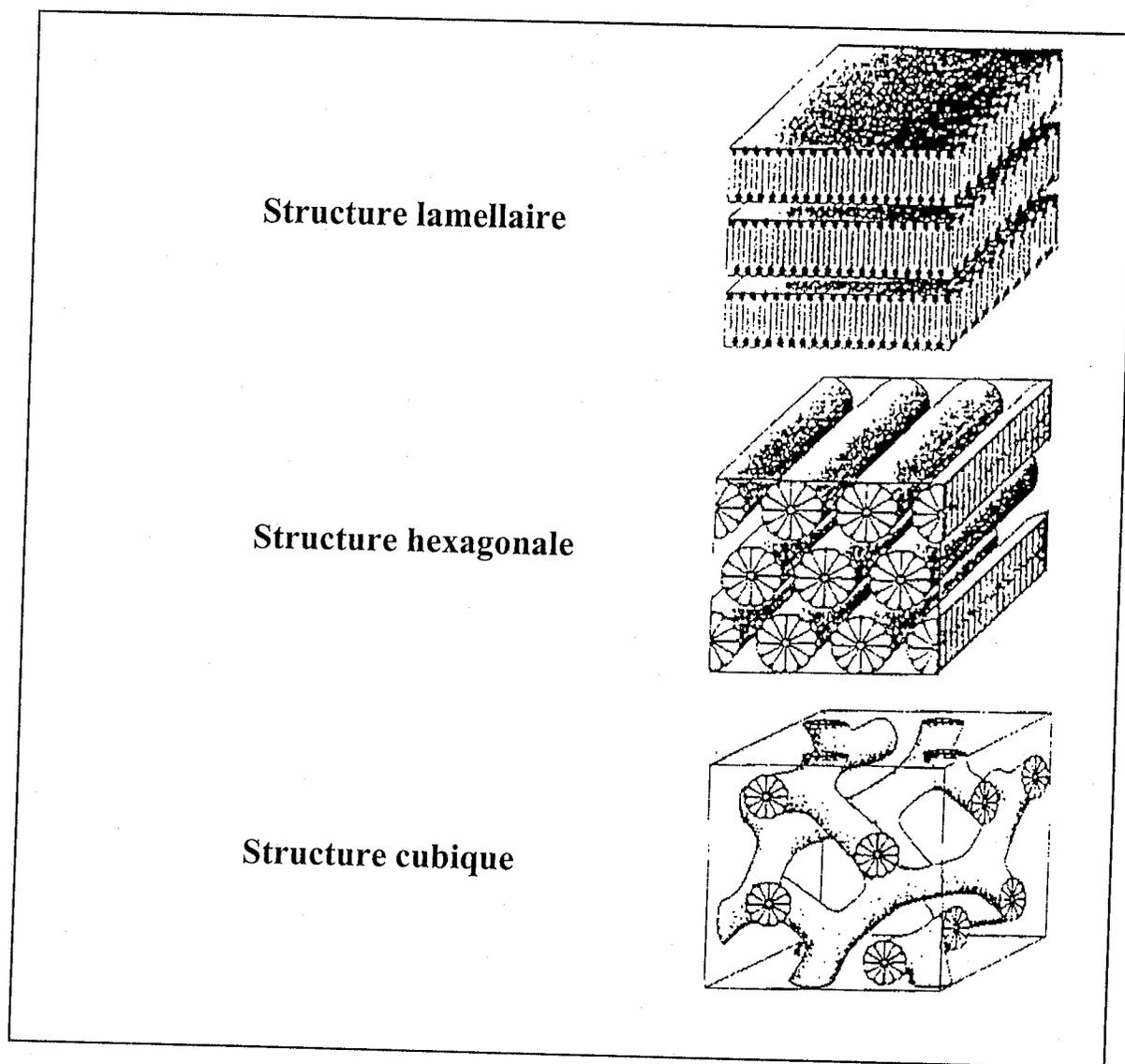


Figure I.1. Représentation schématique de trois mésophases obtenues en solution aqueuse avec le chlorure ou bromure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Fyfe et Fu [12]).

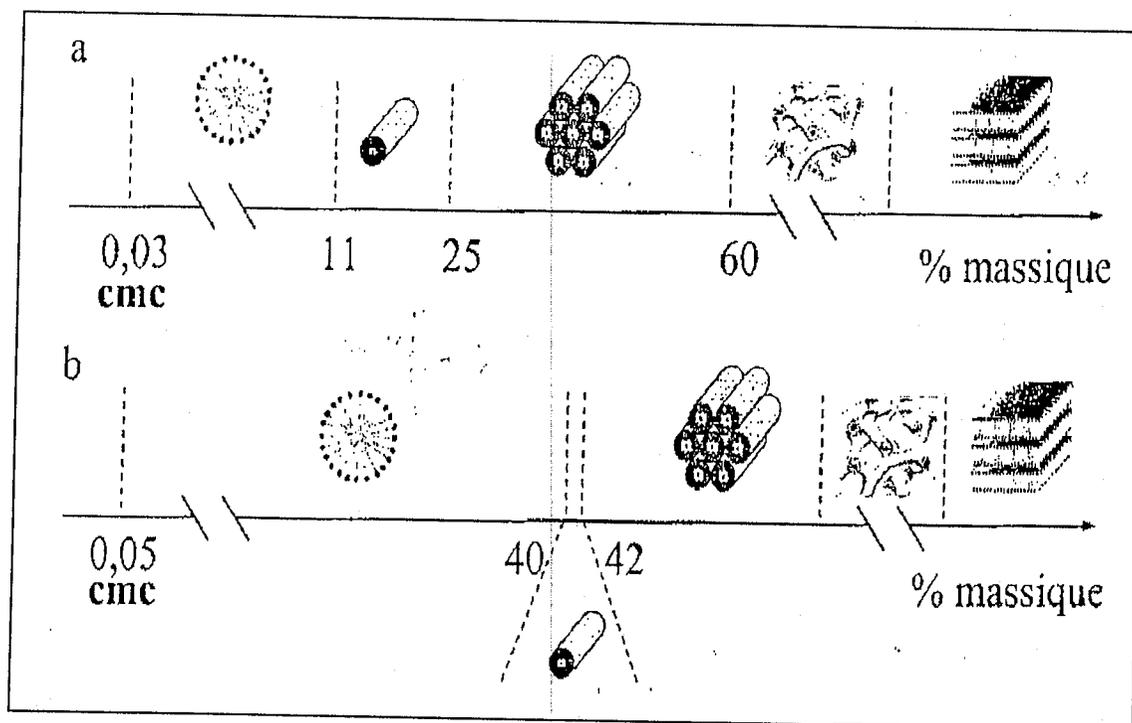


Figure I.2. Séquence des phases obtenues pour un système binaire surfactant-eau à 25°C (d'après [16,17]). (a) : $C_{16}TMABr$, (b) : $C_{12}TMACl$, et cmc : concentration micellaire critique.

II.2.Effect du contre-cation

Le contre cation joue également un rôle non négligeable dans la formation de ces mésophases (Figure I.3).

Les travaux de Sepúlveda et al.[19] montrent clairement l'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA^+X^-$ (avec $X^- = OH^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et CO_3^{2-}). La force relative de la liaison électrostatique de X^- avec l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et serait beaucoup plus faible avec OH^- . Autrement dit, la paire d'ion $C_{16}TMA^+Br^-$ sera plus intimement liée que $C_{16}TMA^+Cl^-$. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables.

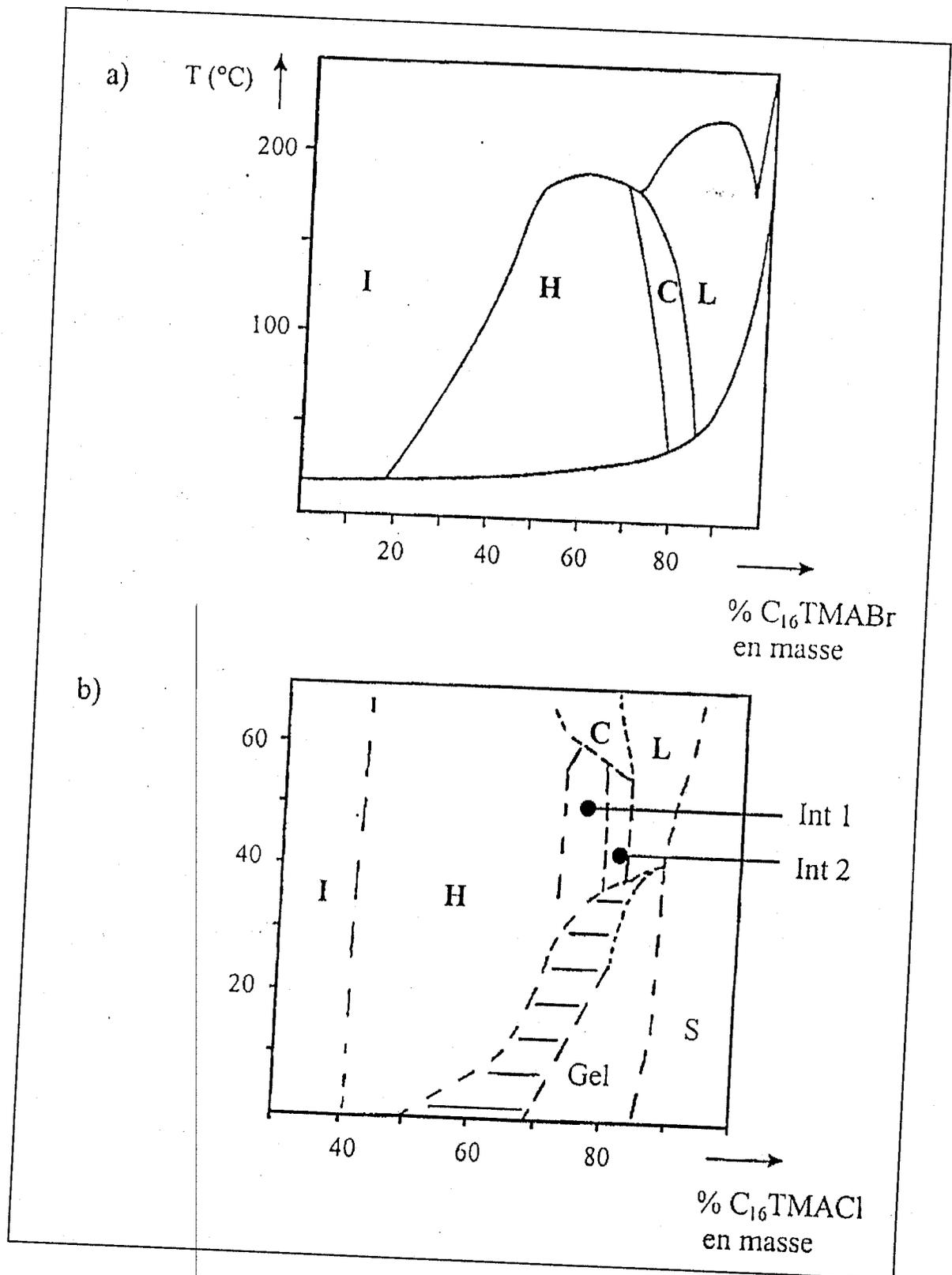


Figure I.3. Diagramme de phase de $C_{16}TMABr$ (a) et $C_{16}TMACl$ (b) en solution aqueuse (d'après [14] et [18]); *I*: phase micellaire isotrope; *H*: phase hexagonale; *C*: phase cubique; *L*: phase lamellaire. Concernant le diagramme de phase de $C_{16}TMACl$, les termes *Int 1*, *Int 2*, et *Gel* correspondant à des phases intermédiaires.

II.3. Influence de la longueur de chaîne du surfactant

La formation et la stabilité des phases micellaires sont également fortement dépendantes de la longueur de chaîne du surfactant. Ainsi, à la différence de $C_{16}TMACl$, le chlorure de dodécyltriméthylammonium, $C_{12}TMACl$, ne permet pas la formation de micelles de géométrie tubulaire quelle que soit la concentration [5,17].

II.4. Influence de la température

La température est également un facteur qui va fortement influencer la stabilité de ces mésophases. Bien que les travaux de Steel et al. [20] aient permis de montrer par RMN de l'azote 14, que l'ensemble des mésophases pouvait être observé à $90^{\circ}C$ (Figure I.4), leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [16].

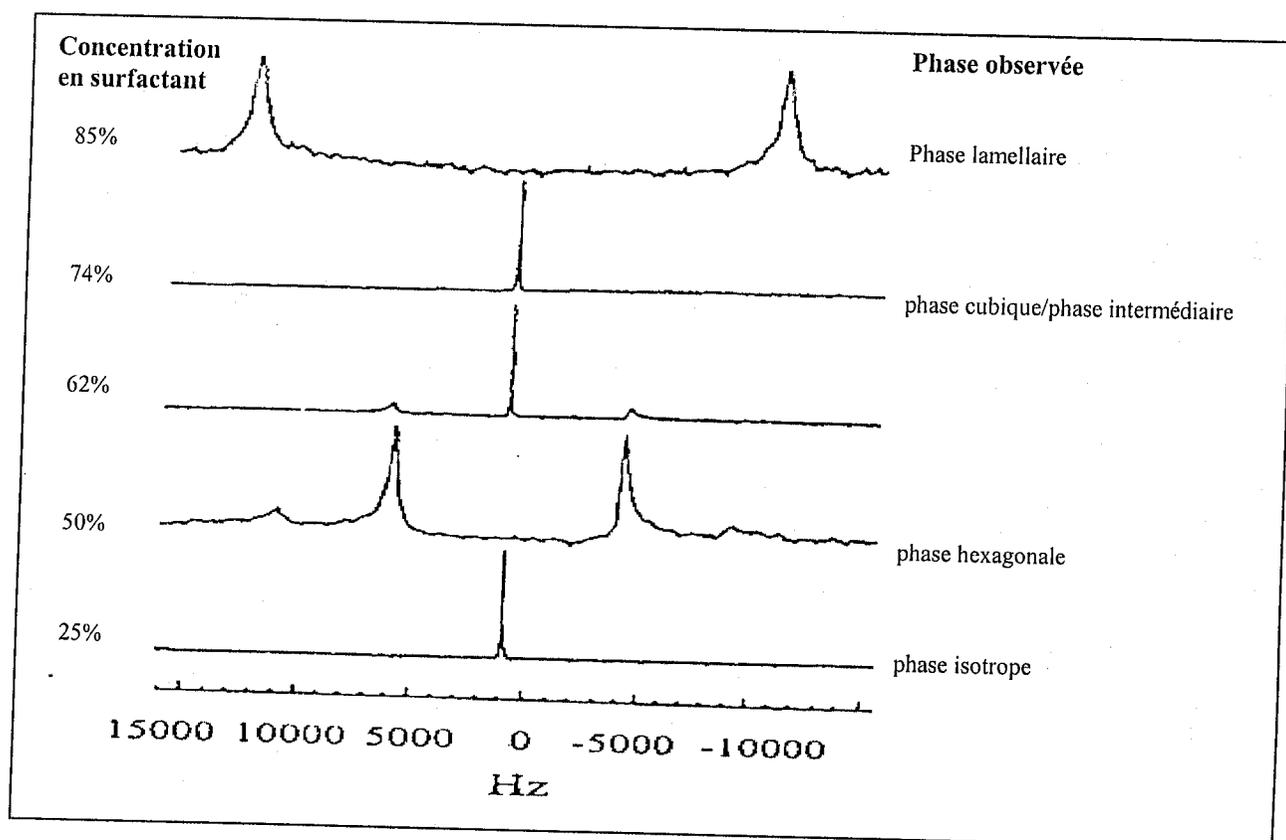


Figure I.4. Spectre RMN de l'azote 14 du système $C_{16}TMACl-H_2O$ à $90^{\circ}C$ pour différentes concentrations (en pourcentage massique); $C_{16}TMACl$: chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Steel et al. [20]).

L'analyse de ces données de la littérature montre bien que la formation des phases cristal liquide est dépendante d'un grand nombre de paramètres (température, concentration, nature du contre-ion, etc...). Toutefois, il est en fait possible de synthétiser des mésophases surfactant /espèces inorganiques avec des quantités de tensioactifs bien inférieures à celles qu'il faudrait engager dans un simple système mixte surfactant/eau. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un mécanisme coopératif par lequel ce sont les interactions espèces inorganiques/molécules de tensioactif qui vont générer la mésophase (hexagonale, cubique ou lamellaire) et non pas le surfactant lui même.

Avant d'étudier en détail les synthèses et les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux, on va rappeler quelques points importants sur les propriétés des espèces siliciques impliquées dans la synthèse de ces derniers.

III. Mécanismes d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS)

On peut citer comme source de silicates utilisées dans la synthèse des matériaux mésoporeux : le silicate de sodium, la silice colloïdale , et le tétraéthoxysilane (TEOS). Ce dernier est un des précurseurs siliciques les plus courants de la chimie sol-gel.

L'hydrolyse de tétraéthoxysilane (TEOS) s'effectue par l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium du TEOS selon la réaction suivante :

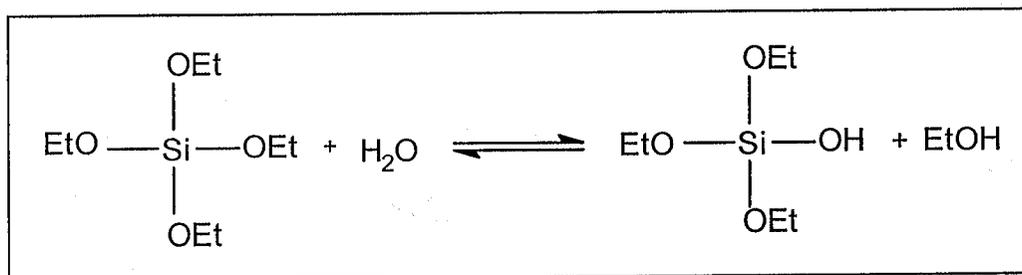


Figure I.5. Hydrolyse d'une molécule de TEOS

Cette attaque est d'autant plus facile que l'atome de précurseur alcoolate présente un caractère électropositif important, ce qui n'est pas le cas du silicium. Il faut donc avoir recours à une catalyse acide ou basique. En milieu acide il y a d'abord protonation d'un des groupes alcoolates (-OR). L'attaque nucléophile d'une molécule d'eau a pour effet de réduire la charge positive partielle du groupement alcoolate protonné, ce qui en fait donc un meilleur groupe partant, et engendre ainsi $(RO)_3SiOH$ [21]. En revanche, en milieu basique, le réaction fait intervenir un mécanisme à deux étapes avec formation d'un intermédiaire pentacoordiné stable [21].

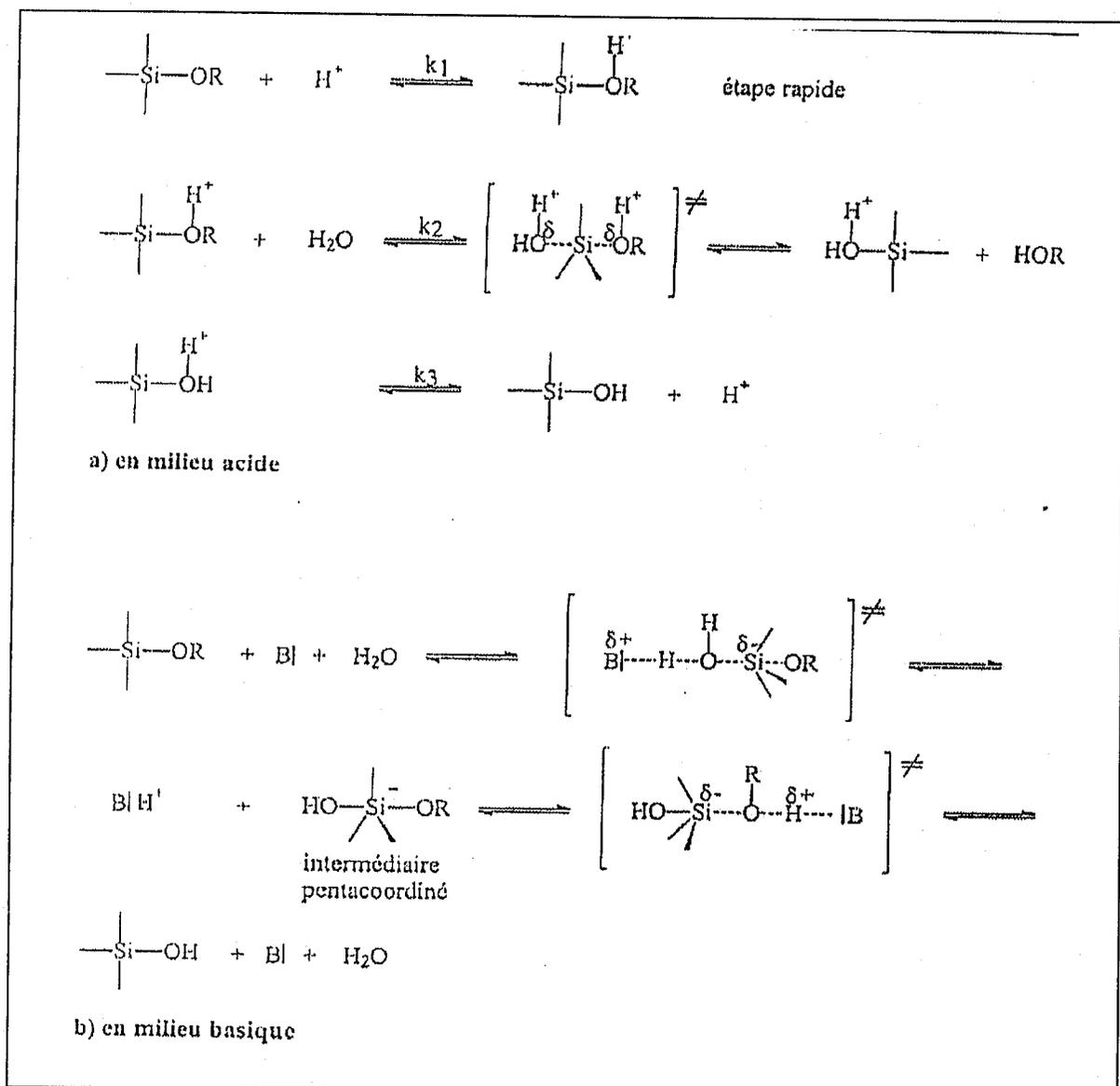


Figure I.6. Mécanisme proposé pour l'hydrolyse catalysée des alcoxysilanes (d'après Vansant et al.[21]).

On note, à ce niveau, que le TEOS et l'eau ne sont pas miscibles, toutefois, bien qu'il soit courant d'employer un solvant commun, un alcool par exemple, afin de rendre les réactions d'hydrolyse-condensation plus rapides, ce n'est pas une condition obligatoire dans la mesure où l'alcool, issu de l'hydrolyse du TEOS, est suffisant pour homogénéiser l'ensemble [21,22], la réaction pouvant se développer en système biphasique initialement.

Une étude réalisée par RMN du silicium 29 sur l'hydrolyse du TEOS en milieu acide, pour différents rapports H₂O/TEOS [23], a montré l'influence que pouvait avoir la teneur en eau sur la réaction. Des rapports H₂O/TEOS élevés entraînent une hydrolyse plus complète du précurseur alkoxo avant qu'une condensation significative puisse avoir lieu.

Ces réactions d'hydrolyse constituent un préliminaire à la condensation qui va débiter dès que des groupes hydroxy vont être présents [24]. Celles-ci font intervenir des réactions d'oxolation qui vont être à la base de la formation de ponts siloxanes, Si-O-Si [20]. Il y' aura élimination conjointe d'eau ou d'alcool suivant les deux réactions possibles suivantes :

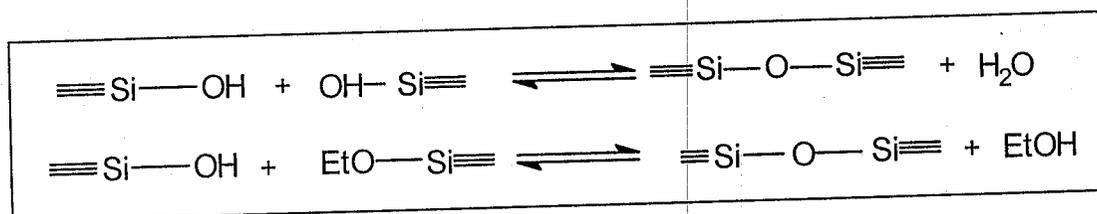


Figure I.7. Formation de ponts siloxanes par oxolation.

L'addition d'espèces inorganiques à une solution d'agents surfactants donne lieu à un réarrangement de ces derniers en mésophases. Nous allons décrire dans le paragraphe suivant les matériaux mésoporeux silicieux.

IV. Matériaux mésoporeux purement siliciques

IV.1. Matériaux mésoporeux du type MCM-41

Le matériau MCM-41, (pour Mobil Catalyst Material), présentant un réseau de pores uniforme décrit par une symétrie hexagonale constitue sans nul doute la branche la plus importante de la famille des matériaux mésoporeux désignés par le générique M41S.

La synthèse du matériau type MCM-41 purement silicique, décrite par la première fois par Beck et al. [5], met en jeu un précurseur silicique, du silicate de sodium en solution aqueuse acide. A cet ensemble est ajouté l'agent structurant $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr]$, $n = 8, 9, 10, 12, 14, 16$ en solution aqueuse. Après un ajout d'eau au mélange aqueux initial, le gel résultant est chauffé à 100°C pendant 144 heures. Le solide natif est récupéré par simple filtration et l'extraction de l'agent structurant en présence d'air par calcination conduit au matériau mésoporeux.

