



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE TLEMCEEN  
Faculté des Sciences  
Département de chimie



# THESE

Pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse

Présentée par :

**M<sup>me</sup> BENAIS Née HAMIDI Fatiha**

\*\*\*\*\*

---

**SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE  
NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE  
D'OXYDATION**

---

\*\*\*\*\*

Soutenu le :

*Devant le jury composé de :*

**Présidente : Mme. Soumia. Bedrane-Merad**

**Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen**

**Examineurs : Mr. Abdelkader. BENGUEDDACH**

**Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran**

**Mr. Mouhamed. SASSI**

**Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran**

**Mme. Karima. BENDAHOU**

**Maitre de Conférences à l'Université A.B. de Tlemcen**

**Directrice de thèse : Mme. Leila . Chérif - Aouali**

**Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen**

# DEDICACES

*À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé,*

*À mes très chers enfants : ALAË ,BOUMEDIENE et NARDJESSE*

*À mon cher époux*

*À mes chers frères et sœurs*

*À toute ma famille et belle famille*

*À tous ceux qui me sont chers*

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.*

*Je remercie vivement, Monsieur **R. BACHIR**, Directeur du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens également à remercier sincèrement **Mme Leila CHERIF**, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir fait partager son enthousiasme pour la recherche. J'aimerais également lui exprimer ma profonde gratitude pour le soutien qu'elle m'a apporté, tant par ses qualités humaines que scientifiques.*

*J'exprime ma vive reconnaissance à **Mme S. MERAD-BEDRANE**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce jury.*

*Je tiens à remercier vivement Messieurs **A. BENGUEDDACH**, et **M.SASSI**, Professeurs à l'Université ES-Sénia Oran, d'avoir accepté de juger ce manuscrit.*

*Mes vifs remerciements vont également à **Mme K. BENDAHOU**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce manuscrit.*

*J'ai eu la chance d'effectuer un stage au laboratoire de catalyse et environnement de l'Université de Dunkerque. Je tiens à exprimer toute ma gratitude au Professeur **S.Siffert**, Directeur de l'équipe « Traitement catalytique et Energie Propre » de l'UCEIV à l'Université du Littoral – Côte d'Opale à Dunkerque (France), pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.*

*Je tiens à remercier Monsieur **A. BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université ES-Sénia Oran, pour la caractérisation de nos matériaux au sein de son laboratoire.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres du Laboratoire **LCSCO**, pour leurs aides et leur gentillesse, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

# *Sommaire*

<i>Introduction générale</i> .....	1
<b>Références</b> .....	<b>5</b>
<i>I. Rappel bibliographique</i> .....	<b>6</b>
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>I.2. Les matériaux microporeux : les zéolithes</b> .....	<b>7</b>
I.2.1. Généralités .....	7
I.2.2. Composition et propriétés des zéolithes .....	9
I.2.3. Acidité .....	9
I.2.4. Adsorption, tamis moléculaire.....	10
I.2.5. Echange d'ions .....	11
I.2.6. Zéolithe MFI.....	12
I.2.6.1. Définition.....	12
I.2.6.2. Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5.....	12
I.2.6.3. Méthodes de synthèse .....	13
I.2.6.4. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5.....	14
I.2.7. Conclusion .....	15
<b>I.3. Matériaux Mésoporeux</b> .....	<b>16</b>
I.3.1. Introduction.....	16
I.3.2. Comportement des surfactants en solution aqueuse .....	17
I.3.2.1. Effet de la concentration et de la température.....	17
I.3.2.2. Effet de la nature du surfactant.....	17
I.3.2.3. Effet du contre-cation .....	19
I.3.3. Interactions entre le tensioactif et la phase inorganique .....	19
I.3.3.1 Mécanisme $S^+I^-$ (voie de synthèse "Mobil").....	19
I.3.3.2. Mécanisme $(S^+I^-)$ .....	20
I.3.3.3. Mécanismes $(S^+XI^-)$ .....	20
I.3.3.4. Mécanisme $(S^-XI^+)$ .....	20
I.3.3.5. Mécanisme $(S^0I^0)$ .....	20
I.3.4. Matériaux mésoporeux SBA-15 .....	21
I.3.4.1. Procédé général de synthèse.....	21
I.3.4.2. Mécanisme de formation du matériau SBA-15 .....	21
I.3.4.3. Domaines d'applications des matériaux mésoporeux de type SBA-15.....	23
I.3.5. Conclusion.....	23
<b>I.4. Matériaux mésoporeux zéolithiques</b> .....	<b>24</b>
I.4.1. Désalumination/désilication .....	25
I.4.2. Recrystallisation.....	26
I.4.3. Méthodes à base de carbone.....	27
I.4.4. Assemblage de nanoparticules de zéolithe .....	28
I.4.5. Conclusion .....	31
<b>Références</b> .....	<b>32</b>

<b>II. Techniques expérimentales.....</b>	<b>37</b>
<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>38</b>
<b>II. 2. Diffraction des Rayons X .....</b>	<b>38</b>
<b>II.3. Adsorption d'azote .....</b>	<b>39</b>
<b>II.4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV).....</b>	<b>42</b>
<b>II.5. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....</b>	<b>44</b>
<b>II.6. Réduction en Température Programmée (RTP) .....</b>	<b>45</b>
<b>II.7. Test d'oxydation du toluène en phase gazeuse .....</b>	<b>45</b>
<b>II.8. Test d'oxydation du cyclohexane en phase liquide.....</b>	<b>47</b>
II.8.1. Description du test catalytique .....	47
II.8.2. Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG).....	48
II.8.3. Etalonnage de la CPG.....	48
<b>Références .....</b>	<b>49</b>
<b>III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX PRÉPARÉS PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES.....</b>	<b>50</b>
<b>III.1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>51</b>
III.1.1 Synthèse des ferrisilicates mésoporeux.....	51
III.1.2. Synthèse des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes.....	56
III.1.3 Synthèse des chromosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes.....	61
<b>III.2. Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Me-MFI (Me= Fe, Ti et Cr) de différents rapports Si/Me (20, 60 et 135).....</b>	<b>65</b>
III.2.1 Protocole de synthèse .....	65
III.2.2. Results.....	66
III.2.2.1Caractérisation des ferrisilicates mésoporeux FSM-n (n= Si/Fe= 20,60, 135)...	66
➤ Diffraction des rayons X .....	66
➤ Etude par réflexion diffuse UV-Visible.....	67
➤ Etude par adsorption d'azote.....	68
➤ Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	70
➤ Réduction en Température Programmée (H <sub>2</sub> -RTP).....	71
III.2.2.2. Caractérisation des titanosilicates mésoporeux TiSM-n (n=20, 60,135).....	72
➤ Diffraction des rayons X .....	72
➤ Etude par réflexion diffuse UV-Visible.....	74

➤ Etude par adsorption d'azote.....	75
➤ Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR).....	76
III .2.2.3. Caractérisation des chromosilicates mésoporeux CrSM-n (n=20, 60,135) .....	77
➤ Diffraction des rayons X .....	77
➤ Etude par réflexion diffuse UV-Visible.....	80
➤ Etude par adsorption d'azote.....	80
➤ Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) .....	84
➤ Réduction en Température Programmée (H2-RTP).....	84
<b>III.3 Conclusion.....</b>	<b>85</b>
<b>Références .....</b>	<b>87</b>
<i>IV. Applications catalytiques : Oxydation du toluène en phase gaz, Oxydation du cyclohexane en phase liquide .....</i>	<i>92</i>
<b>IV.A. Oxydation du toluène en phase gazeuse .....</b>	<b>93</b>
IV.A.1 Rappel bibliographique .....	93
IV.A.1.1. Les composés organiques volatils.....	93
IV.A.1.2. Techniques de réduction des émissions de COV.....	94
IV.A.1.3. La catalyse par l'or .....	99
➤ Introduction.....	99
➤ Préparation des catalyseurs à base d'or.....	99
➤ Applications catalytiques.....	102
IV.A.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or supporté sur les matériaux mésoporeux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n (n=Si/Me avec Me :Fe, Ti, Cr).....	106
IV.A.2.1. Préparation des catalyseurs.....	106
IV.A.2.2. Caractérisation des catalyseurs.....	106
➤ Catalyseurs à base d'or supportés sur des ferrisilicates mésoporeux 1% Au/FSM-n (n=Si/Fe= 20, 60, 135) .....	106
➤ Catalyseurs à base d'or supportés sur des titanosilicates mésoporeux 1% Au/TiSM-n avec n=20, 60,135.....	113
➤ Catalyseurs à base d'or supportés sur des chromosilicates mésoporeux 1% Au/CrSM-n avec n=20, 60,135.....	119
IV.A.3. Oxydation du toluène en phase gazeuse .....	125
IV.A.3.1. Oxydation du toluène sur les oxydes mésoporeux.....	125
IV.A.3.2. Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1% Au/oxydes mésoporeux ..	129
➤ Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1% Au/FSM-n.....	129
➤ Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1% Au/TiSM-n.....	130
➤ Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1% Au/CrSM-n .....	132
<b>IV.B. Oxydation du cyclohexane en phase liquide .....</b>	<b>135</b>
IV.B.1. Rappel Bibliographique.....	135
IV.B. 2. Test Catalytique .....	142
IV.B. 3. Résultats .....	143
IV.B.3.1. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de Fe..	143
IV.B.3.2.Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de titane	144
IV.B.3.3. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de Cr...	146

<b>IV.C. Conclusion .....</b>	<b>148</b>
<b>Références .....</b>	<b>151</b>
<b><i>Conclusion générale</i>.....</b>	<b>158</b>

# *Introduction générale*

Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés dans divers procédés industriels et ceci en raison des avantages qu'ils présentent par rapport aux solides massiques à savoir une surface spécifique très élevée (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction. On distingue trois types de matériaux poreux : les matériaux microporeux (diamètre de pores < 2 nm), les matériaux mésoporeux (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et les matériaux macroporeux (diamètre de pores > 50 nm) [1]. Les zéolithes qui sont des structures cristallines microporeuses connaissent un essor remarquable du fait qu'elles sont directement issues de la nature ou analogues aux minéraux naturels et donc ne présentent pas d'impact néfaste sur l'écosystème. Cependant, bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés catalytiques ceux-ci restent d'application limitée étant donné leur diamètre de pores restreint. L'augmentation du diamètre de pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux.

Les chercheurs de la firme Mobil ont présenté en 1992 une nouvelle famille de composés siliciques et aluminosiliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [2] ces matériaux ont suscité dans la communauté scientifique un énorme intérêt à cause de leurs surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de 1000 m<sup>2</sup>/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 1,5 à 10 nm. Malheureusement leur faible stabilité hydrothermique limite considérablement leurs applications comparativement aux catalyseurs zéolithiques [3-5]. L'équipe de Stucky [6] par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes polyoxydes d'alkylènes, a synthétisé en milieu acide de nouveaux matériaux siliciques notés SBA-15 ; Ces matériaux sont similaires aux MCM-41 (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 celle du matériau MCM-41 mais plus faible que celle des zéolithes. En outre la faible acidité des matériaux mésoporeux, comparativement aux zéolithes, limite leurs applications.

Afin de pallier ces inconvénients les chercheurs se sont attelés à la mise au point de la préparation de matériaux mésoporeux ordonnées par assemblage de nanoparticules de zéolithes autour de micelle de surfactant ; de telles structures devraient permettre d'étendre le domaine d'application des matériaux mésoporeux.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :  
Le premier objectif de ce premier volet est une contribution à la synthèse des matériaux mésoporeux en milieu acide (ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates) par assemblage

de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc ((OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>), surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15. La synthèse des ferrisilicates (FSM-n), titanosilicates (TiSM-n) et chromosilicates (CrSM-n) selon cette stratégie permettra d'incorporer des unités primaires de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) dans les parois de ces matériaux ce qui va leur conférer une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide; l'accroissement de la stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives, l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolitiques des oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ROOH).

Le deuxième objectif de ce premier volet est de préparer des catalyseurs à base d'or supportés sur les matériaux mésoporeux (FSM-n, TiSM-n et CrSM-n) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc ((OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>). Les catalyseurs à base d'or ont été préparés par la méthode de dépôt-précipitation en utilisant comme agent précipitant l'urée en large excès.

Le deuxième volet de cette étude concerne les applications catalytiques des matériaux mésoporeux (FSM-n, TiSM-n et CrSM-n) ainsi que celles des catalyseurs à base d'or (1% Au/ FSM-n, 1% Au/ TiSM-n, 1% Au/ CrSM-n); ce volet est divisé en deux parties :

La première partie concerne l'élimination d'un composé organique volatil (COV) modèle, le toluène par oxydation catalytique en phase gazeuse; l'oxydation catalytique est une technique prometteuse pour l'élimination des COV car elle permet d'une part d'abaisser la température du traitement utilisé dans la technique d'incinération thermique et d'autre part d'opérer sur des faibles quantités de COV qui ne peuvent pas être traitées facilement par cette dernière technique.

La deuxième partie concerne l'oxydation du cyclohexane en phase liquide; dans les réactions d'oxydation, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernières années, les chercheurs se sont orientés vers le développement de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition et fonctionnant sous des conditions modérées; c'est dans cette optique que s'inscrit la deuxième partie des applications catalytiques

Les performances catalytiques des matériaux FSM-n, CrSM-n et TiSM-n ont été comparées à celles des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 (Me=Cr, Fe, Ti) préparés par la méthode post-synthétique.

Ce travail de thèse comporte quatre chapitres :

Le chapitre I regroupe les données de la littérature concernant les matériaux microporeux et mésoporeux.

Le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le chapitre III décrit la synthèse et la caractérisation des matériaux mésoporeux (ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me–MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc .

Le chapitre IV concerne d'une part la préparation et la caractérisation des catalyseurs à base d'or supportés sur les matériaux mésoporeux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me–MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc et d'autre part les applications catalytiques des matériaux préparés dans la réaction d'oxydation du toluène en phase gazeuse et la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide .

**Références :**

- [1] : T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, Chem. Mater., 11(1999) 2633. Chem., 57 (1985) 603.
- [2] : C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature., 359 (1992) 710.
- [3]: J. M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun and R. Ryoo, J. Phys. Chem., 99 (1995) 16742.
- [4]: L. Chen, S. Jaenicke and G. Chuah, Micro. Meso. Mater. 12 (1997) 323.
- [5]: D. Trong, S. M. J. Zaidi and S. Kaliaguine, Micro. Meso. Mater. 22 (1998) 211.
- [6]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, Science. 279 (1998) 548.

# *I. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE*

## **I.1. Introduction :**

Selon la taille des pores, les matériaux poreux sont classés par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en trois groupes [1] :

- ✓ matériaux microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- ✓ matériaux mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 5 nm.
- ✓ matériaux macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité de taille ou de forme à la réaction. De ce fait ils ont trouvé une large application dans divers procédés industriels.

Nous décrirons dans ce chapitre les matériaux microporeux et mésoporeux dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

## **I.2. Les matériaux microporeux : les zéolithes :**

### **I.2.1. Généralités :**

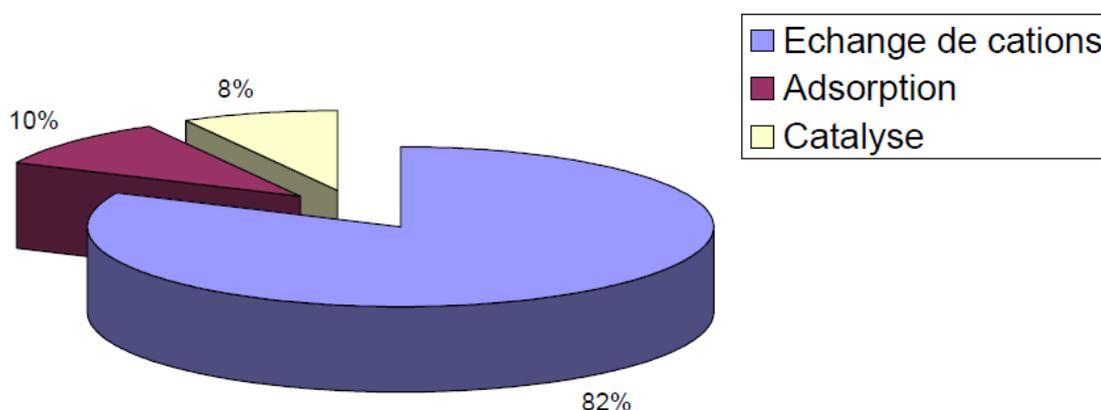
C'est en découvrant des solides qui bouillonnent sous la flamme de son chalumeau que le minéralogiste suédois Cronsted découvre en 1756, une nouvelle famille de minerais (aluminosilicates hydratés). Il les nommera zéolithes, du grec "zeô", bouillir et "Lithos", pierre. Les zéolithes étant présentes en très petite quantité sur terre, de nombreux travaux de synthèse ont été entrepris. A chaque topologie de charpente est attribué un code composé de trois lettres proposé par la Commission Structure de l'IZA (International Zeolite Association). Ces codes sont mnémoniques et font référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique (**tableau I.1**) [2].