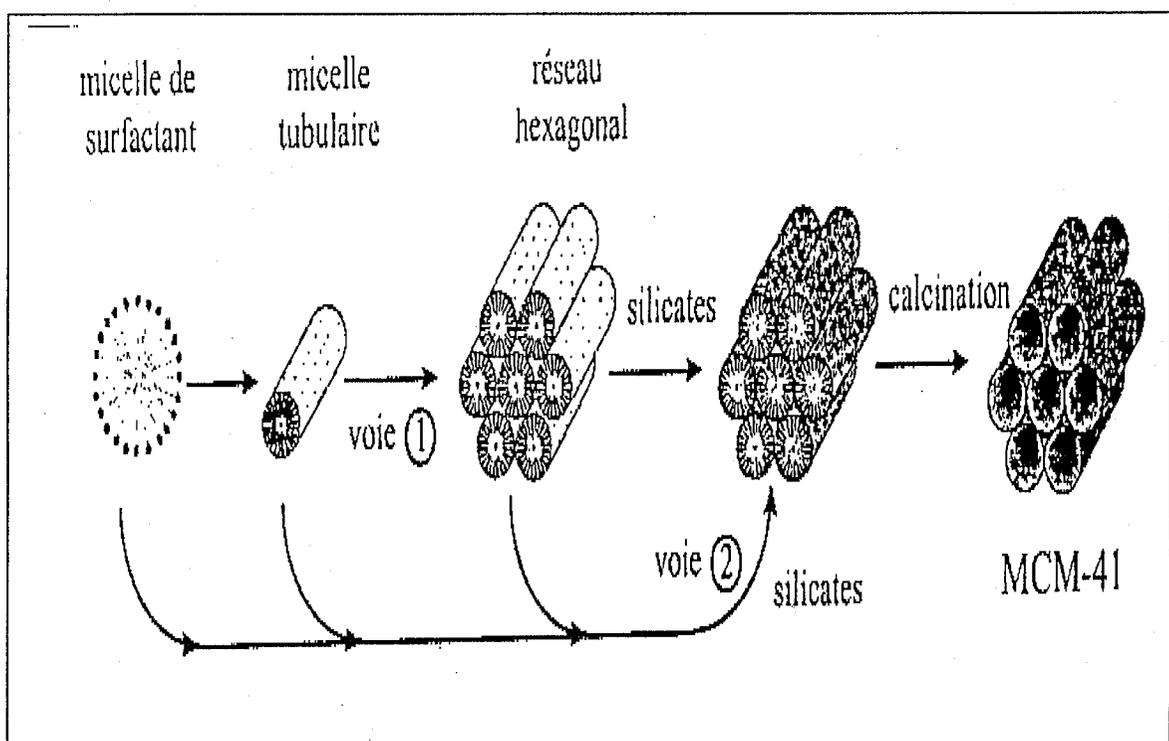


Figure I.8. Deux mécanismes possibles de formation de la MCM-41 selon Kresge [4] et Beck [5]

voie 1 : initiation par une phase cristal liquide préexistante

voie 2 : initiation par l'introduction de silicates dans le milieu

En plus des phases cristal liquide et la mésophase, d'autres phases ont été isolées en faisant varier le rapport $r = \text{surfactant/Si}$ [5], il a été trouvé que pour $r < 1$, c'est la phase hexagonale qui est obtenue ; pour $r > 1$, une phase cubique est caractérisée. Pour des rapports r encore plus élevés il existe une mésophase lamellaire ; celle-ci n'est cependant pas stable lors des étapes de calcination. Il apparaît aussi que pour $r = 2$, les auteurs n'observent pas la formation d'une mésophase mais plutôt d'un octamère organique : $[(C_{16}H_{33}(CH_3)_3N)SiO_{2.5}]_8$.

Un nouveau modèle de formation de la MCM-41 a été proposé [16] (Figure I.9) ; ici, c'est l'association spontanée de micelles tubulaires désordonnées, entourées de 2 à 3 monocouches de silicates, qui engendrent la mésophase. La condensation ultérieure de ces silicates, pour un temps de contact prolongé ou une température élevée, permet d'obtenir un matériau stable lors des étapes de traitement thermique.

Un modèle de formation, régi par les interactions coulombiennes des espèces inorganiques/molécules de surfactant, a été élaboré [17,24-30]. Ce modèle propose quatre voies de synthèse possibles (Figure I.10).

Lorsque des surfactants cationiques (S^+) sont utilisés pour la structuration d'espèces inorganiques anioniques (I^-), nous parlerons de mécanisme type S^+I^- . La synthèse de la MCM-41 aluminosilicique originelle en est exemple caractéristique [4]. Dans la voie 2, c'est un agent structurant anionique (S^-) qui est mis en œuvre pour diriger l'autoassemblage d'espèces inorganiques (I^+) *via* les paires d'ions S^-I^+ . La formation de mésostructures d'oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) a ainsi été réalisée [17,30]. L'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un ion inorganique de charge opposée à ces derniers (voie 3 : S^+XI^- et voie 4 : S^-MI^+ avec $X^- = Cl^-$ ou Br^- et $M^+ = Na^+$ ou K^+). Concernant la voie 4, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{24}OP_3^{2-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ [30].

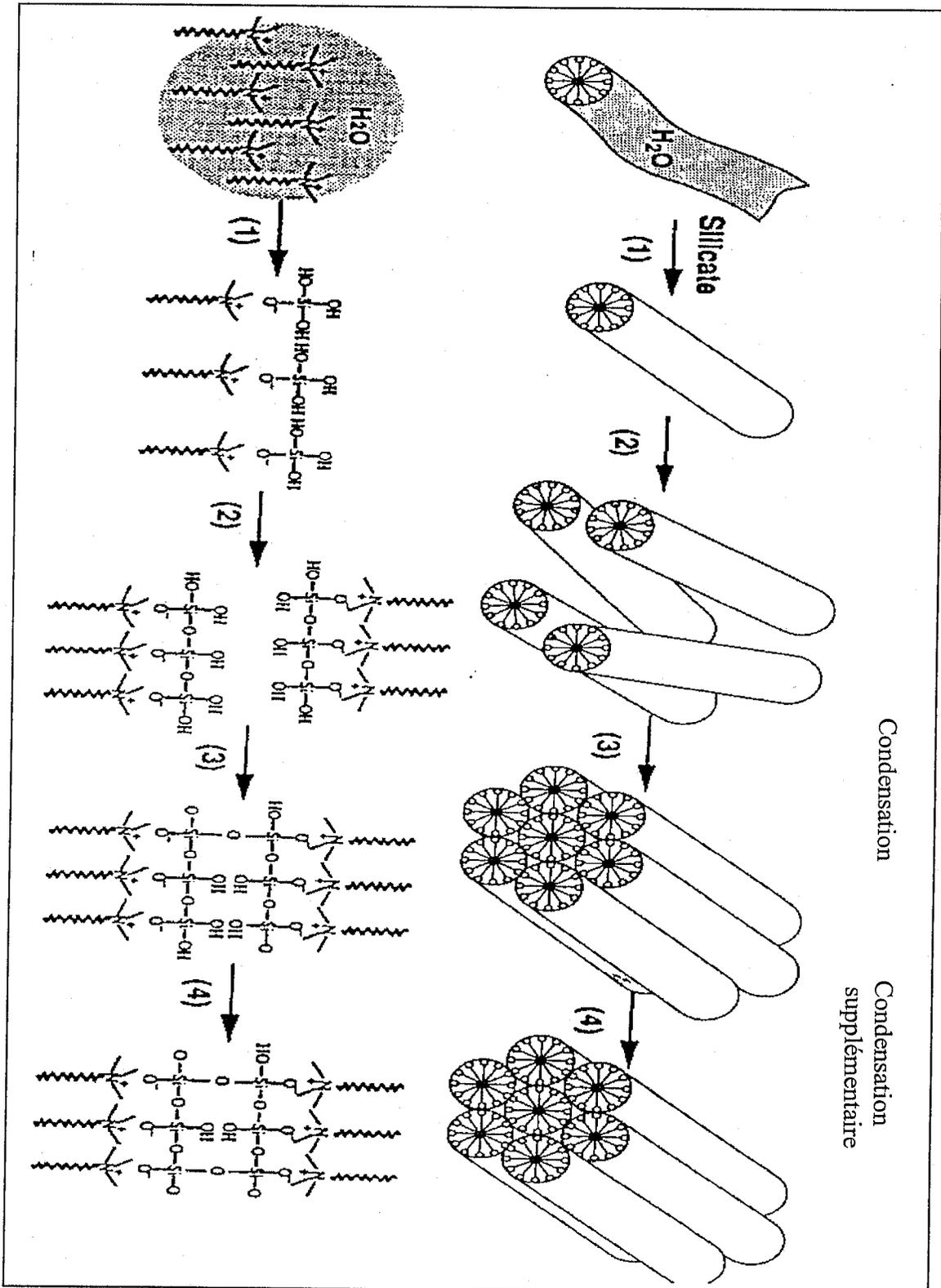


Figure I.9. Mécanisme de formation de la MCM-41 proposé par Chen et al.[16].

La troisième voie a permis d'aboutir, pour la première fois, à de nouveaux procédés pour la synthèse de matrices siliciques et aluminosiliciques en milieu hautement acide [17,30]. Ainsi des mésophases purement siliciques hexagonales, cubiques et lamellaires ont été isolées. En se plaçant dans un système très acide, l'hydrolyse du précurseur, le TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que : Si-OH_2^+ . Il est important, ici, de préciser que de fortes concentrations en acide HX (avec $X^- = \text{Cl}^-$ ou Br^-) entraînent localement de fortes concentrations en halogénures et qu'ainsi la région hydrophile du surfactant cationique est entourée de ces derniers, formant une couche S^+X^- . Les auteurs suggèrent que les interactions électrostatiques qui existent entre ces espèces inorganiques cationiques et la partie anionique de la paire d'ion (S^+X^-) du surfactant sont les forces dominantes qui initient le processus d'auto-assemblage en milieu acide concentré (Figure I.11).

Au fur et à mesure que la polymérisation se produit, les protons associés aux silanols sont exclus pour former d'une part H^+X^- , et, libérer une mésostructure neutre. A ce stade les paires d'ions S^+X^- seraient associés aux silanols de surface par l'intermédiaire de liaisons : $\text{Si-OH}\cdots\text{X}^-\text{S}^+$ [17].

Corma et al.[32] ont vérifié la validité d'un tel mécanisme en tricouche ($\text{S}^+\text{X}^-\text{T}^+$) en réalisant des synthèses en utilisant soit HCl, soit HNO_3 . Ils ont constaté une expansion du paramètre de maille a (caractéristique de la structure hexagonale) en prenant HNO_3 , à la place de HCl. Ceci pourrait aisément s'expliquer en considérant que NO_3^- qui a une taille plus importante que Cl^- , est situé entre la couche de silice et les molécules de surfactant.

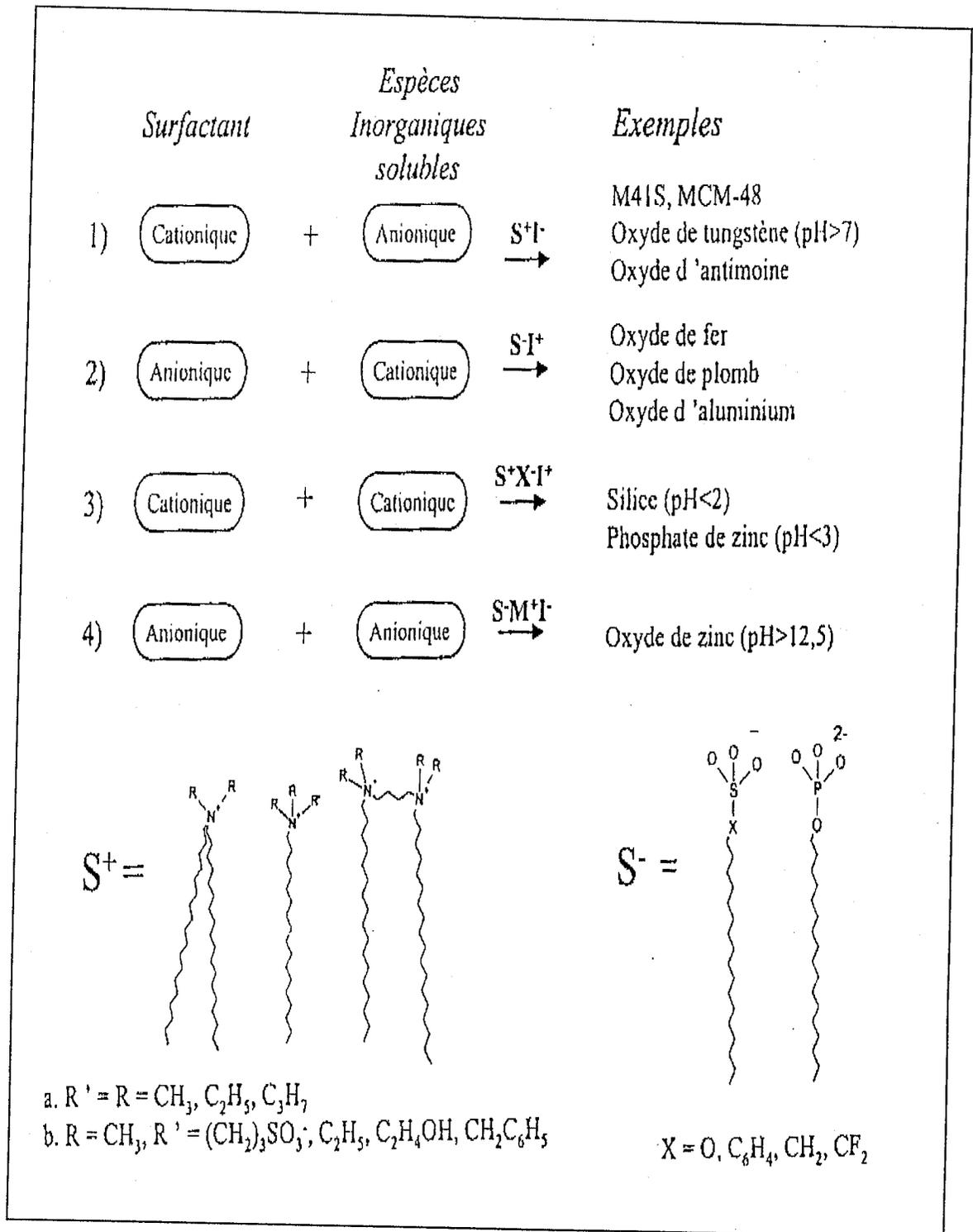


Figure I.10. Schéma général proposé pour l'auto-assemblage de différents systèmes surfactants/espèces inorganique (d'après Huo et al.[31]).

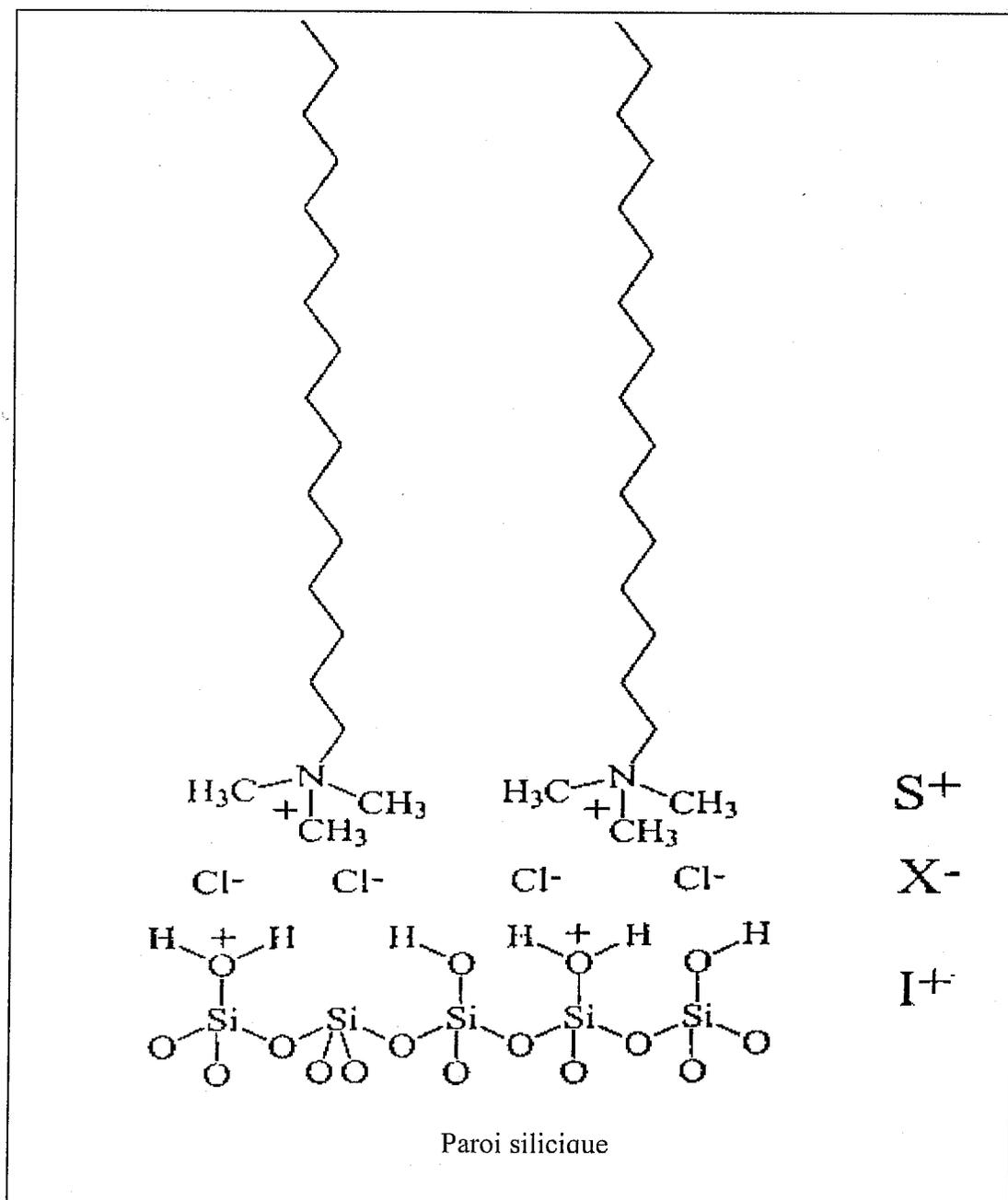


Figure I.11. Formation de la tricouche S⁺X⁻I⁺ en milieu très acide (d'après G. D. Stucky et al.[29]).

Dans la voie $S^+X^-I^+$, l'analyse chimique des produits natifs montre que le rapport surfactant/X est égale à l'unité, c'est-à-dire que la charge cationique de l'agent structurant est exactement compensée par un ion halogénure. Le retrait de l'agent structurant est donc possible par de simples méthodes d'extraction.

En 1994, l'équipe de P. T. Tanev [34] décrit, pour la première fois, la synthèse d'une silice hexagonale mésoporeuse (HMS) avec une amine primaire utilisée comme agent structurant à la place d'un ammonium quaternaire. Toutefois, la présence d'acide chlorhydrique dans le milieu est vraisemblablement responsable de la protonation de l'amine. Une année plus tard, ces mêmes auteurs [35] proposent une nouvelle voie de synthèse de matériaux mésoporeux siliciques hexagonaux en milieu neutre qu'ils nomment S^0I^0 (avec S^0 : surfactant neutre, ici, l'amine et I^0 : précurseur inorganique neutre) ; les interactions agent structurant/espèce inorganique $[Si(OC_2H_5)_x(OH)_{4-x}]$ ne sont plus de nature électrostatique mais se produisent par l'intermédiaire de liaison hydrogène, plus faibles (voir Figure I.12). l'extraction des molécules de surfactant par un solvant, l'éthanol, est possible et conduit à des matériaux dont les surfaces spécifiques avoisinent celles de matériaux calcinés montrant ainsi que cette extraction est quasiment totale [35].

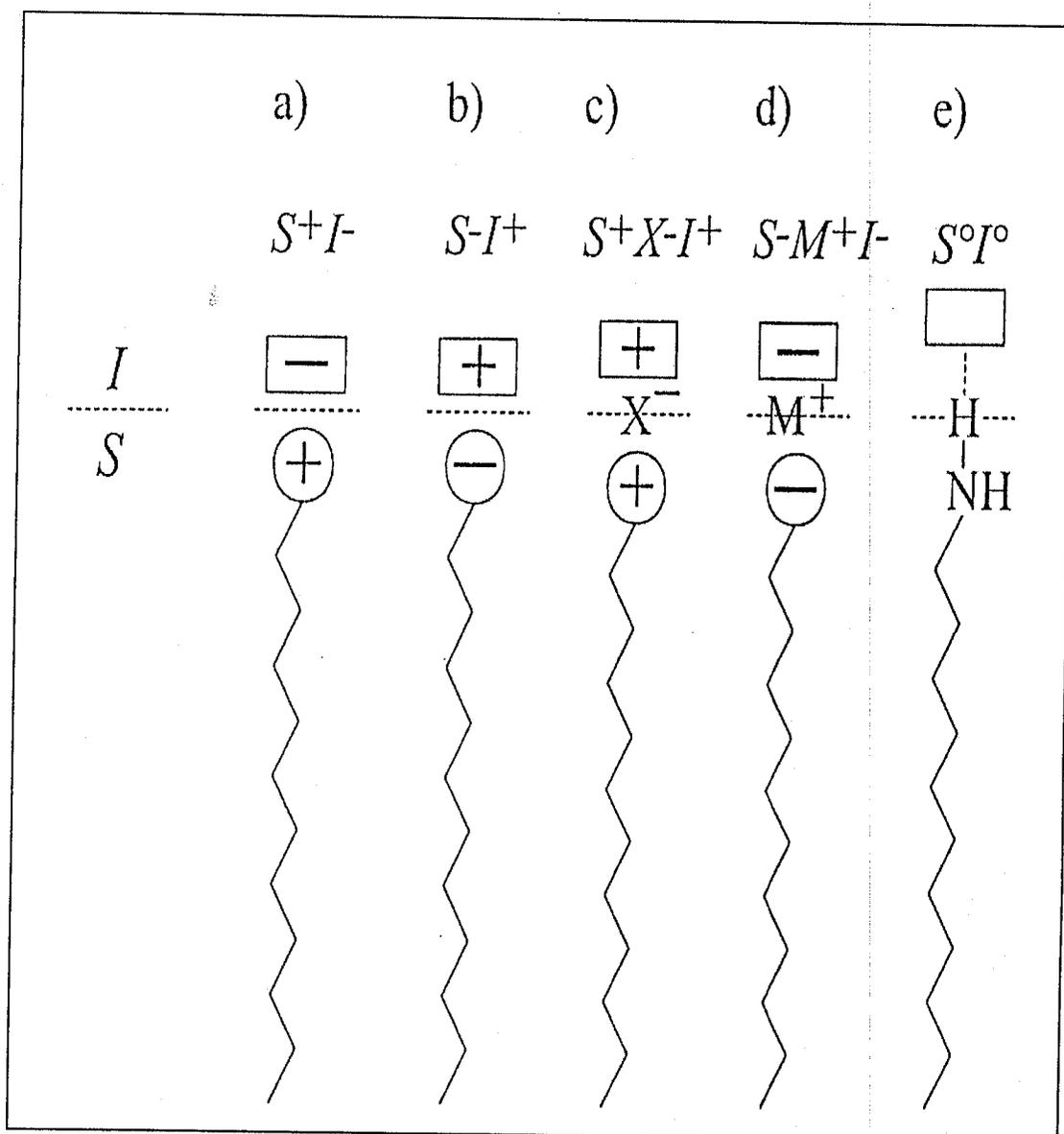


Figure I.12. Interaction à l'interface phase organique et phase inorganique (I) : a) à d) interactions ioniques, e) par liaisons par pont hydrogène (d'après P. Behrens [36]).

IV.1.1. contrôle de la taille des pores

Il a été trouvé que l'augmentation de la longueur de la chaîne de l'ammonium quaternaire entraîne une augmentation du diamètre poreux [4,5]. L'utilisation d'auxiliaires organiques tel que le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) contribue à l'augmentation du diamètre poreux [4,5,8]. Ces auxiliaires organiques vont être solubilisés à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle entraînant un gonflement de cette dernière.

Le contrôle des paramètres de la synthèse permet également d'influer sur le diamètre des pores. Ainsi, Khushalani et al. [37] ont montré qu'un mûrissement des produits siliciques mésoporeux dans le mélange initial entraînerait une augmentation du diamètre poreux. En milieu basique, il y aurait une destruction locale d'une partie des murs de la structure engendrant des espèces siliciques solubles. Ces dernières seraient responsables de la réorganisation de la mésostructure. Dans le but d'augmenter le diamètre poreux, Cheng et al. [38] en jouant sur la température et le temps de synthèse, sont arrivés à augmenter de façon significative le diamètre poreux moyen et l'épaisseur des murs. Un autre facteur important est la concentration relative du surfactant dans le gel de synthèse [39].

IV.1.2. contrôle de la taille des murs

Dans le but de disposer de matériaux possédant une grande stabilité thermique, une solution consiste à pouvoir augmenter la taille des murs de la mésostructure. Des auteurs [40], en faisant varier le rapport OH/SiO₂, ont pu faire varier l'épaisseur du mur de 4 à 16 Å. Les épaisseurs du mur obtenues pour des solides synthétisés selon les différents type de mécanisme (électrostatique ou neutre) sont données dans le Tableau I.1.

Ces données montrent que les matériaux issus de synthèse en milieu neutre selon le mécanisme S^oI^o possèdent des épaisseurs de mur plus importantes ; en effet, contrairement aux matériaux synthétisés selon des voies électrostatiques, il n'y a pas, de répulsions coulombiennes entre les espèces siliciques intermédiaires :

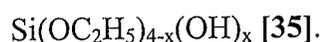


Tableau I.1. Variation de l'épaisseur de la paroi silicique en fonction du mécanisme de synthèse.