**Tableau 1.** Origine de quelques codes structuraux.

<b>Code structural</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Nom complet</b>	<b>Type</b>
<b>EMT</b>	EMC-2 (two)	<b>Elf Mulhouse Chimie - Two</b>	synthétique
<b>EUO</b>	EU-1 (one)	<b>Edinburgh University - One</b>	synthétique
<b>FAU</b>	FAU	<b>FAUjasite</b>	naturel
<b>IFR</b>	ITQ-4 (four)	<b>Instituto de Tecnologia Quimica Valencia - FouR</b>	synthétique
<b>LTA</b>	Linde Type A	<b>Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)</b>	synthétique
<b>MEL</b>	ZSM-11 (eleven)	<b>Zeolite Socony Mobil - ELEven</b>	synthétique
<b>MFI</b>	ZSM-5 (five)	<b>Zeolite Socony Mobil - FIve</b>	synthétique
<b>STF</b>	SSZ-35 (thirty-five)	<b>Standard Oil Synthetic Zeolite - Thirty-Five</b>	synthétique

Les zéolithes sont composées de canaux et de cavités interconnectés qui après l'évacuation de l'eau de constitution, possèdent un volume poreux accessible à un grand nombre de molécules. Cette propriété remarquable a ouvert la voie à de nombreux champs d'applications (**figure I.1**). Les zéolithes sont utilisées pour le séchage des fluides et la dépollution des gaz industriels. La structure de ces solides, ajourée de canaux et de cavités, est à l'origine de leur extraordinaire potentiel dans l'adsorption sélective et la séparation des gaz. Bien des exploitations industrielles mettant à contribution les zéolithes se sont développées notamment pour le tamisage moléculaire, la séparation des mélanges gazeux, l'élimination des composés soufrés du pétrole et la séparation de l'air en ses différents constituants. De plus, la présence de cations extra-réseau interchangeables entraîne une large utilisation des zéolithes dans les procédés d'adoucissement des eaux. L'échange de cation alcalin ou alcalino-terreux par des protons offre également de nombreuses applications en catalyse hétérogène, comme dans de très nombreux procédés de raffinage (craquage, hydrocraquage, isomérisation...) et de pétrochimie (isomérisation, dismutation et alkylation d'aromatiques) et connaissent un intérêt croissant dans le domaine de la chimie fine et de la dépollution.

Figure I.1 Domaines d'application des zéolithes -



### I.2.2. Composition et propriétés des zéolithes :

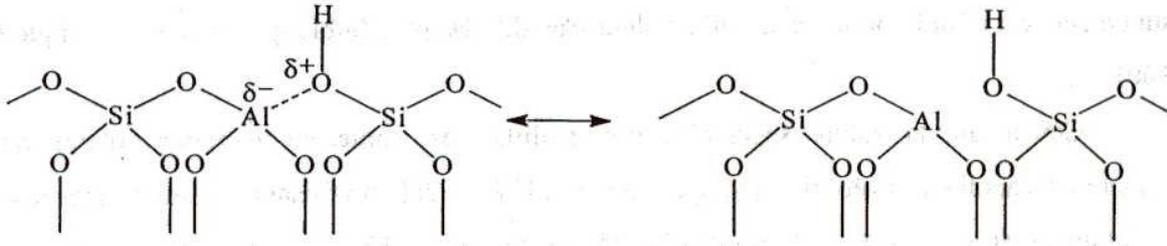
La formule générale des zéolithes peut s'écrire  $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ , où la charpente est représentée entre crochet, M représente un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui compense la charge négative résultant de la charpente. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe.

La structure et la composition des zéolithes leur confèrent des propriétés particulières :

### I.2.3. Acidité :

Les propriétés acido-basiques des zéolithes sont d'une importance principale en catalyse. L'acidité d'une zéolithe peut se caractériser par trois points : le nombre de sites acides, leur type et leur force.

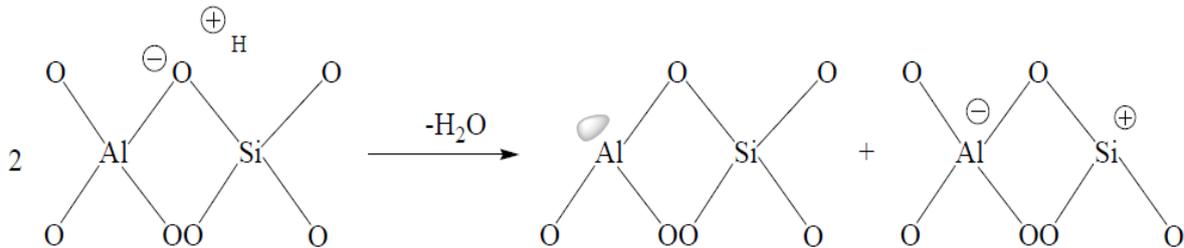
La force des sites est difficile à mesurer, elle peut être mesurée en étudiant l'interaction de molécules sondes avec le site acide et dépend notamment du type de site et du nombre d'aluminium en plus proche voisin. Il est vrai que des sites acides trop proches interagissent et s'affaiblissent, c'est donc quand ils sont mieux espacés qu'ils peuvent exercer toute leur force acide. Il semble exister une fraction molaire d'aluminium en dessous de laquelle la force des sites acides n'augmente plus. [3,4].



**Figure I.2 : Représentation de l'acidité de Brønsted sur une zéolithe.**

Les sites formés sont des sites acides de Brønsted (**figure I.2**) : à chaque aluminium de la charpente peut correspondre un site protonique. La force des sites acides protoniques dépend de l'environnement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  engagés dans le groupement  $\text{Si-OH-Al}$  [5].

Les sites acides de Lewis sont générés à partir des sites de Brønsted sous l'effet de la température (au moins  $500^\circ\text{C}$ ), une déshydroxylation partielle de la surface [6] entraîne la formation des sites acides de Lewis à partir de deux sites de Brønsted, comme il est montré sur la (**figure I.3**).



**Figure I.3 : Représentation de l'acidité de Lewis sur une zéolithe**

#### I.2.4. Adsorption, tamis moléculaire :

À l'état normal, les zéolithes sont saturées d'eau de cristallisation qui se retrouve à l'intérieur des canaux et cavités du réseau cristallin. Les molécules d'eau peuvent être éliminées et remplacées par des molécules de tailles inférieures à la dimension des pores sans détruire la structure. C'est toutefois la découverte de leurs propriétés d'adsorption sélectives de molécules organiques qui a provoqué l'essor des travaux sur les zéolithes. Les propriétés adsorbantes des zéolithes sont essentiellement dues à trois facteurs :

- Leur grande surface spécifique associée à la dimension parfaitement calibrée des pores, qui permet un accès des molécules jusque dans les cavités.
- La taille des pores est importante aussi, par l'effet de concentration dans les micropores, où les molécules interagissent avec les parois plus que sur une surface plane.

- L'existence d'un puissant champ électrique au sein des cavités de la structure de la zéolithe, dû à la présence des cations, et d'où il en résulte une grande affinité pour les molécules polaires ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) est polarisable ( $CO_2$ , hydrocarbures). [7,8]

Grâce à leur surface élevée, de plus hauts degrés de saturation sont obtenus avec les zéolithes qu'avec les adsorbants comme la silice et l'alumine. [9]

A cela, s'ajoute l'effet de tamis : la porosité d'une zéolithe permet la séparation sélective de molécules organiques apparentées. En fonction de la structure du solide, il est possible de fixer sélectivement des composées. [10,11]

Le contre-ion de la zéolithe a également une influence sur cette sélectivité : la taille des pores variant en fonction de sa nature.

Les tamis moléculaires sont classés sur la base des dimensions des diamètres des pores en Å : petits pores ( $<4\text{Å}$ ), pores moyens ( $4-6\text{Å}$ ), grands pores ( $6-8\text{Å}$ ), pores extra grands ( $8-14\text{Å}$ ), supermicropores ( $10-20\text{Å}$ ) et mésopores ( $20-500\text{Å}$ ). Le système de pores peut être mono, bi ou bien tridimensionnel. Cela peut être important dans le domaine de la catalyse, puisque quelques obstructions dans une structure mono-dimensionnelle peuvent sérieusement empêcher l'accès à un grand nombre de molécules. Par contre dans la structure bi ou tridimensionnelle on peut trouver des chemins alternatifs pour la diffusion.