Mécanisme	Epaisseur du mur (Å)	Références
S ⁺ T	8-10	[4,5,26,33]
S ⁺ XI ⁺	10-14	[17,41]
S ^o I ^o	17-30	[35]

IV.2. Matériaux mésoporeux du type SBA-15

Zhao [8], en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres en tant qu'agent structurant et l'orthosilicate comme source de silice, a synthétisé en milieu acide de nouveaux matériaux mésoporeux notés SBA-15 *via* un mécanisme (S^oH⁺)(XI⁺). Le tribloc copolymère de poly(oxyde d'alkylène) et en particulier le poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène) a été utilisé comme agent structurant pour cette synthèse. Ces copolymères sont de bons candidats car, d'une part, ils conduisent à la formation de mésostructure et d'autre part, ils sont biodégradables.

Les matériaux mésoporeux SBA-15 sont décrits par une structure hexagonale (Figure I.14) et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur correspondant variant de 31 à 64 Å et des surfaces spécifiques pouvant atteindre 1000m²/g [8].

La taille des pores des matériaux mésoporeux SBA-15 peut atteindre une valeur supérieur à 300 Å en augmentant le volume hydrophobe ; ceci peut être réalisé en changeant la taille du tribloc copolymère, en ajoutant des cosolvants organiques tel que le TMB ou encore en faisant varier la composition du tribloc copolymère [8].

Zhao [8] a montré que le rapport OE/OP (oxyde d'éthylène/oxyde de propylène) et la concentration du tribloc copolymère affectent la formation du matériau SBA-15.

L'utilisation du copolymère, $(OE)_5(OP)_{70}(OE)_5$, avec un faible rapport OE/OP conduit :

- à faibles concentrations du copolymère (0.5 à 1 % en poids), à la formation d'une structure hexagonale SBA-15
- à concentration plus élevée du copolymère (2 à 5 % en poids), à la formation d'une structure mésoporeuse lamellaire instable.

L'utilisation des copolymères avec des rapports OE/OP élevés, $(OE)_{106}(OP)_{70}(OE)_{106}$, $(OE)_{100}(OP)_{39}(OE)_{100}$ ou $(OE)_{80}(OP)_{30}(OE)_{80}$, entraîne la formation d'une structure mésoporeuse cubique. La structure hexagonale SBA-15 peut également être synthétisée en utilisant le tribloc copolymère inversé poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène).

La figure I.15 montre l'accroissement de la distance interréticulaire $d(100)$ ainsi que la taille principale des pores en fonction du rapport TMB/surfactant (TMB : triméthyl benzène). Comparativement au matériau MCM-41 [5,28], l'accroissement de ces deux paramètres est beaucoup plus important dans le cas de la SBA-15 [8]. D'autre part, le matériau SBA-15 synthétisé en présence du TMB [8] présente un ordre élevé comparativement au matériau MCM-41 synthétisé en présence du même cosolvant [5,17]. Lorsque la taille des pores du matériau SBA-15 est augmentée par l'utilisation du TMB comme cosolvant, l'épaisseur des murs ainsi que la stabilité hydrothermique restent inchangées [8] ; même avec des tailles de pores supérieures à 300 Å, le matériau SBA-15 conserve sa structure après traitement hydrothermique.

Les épaisseurs de mur de matériau SBA-15 (31-64 Å), qui sont plus importantes que celles du matériau MCM-41 (8-13 Å) [4,5], confèrent une meilleure stabilité hydrothermique au matériau SBA-15 [8] ; en effet le matériau MCM-41 calciné devient amorphe après chauffage dans l'eau bouillante pendant 6 heures alors que le matériau SBA-15 calciné soumis au même traitement conserve sa structure et sa texture même après 24 heures de contact avec l'eau bouillante [8].

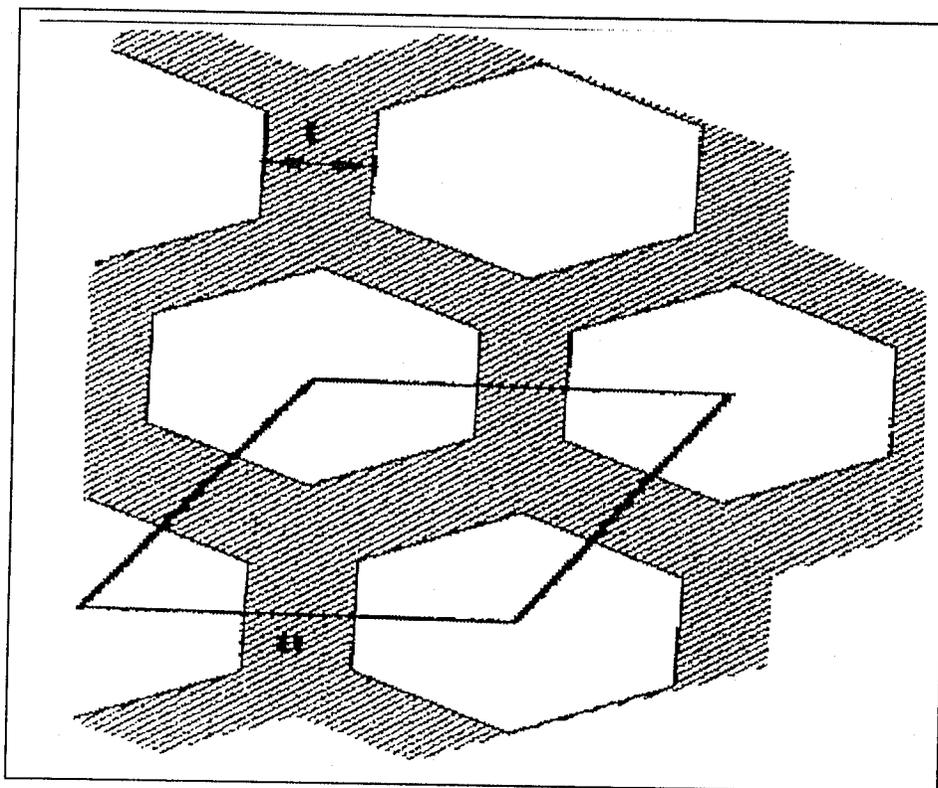


Figure I.14. Représentation schématique de la maille hexagonale de matériaux mésoporeux SBA-15 [42], a : paramètre de maille et t : épaisseur de mur (31 à 64 Å).

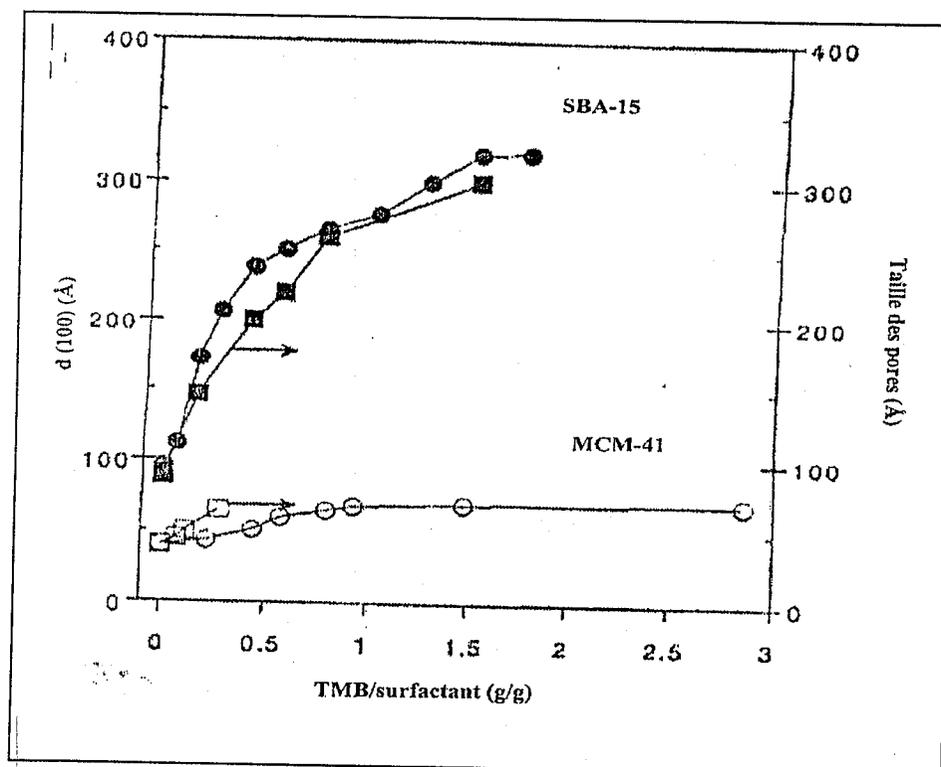


Figure I.15. Variation de $d(100)$ (présentée par le cercle) et la taille des pores (présentée par des carrés) des matériaux mésoporeux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport TMB/surfactant (g/g) [8].

Les matériaux mésoporeux SBA-15 ont été examinés pour plusieurs applications : comme catalyseurs (AlSBA-15 [43-46], TiSBA-15 [47-49], FeSBA-15 [50], CrSBA-15 [51], RuSBA-15 [52], supports des catalyseurs greffés [53,54], sorbants des métaux lourds [55] ou sorbants sélectifs pour les protéines [56].

V. CONCLUSION

En raison de leurs larges pores, leur grande stabilité hydrothermique, et leur préparation facile, nous nous sommes intéressés dans cette étude à la synthèse du matériau SBA-15 et à ses modifications au cours de la synthèse et post-synthèse.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

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 :

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

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

2θ (°) représente l'angle formé par les faisceaux incident et diffracté,

λ 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 θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ 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 et Me-SBA-15 (Me = Al ou Ga) ont été analysés à l'aide d'un diffractogramme X de type PHILLIPS contrôlé par un microprocesseur PW 3710 et équipé d'un anticathode du type $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1,5406$ Å) sous atmosphère ambiante. Le matériau SBA-15 cristallise dans le système hexagonale du groupe spacial $p6mm$ [8].

2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge (IR) est une technique largement utilisée en catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir autant d'informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires réactionnels.

La caractérisation des bandes de vibrations TO (où T représente Si) du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).

Les spectres ont été enregistrés entre $1200-400\text{cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectromètre modèle de type NICOLET NEXUS séries FTIR-Raman. Toutes les mesures ont été exécutées à la température ambiante sous un débit d'azote sec.

3. Adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons préparés sont réalisées à l'aide d'un appareil de type ASAP 2010 à la température de l'azote liquide.

Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller), qui s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbé correspondant à la monocouche, et la distribution de la taille des pores à l'aide de l'isotherme de désorption par la méthode BJH (Barret-Joyner-Halenda).

4. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermogravimétrique dérivée (DTG)

Cette technique permet d'étudier les réactions de changement d'état physico-chimique des composés. Ces dernières s'accompagnent souvent d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique) ou d'une absorption de chaleur (réaction endothermique) et parfois d'une perte de masse. L'échantillon et la référence sont placés symétriquement dans des creusets en alumine sur le support d'une balance qu'un four vient recouvrir. Un système de thermocouple permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence. L'analyse est donc effectuée en montée de température. La différence de masse permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon (ATG), tandis que la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte permet de mesurer les changements d'état physico-chimique (DTG).

La DTG permet de mesurer des enthalpies, de caractériser des espèces chimiques et les doser, d'étudier la cinétique d'une réaction, de mesurer le point d'ébullition ou de fusion de la substance, de suivre la décomposition ou la formation de certains espèces chimiques et d'observer les phénomènes de cristallisation de certains produits.

L'avantage de cette méthode est la possibilité de travailler à de très hautes températures en utilisant de faible masse d'échantillon, et en plus, sa rapidité.

Les analyses simultanées ATG-DTG ont été effectuées sur un calorimètre à balayage de type SETTARAM TG DSC 111.

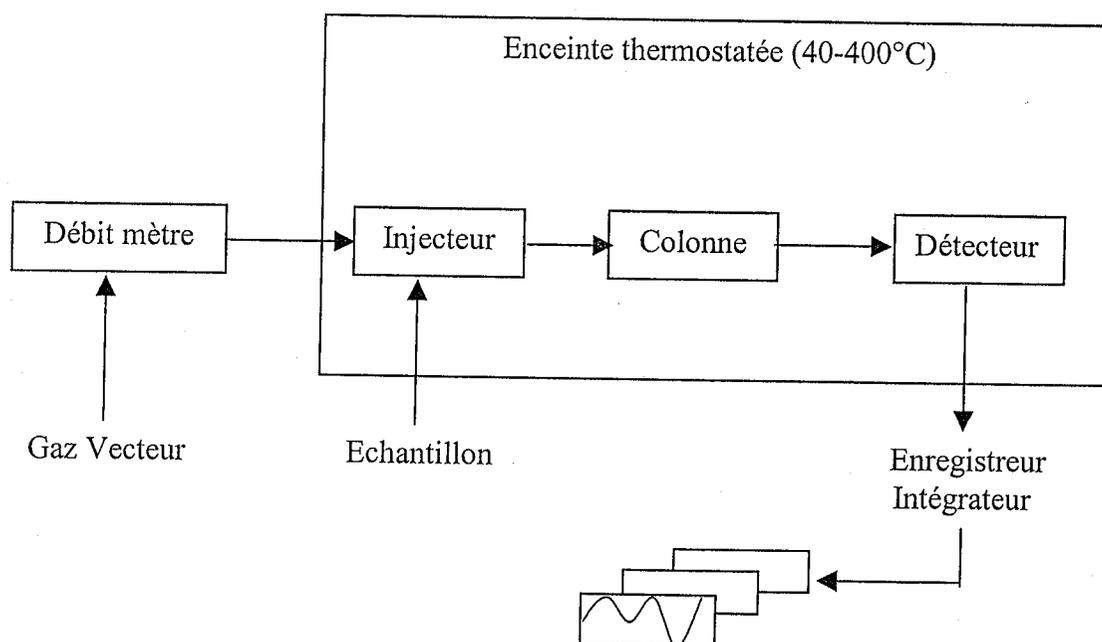
5. Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les produits de la réaction de déshydratation du cyclohexanol ont été analysés en CPG à l'aide d'un chromatographe de type SCHIMADZU GC-14B couplé d'une colonne Apeison L (10% sur chromosorb PUN-DMCS), d'une longueur 180cm et d'un détecteur FID, couplé d'un enregistreur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- température : four = 100°C
injecteur = 250°C
détecteur = 250°C
- pressions : P_{N_2} (gaz vecteur) = 120 KPa
 P_{H_2} = 40 KPa
 P_{O_2} = 20 KPa

La solution est injectée en utilisant des micro seringues et l'évolution de l'analyse est suivie à l'aide d'un micro-ordinateur.



L'analyse proprement dite commence à l'instant où l'on introduit une très petite quantité du mélange homogène à séparer dans l'injecteur, dont la double fonction est de porter l'échantillon à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. Celle-ci est un tube de faible section, enroulé sur lui même, de 180cm de long et renfermant la phase stationnaire. La colonne est installée dans une enceinte à température réglable. La phase gazeuse en sortie de la colonne traverse le détecteur.

CHAPITRE III
INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHÈSE
SUR L'ÉVOLUTION STRUCTURALE ET
TEXTURALE DU MATÉRIAU SBA-15

I. INTRODUCTION

En se référant aux travaux de Zhao [8], nous avons préparé un matériau mésoporeux silicique (nanostructure) en utilisant comme agent structurant, le tribloc copolymère POE-POP-POE [poly(oxyde d'éthylène)-poly(oxyde de propylène)-poly(oxyde d'éthylène)] et le TEOS (tétraéthylorthosilicate) comme source de silice.

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermogravimétrique dérivée (DTG : derivative thermogravimetry), nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 en fonction des paramètres de synthèse :

- la température
- le temps de contact : tribloc copolymère-TEOS
- le pH

II. PREPARATION DE MATERIAU MESOPOREUX DU TYPE SBA-15

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé comme suit :

Une quantité du tribloc copolymère (Pluronic 123) est additionnée à une solution d'acide chlorhydrique à pH donné ($\text{pH} = 0,83$ ou $\text{pH} = 0,22$). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée ($T = 40^\circ\text{C}$ ou $T = 80^\circ\text{C}$). Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS). Le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné ($t = 24\text{h}$ ou $t = 4\text{h}$). La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C . Le solide est ensuite filtré et séché sous air à température ambiante.

Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures.

III. RESULTATS

III.1. Etude par Diffraction des Rayons X (DRX)

Les diffractogrammes d'échantillons pulvérulents de matériaux mésoporeux montre la présence des pics aux petits angles [8]. D'après la loi de Bragg, plus les pics observés se situent aux petits angles et plus la distance interréticulaire correspondante est élevée. Nous sommes donc en présence de matériaux présentant un ordre à longue distance.

Les réflexions de Bragg d'ordre supérieur ne sont pas toujours observées autrement dit, le diffractogramme peut ne montrer que la présence d'un seul pic aux petits angles comme c'est par exemple le cas pour les HMS [35]. Toutefois, Bagshaw et al [57,58] ont montré que ces observations pouvaient être reliées soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique.

III.1.1. Influence de la température

Nous avons étudié l'évolution structurale du matériau mésoporeux SBA-15 synthétisé à deux températures différentes soient $T = 40^{\circ}\text{C}$ et $T = 80^{\circ}\text{C}$, à un temps de contact de 24h et à $\text{pH} = 0,83$. Les spectres de diffraction des rayons X sont reportés sur la Figure III-1.

Les diffractogrammes montrent la présence de pics aux petits angles. D'après la loi de Bragg, plus les pics observés se situent aux petits angles et plus la distance interréticulaire correspondante est élevée ; nous sommes donc en présence de matériau présentant un ordre à longue distance.

Le diffractogramme du matériau SBA-15 synthétisé à 40°C montre la présence de trois pics qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale [8]. Le pic (100) très intense est relié au paramètre de maille par la relation $a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ (Figure III-2) dont les valeurs à $T = 40^{\circ}\text{C}$ et $T = 80^{\circ}\text{C}$ sont regroupées dans le Tableau III-1.

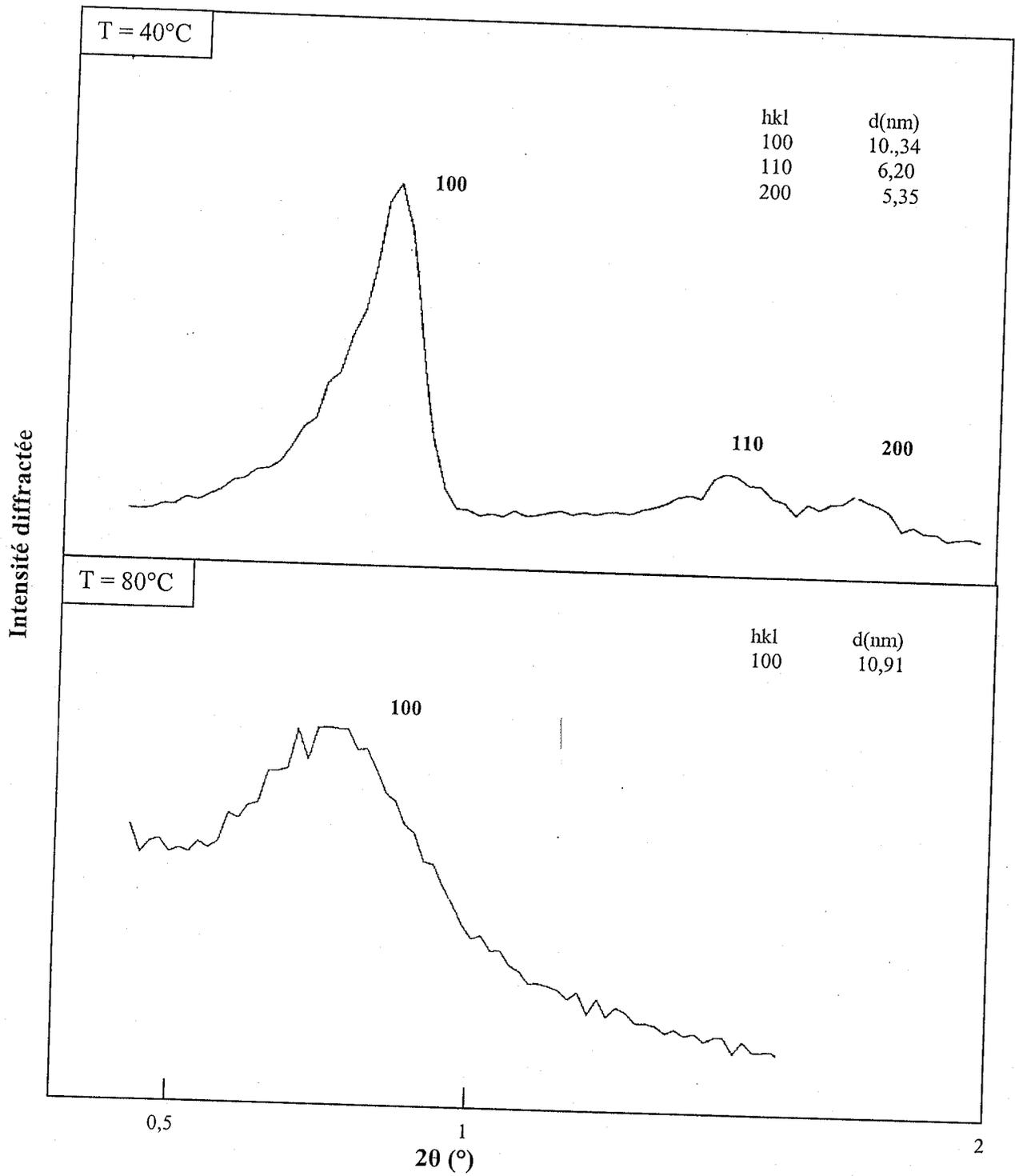


Figure III-1. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux SBA-15 synthétisé aux températures 40°C et 80°C .

Le Tableau III-1 montre que le paramètre de maille du matériau SBA-15 synthétisé à 80°C est plus élevé que celui du matériau synthétisé à 40°C. Lorsque la température augmente, l'hydrophylité du bloc polyoxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [42,59] ; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores.

Tableau III-1 : Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons SBA-15 en fonction de la température.

Echantillon	Température de synthèse (°C)	Paramètre de maille (nm)
SBA-15	40	11,9
	80	12,6

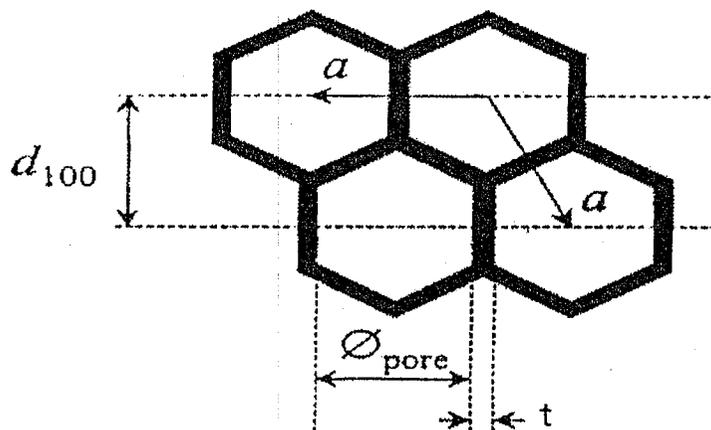


Figure III-2. Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux (Φ_{pore}) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.

D'après la Figure III-2 : $a = t + \Phi_{\text{pore}}$ où t est l'épaisseur de mur et Φ_{pore} le diamètre des pores. Cette relation montre bien que si Φ_{pore} augmente, a augmente ce qui explique la valeur plus élevée à $T = 80^\circ\text{C}$.

Le diffractogramme (Figure III-1) du matériau SBA-15 synthétisé à $T = 80^{\circ}\text{C}$ montre la présence d'un seul pic (100). La présence d'un seul pic peut être reliée soit à des petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique [58]. La comparaison des diffractogrammes des échantillons synthétisés à 40°C et 80°C fait apparaître un meilleur état d'organisation pour le matériau synthétisé à 40°C puisque les réflexions de Bragg d'ordre supérieur (d_{110} et d_{200}) sont inexistantes pour le matériau synthétisé à $T = 80^{\circ}\text{C}$. D'autre part, l'élargissement du pic (100) du matériau SBA-15 synthétisé à 80°C montre clairement que ce dernier est moins bien ordonné que celui synthétisé à 40°C .

III.1.2. Influence du temps de contact

Nous avons étudié l'évolution structurale du matériau SBA-15 synthétisé à deux temps de contact différents $t = 24\text{h}$ et $t = 4\text{h}$, à une température $T = 40^{\circ}\text{C}$ et $\text{pH} = 0,83$. Les spectres de diffraction des rayons X sont reportés sur la Figure III-3. La comparaison des diffractogrammes aux deux temps de contact montre clairement qu'un temps de contact de 4h est insuffisant pour l'obtention de la mésophase.

III.1.3. Influence du pH

La comparaison des diffractogrammes (Figure III-4) des échantillons synthétisés respectivement à $\text{pH} = 0,22$ et $\text{pH} = 0,83$ fait apparaître un meilleur état d'organisation pour le matériau synthétisé à $\text{pH} = 0,83$ puisque les réflexions de Bragg d'ordre supérieur (d_{110} et d_{200}) sont moins bien définies pour le matériau synthétisé à $\text{pH} = 0,22$.