### **I.2.5. Echange d'ions**

La présence d'aluminium dans la charpente en substitution du silicium induit une charge négative. Les cations compensant la charge négative de la charpente des zéolithes sont le plus souvent des cations alcalins, alcalino-terreux, ammonium ou ammonium quaternaire, le cation minéral le plus fréquemment utilisé étant le sodium. La présence de ces cations qui peuvent donner lieu à un échange réversible dans la structure des zéolithes, leur confère des propriétés d'échangeurs d'ions remarquables. Les premiers travaux décrivant cette caractéristique des zéolithes remontent à 1858 [12]. L'échange est présenté de façon très complète dans la littérature [13, 14].

## I.2.6. Zéolithe MFI

### I.2.6.1. Définition :

La zéolithe MFI également désignée ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5<sup>e</sup> préparation) (Mobil Five) fait partie de la famille des zéolithes « pentasil » caractérisées par une haute teneur en silicium (Si /Al compris entre 15 et l'infini [15,16]. Le système cristallin de la zéolithe calcinée est monoclinique avec des paramètres de maille :

$$a=19,9\text{\AA}, b=20,1\text{\AA}, c=13,4\text{\AA} \quad (\alpha=\gamma=90^\circ ; \text{et } \beta=90,67^\circ) \quad [17]$$

La formule de maille de la zéolithe MFI sous forme sodique s'écrit :  $\text{Na}_x[\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192}] 16\text{H}_2\text{O} ; x < 27$

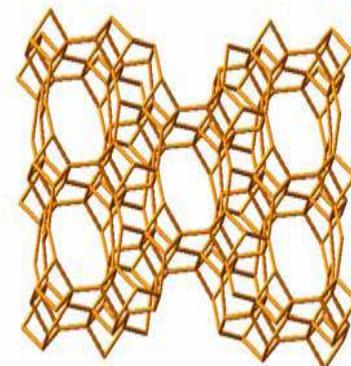


Figure I.4 : structure de la zéolithe ZSM-5

La structure poreuse de la zéolithe MFI présente deux types de canaux à 10 oxygènes de dimensions très voisines ( $5,3 \times 5,6\text{\AA}$  et  $5,1 \times 5,5\text{\AA}$ ) [18] interconnectés ce qui lui donne une structure tridimensionnelle. Le premier type de canaux est droit alors que le deuxième est sinusoïdal. (Figure I.4)

L'interconnexion de ces deux types de canaux conduit à un pseudo cage sphérique d'environ  $9\text{\AA}$  de diamètre [19]

La zéolithe MFI appartient aux zéolithes de taille de pores intermédiaires. La taille de ses pores rend difficile la diffusion de molécules encombrées, mais des composés tels que le naphthalène (diamètre cinétique  $=7,4\text{\AA}$ ) peuvent s'adsorber dans le système poreux de la MFI grâce à la flexibilité des canaux à 10 oxygènes [20].

Sa grande acidité, sa résistance hydrothermique et sa sélectivité de forme font que la zéolithe MFI est utilisée dans l'industrie pétrolière comme additif aux catalyseurs de craquage catalytique pour la production des alcènes légers et l'augmentation de l'indice d'octane des essences [21] mais aussi pour l'isomérisation de la coupe  $\text{C}_8$  aromatique [22].

### I.2.6.2. Méthodes de synthèse des zéolithes du type ZSM-5

L'obtention de la première zéolithe de type ZSM-5 par R.S. Argauer et G.R.Landolt [23], consiste l'aboutissement de dix années de recherche dans une nouvelle voie de synthèse, utilisant des molécules structurantes organiques à la place ou en plus des cations minéraux. L'encombrement important de ces cations de compensation avait permis à R. M.Barrer et P.J.

Denny [24], l'obtention des zéolithes présentant des rapports Si /Al beaucoup plus élevés que ceux obtenues par les méthodes classiques.

L'augmentation des rapports Si /Al confère à la zéolithe une meilleure stabilité thermique. L'engouement aux rapports Si /Al élevés s'est achevé en 1977 par la synthèse de la silicalite par Union Carbide [25]. L'équivalent purement silicique de la ZSM-5 avec un rapport Si/Al infini.

Le succès industriel que connurent les zéolithes de type ZSM-5 a conduit au développement de nombreux procédés de synthèse. Le procédé de base décrit par la firme mobile, repose sur la cristallisation hydrothermale d'un gel aluminosilicaté en présence de sodium et d'une solution aqueuse de tétrapropylammonium.

### **I.2.6.3. Méthodes de synthèse :**

Les zéolithes de type ZSM-5 s'obtiennent généralement pour des températures de cristallisation comprise entre 60 et 220°C et des durées de synthèse variant de quelques heures à plusieurs jours. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la synthèse [26].

#### ✓ Méthode de cristallisation directe

Cette méthode est largement utilisée dans la synthèse des zéolithes au laboratoire et dans l'industrie. Elle consiste en la préparation d'un gel réactionnel contenant à la fois, un aluminosilicate (solide amorphe ou cristallisé) ou une source de silice pure (zéosil, secasol...) avec une source d'aluminium pur (aluminat de sodium), des hydroxydes alcalins, un agent structurant (TPABr, OH<sup>-</sup>) et un solvant en général l'eau déionisée. Ce gel est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.

#### ✓ Méthode d'ensemencement (SEEDING)

C'est une méthode qui n'est pas souvent utilisée pour la synthèse des zéolithes puisqu'elle nécessite l'apport de zéolithes commerciales (pures). Quelques grains de zéolithe pure sont ajoutés au gel de cristallisation.

#### ✓ Méthode de germination

La méthode de germination se fait en plusieurs étapes :

- La première étape consiste à préparer un gel dit de nucléation (gel A) contenant une source de silice, une source d'alumine (ou bien un aluminosilicate naturel), de la soude ou de bromure de tétrapropyleammonium ; l'eau désionisée étant utilisée comme solvant. Après homogénéisation le gel est vieilli plusieurs jours à température ambiante.

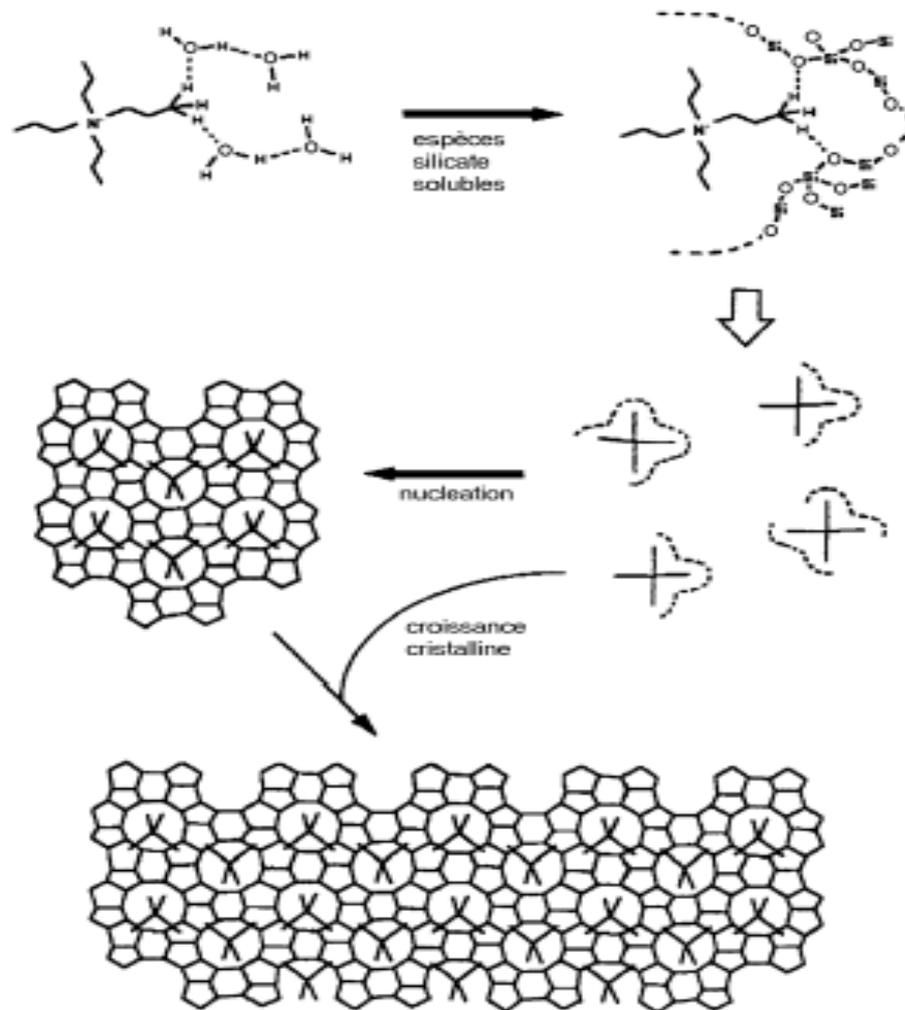
- La deuxième étape consiste à préparer un gel dit de synthèse (gel B) à partir des mêmes réactifs que le gel A mais sans ajout des structurant

- On rajoute au gel B fraîchement préparé, 2 à 25% en volume du gel A préalablement vieilli plusieurs jours à température ambiante.
- Le mélange ainsi obtenu est porté après homogénéisation à sa température de cristallisation.

#### **I.2.6.4. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5**

Une étude sur la synthèse de la zéolithe ZSM-5[27], a montré que la cristallisation de cette zéolithe, suivie par diffraction des rayons X, analyse chimique, adsorption des gaz (BET), MEB et ADT passe par les étapes suivantes (figure I.5) ;

1. Initialement, l'agent de la soude détruit progressivement la structure de la silice et forme des espèces silicates en parallèle.
2. La nucléation a lieu dans la phase liquide, qui contient tout le TPA et dont la présence est nécessaire pour diriger la cristallisation de la ZSM-5.
3. La cristallisation se fait rapidement avec formation de la silicalite, et cela à partir des silicates de (TPA<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) présent dans la phase liquide.
4. Enfin, la zéolithe ZSM-5 commence à se former par incorporation de l'aluminium à l'intérieur de la charpente de la silicalite formée préalablement.



**Figure I.5.** Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicalite-1[27].

### I.2.7. Conclusion :

Nous avons vu dans cette partie que les zéolithes présentent un grand intérêt industriel en raison de leurs caractéristiques comme : porosité contrôlée, présence d'une activité catalytique et résistance en conditions dures d'exploitation. Néanmoins les réactions catalytiques impliquant ces matériaux microporeux vont être limitées à la transformation de substrats ayant des diamètres cinétiques inférieurs à environ 1,5nm, avec des molécules plus encombrantes, des limitations liées à la diffusion à l'intérieur des pores vont inévitablement restreindre les possibilités de transformation chimiques. La communauté scientifique a donc orienté ses recherches vers la synthèse de matériaux possédant des pores uniformes avec des tailles plus importantes notamment dans le domaine mésoporeux permettant ainsi la diffusion des molécules plus volumineuse.

### **I.3. Matériaux Mésoporeux**

#### **I.3.1. Introduction**

Des matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparés par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatés en conditions hydrothermales (procédé sol-gel par exemple). Cependant ces composés ne présentent pas les propriétés remarquables des matériaux poreux zéolithiques telles qu'une surface spécifique élevée, des tailles d'ouvertures homogènes et des structures régulières, facteurs essentiels pour les réactions ciblés.

Il est donc primordial de mettre au point des méthodes de synthèses de structures poreuses en tentant d'organiser les atomes de sorte à ce qu'ils s'empilent de manière à former une structure ouverte faite de canaux et de cavités régulières à l'instar des zéolithes, mais avec des ouvertures de plus grandes taille.

Les chercheurs se sont orientés vers la recherche de système possédant la taille adéquate de sorte à les répliquer en une structure inorganique possédant des ouvertures dans le domaine mésoporeux. L'idée est d'utiliser les surfactants (molécules amphiphiles) pour diriger la formation d'un réseau inorganique mésoporeux.

En 1992 les chercheurs de la firme Mobil mettant en œuvre cette idée; Ils présentent une nouvelle famille de composés siliciques et aluminosiliciques notée M41S. Ces matériaux se distinguent par :

- une surface spécifique élevée ;
- des canaux silicatés ordonnés ;
- des tailles de pores uniformes et centrés entre 2 et 10 nm ;
- des parois de nature amorphe.

Ces propriétés les différencient nettement des matériaux mésoporeux obtenus par procédé sol-gel.

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux dans divers domaines.

### **I.3.2. Comportement des surfactants en solution aqueuse :**

Les surfactants sont des molécules amphiphiles qui comportent deux parties bien distinctes: une tête polaire hydrophile, qui présente une forte affinité pour les molécules d'eau, elle peut être cationique, anionique ou neutre et une queue apolaire hydrophobe. La tête hydrophile est généralement constituée d'un ion ou d'un groupement possédant un moment dipolaire et la queue hydrophobe est constituée d'une ou de plusieurs chaînes aliphatiques.

#### ***I.3.2.1. Effet de la concentration et de la température :***

Mis en solution, pour une concentration limite appelée concentration micellaire critique (cmc) et pour une température donnée, les molécules de surfactant vont former des systèmes organisés à l'échelle moléculaire ; des micelles se forment afin d'optimiser leurs interactions par la suppression du contact eau/partie hydrophobe entropiquement défavorable et par le maintien de la tête polaire dans l'eau.

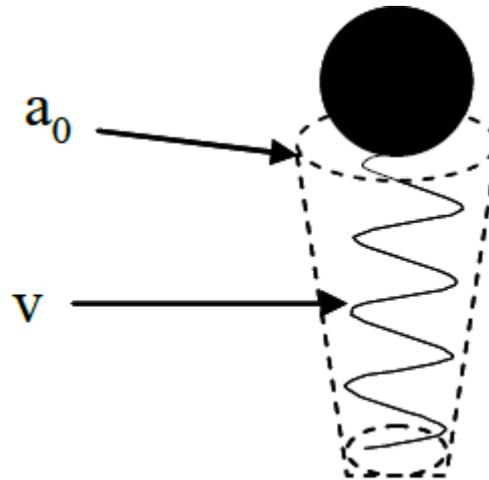
La cmc est une caractéristique du tensioactif dépendant de la température et de la présence d'électrolyte dans la solution. Au dessus de la valeur seuil de la cmc, les molécules de surfactants s'organisent en différentes phases en fonction des paramètres de systèmes chimiques : température, concentration, pression, longueur de la chaîne hydrophobe du surfactant,...

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 » [28]. Parmi les phases plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires.

#### ***I.3.2.2. Effet de la nature du surfactant :***

Selon la géométrie des molécules amphiphiles (structure de la chaîne hydrophobe, taille de la tête hydrophile relativement à celle de la chaîne hydrophobe) et les propriétés physico-chimiques de la solution (concentration en sels, pH, température, *etc.*) ces agrégats vont pouvoir adopter différentes structures [29] (tableau I.2).

Afin de prévoir quelles structures micellaires peuvent être obtenues (Tableau I.2), un modèle, basé sur des considérations géométriques, a été développé par Israëlachvili et al. [30] ; une molécule amphiphile est alors schématisée par un cône (Figure I.6) qui est décrit par trois paramètres :



**Figure I.6 :** Représentation schématique d'une molécule de surfactant sous forme d'un cône

- $v$  : volume occupé par la chaîne hydrophobe du surfactant
- $l_c$  : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée
- $a_0$  : surface occupée de la tête polaire

Le paramètre d'empilement  $g$  est alors défini comme :  $g = v / l_c a_0$

Ce nombre sans dimension permet de prévoir la géométrie des micelles et donc la symétrie de la mésophase résultante.

**Tableau I.2 :** Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur  $g$ .

Rapport $g$	Géométrie des micelles	Mésophase
$g < 1/3$	Sphérique	Cubique (Pm3m)
$1/3 < g < 1/2$	Cylindrique	Hexagonale (P6m ou P6mm)
$1/2 < g < 1$	Vésiculaire ou bicouche	Cubique (Ia3d)
$g > 1$	Micelles inverses	Lamellaire

### ***1.3.2.3. Effet du contre-cation :***

Le contre cation joue également un rôle non négligeable dans la formation de ces mésophases ; Sapulveda et al. [31] 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.

Toutes ces études montrent que la formation des phases cristal liquide est donc dépendante d'un grand nombre de paramètres (température, concentration, nature du surfactant, nature du contre-ion, etc...).

Il est 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.