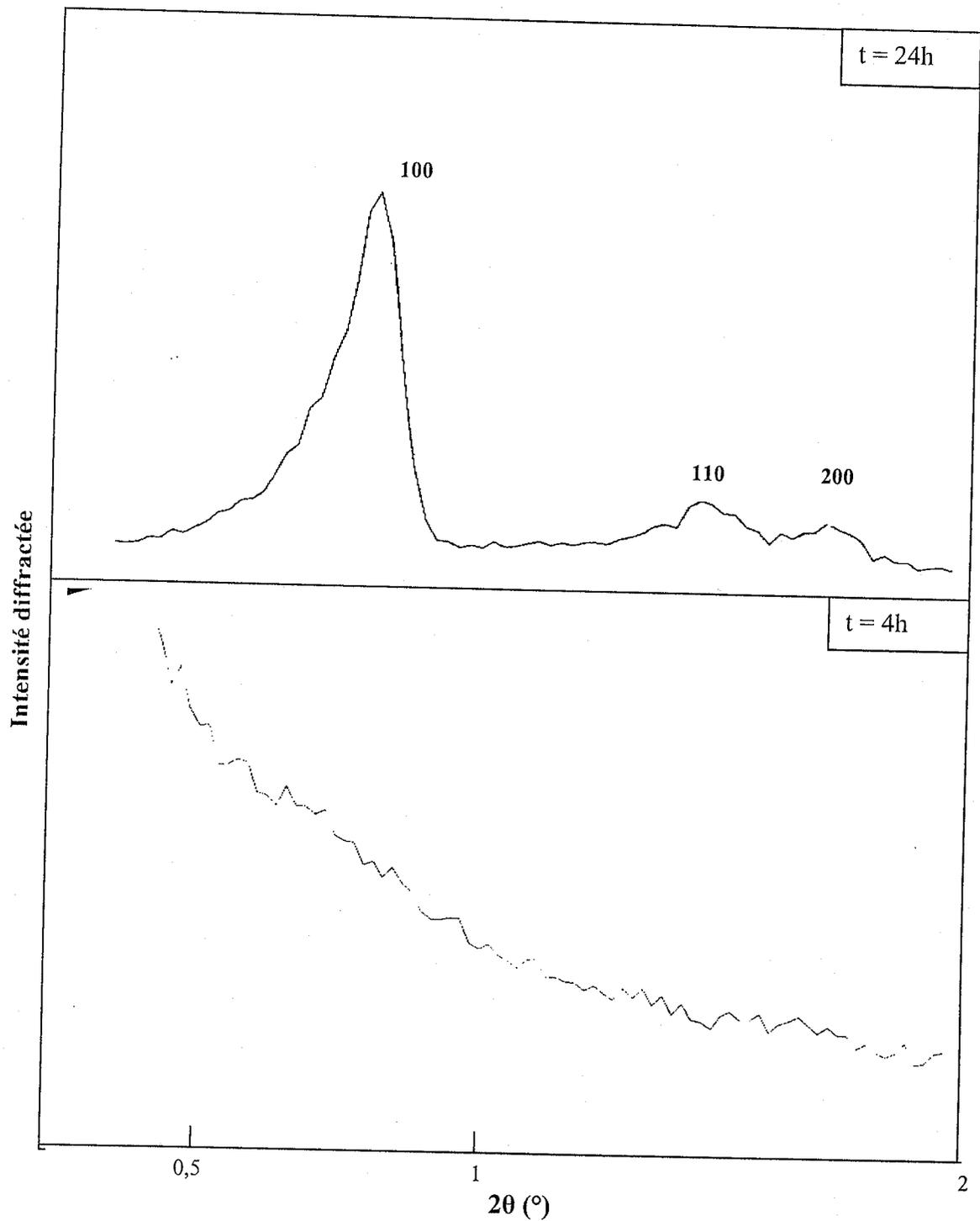


Figure III-3. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux SBA-15 synthétisé aux temps de contact 24h et 4h.

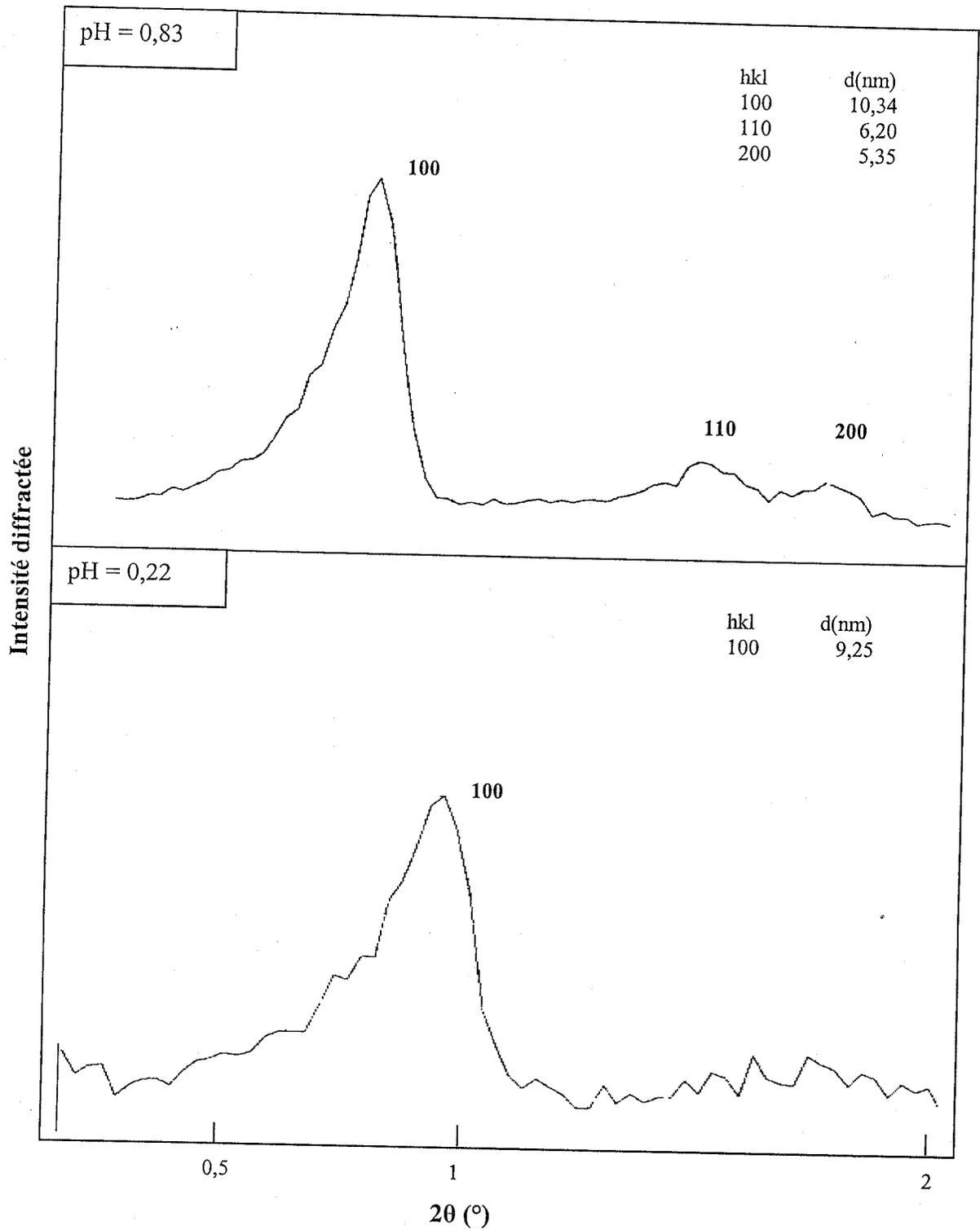


Figure III-4. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux SBA-15 synthétisé à pH =0,83 et à pH = 0,22

III.2. Etude par adsorption d'azote

III.2.1. Rappel bibliographique

La physisorption de molécules gazeuses a été largement utilisée ; ainsi, l'utilisation du diazote, du dioxygène et de l'argon a permis de caractériser la porosité des matériaux mésoporeux et plus spécifiquement des matériaux type MCM-41 [60-64].

Concernant ces derniers, les isothermes obtenues avec l'azote sont du type IV conformément à la classification établie par l'IUPAC [3] et ne montrent pas d'hystérésis à la température de l'azote liquide [60-64]. Notons que la présence d'une hystérésis aux pressions relatives élevées pour l'azote a déjà été rencontrée dans la littérature [65-67] et est attribuée à la présence d'une mésoporosité.

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote peut être divisée en 3 parties (Figure III-5)

- Une augmentation linéaire du volume adsorbé aux basses pressions relatives correspondant à une adsorption monocouche-multicouche à l'intérieur des pores (A)
- Une augmentation brusque du volume adsorbé aux pressions intermédiaires due à la condensation capillaire (B)
- Une augmentation linéaire subséquente aux pressions relatives élevées, liée à de l'adsorption en multicouche sur la surface externe (C) [63,64].

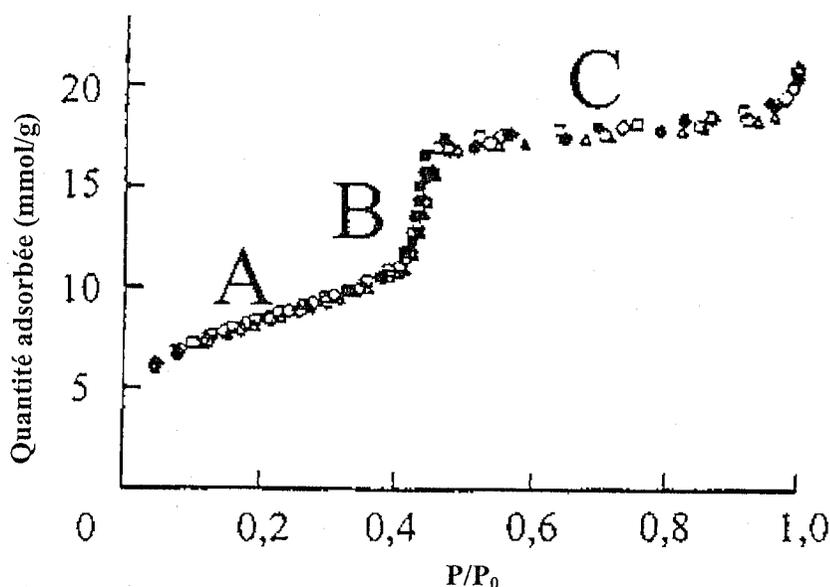


Figure III-5. Isotherme d'adsorption - désorption de N₂ à 77K sur une MCM-41 (d'après Branton et al. [60]).

Les surfaces spécifiques sont déterminées par l'emploi de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET). Le diamètre poreux moyen et la porosimétrie peuvent être déterminées par un calcul simple qui utilise l'équation de Kelvin ; le rayon de Kelvin, r_k , pour lequel la condensation capillaire apparaît peut être reliée à la pression relative, P/P_0 , de l'adsorbât par l'équation suivante [68] :

$$r_k = 2 \frac{\sigma V_M \cos \alpha}{RT \ln (P/P_0)}$$

tel que : σ : est la tension superficielle du condensât

V_M : le volume molaire à l'état liquide

α : l'angle de mouillage (par approximation, $\alpha = 0$)

R , T : sont, respectivement, la constante des gaz parfaits et la température.

Le rayon poreux, r_p , se déduit de r_k par : $r_p = r_k + t$; t étant l'épaisseur moyenne de la multicouche préalablement physisorbée.

Les deux méthodes les plus employées dans la littérature permettant d'obtenir la distribution poreuse des mésostructures sont celles de Harvath et Kawazoe notée HK [69], et de Barret, Joyner et Halenda, notée BJH [70].

La méthode HK, initialement développée pour des matériaux lamellaires microporeux carbonés, fait intervenir une fonction de potentiel qui représente l'énergie d'interaction d'une molécule gazeuse (e. g. l'adsorbât) et d'une surface solide. La force relative à cette interaction diminue lorsque la distance adsorbât-surface augmente. Pour des tailles des pores élevées, le nombre de couche des molécules physisorbées va être plus important. En conséquence, les interactions des molécules des couches supérieures et de la surface vont être très faibles et ne pourront pas être décrites par ce modèle. Ces considérations ont sans doute amené les auteurs à restreindre leur méthode à des solides dont le diamètre poreux est inférieur à 14 Å. Bien que cette technique ait été adaptée par la suite à des pores cylindriques et qu'elle soit très utilisée dans le cadre de la chimie des solides mésoporeux, il ne semble pas, au vu de ce qui précède, qu'elle constitue une méthode de choix pour la détermination de la distribution des mésopores.

Ainsi, si Chen et al [67] se servent de la méthode HK, ce n'est pas dans le but de déterminer la distribution mésoporeuse de leurs échantillons, mais au contraire, de vérifier si des micropores sont présents ou non.

La méthode BJH [70], plus ancienne, permet également d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Celle-ci repose uniquement sur les deux hypothèses suivantes :

- la géométrie décrivant le pore est cylindrique
- la quantité d'adsorbât en équilibre avec la phase gazeuse est liée à l'adsorbant par deux mécanismes :

a) l'adsorption physique sur les murs des pores

b) la condensation capillaire (éq de Kelvin)

Cette méthode est également fréquemment utilisée pour l'étude des matériaux mésoporeux.

Une étude récente [42] a montré dans le cas du matériau SBA-15 synthétisé à basse température la présence de micropores représentant une connexion entre les mésopores (Figure III-6) ; ces micropores disparaissent progressivement avec l'augmentation de la température de synthèse [42].

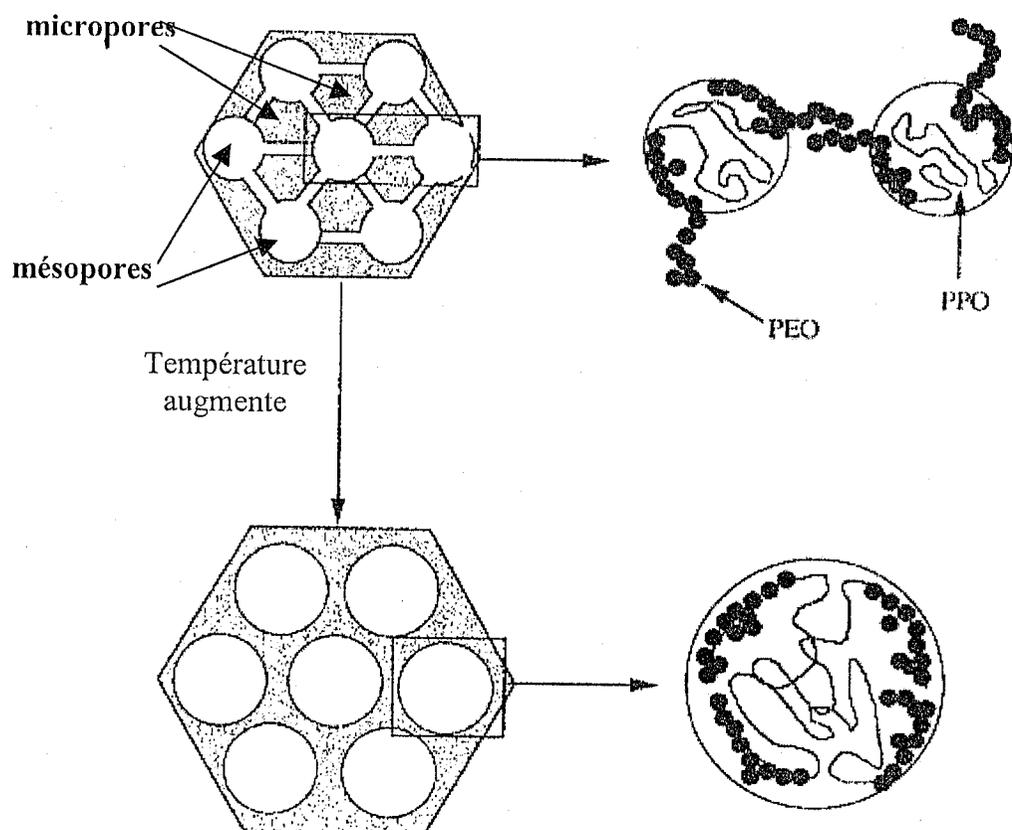


Figure III-6. Représentation schématique de la structure de la SBA-15

III.2.2. Résultats

L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux SBA-15 calciné sous air statique à 500°C, avec un palier de quatre heures, est représentée sur la Figure III-7.

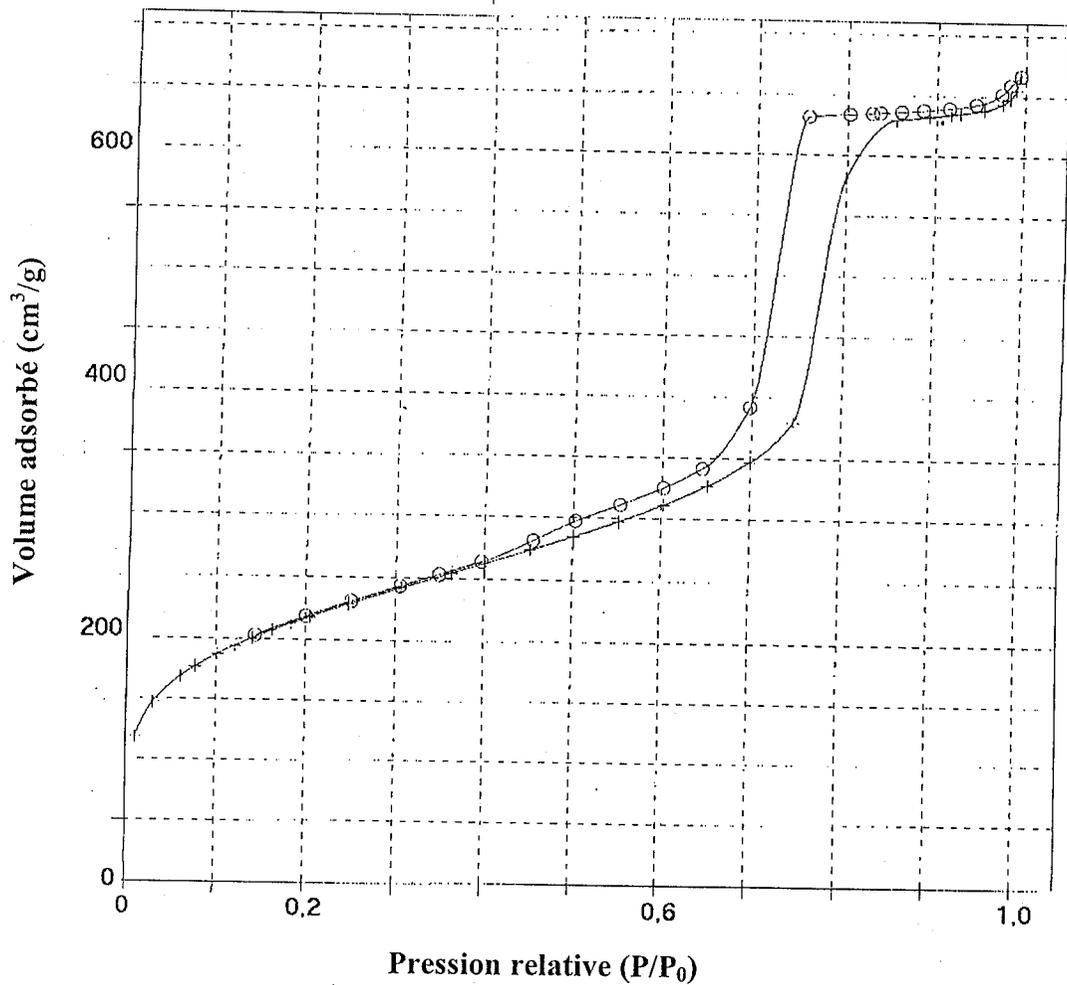


Figure III-7. L'isotherme d'adsorption-désorption du matériau mésoporeux SBA-15 calciné sous air à 500°C. (+ : adsorption, o : désorption)

L'isotherme est du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [3] ; cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis du type H₁ [3] ce qui montre une distribution de pores bien définie qui est centrée à 79Å (Figure III-8).

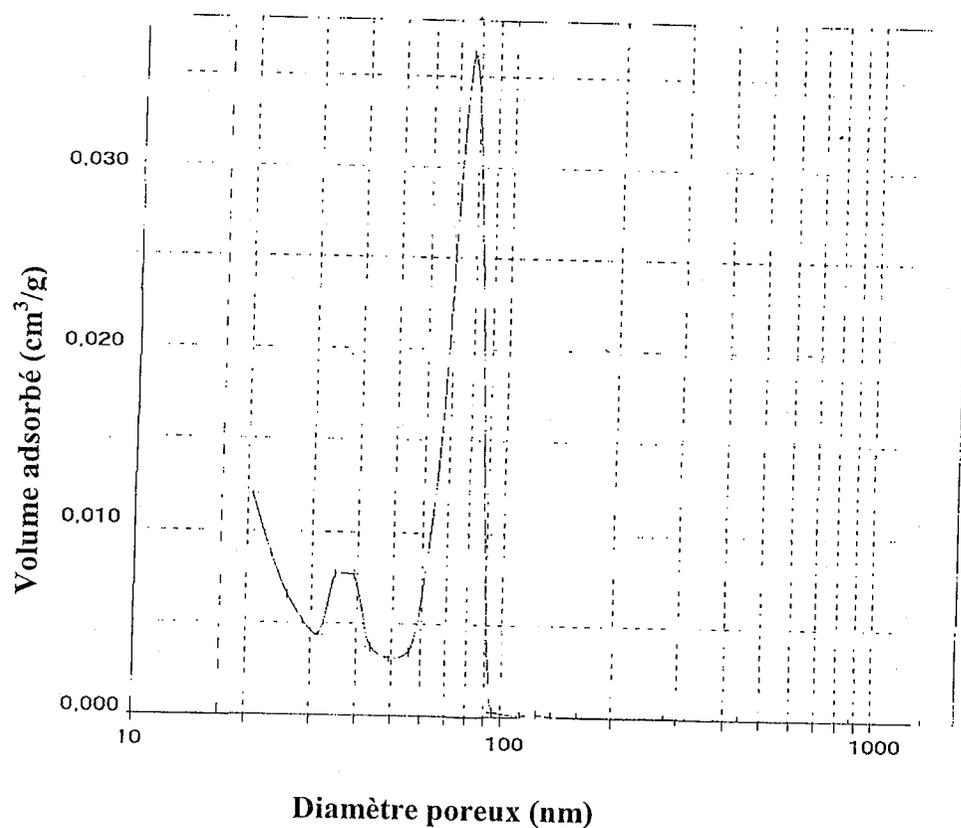


Figure III-8. Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) du matériau mésoporeux SBA-15

Les caractéristiques du matériau SBA-15 sont regroupées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Caractéristiques du matériau mésoporeux SBA-15

	Matériau SBA-15 calciné
Surface BET (m ² /g)	778
Volume poreux (BJH désorption) (cm ³ /g)	1.01
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5.90
d ₁₀₀ (nm)	10.34
Paramètre de maille a (nm) ^(a)	11.94
Épaisseur du mur t (nm) ^(b)	6.04

(a) : paramètre de maille $a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$

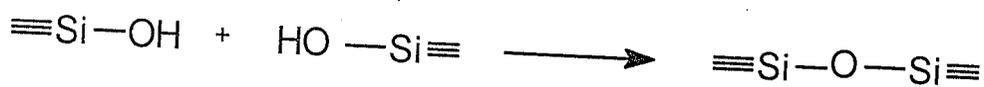
(b) : épaisseur du mur $t = a - \text{diamètre des pores}$

Les valeurs respectives de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre poreux moyen sont en accord avec celles publiées par d'autres auteurs [8,45].

III.3. Caractérisation par ATG et DTG

Pour des échantillons MCM-41 synthétisés en présence du cation hexadécyltriméthylammonium, ($C_{16}TMA^+$), l'analyse d'une courbe ATG d'un échantillon natif montre trois phases distinctes de perte de masse [33,37,71] :

- i) entre 25°C et 150°C, l'eau physiquement adsorbée est éliminée
- ii) entre 150°C et 400°C, la décomposition de l'agent structurant
- iii) au dessus de 400°C, on a une perte d'eau secondaire due à la condensation de groupes silanols qui forment des ponts siloxanes.



Le matériau SBA-15 synthétisé à une température de 40°C, un temps de contact de 24h et à un pH égal à 0,83 a été caractérisé par ATG et DTG (Figure III-9).

L'analyse thermogravimétrique montre une perte totale de masse de 58%.

La faible perte de masse à environ 80°C est attribuée à la désorption de l'eau physisorbée [33,72,72]. A 145°C, on assiste à la décomposition du tribloc copolymère qui coïncide avec un pic exothermique. A environ 300°C, on assiste à la déshydroxylation. La température de 145°C, à laquelle le tribloc copolymère est décomposé dans le matériau SBA-15, est plus faible que celle de décomposition du tribloc copolymère pur et qui est de 250°C ; l'origine de la faible température de décomposition du tribloc copolymère dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse la décomposition du tribloc copolymère [74].

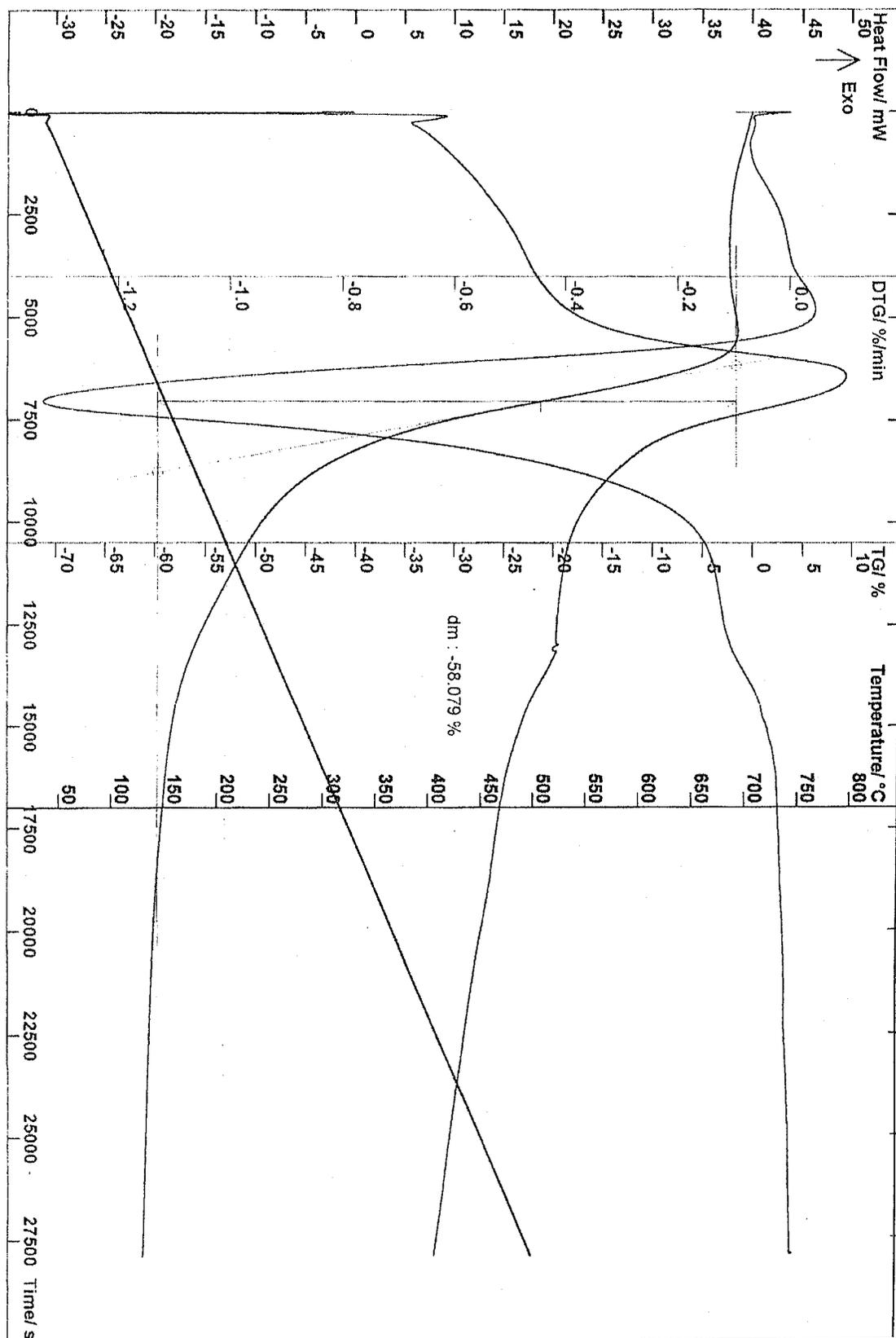


Figure III-9. Courbe d'analyse thermogravimétrique et de l'analyse thermogravimétrique dérivée (ATG et DTG) du matériau mésoporeux SBA-15

III.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR

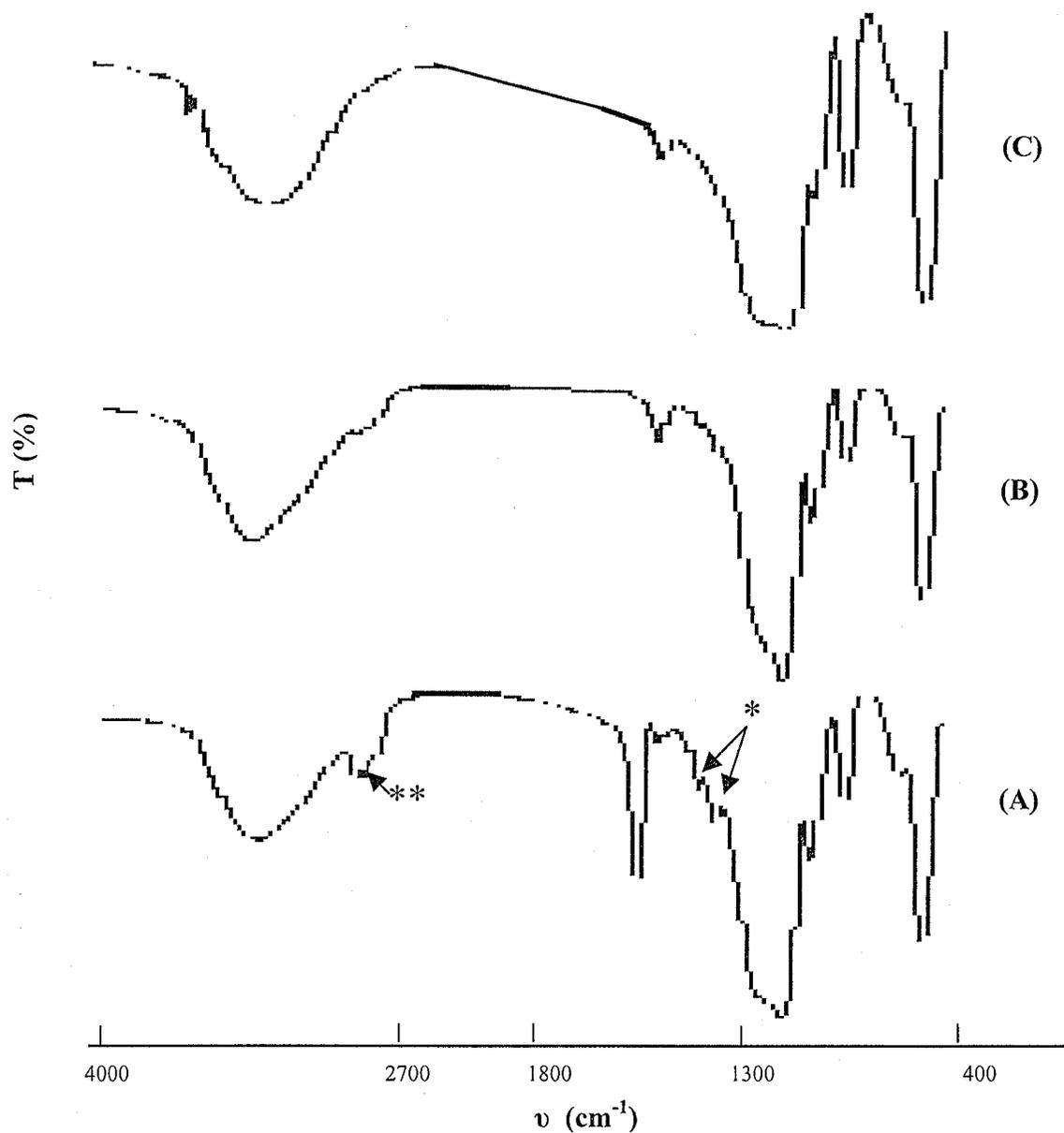


Figure III-10. Caractérisation par spectroscopie FTIR du :

(A) : matériau SBA-15 natif (issu directement de la synthèse et qui n'a subi aucune modification ultérieure) ; (B) : matériau SBA-15 extrait ; et (C) : matériau SBA-15 calciné

* : vibration de C-O-C

** : vibration de C-H

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge du matériau SBA-15 natif (Figure III-10A) montre la présence de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si à 1089 cm^{-1} , la bande d'élongation symétrique à 804 cm^{-1} , quant à la bande à 463 cm^{-1} , elle est attribuée à la bande de déformation Si-O-Si. A 953 cm^{-1} apparaît la bande de vibration Si-OH. Le spectre montre également la présence du tribloc copolymère (Pluronic 123) mis en évidence par la vibration C-H dans le domaine $2808\text{-}2916\text{ cm}^{-1}$ et également par les vibrations C-O-C à 1381 cm^{-1} et 1457 cm^{-1} . Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par d'autres auteurs [52].

La comparaison des spectres infra-rouge du matériau SBA-15 natif (Figure III-10A) et après extraction (Figure III-10B) ou après calcination (Figure III-10C) montre que la calcination élimine totalement le tribloc copolymère ; par contre, avec l'extraction l'élimination n'est que partielle puisque la bande caractéristique de la vibration C-H du copolymère est présente dans le matériau SBA-15 extrait mais son intensité a diminué.

IV. CONCLUSION

Les propriétés structurales et texturales du matériau mésoporeux siliciques SBA-15 dépendent des paramètres de synthèse tels que :

- la température : à température élevée on obtient un matériau mésoporeux moins bien ordonné avec un paramètre de maille plus élevé
- le temps de contact : un temps de contact de quatre heures est insuffisant pour l'obtention d'une mésophase ; pour un temps de contact de 24h on obtient un matériau mésoporeux bien défini
- le pH : dans un milieu très acide l'état d'organisation du matériau SBA-15 diminue.

D'autre part, l'élimination du copolymère est totale par calcination à 500°C sous air avec un palier de 4 heures.

CHAPITRE IV
PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES
MATÉRIAUX MÉSOPOREUX DE TYPE
Al-SBA-15

I. INTRODUCTION

La substitution isomorphe du Silicium par l'Aluminium va conférer aux matériaux mésoporeux siliciques des propriétés acides très intéressantes sur le plan de la catalyse.

Les premiers aluminosilicates mésoporeux ont été synthétisés par Beck et al. [5] en utilisant une alumine ou de l'aluminate de sodium comme source aluminique. Cependant, les auteurs n'ont donné aucun renseignement quant à l'état de coordination de l'aluminium ; cette information est pourtant d'une importance considérable.

Il est communément admis que les atomes d'aluminium adaptant une configuration octaédrique correspondent à de l'aluminium extra-réseau tandis que les espèces tétraédriques seraient en revanche insérées dans la matrice [33,75-82]. Par analogie avec les zéolithes, les termes intra et extra-réseau sont utilisés bien que les murs des matériaux mésoporeux ne soient pas parfaitement cristallisés. Cependant, certains travaux font état d'espèce hexacoordinées qui seraient intra-réseau [77] ou partiellement connectées à la matrice [82].

Le choix du précurseur aluminique semble être de première importance. De nombreuses sources d'aluminates ont été utilisées (Tableau IV-1). Les données de la littérature montrent qu'avec une source polymérique telle que l'alumine catapal (ou pseudoboehmite), de l'aluminium en site octaédrique est toujours favorisée [76,77,80]. En revanche, l'utilisation du précurseur monomérique, possédant donc une meilleure solubilité permettrait une meilleure incorporation de l'aluminium.

Luan et al. [43] ont introduit l'aluminium dans le matériau SBA-15 calciné *via* trois procédures de post-synthèse ; en faisant réagir le matériau SBA-15 avec AlCl_3 dans l'éthanol sec (1^{ère} voie), avec l'isopropoxyde d'aluminium dans l'hexane sec (2^{ème} voie), et avec une solution aqueuse d'aluminate de sodium (3^{ème} voie) ; Ils ont montré que :

- l'aluminium est incorporé presque totalement dans le domaine de rapport Si/Al compris entre 10 et 40
- l'alumination par la voie 1 conserve mieux la structure poreuse du matériau SBA-15 ; à l'inverse l'alumination par les deux voies 2 et 3 entraîne une partielle destruction de la structure mésoporeuse. Il faut cependant noter que dans la 3^{ème} voie, l'aluminium est seulement en coordination tétraédrique (intra réseau) alors que dans les deux voies 1 et 2 une partie de l'aluminium est en coordination octaédrique (extra réseau).

Tableau IV-1. Effet de différentes variables de synthèse sur l'incorporation de l'aluminium dans des matériaux mésoporeux

Ref	Source d'aluminium	Source(s) de silicium	T(°C)	Si/Al ^a	Coordination de l'aluminium ^b
[5]	pseudoboehmite Al ₂ O ₃ .xH ₂ O	solution de silicates de tétraméthylammonium et HiSil	150	18,5	/
	NaAlO ₂	solution de silicates de tétraméthylammonium et UltraSil	100	/	/
[33]	NaAlO ₂	solution de silicates de tétraméthylammonium et Cab-O-Sil M-5	70-150	29	T
[78]	NaAlO ₂	solution de silicates de tétraméthylammonium et silice précipitée	100	8,5	T + ?
[77]	Al(O-iPr) ₃	solution de silicates de tétraméthylammonium, silicate de sodium et Cab-O-Sil M5	100	16 (32,64)	T
	pseudoboehmite Al ₂ O ₃ .xH ₂ O	idem	100	100	T + O
[81]	NaAlO ₂	Na ₂ SiO ₃	100	4 (9,18)	T
[83]	pseudoboehmite Al ₂ O ₃ .xH ₂ O	solution de silicates de tétraméthylammonium et HiSil	150	14 ^c	T + O
		idem	idem	100 ^c	T + O(?)
[82]	NaAlO ₂	silice pyrogénique	100	2	/
[80]	pseudoboehmite Al ₂ O ₃ .xH ₂ O	solution de silicates de tétraméthylammonium et Cab-O-Sil M5	150	6-90 ^c	O
	Al ₂ (SO ₄) ₃ .xH ₂ O	idem	idem	5, 30, 60	T
	NaAlO ₂	idem	idem	15 ^c	T + O
	AlPO ₄	idem	idem	15 ^c	T + O
	Al(acac) ₃	idem	idem	15 ^c	T + O
	Al(O-iPr) ₃	idem	idem	15 ^c	T + O
	Al(OH) ₃ .xH ₂ O	idem	idem	15 ^c	T + O
[84]	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	TEOS	ambiante	38	T
	idem	idem	idem	21	T ^d

^a rapport obtenu après calcination

^b déterminé par RMN RAM ²⁷Al après calcination ; T : coordination tétraédrique, O : coordination octaédrique

^c les auteurs ne précisent pas s'il s'agit du rapport avant ou après traitement thermique

^d calciné après une extraction préalable (EtOH + NaCl)

Le matériau SBA-15 est une silice synthétisée dans un milieu fortement acide dans lequel la plupart des sources aluminiques se dissolvent, il semble à priori que la synthèse directe du matériau Al-SBA-15 (par l'ajout du précurseur d'aluminium dans le gel avant la synthèse hydrothermale) est peu probable. Il faut cependant noter qu'une étude [43] a montré qu'il est possible d'introduire l'aluminium dans le matériau SBA-15 par synthèse directe ; il faut cependant signaler que ces auteurs ont utilisé des rapports Si/Al assez élevés.

D'importants espoirs ont été fondés sur les applications catalytiques de ces matériaux silicoaluminiques mésoporeux. Citons juste, à titre d'exemple, les travaux d'Armengol et al. [85] qui utilisent des matériaux mésoporeux à base d'aluminium pour l'alkylation type Friedel-Crafts de composés aromatiques volumineux tel que le 2,4-di-tert-butylphénol avec l'alcool cinnamique (Figure IV-1). Comparativement, l'emploi d'une zéolithe Y acide ne permet pas d'obtenir de conversion significative.

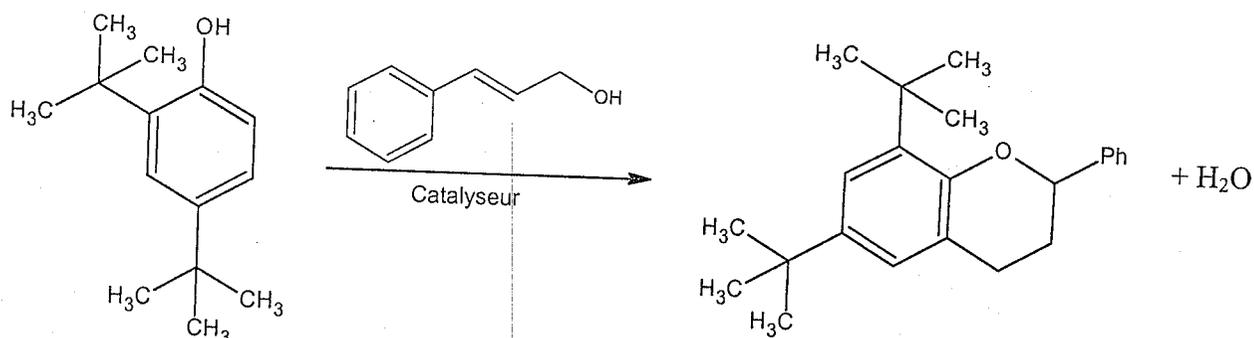


Figure IV-1. Alkylation type Friedel-Crafts de 2,4-di-tert-butylphénol avec l'alcool cinnamique catalysée par des aluminosilicates mésoporeux.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux mésoporeux Al-SBA-15 par :

- synthèse directe avec un rapport faible Si/Al = 5, 10, 20
- post-synthèse en utilisant l'aluminate de sodium comme source d'aluminium

Cette source d'Aluminium a été choisie en se basant sur les travaux de Luan [43] qui a trouvé que cette source d'aluminium conduit à l'aluminium intra-réseau seulement.

Selon cette deuxième voie nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau Al-SBA-15 en fonction du rapport Si/Al.

Rappelons qu'aucune étude n'a été rapportée concernant l'influence du rapport Si/Al sur l'évolution structurale et texturale du matériau Al-SBA-15 préparé par synthèse directe ou par post-synthèse.

II. PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE Al-SBA-15

L'incorporation de l'aluminium est effectuée selon deux protocoles :

II.1. Synthèse directe

Une quantité de l'orthosilicate (TEOS) et une quantité adéquate d'aluminium tri-tert-butoxide dans le but d'obtenir respectivement Si/Al = 5, 10 et 20, sont ajoutées à une solution d'acide chlorhydrique HCl 2M. Cette solution est mise sous agitation pendant 3 heures à température ambiante, puis elle est ajoutée à une solution contenant une quantité du tribloc copolymère EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic 123) dans une solution de HCl 2M à T = 40°C. Le mélange est encore agité pendant une heure à 40°C, puis mis dans des autoclaves en Téflon à 100°C pendant 48h. Enfin, le solide est filtré et séché sous air à température ambiante.

II.2. Post-synthèse

Le matériau Al-SBA-15 est préparé par post-synthèse comme suit :
Une quantité du matériau SBA-15, préparé selon le protocole décrit au chapitre III à T = 40°C pendant un temps de contact t = 24h et à pH = 0,83 (calciné), est additionnée à 50ml d'eau déionisée qui contient une quantité adéquate d'aluminate de sodium, AlO₂Na, dans le but d'obtenir respectivement Si/Al = 20 et 60, à température ambiante pendant 12h. Le solide est ensuite filtré, lavé à l'eau déionisée et séché sous air à température ambiante.

II.3. Décomposition de l'agent structurant

La décomposition de l'agent structurant du matériau SBA-15 est effectuée par une calcination à 500°C sous débit air avec un palier de quatre heures.

III. RESULTAS

III.1. Etude des matériaux Al-SBA-15 préparés par synthèse directe

III.1.1. Etude par diffraction des rayons X

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau Al-SBA-15 synthétisé de rapport Si/Al = 5. Les spectres de diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 5 sont reportés sur la Figure IV-2.

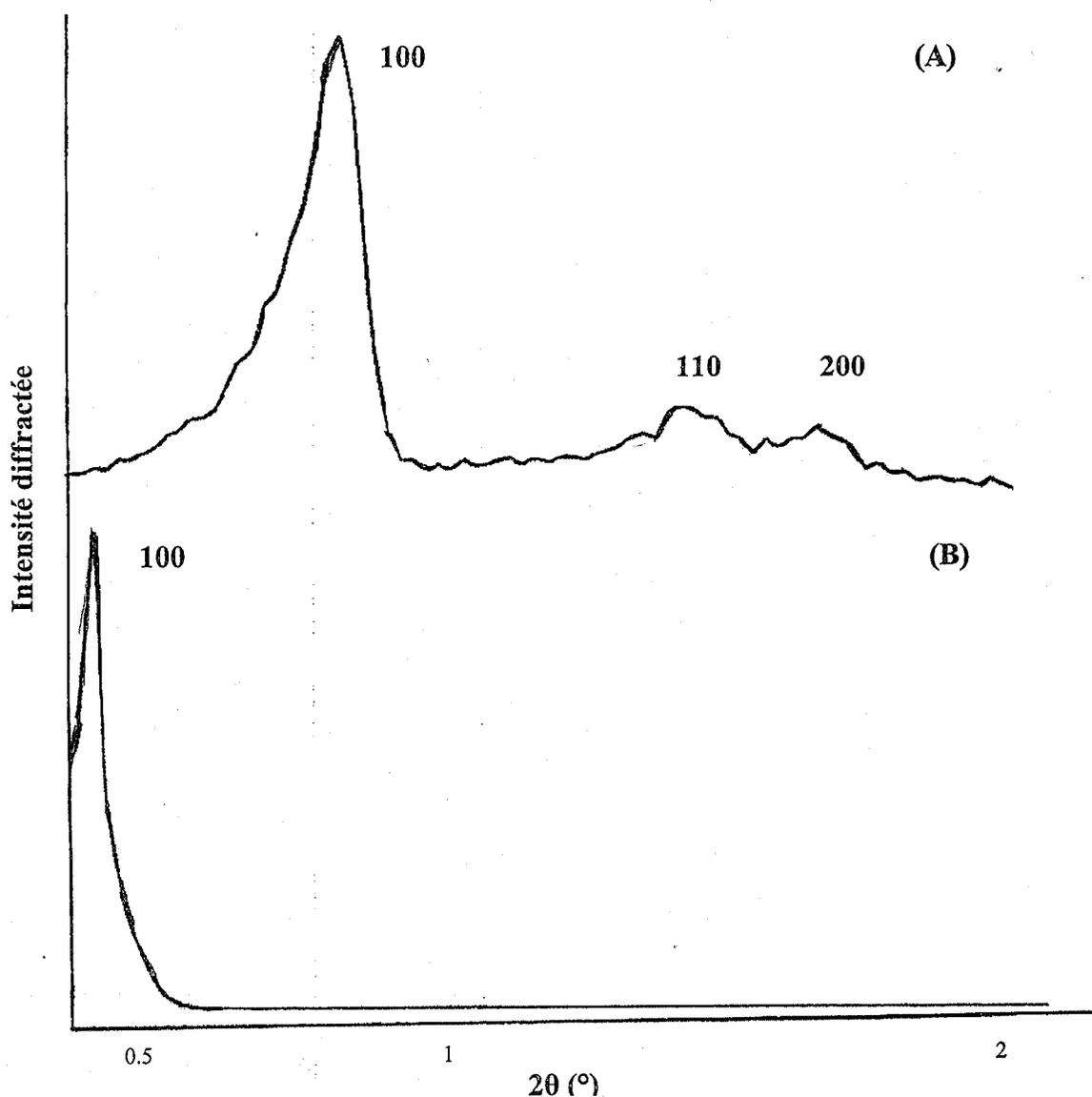


Figure IV-2. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau/

(A) : SBA-15

(B) : Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 5

La comparaison des diffractogrammes du matériau SBA-15 et Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 5 fait apparaître un meilleur état d'organisation pour le matériau SBA-15 puisque les réflexions de Bragg d'ordre supérieur (d_{110} et d_{200}) sont absentes pour le matériau Al-SBA-15. La synthèse du matériau Al-SBA-15 se fait en milieu fortement acide dans lequel la majorité des sources d'aluminium sont solubles ; ceci explique que le matériau Al-SBA-15 est moins bien organisé que le matériau SBA-15. Yue et al. [45] ont montré que le matériau Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 10 obtenu par synthèse directe conserve les propriétés structurales et texturales du matériau purement silicique SBA-15. Ce résultat est dû au fait que la quantité d'aluminium introduite est beaucoup plus faible (Si/Al = 10) que celle que nous avons utilisé (Si/Al = 5).

D'autre part, la Figure IV-2 montre pour le matériau Al-SBA-15 un déplacement du pic d_{100} vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus grand (Tableau IV-2) ; ceci s'explique par le fait que la liaison Al-O (1,75 Å) est plus longue que la liaison Si-O (1,60 Å) [82].

La valeur du paramètre de maille pour le matériau Al-SBA-15 paraît excessive pour une simple substitution du silicium par l'aluminium ; nous pensons qu'une partie de l'aluminium est extra-réseau et se trouve dans les pores ce qui fait gonfler la maille expliquant la valeur trouvée.

La caractérisation par RMN du solide ^{27}Al permettra de confirmer cette interprétation.

Tableau IV-2. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et Al-SBA-15

Echantillons	Rapport Si/Al	d_{100} (Å)	a (Å)*
SBA-15	/	96	110,8
Al-SBA-15	5	275	317,5

* a : paramètre de maille calculé par la relation: $a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$

III.1.2. Etude par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons Al-SBA-15-n ($n = \text{Si/Al} = 5, 10, \text{ et } 20$) calcinés à 500°C sous débit d'air avec un palier de quatre heures sont représentées sur la Figure IV-3.

Tous les échantillons Al-SBA-15-n présentent une isotherme du type IV [3]. Cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis du type H_1 [3].