### **1.3.3. Interactions entre le tensioactif et la phase inorganique :**

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le surfactant et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases. Les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs sont décrites comme suit :

#### ***1.3.3.1 Mécanisme $S^+I$ (voie de synthèse "Mobil"):***

L'addition d'un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdale, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement ( $I^-$ ) autour des micelles chargées positivement ( $S^+$ ) où  $S$  représente le surfactant et  $I$  la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-inorganique hexagonal ( $S^+I$ ). Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l'équipe de Stucky [32]. Outre le mécanisme  $S^+I$  correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

### ***1.3.3.2. Mécanisme ( $S^+I^-$ ):***

Dans cette voie, c'est un agent structurant anionique ( $S^-$ ) (par exemple  $C_{16}H_{33}SO_3H$ ) qui est mis en œuvre pour diriger l'autoassemblage d'espèces inorganiques cationiques ( $I^+$ ) (par exemple  $Pb^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) par les paires d'ions  $S^+I^-$ . La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb ( $Pb^{2+}$ ) et de fer ( $Fe^{2+}$ ) a été réalisée de cette façon [32-34]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

### ***1.3.3.3. Mécanismes ( $S^+XI^-$ ):***

De façon surprenante l'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un contre-ion médiateur de charge opposée à ces dernières.

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et aluminosiliciques en milieu hautement acide (de 5 à 10 moles d'HCl ou de HBr pour une mole de précurseur silicique et environ 0,1 mole de surfactant) [32,35]. La synthèse du matériau MCM41 suit cette voie en utilisant un surfactant cationique ammonium quaternaire  $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$ ,  $n=12,14,16,18$ ) dans un milieu très acide ( $pH < 1$ ).

### ***1.3.3.4. Mécanisme ( $S^-XI^+$ ):***

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique,  $C_{12}H_{25}PO_3^{2-}$ , par l'intermédiaire du cation  $Na^+$ . Quelle que soit la voie suivie en se plaçant en milieu très acide (au dessous du point isoélectrique de la silice), l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que  $\equiv Si-OH_2^+$ . La forte concentration en acide HX ( $X^- = Cl^-$  ou  $Br^-$ ) entraîne la formation d'une couche  $S^+X^-$  dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Ces interactions électrostatiques ( $S^+X^-$ ) sont les forces dominantes qui initient le processus d'autoassemblage en milieu acide concentré.

### ***1.3.3.5. Mécanisme ( $S^0I^0$ ):***

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al. [36-38] en utilisant des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) ont préparé une série des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène. Les matériaux préparés sont nommés HMS [36], MSU-n ( $n=1-4$ ) [36], MSU-V [38].

Zhao et al. [39,40], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. Un rappel bibliographique concernant le matériau SBA-15 est développé au paragraphe II.4.

### **I.3.4. Matériaux mésoporeux SBA-15 :**

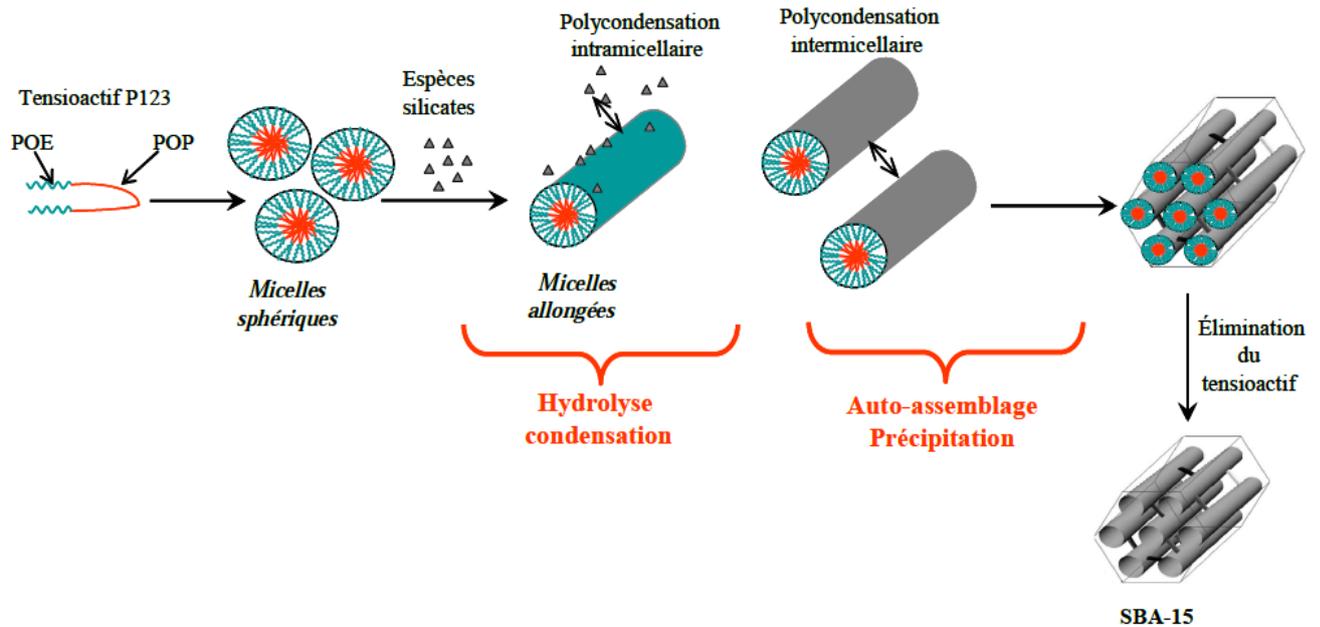
En 1998 [39], un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

#### **I.3.4.1. Procédé général de synthèse :**

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à  $\text{pH} < 1$  (au dessous du point isoélectrique de la silice ( $\text{pH} = 2$ )). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné. Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à  $500^\circ\text{C}$  sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques ( $\text{I}^+$ ) telles que  $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ ; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^-\text{I}^+)$  ( $\text{S}^0$  : surfactant neutre,  $\text{X}^-$  :  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ); bien que le détail du mécanisme ne soit pas aussi clair que pour les matériaux MCM-41. Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41.

#### **I.3.4.2. Mécanisme de formation du matériau SBA-15 :**

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) [41]. Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel. Le processus de formation du matériau SBA-15 est représenté sur la Figure I.7.



**Figure I.7** : Schéma de synthèse d'un matériau mésoporeux de type SBA-15

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de formation de matériaux de type SBA-15 en suivant l'évolution du système précurseur en fonction du temps à l'aide de techniques de caractérisation [42-44].

Zholobenko et al. [44] ont suivi à l'aide de mesures de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et de SANS (Small Angle Neutron Scattering) *in situ* les premières étapes de formation de la SBA-15. Le mécanisme qu'ils proposent repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées avec le SANS démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale en deux dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

Il est clair que la composition initiale du mélange réactionnel, la température de synthèse, la durée de chaque étape de synthèse, la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic), la concentration du tribloc copolymère, la source de la silice, le pH du milieu réactionnel, l'addition d'un co-solvant organique et bien d'autres paramètres vont avoir un effet direct sur le mécanisme de formation du matériau mésoporeux de type SBA-15. Pour cela, au cours de cette dernière décennie, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques du matériau SBA-15.

### **I.3.4.3. Domaines d'applications des matériaux mésoporeux de type SBA-15 :**

Les matériaux mésoporeux SBA-15 trouvent des applications dans des domaines divers et variés, en raison de leurs caractéristiques modulables. Dans cette dernière partie seront exposés quelques domaines d'applications de ce type de matériau.

La SBA-15 est utilisée dans le domaine de la catalyse [45], la séparation [46], l'immobilisation d'enzymes [47], l'adsorption [48], comme une phase stationnaire en chromatographie [49] etc.

Le matériau SBA-15 est également utilisé comme agent structurant pour la synthèse du carbone mésoporeux [50].

Depuis une dizaine d'années, l'équipe dirigée par le professeur L. Chérif s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts [51,52] ; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/Bsic ; ce matériau étant performant dans la benzylation du benzène [53]. La même équipe a reporté que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [54]. Cette même équipe a également reporté que les catalyseurs Au/ cérine mésoporeuse et oxyde de cobalt mésoporeux sont très performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [55,56].

### **I.3.5. Conclusion :**

Les silices mésoporeuses organisées, depuis leur découverte au début des années 90, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure à celle des zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés.

La faible acidité des matériaux mésoporeux limite leurs applications, notamment dans le domaine du craquage catalytique qui nécessite une forte acidité. Par contre, les zéolithes constituent une famille de catalyseurs très intéressante dans ce domaine, il faut cependant noter que leur limitation majeure est la taille de leurs pores ( $d < 1,5 \text{ nm}$ ) qui bloque la diffusion de substrats volumineux vers les sites actifs.