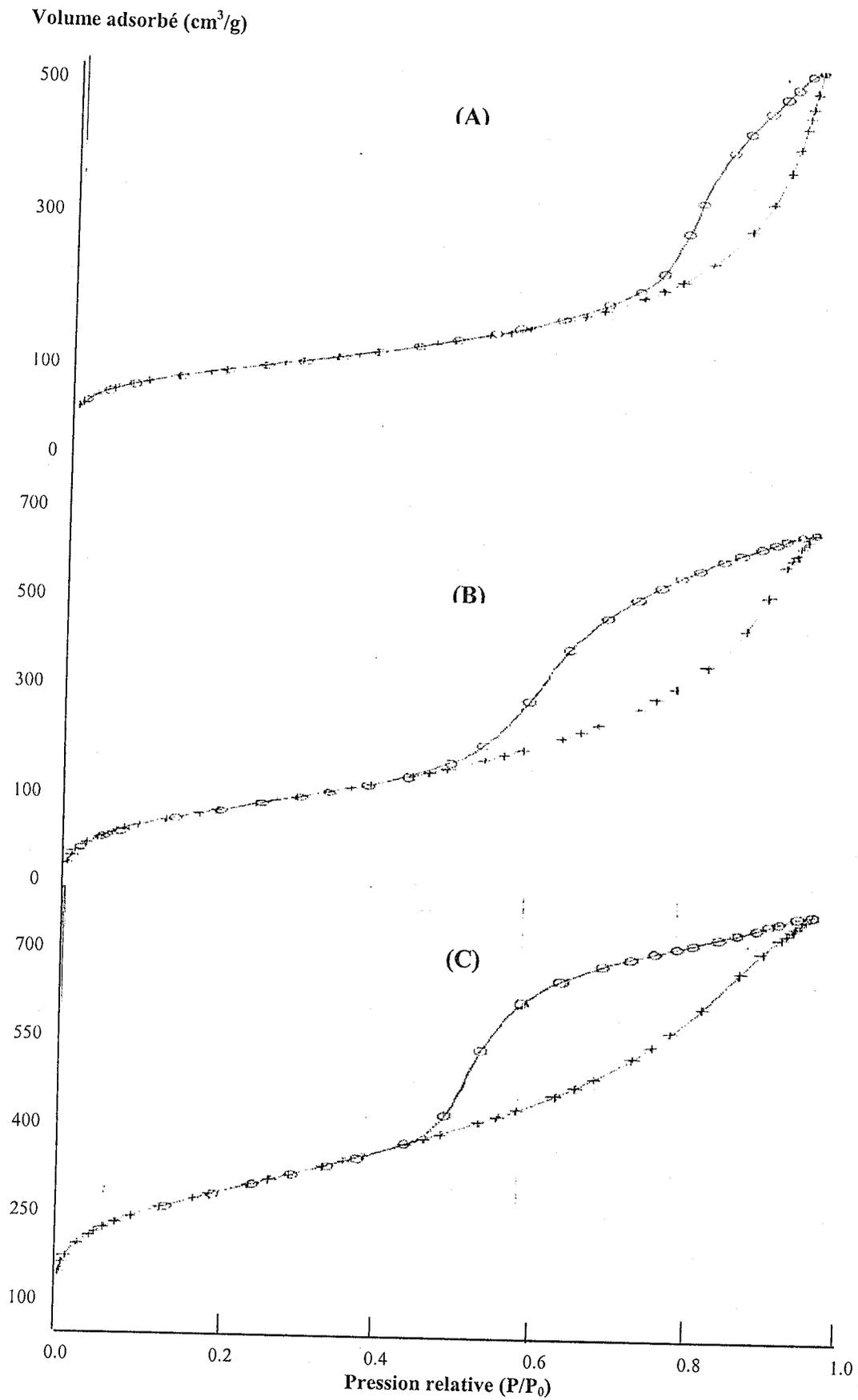


Figure IV-3. Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :
(A) : Al-SBA-15-5 ; (B) : Al-SBA-15-10 et (C) : Al-SBA-15-20

Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3. Caractéristiques texturales du matériau SBA-15 et Al-SBA-15-n
(n = 5, 10, et 20)

	SBA-15 calciné	Al-SBA-15		
		5	10	20
Si/Al	/			
Surface BET (m ² /g)	947*	400*	686*	858*
	778**			
Volume poreux (cm ³ /g)	1.01	0.79	1.14	1.08
Diamètre poreux moyen (nm)	5.90	8.74	5.96	4.78

* surface BET du matériau calciné sous débit d'air

** surface BET du matériau calciné sous air statique.

On remarque que la surface spécifique diminue de façon importante quand le rapport Si/Al diminue, c'est à dire, quand la teneur en aluminium augmente ce qui est en accord avec l'explication donnée précédemment concernant les résultats obtenus par Yue [45]. La distribution poreuse des matériaux Al-SBA-15-n est représentée sur la Figure IV-4 ; on remarque que la distribution est mieux définie et plus homogène quand le rapport Si/Al augmente.

D'autre part, les courbes t-plot (volume adsorbé en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée), présentées sur la Figure IV-5, passent par l'origine ce qui montre l'absence de micropores et qui est confirmée par la distribution poreuse (Figure IV-4).

On remarque que le matériau SBA-15 calciné sous débit d'air a une surface spécifique plus élevée que celui calciné sous air statique ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'oxydation des dépôts carbonés, issus de la décomposition du tribloc, sont mieux éliminés sous débit d'air.

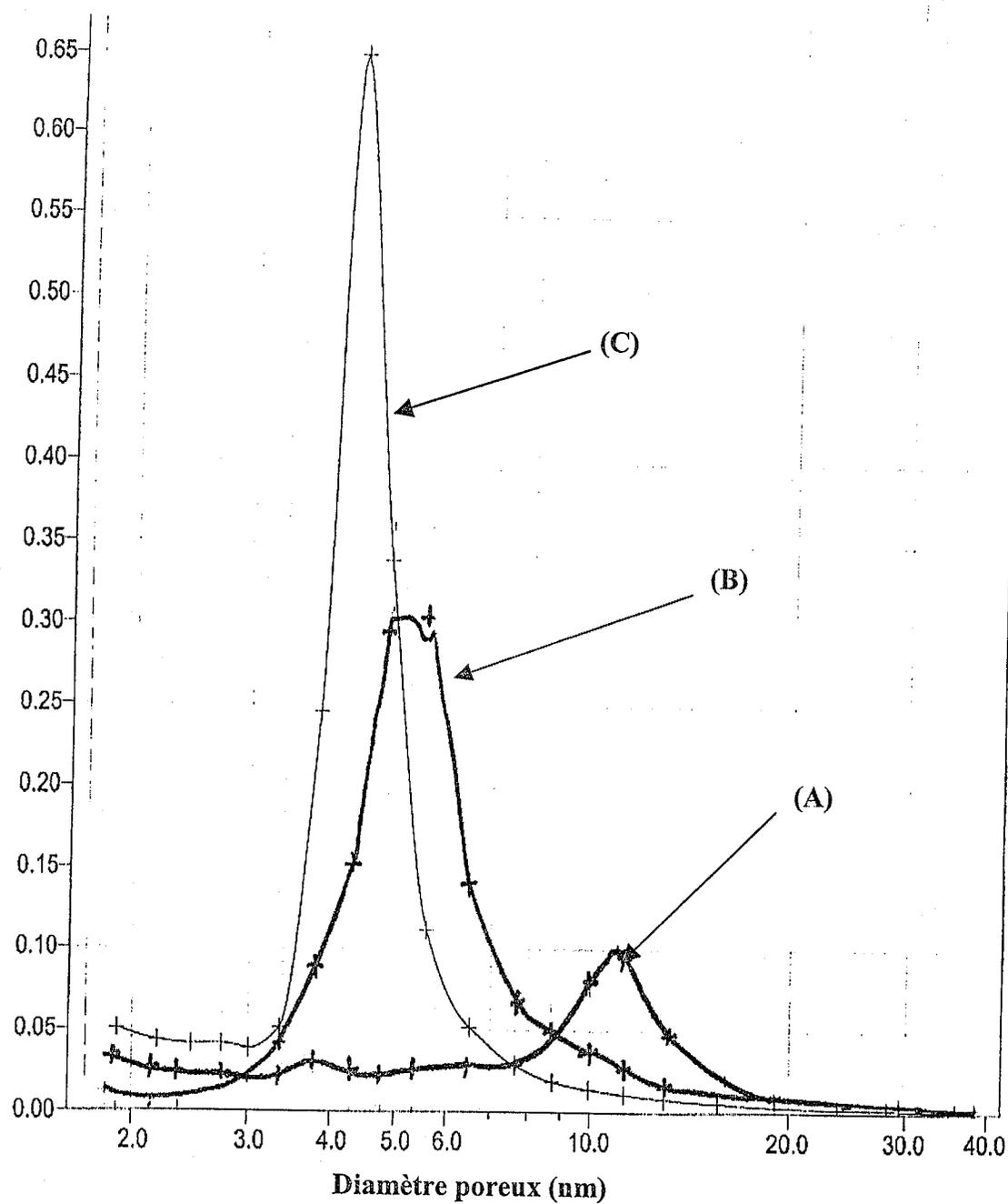
Volume adsorbé (cm^3/g)

Figure IV-4. Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux :
(A) : Al-SBA-15-5 , (B) : Al-SBA-15-10, et (C): Al-SBA-15-20

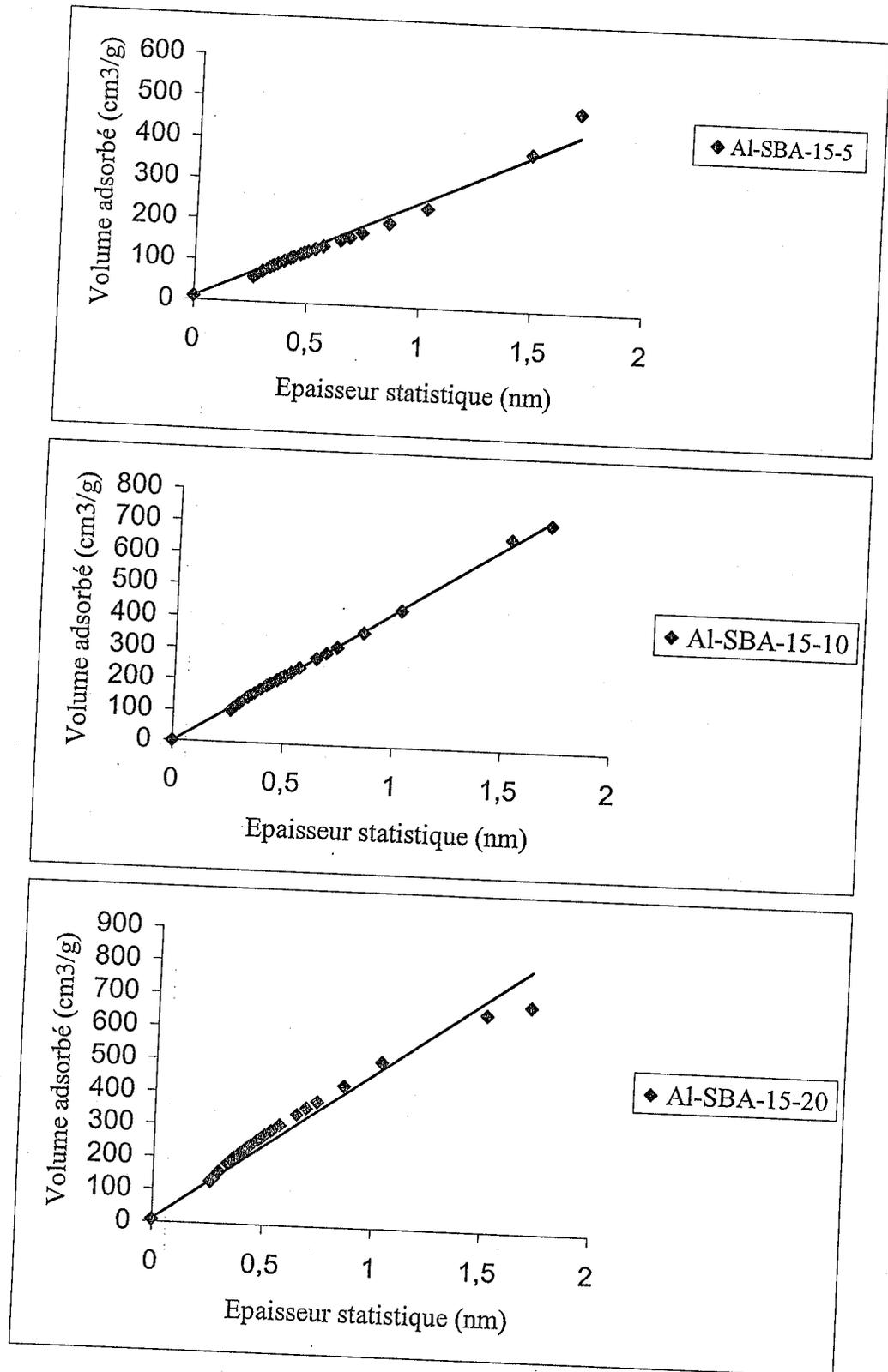


Figure IV-5. Courbes t-plot des matériaux mésoporeux ; Al-SBA-15-5, Al-SBA-15-10, et Al-SBA-15-20.

III.2. Etude des matériaux Al-SBA-15 préparés par post-synthèse

III.2.1. Etude par diffraction des rayons X

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 20 et 60. Les diffractogrammes du matériau SBA-15 et Al-SBA-15-n ($n = \text{Si/Al} = 20$ et 60) sont représentés sur la Figure IV-6.

La comparaison des diffractogrammes montre que le matériau SBA-15 possède le meilleur état d'organisation puisque les réflexions de Bragg d'ordre supérieur (d_{110} et d_{200}) sont moins bien définies pour les échantillons (B) et (C).

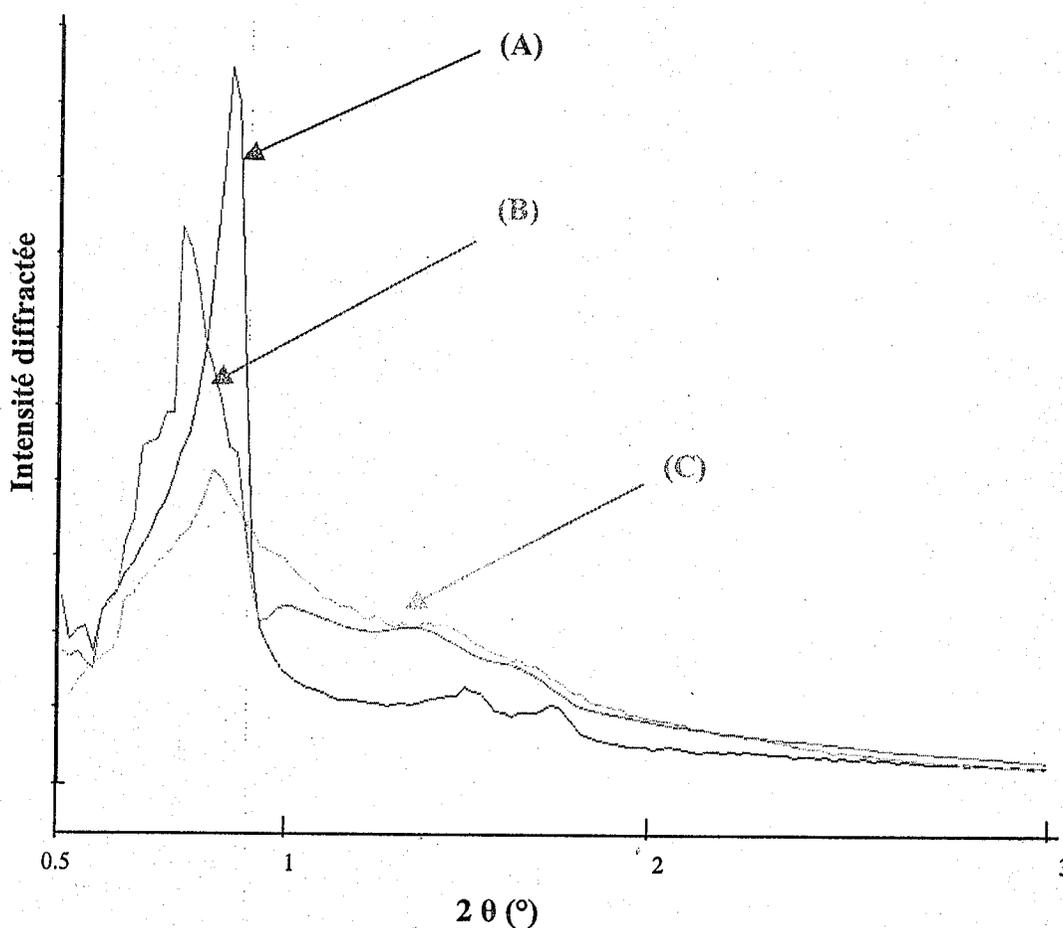


Figure IV-6. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux :
(A) : SBA-15, (B) : Al-SBA-15-60, et (C) : Al-SBA-15-20

D'autre part, on voit que l'incorporation de l'aluminium entraîne un déplacement du pic d_{100} vers les petits angles et donc vers les distances interréticulaires plus élevées donnant des paramètres de maille plus élevés (Tableau IV-4); la substitution de Si par Al entraîne une augmentation du paramètre de maille car la liaison Al-O (1,75 Å) est plus longue que la liaison Si-O (1,60 Å) [82].

Tableau IV-4. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et Al-SBA-15

Echantillons	Rapport Si/Al	d_{100} (Å)	a (Å)*
SBA-15	/	96	110,8
Al-SBA-15	20	99,5	115
	60	105	121

*a : paramètre de maille calculé par la relation $a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$

III.2.2. Etude par adsorption d'azote

Les échantillons Al-SBA-15-n ($n = \text{Si/Al} = 20$ et 60) calcinés à 500°C sous débit d'air avec un palier de quatre heures préservent le même type d'isotherme que celui du matériau SBA-15.

Les valeurs de la surface spécifique de ces échantillons sont données dans le Tableau IV-5.

On remarque d'après ce tableau que la surface spécifique BET diminue quand la teneur en aluminium augmente (Si/Al diminue) comme dans le cas de la synthèse directe. Pour un rapport Si/Al assez élevé ($\text{Si/Al} = 60$), la surface spécifique est comparable avec celle du matériau SBA-15 purement silicique.

D'autre part, on remarque que pour un même rapport $\text{Si/Al} = 20$, les surfaces spécifiques des matériaux obtenus par post-synthèse et synthèse directe sont comparables. Il faut rappeler que les rapports Si/Al mentionnés sont les rapports dans le

gel de synthèse ; il est impératif de déterminer par absorption atomique la teneur en aluminium effectivement introduite dans les deux types de synthèse pour pouvoir les comparer de façon rigoureuse. D'autre part, la caractérisation par RMN du solide ^{27}Al s'impose pour pouvoir vérifier, même si la teneur en Aluminium déterminée par absorption atomique est la même, si l'état de coordination de l'Aluminium (intra-réseau ou extra-réseau) est le même dans les deux types de préparation. Cette information est d'une importance capitale en catalyse acide.

Tableau IV-5. Caractéristiques texturales du matériau SBA-15 et Al-SBA-15-n
(n = 20 et 60)

	SBA-15	Al-SBA-15-n		
Si/Al	/	20		60
Surface spécifique BET (m ² /g)	947	883	858*	915

* matériau Al-SBA-15 (Si/Al = 20) obtenu par synthèse directe

IV. CONCLUSION

Cette étude a montré que :

- les deux voies de synthèse, synthèse directe et post-synthèse, conduisent à l'incorporation de l'Aluminium dans le matériau SBA-15 ; il est cependant impératif de caractériser les échantillons, préparés selon les deux protocoles, par RMN du solide ^{27}Al pour déterminer si l'Aluminium est intra ou extra-réseau, information très importante notamment en catalyse acide.
- les matériaux Al-SBA-15 préparés selon les deux protocoles sont moins bien définis que le matériau SBA-15 purement silicique.
- pour un même rapport Si/Al = 20 dans le gel de synthèse, les deux protocoles conduisent à des matériaux Al-SBA-15 dont les propriétés texturales sont comparables.

- pour un rapport Si/Al = 5, le matériau Al-SBA-15 préparé par synthèse directe a une surface spécifique très faible ce qui montre que ce protocole a des limites ; ceci peut s'expliquer par le fait que la synthèse directe se fait en milieu fortement acide.

CHAPITRE V
PREPARATION ET CARACTERISATION DES
MATERIAUX MESOPOREUX DE TYPE Ga-SBA-15

I. INTRODUCTION

La substitution du Silicium ou de l'Aluminium dans les aluminosilicates par d'autres éléments peut conférer à ces matériaux de propriétés intéressantes sur le plan de la catalyse. Parmi ces éléments, on peut citer le gallium dont l'introduction dans les zéolithes a permis d'obtenir des matériaux performants dans l'aromatisation des alcanes légers [86]. La transformation des alcanes C_3-C_5 en aromatiques et en hydrogène a été développée conjointement par UOP et BP ; elle procède sur des catalyseurs Ga et/ou Zn zéolithe [87-89].

La synthèse de matériaux mésoporeux est d'un intérêt considérable en catalyse ; en effet la synthèse de tels composés ouvre la voie à la préparation de catalyseurs possédants des pores uniformes dans le domaine mésoporeux ce qui permet la diffusion des molécules organiques plus larges que celles admises dans les micropores des zéolithes.

Peu de travaux ont été rapportés concernant l'insertion du gallium dans les matériaux mésoporeux MCM-41 [90-94]. La synthèse directe de Ga-MCM-41 de différents rapports Si/Ga a été étudiée [91] ; la qualité des produits est très sensible au pH du gel. La RMN de ^{29}Si et du ^{71}Ga montrent que le gallium est en coordination tétraédrique et est introduit dans la structure du matériau MCM-41. Après calcination, le comportement des gallo-MCM-41 dépend du rapport Si/Ga. Pour des rapports $\text{Si/Ga} \leq 2$, le gallium est partiellement exclu de la structure ; le gallium dans les échantillons de rapport $\text{Si/Ga} \gg 20$ n'est pas affecté. La distribution de la taille des pores a montré que la structure du matériau Ga-MCM-41 de rapport $\text{Si/Ga} = 20$ est partiellement détruite après calcination et des macropores sont formés.

Okumura [94] a étudié l'acidité des matériaux Ga-MCM-41 par thermo-absorption programmée de l'ammoniac et en utilisant une réaction modèle le craquage d'une molécule modèle le n-octane ; les résultats ont montré que le matériau Ga-MCM-41 possède des sites acides plus forts que le matériau Al-MCM-41. Plusieurs études ont comparé la force acide des Ga et Al-zéolithes, zéolithes ZSM-5 [95-97] et zéolithes

béta [98]. Ils ont rapporté que la force acide des gallosilicates est légèrement plus faible que celle des aluminosilicates. La tendance de la force acide des matériaux Ga-MCM-41 et Al-MCM-41 est donc opposée à celle des zéolithes.

Le matériau SBA-15 étant plus stable thermiquement et hydrothermiquement que le matériau MCM-41 [8], il nous a paru intéressant de préparer le matériau Ga-SBA-15 et suivre son évolution structurale et texturale selon deux modes de préparations :

- Introduction du gallium par synthèse directe
- Introduction du gallium par post-synthèse

Rappelons qu'aucune étude n'a été rapportée dans la littérature concernant l'incorporation du gallium dans le matériau SBA-15.

II. PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DU TYPE Ga-SBA-15

L'incorporation du gallium est effectuée selon deux protocoles :

II.1. Synthèse directe

Une quantité de l'orthosilicate (TEOS) et une quantité adéquate de nitrate de gallium, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans le but d'obtenir respectivement $\text{Si}/\text{Ga} = 20$ et 60 , sont ajoutées à une solution d'acide chlorhydrique HCl 2M. Cette solution est mise sous agitation pendant 3 heures à température ambiante, puis elle est ajoutée à une solution contenant une quantité du tribloc copolymère $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (Pluronic 123) dans une solution de HCl 2M à $T = 40^\circ\text{C}$. Le mélange est encore agité pendant une heure à 40°C , puis mis dans des autoclaves en Téflon à 100°C pendant 48h. Enfin, le solide est filtré et séché sous air à température ambiante.

II.2. Post-synthèse

Une quantité de SBA-15, préparé selon le protocole décrit au chapitre III à $T = 40^\circ\text{C}$ pendant un temps de contact $t = 24\text{h}$ et à $\text{pH} = 0,83$, est mise en contact avec l'éthanol pendant une heure (cette opération est effectuée trois fois de suite afin d'éliminer par extraction le tribloc copolymère et libérer la porosité). Après extraction du copolymère, le matériau SBA-15 est additionné à 50ml d'eau déionisée contenant une quantité

adéquate du nitrate de gallium, dans le but d'obtenir respectivement $\text{Si}/\text{Ga} = 20$ et 60 , à température ambiante pendant 12h. Le solide obtenu est ensuite filtré, lavé avec de l'eau déionisée, et séché sous air à température ambiante.

Le tribloc copolymère est également éliminé par calcination sous air à 500°C pendant 4h. Le gallium est ensuite introduit comme il est décrit ci-dessus.

III. RESULTATS

III.1. Etude des matériaux Ga-SBA-15 préparés par synthèse directe

L'analyse élémentaire a montré que le matériau SBA-15 renferme seulement des traces de gallium ; en effet pour un rapport $\text{Si}/\text{Ga} = 60$ dans le gel de synthèse, l'analyse élémentaire donne un rapport $\text{Si}/\text{Ga} = 178$. Cette très faible incorporation du gallium par synthèse directe est due probablement au fait que la synthèse directe se fait en milieu fortement acide. Une solution est de réduire le temps de la synthèse hydrothermale en opérant sous micro-onde comme cela a été le cas pour l'introduction du titane [8].

III.2. Etude des matériaux Ga-SBA-15 préparés par post-synthèse

III.2.1 Etude par adsorption d'azote

Tous les échantillons Ga-SBA-15 ($\text{Si}/\text{Ga} = 20$ et 60) préparés par post-synthèse et dont le tribloc a été éliminé par extraction par solvant (éthanol) ou par calcination présentent des isothermes analogues à celle du matériau SBA-15.

Les caractéristiques de ces matériaux sont regroupées dans le Tableau V-1. Le Tableau V-1 montre l'influence du mode d'élimination du tribloc copolymère sur les propriétés texturales des matériaux Ga-SBA-15 ; la surface spécifique, obtenue avec le matériau Ga-SBA-15 dont le tribloc a été éliminé par calcination, est plus élevée à celui dont le tribloc a été éliminé par extraction. Cette différence est probablement due au fait que le tribloc copolymère n'est pas complètement éliminé par extraction et bloque la porosité. En effet Kruk et al. [99] ont montré que l'extraction par solvant n'entraîne pas une élimination totale du tribloc copolymère.

D'autre part, le Tableau V-1 montre que pour un même rapport de départ Si/Ga = 60, l'introduction du gallium par post-synthèse est plus efficace puisque l'analyse élémentaire donne un rapport Si/Ga = 94 contre Si/Ga = 178 pour l'introduction du gallium par synthèse directe.

Dans le cas de l'introduction du gallium par post-synthèse, il aurait été intéressant de caractériser les échantillons par RMN du solide ^{71}Ga pour vérifier si le gallium est introduit dans le réseau ou s'il est extra-réseau.

Tableau V-1. Caractéristiques des matériaux SBA-15 et Ga-SBA-15

Matériaux	SBA-15	GaSBA-15 extraite		GaSBA-15 calcinée
Si/Ga ^(a)	/	20	60	60
S _{BET} (m ² /g)	778	496	683	952
Volume poreux (BJH désorption) (cm ³ /g)	1,01	0,38	0,58	1,45
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5,90	3,89	5,79	7,2
Si/Ga ^(b)	/	/	94 ^(c)	/
	/	/	178 ^(d)	/

(a): rapport Si/Ga dans le gel de synthèse

(b): rapport Si/Ga déterminé par analyse élémentaire

(c) : post-synthèse

(d) : synthèse directe

III.2.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres IR du matériau SBA-15 et ceux des matériaux Ga-SBA-15 (Si/Ga = 20 et 60) sont reportés dans la Figure V-1 et les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le Tableau V-2.

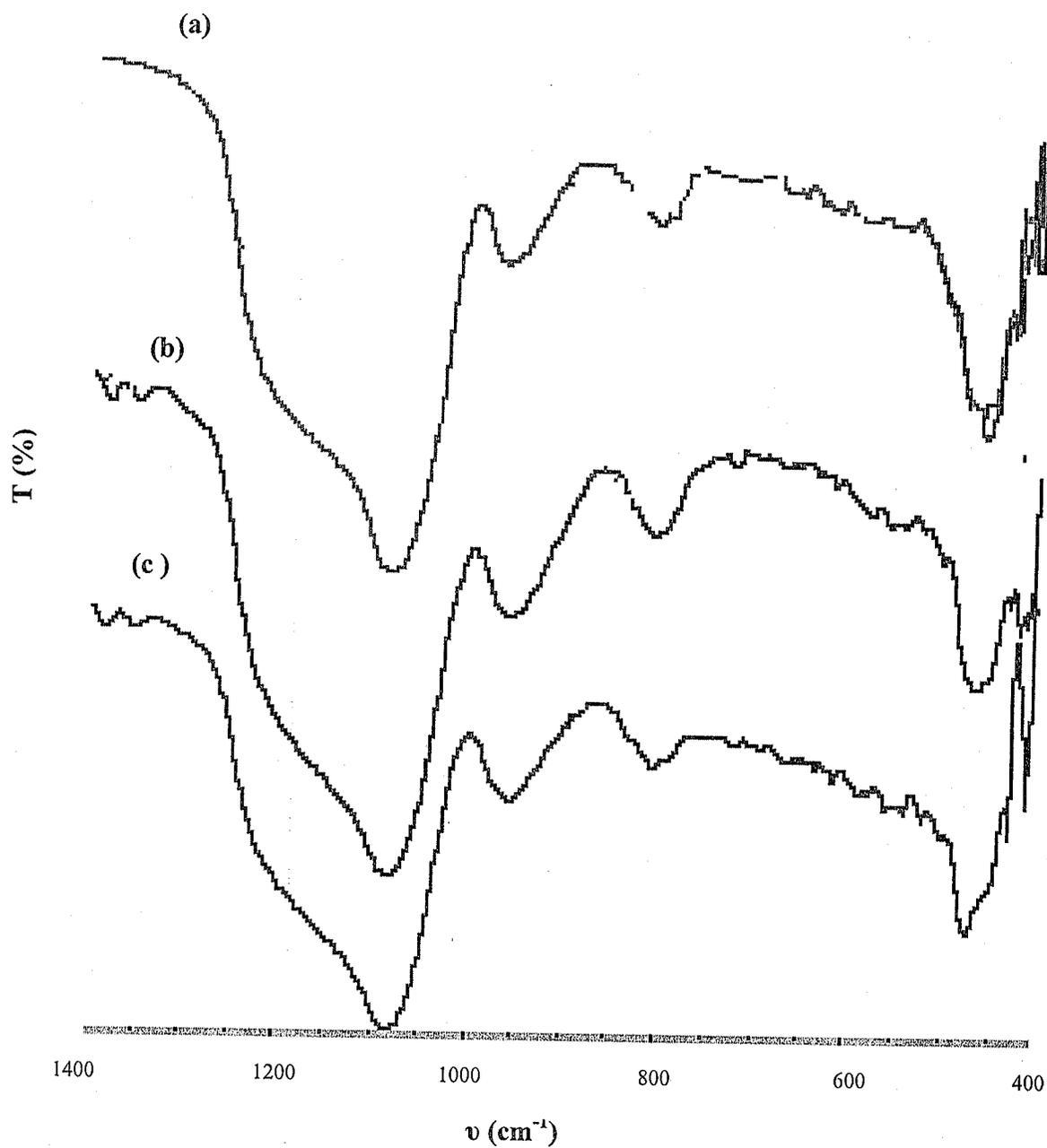


Figure V-1. Caractérisation par spectroscopie FTIR du :

(a) : matériau SBA-15 , (b) : matériau GaSBA-15 ($\text{Si}/\text{Ga} = 20$) et (c) : matériau GaSBA-15 ($\text{Si}/\text{Ga} = 60$).

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Ga-SBA-15 ; on ne peut cependant pas conclure si le gallium est incorporé dans le réseau ou s'il est extra-réseau. La liaison Ga-O était plus longue que la liaison Si-O, l'échange de Si par Ga doit entraîner un déplacement des bandes de vibration Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles, comme cela a été trouvé dans le cas de La-MCM-41 [100]. Dans notre cas, le déplacement des bandes de vibrations, Si-O-Si, vers des nombres d'ondes plus faibles n'est pas vérifié pour toutes les bandes. Bien que la liaison Ga-O est plus longue que celle de Si-O, il n'a pas été observé d'augmentation du paramètre de maille dans le matériau Ga-MCM-41 (préparé par synthèse directe) comparativement à celui de Si-MCM-41 [90,91] ; ceci est dû au fait que la condensation des polyanions de gallosilicates est plus difficile que celle des polyanions de silicates [90], ceci décroît le degré de polymérisation ce qui donne un paramètre de maille plus faible.

Tableau V-2. Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et GASBA-15

(Si/Ga = 20 et 60) extraits

Echantillon	SBA-15	Ga-SBA-15 ex	
		60	20
Si/Ga	/	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si ν (cm^{-1})	1083,2	1082,7	1083,2
Bande de vibration SI-OH ν (cm^{-1})	964,2	956,0	975,9
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si ν (cm^{-1})	806,4	804	804
Bande de déformation Si-O-Si ν (cm^{-1})	456,9	471,6	463,8

IV- CONCLUSION

Cette étude a montré que :

- L'introduction du gallium par synthèse directe est quasi impossible par synthèse hydrothermale classique

- Le gallium a pu être introduit par post-synthèse mais le rapport Si/Ga reste inférieur au rapport Si/Ga utilisé

Cette étude ne nous a pas permis de montrer si le gallium introduit est dans le réseau ou s'il est extra-réseau ; une caractérisation par RMN du solide ^{71}Ga et du ^{29}Si permettra de montrer l'incorporation du gallium dans le réseau et de vérifier son état de coordination.

CHAPITRE VI

*DES HYDRATATION DU CYCLOHEXANOL SUR
LES MATERIAUX MICROPOREUX ET
MESOPOREUX*

I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Actuellement, pour des considérations environnementales et économiques, les chercheurs s'intéressent à la reconception des procédés commercialement importants dans lesquels l'utilisation des substances nocives et la génération des résidus toxiques peuvent être évités. Dans cette optique, il est clair que la catalyse hétérogène peut jouer un rôle clé [101,102]. Des solides acides sont utilisés comme catalyseurs dans de très nombreux procédés de raffinage du pétrole et de la pétrochimie et devraient remplacer les solutions acides polluantes et corrosives souvent utilisées en chimie organique. Le Tableau VI-1 donne des exemples de l'utilisation des solides acides divers seuls (catalyse acide) ou supportant une phase hydrogénante (catalyse bifonctionnelle).

Les fabricants et les utilisateurs des catalyseurs acides ont besoin de méthodes simples, rapides et efficaces de caractérisation de l'acidité. Cette caractérisation est généralement réalisée par voie physico-chimique, adsorption de molécules sondes basiques suivie par gravimétrie, volumétrie, calorimétrie,.... Si ces méthodes présentent un intérêt indéniable, elles présentent malheureusement l'inconvénient d'être mise en œuvre dans des conditions très différentes (souvent sous vide poussé) de l'utilisation industrielle, conditions qui modifient l'état de la surface donc des sites actifs. Par ailleurs, seule une fraction, parfois très faible des sites d'adsorption que caractérisent ces méthodes sont catalytiquement actifs. Les industriels préfèrent donc à ces méthodes, l'utilisation de réactions modèles mise en œuvre dans des conditions proche du procédé industriel.

Des réactions modèles judicieusement choisies permettront non seulement de contrôler la qualité des catalyseurs industriels mais aussi de caractériser les centres acides des catalyseurs ; elles permettent en outre de caractériser leur structure poreuse [103].

La désactivation des catalyseurs est un inconvénient si on veut corroler son acidité à ses propriétés acides. Généralement, les réactions secondaires conduisent à la formation de composés insaturés tels que les oléfines et d'autres espèces polymérisables qui sont la source de la détérioration du catalyseur.

Tableau VI-1. Application des zéolithes en catalyse acide et en catalyse bifonctionnelle

Catalyse Acide	
Réactions	Catalyseurs
Craquage	Zéolithe REY, USHY
Alkylation et transfert d'alkyle intra ou intermoléculaire dans les hydrocarbures aromatiques ex : <ul style="list-style-type: none"> • alkylation du Toluène par le méthanol, par l'éthylène • isomérisation des Xylènes, dismutation du Toluène 	Mordénite, Zéolithe HZSM-5
Conversion du méthanol en : <ul style="list-style-type: none"> • oléfines légers • ou en essence 	Mordénite, Zéolithe HZSM-5 SAPO 34 Zéolithe HZMS-5
Catalyse bifonctionnelle	
Hydrocraquage	Ni MOS/Y, Pd/Y, Pt/Y
Hydroisomérisation de la coupe C ₈ aromatiques ou des alcanes légers	Pt/modénite
Aromatisation des alcanes légers	Ga HZSM-5

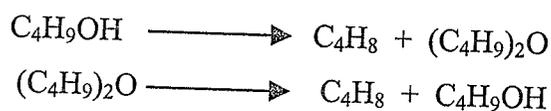
La déshydratation des alcools et la réaction inverse (hydratation) ont été utilisées pour évaluer l'acidité catalytique dans les systèmes homogènes et hétérogènes [104-108]. La déshydratation du cyclohexanol produit le cyclohexène et l'eau. La polymérisation du cyclohexène ne peut se produire aussi longtemps que le squelette carboné du cycle reste intact. Ainsi la désactivation due au dépôt carbonés ne peut pas se produire, par conséquent la déshydratation du cyclohexanol a été utilisée comme réaction modèle pour la caractérisation de l'acidité des zéolithes du type mordénite, faujasite (Y) et clinoptilolite sous forme protonée ou échangée par des terres rares [109].

Les principaux résultats sont :

- la déshydratation du cyclohexanol est catalysée par les groupes OH acides ;
- Les catalyseurs montrent une faible mais réversible désactivation due à l'adsorption de l'eau, produit de la réaction ;
- Une bonne corrélation existe entre le nombre total des sites acides de Bronsted et l'acidité des catalyseurs ;
- La réaction est d'ordre zéro par rapport au cyclohexanol à $T = 393\text{K}$ et dans un intervalle de pression en cyclohexanol compris entre 0,25 et 5,3 KPa.

Ballantine [110] étudiant la déshydratation des alcools en phase liquide sur la montmorillonite a conclu que les alcools primaires subissent préférentiellement une déshydratation intermoléculaire en donnant l'éther avec un rendement élevé ; par contre les alcools secondaires conduisent préférentiellement aux alcènes *via* une déshydratation intramoléculaire. Un grand nombre de mécanismes contrastants ont été proposés reliant l'activité catalytique à la nature du système réactionnel alcool/catalyseur [111-123].

Knosinger [122,123] a développé le schéma consécutif parallèle pour la déshydratation des alcools en oléfines et éthers. Dans la déshydratation du n-butanol sur zéolithe ZSM-5 [121] :



La transformation alcool \leftrightarrow éther peut être représentée par le schéma réactionnel suivant [121] :

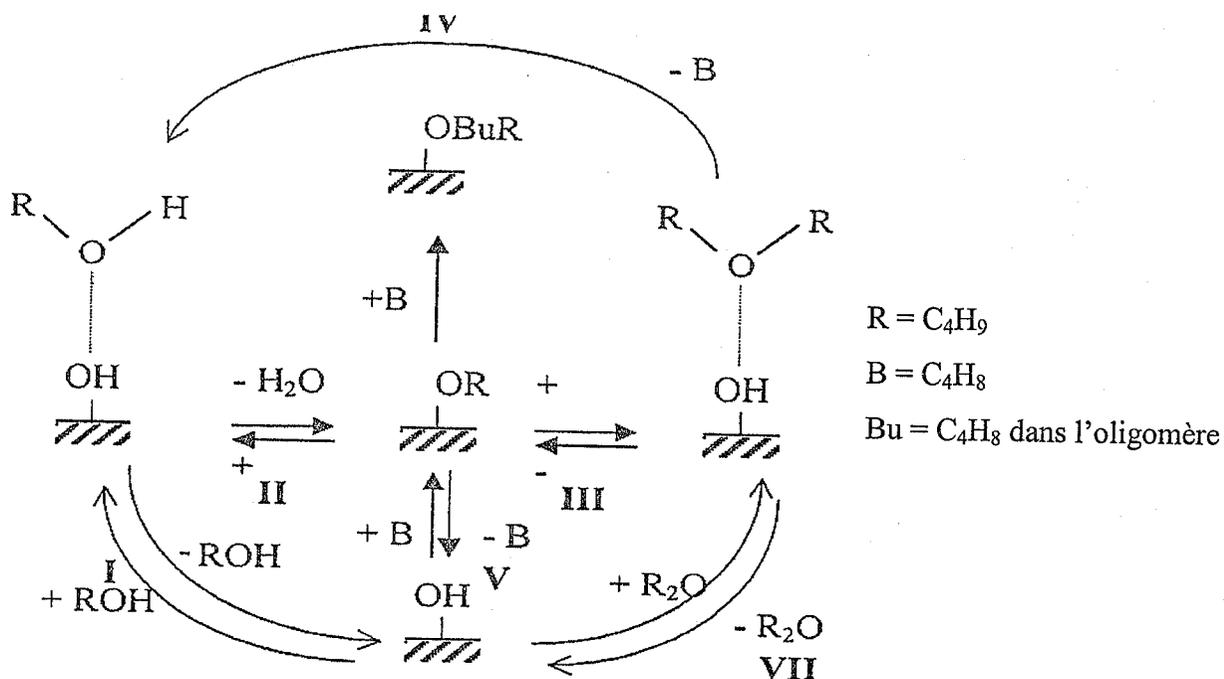


Schéma réactionnel de la déshydratation du n-butanol sur zéolithe ZSM-5
d'après Makarova [121].

Dans la déshydratation du n-butanol sur zéolithe H-ZSM-5 et sur un aluminosilicate amorphe [121], il a été trouvé que les concentrations élevées en alcool favorisent la formation de l'éther par contre les faibles concentrations favorisent celle du butène. La sélectivité en butène change avec la température et l'effet est plus marqué sur la zéolithe H-ZSM-5. En effet, la sélectivité en butène sur la zéolithe H-ZSM-5 passe de 6% à 105°C à 60% à 180°C par contre sur l'aluminosilicate amorphe elle passe de 57% à 80%. Il a également été trouvé que le degré de désactivation augmente avec la taille des cristallites et avec la teneur en sodium résiduel [121].

Park [124] a étudié la déshydratation de 1-hexanol, 2-hexanol et le cyclohexanol en phase gazeuse dans un domaine de température $473K \leq T \leq 573K$ sur des zéolithes NaY, HY et NiNaY.

Les principaux résultats de cette étude sont :

- l'activité est directement proportionnelle à la densité des sites acides et qu'il y'a une très faible dépendance avec la force acide ce qui montre que les sites acides forts ne sont pas impliqués dans cette réaction ce qui est en accord avec les résultats trouvés par Jacobs [113]
- la déshydratation de 1-hexanol sur la zéolithe NaY conduit à une faible conversion donnant essentiellement l'hexanal, le dihexyl éther a également été observé. Jacobs [107,125] a également observé la déshydrogénation de l'isopropanol sur les zéolithes X et Y échangées par les métaux alcalins
- la déshydratation de 1-hexanol sur la zéolithe HY et NiNaY conduit à la formation de 1-hexène, 2-hexène, 3-hexène, le dihexyl éther, l'hexanal et l'hexane ; le 2-hexène est le produit majoritaire
- La déshydratation du cyclohexanol sur la zéolithe NiNaY conduit au cyclohexène comme produit majoritaire (> 90%)
- La formation de l'alcène implique une protonation de l'alcool par les sites acides de Bronsted, une dissociation en ion carbonium et une rapide expulsion de l'ion hydronium pour former l'alcène ; la formation de l'éther implique une réaction de condensation entre une molécule d'alcool protonée et une seconde molécule d'alcool
- les zéolithes HY et NiNaY exhibent une activité supérieure à celle de la zéolithe NaY

Le but de notre étude n'est pas d'effectuer une étude cinétique complète de la déshydratation du cyclohexanol sur nos catalyseurs microporeux et mésoporeux mais d'utiliser cette réaction comme test afin de comparer entre eux nos échantillons selon :

- la structure poreuse des catalyseurs de rapports Si/Al = 11 en étudiant :
 - une zéolithe à *Large pores* ($6 \text{ \AA} < \varnothing_{\text{pore}} < 8 \text{ \AA}$), la zéolithe Y (Figure VI-1a)
 - une zéolithe à *pores moyens* ($5 \text{ \AA} < \varnothing_{\text{pore}} < 6 \text{ \AA}$), la zéolithe ZSM-5 (Figure VI-1b)
 - un matériau mésoporeux Al-SBA-15 ($20 \text{ \AA} < \varnothing_{\text{pore}} < 500 \text{ \AA}$)

- le rapport Si/Me (dont Me = Ga ou Al) dans le matériau mésoporeux du type SBA-15
- la nature du métal incorporé dans le matériau SBA-15

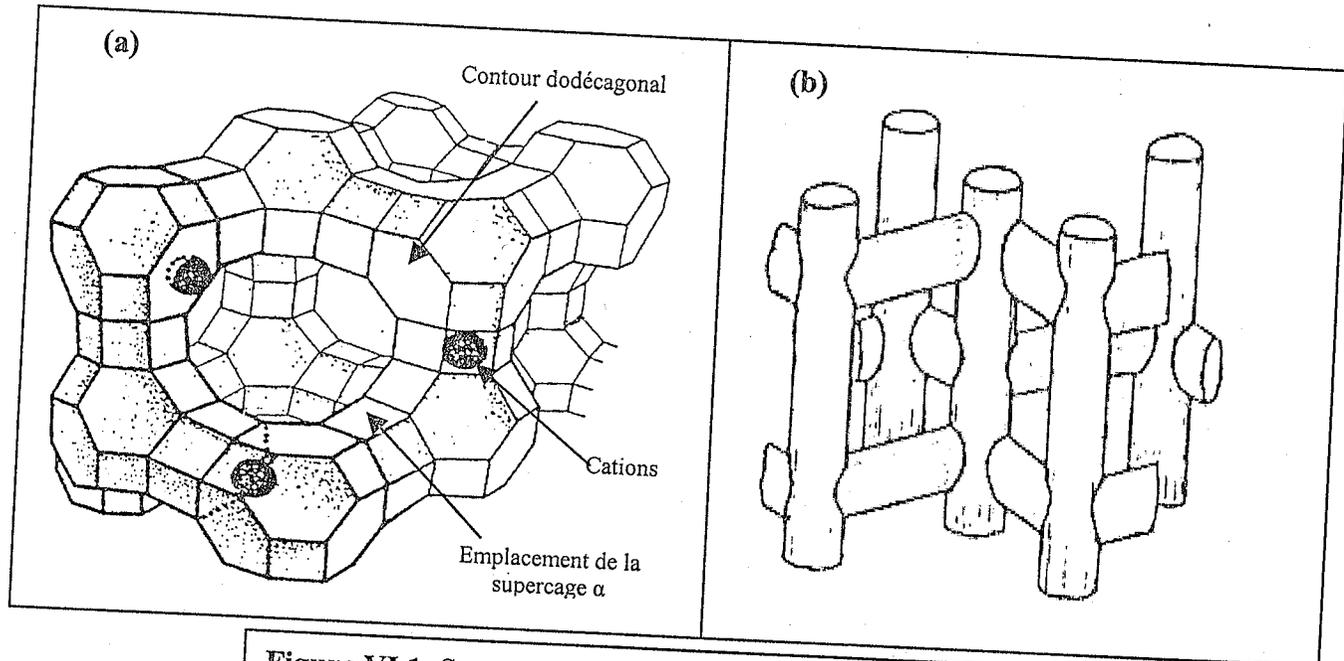


Figure VI.1. Structure des zéolithes Y (a) et ZSM-5 (b).

II. PREPARATION DES CATALYSEURS UTILISES

II.1. Préparation de la zéolithe HY de rapport Si/Al = 11

La zéolithe NH_4Y de rapport Si/A = 2,43 est désaluminée par l'hexafluorosilicate, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, dans le but d'obtenir Si/Al = 11.

La zéolithe NH_4Y est mise en contact avec une solution d'acétate d'ammonium 0,8M (pH = 6,6). Une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 0,5M est ajoutée à ce mélange à une vitesse de 0,25 cm³/min (pH = 5,9). La solution obtenue est laissée en agitation pendant 3 heures à 80°C puis filtrée, lavée trois fois à l'eau chaude (90°C) et séchée à l'étuve.

La zéolithe résultante est ensuite calcinée à 500°C sous air statique avec un palier de quatre heures.

II.2. Préparation de la zéolithe H-ZSM-5 de rapport Si/Al = 11

La zéolithe Na-ZSM-5 de rapport Si/Al = 11 est mise en contact avec une solution de chlorure d'ammonium 1M (en utilisant 50ml de la solution par gramme de la zéolithe) pendant 6 heures à 80°C dans le but d'obtenir NH₄ZSM-5. Le solide NH₄ZSM-5 est ensuite filtré et séché à l'étuve. Après, on le calcine à 500°C sous air statique, on obtient HZSM-5.

II.3. Préparation des matériaux mésoporeux du type SBA-15 et Me-SBA-15 (Me = Al ou Ga)

Les matériaux Al-SBA-15 et Ga-SBA-15 pour des rapports Si/Me = 11, 20 et 60 ont été préparés par post-synthèse de la même façon décrite respectivement dans les Chapitres IV et V. Egalement, pour le matériau mésoporeux SBA-15, nous avons suivi le protocole décrit dans le Chapitre III dont les conditions opératoires étaient :

T = 40°C, t = 24h et pH = 0,83.

Ces différents matériaux sont ensuite calcinés à 500°C sous air statique pendant 4h.

III. TEST CATALYTIQUE

On introduit 100mg de catalyseur (micro ou mésoporeux) en présence de 25ml de cyclohexanol. Le mélange est homogénéisé sous agitation à T = 100°C (à reflux). Les produits sont analysés après 3 heures de réaction par chromatographie en phase gazeuse.

IV. RESULTATS

Sur tous nos catalyseurs, les produits observés sont le cyclohexène et l'eau.

IV-1. Influence de la porosité

Le Tableau VI-1 montre que la catalyseur NaZSM-5 et SBA-15 ont une activité nulle. Dans la plupart des zéolithes synthétisées, le cation de compensation est un métal alcalin (Na ou K), leur acidité est alors pratiquement nulle ce qui explique le résultat trouvé sur le catalyseur NaZSM-5. Un résultat analogue a été trouvé sur la Na- mordénite [109]. Quant au catalyseur SBA-15, purement silicique, il a une charpente électriquement neutre et par conséquent pas de sites acides [43]; ceci explique l'activité nulle observée sur ce matériau. Un résultat analogue a été trouvé dans le craquage du cumène sur le matériau SBA-15 [45].

Tableau VI-1. Déshydratation du cyclohexanol.
Influence de la porosité sur la conversion en cyclohexène

Catalyseur	Si/Al ^a	R ^b	10 ² Vitesse spécifique ^c (mol g ⁻¹ du cata h ⁻¹)
SBA-15	/	0	0
NaZSM-5	11	0	0
HY	11	6	0,08
HZSM-5	11	7	0,09
Al-SBA-15	11	100	1,41

a : rapport Si/Al théorique

b : pourcentage du cyclohexène obtenu par rapport à celui obtenu par le catalyseur

Al-SBA-15

c : vitesse spécifique, $V_s = \frac{d V 99\% \alpha}{M m t}$

tel que :

d : densité du cyclohexanol = 0,94g/ml

M : masse molaire du cyclohexanol = 100,16g/mol

V : volume du cyclohexanol = 25 ml

α : conversion en cyclohexène

99% : pureté du cyclohexanol

m : masse du catalyseur = 100mg

t : temps de la réaction = 3h

D'autre part, le Tableau VI-1 montre que les matériaux microporeux HY et HZSM-5 ont après trois heures de réaction une faible et comparable activité. Cette faible activité peut s'expliquer par le fait que la déshydratation du cyclohexanol se fait sur la surface externe des cristallites comme cela a été observé dans le cas de la H-mordénite et Be-modénite [126] ; ces auteurs ont attribué ce résultat à la forte adsorption du cyclohexène à l'ouverture des pores bloquant ainsi la porosité ; il faut rappeler que les dimensions de cyclohexanol et cyclohexène sont de même ordre de grandeur que les diamètres des canaux de la mordénite (Figure VI-2).