Afin de pallier ces inconvénients les chercheurs se sont attelés à la mise au point de la préparation de matériaux possédant une forte acidité, avec des ouvertures dans le domaine mésoporeux ( $2\text{nm} < d < 50\text{nm}$ ).

#### I.4. Matériaux mésoporeux zéolithiques :

Les zéolithes sont largement utilisées en catalyse acide, particulièrement en pétrochimie. Toutefois, leur activité n'est pas optimale à cause des limitations diffusionnelles imposées par leur structure microporeuse.

Bien que les matériaux mésoporeux facilitent la diffusion des molécules volumineuses, ils ont été considérés comme matériaux inférieurs aux zéolithes concernant la sélectivité, l'activité et la stabilité [57,58], de plus, les conditions acides (pH très acide) de la synthèse de certains matériaux mésoporeux stable comme le matériau SBA-15 rend l'introduction des hétéroéléments dans ces matériaux difficiles [59, 60].

Pour ces raisons, diverses approches ont été proposées pour contourner ces limitations et notamment la préparation des zéolithes mésoporeuses (voir figure I.8) qui associent l'acidité des zéolithes et les ouvertures de taille dans le domaine mésoporeux, permettra d'étendre les applications des catalyseurs acides zéolithiques non seulement dans l'industrie du raffinage mais également dans le domaine de la chimie fine où les molécules produites sont souvent volumineuses et ne peuvent donc s'accommoder dans les ouvertures d'une zéolithes microporeuse .

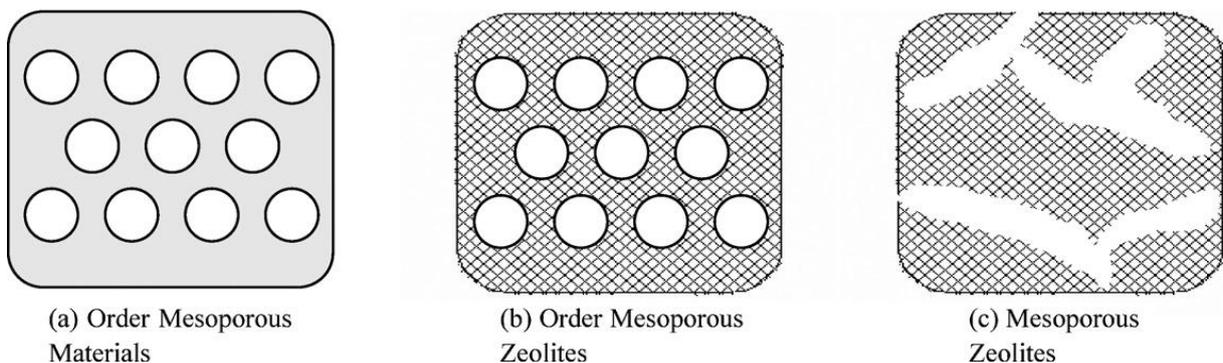


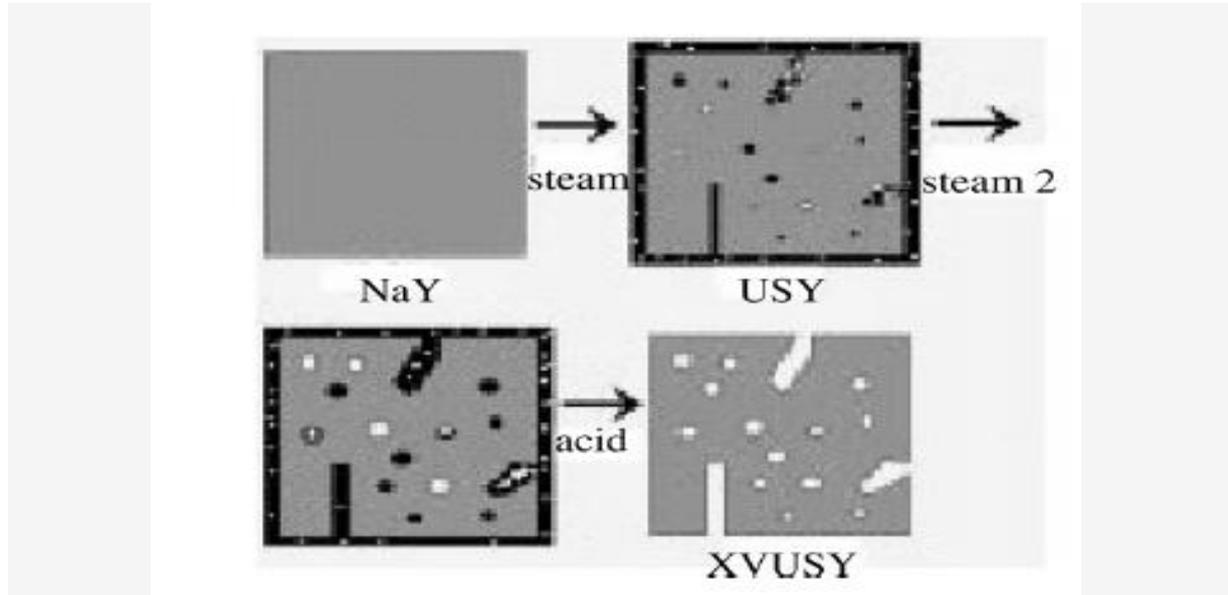
Figure I.8. Catégorisation des matériaux mésoporeux.

Différentes approches de synthèse de cette nouvelle génération de matériaux ont été décrites dans la littérature.

#### I.4.1. Désalumination/désilication :

La désalumination des zéolithes avec des rapports Si /Al élevés était une des premières techniques utilisées pour la création des mésopores dans les zéolithes (4-40nm) afin d'améliorer le transfert de masse et diminuer la formation du coke [61].

Une représentation schématique de la désalumination est donnée dans la figure I.9.



**Figure I.9** .Modèle pour la génération des mésopores dans la zéolithe Y par traitement à la vapeur et lessivage acide. La zéolithe est en gris, l'alumine amorphe en noir et les mésopores sont blancs [61].

Selon la méthode appliquée, la quantité de l'aluminium lessivée de la structure zéolithique peut être faible ou grande ; pour des faibles quantités, résulte une conservation de la microporosité ainsi que l'activité tandis que la mésoporosité et l'accessibilité reste faible [62]. Pour un lessivage important de l'aluminium ; résulte à une augmentation de la mésoporosité, l'accessibilité et la conversion avec une diminution de la microporosité et l'activité [62]. D'autres problèmes se produisent lors de la régénération des catalyseurs zéolithiques désaluminés à haute températures (par exemple dans les FCC, craquage catalytique à fluide), ce traitement conduit à la modification de la porosité de ces catalyseurs et par conséquent des limitations diffusionnelles vont être produites. Ces inconvénients ouvrent la voie à l'utilisation d'un autre procédé de la préparation des zéolithes mésoporeux,

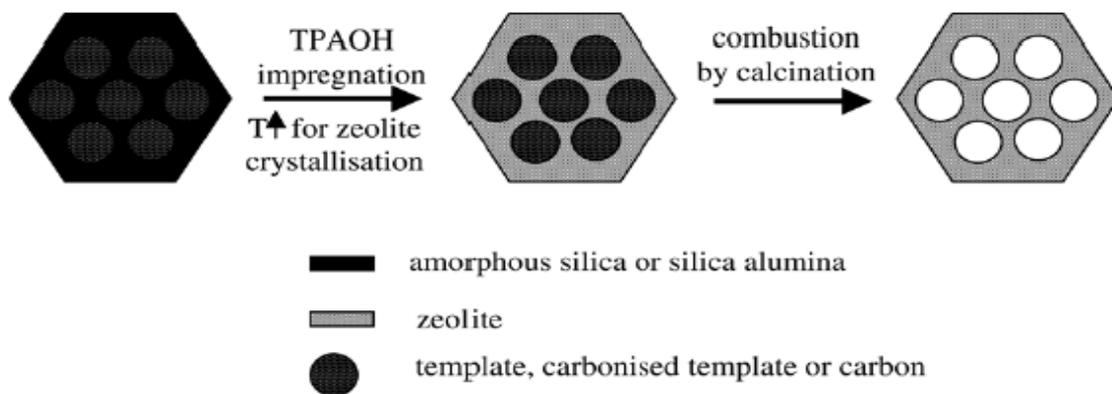
La désilication a été utilisée pour la création des mésopores dans les matériaux zéolithique de type ZSM-5[63] ; c'est un traitement alcalin post-synthèse basé sur l'élimination de la silice de la charpente zéolithique en produisant des mésopores. Une combinaison successive des

post-traitements de désilication suivis d'une désalumination permet une modification des propriétés poreuses et acides de la zéolithe [63]. Afin d'obtenir à la fois de micropores et des mésopores le rapport Si /Al doit être compris entre 25 et 50 après le traitement alcalin. Les surfaces spécifiques atteignant 250 m<sup>2</sup>/g et des pores d'environ 10nm peuvent être obtenues dans cet intervalle du rapport Si/Al [63].