La comparaison des vitesses spécifiques des deux matériaux microporeux HY et HZSM-5 avec celle du matériau mésoporeux Al-SBA-15 montre que ce dernier catalyseur a une activité d'environ 16 fois plus élevée. Cette différence s'explique par la présence de mésopores dans le matériau Al-SBA-15 facilitant ainsi la diffusion des réactifs et des produits

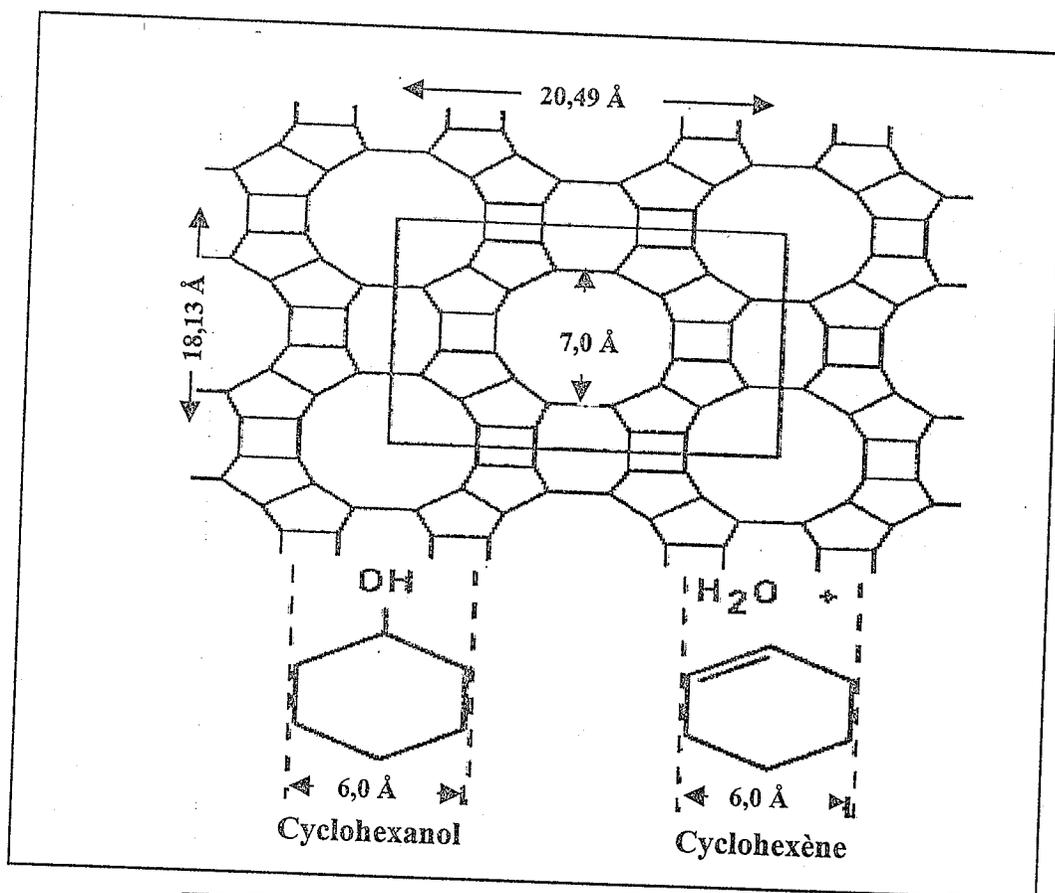


Figure VI.2. Structure de la Mordénite

IV.2. Influence du rapport Si/Me (Me = Al ou Ga) et influence de la nature du métal dans le matériau SBA-15

Le tableau VI-2 montre que l'introduction de Gallium ou de l'Aluminium dans le matériau SBA-15 confère à ce dernier une activité catalytique dans la déshydratation du cyclohexanol. L'incorporation du métal dans le matériau SBA-15 engendre des sites acides de Bronsted sous forme Si (OHMe) associée à la charpente comme dans le cas de l'Aluminium Si(OHAl) [127] ; ceci explique l'activité catalytique observée puisque la déshydratation du cyclohexanol est catalysée par des sites acides de Bronsted et une corrélation existe entre la densité des sites et l'activité [109,124].

D'autre part, le Tableau VI-2 montre que dans le cas des matériaux Ga-SBA-15, l'activité diminue quand le rapport Si/Ga augmente c'est-à-dire quand la teneur en Gallium diminue. Ce résultat montre que l'activité catalytique est liée à la densité des sites acides.

Tableau VI.2. Déshydratation du cyclohexanol.
Influence du rapport Si/Me (Me = Al ou Ga)

Catalyseur	Si/Me	R ^a	10 ² Vitesse spécifique (mol g ⁻¹ du cata h ⁻¹)
SBA-15	/	0	0
Ga-SBA-15	11	87	1,79
	20	64	1,33
	60	30	0,62
Al-SBA-15	11	68	1,41
	20	70	1,40
	60	100	2,07

a : pourcentage en cyclohexène obtenu par rapport à celui obtenu par le matériau

Al-SBA-15

Dans le cas des matériaux Al-SBA-1, l'activité augmente quand le rapport Si/Al augmente donc quand la teneur en Aluminium diminue ; ce résultat montre que l'activité n'est pas reliée à la densité des sites acides contrairement aux résultats trouvés avec les zéolithes [109,124]. Avec les zéolithes, la force acide augmente quand la densité des sites acides diminue [128] ; c'est-à-dire quand la teneur en aluminium diminue. Une première explication que l'on peut donner-en faisant une analogie avec les zéolithes- est que dans le cas des matériaux Al-SBA-15, l'activité catalytique est plutôt reliée à la force acide comme cela a été trouvé par Bensenane [129] dans le cas des zéolithes HY désaluminée.

Le Tableau VI-2 montre que l'activité catalytique dépend de la nature ainsi que du rapport Si/Me (Me = Al ou Ga) du métal ; pour un rapport Si/Me = 11, le matériau Ga-SBA-15 est plus actif, par contre pour Si/Me = 60, le matériau Al-SBA-15 est beaucoup plus actif.

Okumura [130] a montré que le matériau Ga-MCM-41 possède des sites acides plus forts que le matériau Al-MCM-41, résultat opposé à celui trouvé dans le cas des zéolithes [95-98].

Dans notre étude, il est difficile de trancher car dans un cas l'activité est reliée à la densité des sites acides et dans l'autre, en première approche à la force acide. Pour pouvoir comparer la force acide de ces matériaux, il est impératif de les tester dans une réaction modèle nécessitant des sites acides forts comme c'est le cas dans le craquage catalytique et confirmer le résultat trouvé par thermodésorption de l'ammoniac. D'autre part, il est impératif de caractériser les deux matériaux par RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{71}Ga pour connaître l'état de coordination de l'aluminium (intra ou extra réseau) et celui du gallium (intra ou extra réseau) dans les matériaux respectifs Al-SBA-15 et Ga-SBA-15. Cette information est capitale pour l'interprétation des résultats.

D'autre part, les rapports Si/Me sont les rapports dans le gel de synthèse, il faudra déterminer par absorption atomique les rapports Si/Me après incorporation des métaux pour pouvoir confirmer certaines interprétations que nous avons avancées.

V. CONCLUSION

La déshydratation du cyclohexanol sur nos catalyseurs microporeux et mésoporeux a montré que l'activité catalytique dépend :

- de la structure poreuse du matériau utilisé ;
 - ✓ les deux matériaux microporeux HY et HZSM-5 ont une faible et comparable activité
 - ✓ le matériau mésoporeux Al-SBA-15 de même rapport Si/Al que les deux matériaux microporeux présente une activité beaucoup plus importante que ces deux derniers matériaux ; cette différence a été expliquée par la présence de mésopores qui facilite la diffusion des réactifs et des produits
- de la présence du gallium ou d'aluminium ;
 - ✓ le matériau mésoporeux SBA-15 purement silicique est inactif, l'introduction d'un métal engendre des sites acides de Bronsted ce qui explique l'activité observée
- de la nature du métal incorporé ainsi que du rapport Si/Me (Me = Al ou Ga)
 - ✓ avec les matériaux Ga-SBA-15, l'activité catalytique est liée à la densité des sites acides
 - ✓ à l'inverse, avec les matériaux Al-SBA-15, l'activité catalytique est liée en première approche à la force acide
 - ✓ pour un faible rapport Si/Me (teneur en métal élevée), le matériau Ga-SBA-15 est plus actif que le matériau Al-SBA-15. Par contre pour un rapport Si/Me élevé (teneur en métal faible), l'effet inverse est observé.

Il serait intéressant de caractériser nos matériaux par absorption atomique et RMN du solide ^{29}Si , ^{27}Al et ^{71}Ga pour pouvoir confirmer certaines interprétations que nous avons avancé.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux du type SBA-15

Le but de ce travail étant d'étudier dans la première partie, à l'aide des techniques de diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, analyse thermogravimétrique et adsorption d'azote, l'influence des paramètres de synthèse sur l'évolution structurale et texturale du matériau SBA-15 purement silicique. Nous avons montré que les propriétés structurales et texturales du matériau mésoporeux SBA-15 dépendent des paramètres de synthèse tels que :

- la température : à la température de 80°C, le matériau mésoporeux SBA-15 est moins bien défini qu'à 40°C et possède un paramètre de maille plus élevé.
- le temps de contact : pour un temps de contact de 24h, on obtient un matériau mésoporeux bien défini à l'inverse d'un temps de contact de 4h.
- le pH : dans un milieu très acide, l'état d'organisation du matériau SBA-15 diminue

L'élimination de l'agent structurant est totale par calcination sous air avec un palier ; par extraction par l'éthanol, l'élimination du copolymère n'est que partielle.

Afin de conférer au matériau mésoporeux purement silicique SBA-15 une certaine acidité, nous avons consacré la deuxième partie de cette étude à la modification de ce matériau soit au cours de la synthèse (synthèse directe), soit post-synthèse : Cette modification se fait par l'incorporation de l'aluminium ou du gallium. Les principaux résultats sont :

- les deux voies de synthèse, synthèse directe et post-synthèse, conduisent à l'incorporation de l'aluminium dans le matériau SBA-15
- les matériaux Al-SBA-15 préparés selon les deux protocoles sont moins bien définis que le matériau SBA-15 purement silicique

- pour un rapport Si/Al = 20 dans le gel de synthèse, les deux protocoles conduisent à des matériaux Al-SBA-15 dont les propriétés texturales sont comparables ; à l'inverse pour un rapport Si/Al faible (Si/Al = 5), la synthèse directe conduit à un matériau ayant une très faible surface spécifique ce qui montre que ce protocole a des limites ; ceci peut s'expliquer par le fait que la synthèse directe se fait en milieu fortement acide
- l'introduction du gallium par synthèse directe est quasi impossible par synthèse hydrothermale classique
- le gallium a pu être introduit par voie post-synthèse mais le rapport Si/Ga reste inférieur au rapport Si/Ga utilisé

La troisième partie de cette étude étant d'utiliser une réaction modèle, la déshydratation du cyclohexanol pour comparer les différents catalyseurs préparés selon leur structure poreuse, la nature du métal incorporé et le rapport Si/Me. La déshydratation du cyclohexanol sur ces différents catalyseurs dépend :

- de la porosité du matériau ; en effet la présence de mésopores engendre une activité plus importante que celle observée avec les matériaux microporeux utilisés qui sont les zéolithes HY et HZSM-5
- de la présence d'un métal ; l'incorporation du gallium ou de l'aluminium dans le matériau inactif SBA-15 engendre une activité catalytique par la création des sites acides de Bronsted
- de la nature du métal et du rapport Si/Me ;
 - avec les matériaux Ga-SBA-15, l'activité catalytique est liée à la densité des sites acides
 - à l'inverse, avec les matériaux Al-SBA-15, l'activité catalytique est liée en première approche à la force acide
 - pour un faible rapport Si/Me (teneur en métal élevée), le matériau Ga-SBA-15 est plus actif ; Par ailleurs pour Si/Me élevé (teneur en métal faible), l'effet inverse est observé

Il serait intéressant dans la suite de cette étude, de réduire l'effet néfaste de la forte acidité lors de la synthèse directe ; ceci peut être réalisé en réduisant le temps de maturation en opérant sous micro-ondes comme cela a été dans le cas de la synthèse directe du Ti-SBA-15 [49].

Ce travail a fait l'objet :

- de deux communications internationales :

◆ International Congress on Photovoltaic and Wind Energies,

R. BOURI, L. CHERIF, K. SAIDI, A. BENGUEDDACH et FZ. EL BERRICHI

“Influence des paramètres de synthèse sur l'évolution structurale et texturale d'un matériau mésoporeux (nanostructure) de type SBA-15”, Tlemcen 20-22 Décembre 2003.

◆ 2^{ème} Symposium International des Hydrocarbures et de la Chimie :

R. BOURI, L. CHERIF, K. SAIDI, A. BENGUEDDACH, FZ. EL BERRICHI et J. FRAISSARD

“Préparation et caractérisation de matériaux mésoporeux de type Ga-SBA-15”, Ghardaia 21-23 Mars 2004.

- Un manuscrit a été soumis pour une publication nationale

- Une communication internationale a été acceptée dans : *International Conference on Chemistry and Industry*, King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: CATALYSEURS : *Un marche multiforme en pleine évolution, dans informations chimie*, P.62 (1995)
- [2]: T.E.Whyte, J and R.A.dallabetta, *Catal. rev. Sci. Eng.*, **24**(4), 567(1982)
- [3]: K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienieuska, *Pure and Appl. Chem.*, **57**(4), 603 (1985)
- [4]: C.T.Kresge, M.E.Leonowickz, W. J. Roth, J.C. Vartuli and J.S.Beck, *Nature.*, **359**, 710 (1992)
- [5]: J.S.Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M.E.Leonowickz, C.T.Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W.Chu, D.H.Olson, E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B. Higgins and J.Lshlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992)
- [6]: R.Ryoo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 317 (1997)
- [7]: S.Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima and O.Terasaki, *Chem. Mater.*, **8**, 2089 (1996)
- [8]: D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science.*, **279**, 548 (1998)
- [9]: S. E. Chitour
" Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse ", 2^{ème} Edition OPU, 1981
- [10]: P. Mukerjee and K. J. Mysels, *Rapport du National Bureau of Standart*, NSRDS-NSR36, (1971)
- [11]: M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.*, 417-424 (1994)
- [12]: C. A. Fyfe and G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9709-9714 (1995)
- [13]: X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico and A. Latters, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7458 (1989)
- [14]: U. Henriksson, E. S. Blackmore, G. J. T. Tiddy and O. Söderman, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3894-3902 (1992)
- [15]: F. Reiss-husson and V. Luzzati. *J. Phys. Chem.*, **68**, 3504-3511 (1964)
- [16]: C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 27 (1993)
- [17]: Q. Huo, D. I.Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994)

- [18]: T. Wolff, G. V. Büнау and B. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **88**, 1098-1101(1984)
- [19]: L. Sepúlveda and J. Cortés, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5322-5324 (1985)
- [20]: A. Steel, S. W. Carr and M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1571-1572 (1994)
- [21]: E. F. Vansant, P. V. D. Voort and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds : B. DELMON and J. T. YATES, Elsevier, Amsterdam., **93**, (1995)
- [22]: C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the Physics and chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, (1999)
- [23]: J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil and J. Y. Lallemand, *J. Non- Crystalline Solids*, **89**, 345-360 (1987)
- [24]: C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, **18**, 1007-1047 (1994)
- [25]: A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Science.*, **267**, 1138-1143 (1995)
- [26]: A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Science .*, **261**, 1299-1303 (1993)
- [27]: G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Mol. Cryst, Liq. Cryst.*, **240**, 187-200 (1994)
- [28]: Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, *Chem. Mater .*, **8**, 1147-1160 (1996)
- [29]: G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-martin and F. Schüth dans *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds: H. CHON, S. K. IHM and Y. S. UH, Elsevier, Amsterdam ., **105**, 3-28 (1997)
- [30]: A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3596-3610 (1997)
- [31]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth and G. D. Stucky, *Nature .*, **368**, 317-321 (1994)
- [32]: A. Corma, *Chem . Rev .*, **97**, 2373-2419 (1997)
- [33]: C. Y. Chem, H. -X. Li and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 17-26 (1993)
- [34]: P. T. Tanev, M. Chibwe and T. J. Pinnavaia, *Nature.*, **368**, 321-323 (1994)
- [35]: P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science.*, **267**, 865-867 (1995)

- [36]: P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**(5), 515-548 (1996)
- [37]: D. Khushalani, A. Kuperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcēs, M. M. Olken and N. Coombs, *Adv. Mater.*, **7**, 842-846 (1995)
- [38]: C. F. Cheng, W. Zhou and J. Klinowski, *Chem. Phys. Letters.*, **263**, 247-252 (1996)
- [39]: A. Corma, Q. Kan, M. T. Navarro, J. Pērez-pariente and F. Rey, *Chem. Mater.*, **9**, 2123-2126 (1997)
- [40]: N. Coustel, F. D. Renzo and F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 967-968 (1994)
- [41]: P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2068-2079 (1996)
- [42]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo and F. Fajula, *Langmuir.*, **17**, 8328 (2001)
- [43]: Z. H. Luan, M. Hartmann, D. Y. Zhao, W. Z. Zhou and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11**, 1621 (1999)
- [44]: Y. H. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinose and J. B. Fraissard, *J. Chem. Commun.*, 1667 (1999)
- [45]: Y. -H. Yue, A. Gédéon, J. -L. Bonardet, J. B. d'Espinose, N. Melosh and J. Fraissard, *Stud in Surf Scien and Catal* 129, A. Sayari and al. (Editors), Elsevier Science (2000)
- [46]: M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komato and T. Yashima, *Chem. Letter.*, 131 (1999)
- [47]: Z. H. Luan, E. M. Maes, P. H. W. V. Heide, D. Y. Zhao, R. S. Czernuszewicz and L. Kevan, *Chem. Mater.*, **11**, 3680 (1999)
- [48]: M. S. Morey, S. Obrien, S. Schwarz and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000)
- [49]: B. L. Newalkar, J. Olanrewaju and S. Komarneni, *Chem. Mater.*, **13**, 552 (2001)
- [50]: A. Aiello, G. Giordano and F. Testa, *Studies in Surface Science and Catalysis.*, **142**, 1109 (2002)
- [51]: X. Zhang, Y. Yue and Z. Gao, *Catal. Letter.*, **83** (1-2), 19 (2002)
- [52]: D. Coutisito, A. O. Acevedo, G. R. Dieckmann and K. J. Balkus Jr, *Microporous and Mesoporous Materials.*, **54**, 249 (2002)
- [53]: S. J. Bae, S. W. Kim, T. Hyeon and B. M. Kim, *Chem. Commun.*, **31**, (2000)
- [54]: D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2448 (2000).
- [55]: A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 1145 (2000)

- [56]: Y.-J. Han, G. D. Stucky and A. Bulter, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9897 (1999)
- [57]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science*, **35** (5), 515 (1996)
- [58]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science*, **269**, 1242 (1995)
- [59]: R. Zana, *Colloids Surf. A. Phys. Chem. Eng. Aspects.*, **123**, 27 (1997)
- [60]: P. J. Branton, P. G. Hall and K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1993)
- [61]: B. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichut, F. Shütch and K. K. Unger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 2965 (1994)
- [62]: O. Franke, G. S. Ekloff, J. Rathousky, J. Stárek and A. Zukal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 724 (1993)
- [63]: R. Schmidt, M. Stöcker, E. W. Hansen, D. Akporiaye and O. H. Ellestad, *Microporous Mater.*, **3**, 443 (1995)
- [64]: R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stöcker, D. Akporiaye and O. H. Ellastad, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4049 (1995)
- [65]: W. Zhang, T. R. Pauly and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **9**, 2491 (1997)
- [66]: P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 2068 (1996)
- [67]: C.-Y. Chen, S.-Q. Xiao and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **4**, 1 (1995)
- [68]: S. J. Gregg and K. S. W. Sing dans *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 2^{ème} Edition, Chap 3, (1982)
- [69]: G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 470 (1983)
- [70]: E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halende, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951)
- [71]: X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar and H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, 6525 (1997)
- [72]: Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff and G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995)
- [73]: W. Deng, P. Bodart, M. Pruski and B. H. Shabks, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **52**, 169, (2002)
- [74]: F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **65**, 1 (2003)
- [75]: W. Kolodziejski, A. Corma, M.-T. Navarro and J. P. Pariente, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2**, 253 (1993)
- [76]: J. Chen, Q. Li, R. Xu and F. Xiao, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2694 (1995)
- [77]: M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art (1994)*, Studies in Surface Science and Catalysis, Eds: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich, Elsevier.,

- 84, 243 (1994)
- [78]: E. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker and O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1493 (1994)
- [79]: M. Busio, J. Jönchen and J. H. C. Van Hoof, *Microporous Mater.*, **5**, 211 (1995)
- [80]: Z. Luan, C. -F. Cheng, W. Zhou and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1018 (1995)
- [81]: R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker and O. H. Ellestad, *Zeolites and Related Microporous Materials, State of the Art (1994)*, Studies in Surface Science and Catalysis, Eds: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölzlerich, Elsevier., **84**, 61 (1994)
- [82]: R. B. Borade and A. Clearfield, *Catal. Letters.*, **31**, 267 (1995)
- [83]: A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro and J. P. Pariente, *J. Catal.*, **574**, 148 (1994)
- [84]: A. Tuel and S. Gontier, *Chem. Mater.*, **8**, 114 (1996)
- [85]: E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia and M. T. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 519 (1995)
- [86]: M. S. Scurrell, *Catal.*, **32**, 1422 (1987)
- [87]: Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **34**, 179 (1992)
- [88]: S. N. Gnep, I. M. Doyenne and M. Guisnet, *J. Mol. Catal.*, **45**, 288 (1988)
- [89]: H. Kitagawa, Y. Sendoda and Y. Ono, *J. Catal.*, **101**, 12 (1986)
- [90]: C. F. Cheng, M. D. Alba and J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 328 (1996)
- [91]: C. F. Cheng, H. He, W. Zhou, J. Klinowski, J. A. S. Gonçalves and L. F. Gladden, *J. Phys. Chem.*, **100**, 390 (1996)
- [92]: J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742 (1995)
- [93]: J. -H. Kim, M. Tunabe and M. Niwa, *Microporous Mater.*, **10**, 85 (1997)
- [94]: K. Okumura, K. Nishigaki and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 577 (1998)
- [95]: M. A. Cambor, J. P. Pariente and V. Fornés, *Zeolites.*, **12**, 280 (1992)
- [96]: C. T. -W. Chu and C. D. Chang, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1569 (1985)
- [97]: M. Sigl, S. Ernst, J. Weitkamp and H. Knözinger, *Catal. Lett.*, **45**, 27 (1997)
- [98]: S. G. Hegole, R. A. Abdullah, R. N. Bhat and P. Ratnasamy, *Zeolites.*, **12**, 95 (1992)
- [99]: M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo and R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 2205 (2003)
- [100]: X. Wang and L. Chen, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section).*, **10**, 62 (1994)
- [101]: D. C. Bailey and S. H. Lauger, *Chem. Rev.*, **8**, 109 (1981)
- [102]: A. Corma, *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995)

- [103]: N. S. Gnep and M. Guisnet, *Acts du 2ème Colloque Franco Maghrebin de Catalyse. Sidi Fredj, Tome I, 1-5 Juin.*, 133 (1992)
- [104]: G. A. Olah, T. Shamma and G. K. S. Prakash, *Catal. Lett.*, **46**, 1 (1997)
- [105]: D. Kallo and R. M. Mihalyi, *Appl. Catal. A.*, **121**, 45 (1995)
- [106]: S. J. Gentry and R. Rudham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **170**, 1685 (1974)
- [107]: P. A. Jacobs, M. Tielen and J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **50**, 98 (1977)
- [108]: H. Feuer and J. Hooz, *The Chemistry of the Ether Linkage*, Wiley, New York., 445 (1967)
- [109]: H. G. Karge, H. Kisters and Y. Wada, in *Processing of the Sixth International Zeolite Conference*, Reno, Nevada, USA, 10-15 July 1983, Eds: D. Olson and A. Bisio., 308 (1984)
- [110]: J. A. Ballantine, M. Davis, I. Patel, J. H. Punell, M. Rayanakom, J. K. William and J. M. Thomas, *J. Mol. Catal.*, **26**, 37 (1984)
- [111]: H. Pines and J. Manassen, *Adv. Catal.*, **16**, 49 (1966)
- [112]: P. A. Venuto and P. S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 259 (1968)
- [113]: P. A. Jacobs, *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam., 99 (1977)
- [114]: R. Rudham and A. Stockwell, *Catalysis. Specialist Periodical Reports*, The Chemical Society, London., **1**, 87 (1977)
- [115]: R. Rudham and A. Stockwell, in *Catalysis by Zeolites*, Eds: B. Imelik, Elsevier, Amsterdam., 113 (1980)
- [116]: R. A. Schoonheydt, L. J. Vandamme, P. A. Jacobs and J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **43**, 292 (1976)
- [117]: B. Shi, H. A. Dabbagh and B. H. Davis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **141**, 257 (1999)
- [118]: M. T. Aronson, R. J. Gorte and W. E. Farneth, *J. Catal.*, **98**, 434 (1986)
- [119]: F. S. Stone and A. L. Agudo, *J. Phys. Chem.*, **64**, 161 (1969)
- [120]: K. V. Topchieva and H. C. Tuang, *Kinet. Catal.*, **14**, 398 (1973)
- [121]: M. A. Makarova, E. A. Pavkshtis, J. M. Thomas, C. Williams and R. I. Zamaraer, *J. Catal.*, **149**, 36 (1994)
- [122]: H. Knosonger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Z.*, 791 (1968)
- [123]: H. Knosinger and K. Ohne, *J. Catal.*, **5**, 264 (1966)
- [124]: C. Park and M. A. Kean, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **166**, 303 (2001)
- [125]: P. A. Jacobs and T. B. Uytterhoeven, *J. Catal.*, **50**, 109 (1977)

- [126]: H. G. Karge and H. Stöcker, *Preprints of THE 8 th Canadian Symposium on Catalysis*, Unir of Waterloo, Ontario, Canada, 26-29 May., 126 (1982)
- [127]: R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan, M. D. Alba and J. Klinowski, *Catal. Lett.*, **37**, 113 (1996)
- [128]: D. Barthomeuf, in *Catalysis*, Eds: J. W. Warid, Elsevier Science Publisher B. V, Amsterdam., (1977)
- [129]: S. M. B. Bensenane, Thèse de Magister, Université de Tlemcen., (2001)
- [130]: K. Okumura, K. Nishigaki and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 577 (1998)