#### I.4.2. Recrystallisation :

Des matériaux mésoporeux purement siliciques ou aluminosilicique sont imprégnés avec le TPAOH (tetrapropylammoniumhydroxide) ou d'autres agents structurants habituellement utilisés dans la synthèse de matériaux zéolithiques. La zéolithisation des parois (ou murs) amorphes des matériaux mésostructurés du départ se fait lors du traitement hydrothermique (figure I.10). Selon cette stratégie, les parois doivent être suffisamment épais pour obtenir des matériaux de bonne qualité. Les matériaux obtenus selon cette stratégie sont appelés matériaux semizéolithique (UL-zéolithes). Le degré de cristallinité peut être modifié par le changement des conditions de synthèse [64]. Les propriétés acides sont intermédiaires entre celles du précurseur amorphe et celles de la zéolithe de référence [64]. Le procédé de recrystallisation doit être contrôlé avec précaution afin d'éviter la formation d'une phase zéolithique séparée [64].

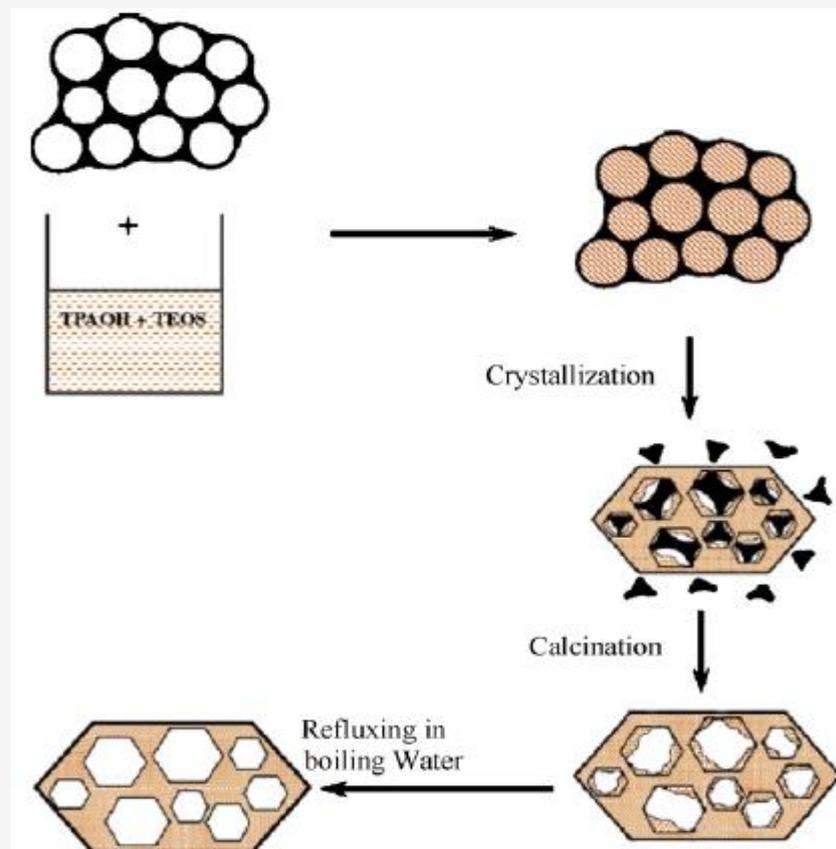
Kloestra et al. [65] ont modifié les matériaux mésoporeux Al-MCM-41 par échange ionique avec le TPA<sup>+</sup> (agent structurant de la zéolithe ZSM-5), les matériaux imprégnés sont ensuite recrystallisés à 120°C en présence du glycérol, ces nouveaux matériaux ont montré une meilleure activité que les matériaux Al-MCM-41 dans le craquage du cumène .Cette méthode a été également utilisé pour modifier le matériau SBA-15 par le TPA<sup>+</sup> [66].



**Figure I.10.** Représentation schématique de la formation de matériaux mésoporeux zéolithiques par recrystallisation de précurseurs mesoporeux amorphes [67].

### I.4.3. Méthodes à base de carbone :

En général, les méthodes à base de carbone commencent par la formation d'une matrice mésoporeuse à base de carbone. Par la suite, les matrices de carbone sont imprégnées par une solution du précurseur zéolithique. Après imprégnation, les nanoparticules de la phase hybride carbone-zéolithe sont chauffées hydrothermiquement afin d'initier la croissance de la zéolithe. Enfin, le matériau obtenu est calciné afin d'éliminer l'agent structurant ce qui conduit à la formation de mésopores à l'intérieur des cristaux de la zéolithe (FigureI.11).



**FigureI.11** : Illustration schématique des matériaux zéolithiques silicalite-1 assemblés avec du carbone mésoporeux [68]

Le premier exemple de synthèse de zéolithes mésoporeuses a été rapporté par Jacobsen et al. [69]. Ils ont utilisé des particules de taille nanométrique de carbone (environ 12 nm) comme agent structurant pour les disperser dans les gels d'aluminosilicates de départ. (FigureI.12).

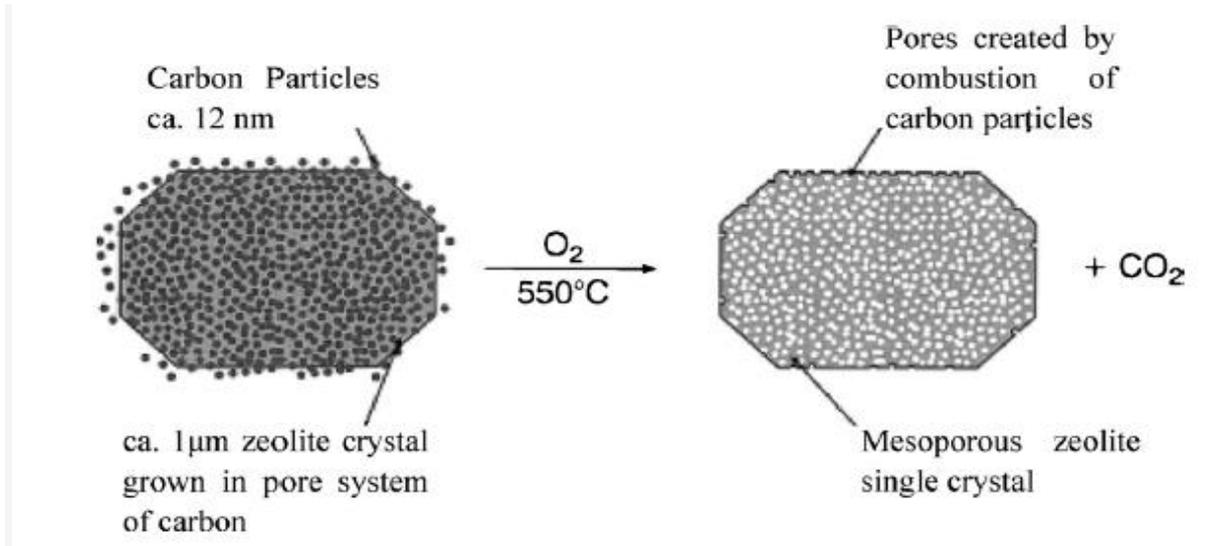


Figure I.12 : Illustration schématique des zéolithes mésoporeuses [69]

Différentes sources de carbone ont été utilisées comme agent structurant : les nanotubes de carbone [69], des fibres de carbone [70, 71,72], un aérogel de carbone [73], les tamis moléculaires de carbone [73,74].

#### I.4.4. Assemblage de nanoparticules de zéolithe:

Les synthèses de matériaux mésoporeux aluminosilicés ordonnés (du type MCM-41 ou SBA-15) par organisation de nanoparticules de zéolithes autour de micelle de surfactant (figure I.13) devraient permettre d'étendre le domaine d'application des matériaux mésoporeux [75-82]. Ces nouveaux matériaux, qui associent des parois zéolithiques et des pores de l'ordre de quelques nm apparaissent particulièrement prometteurs pour des applications dans l'hydrotraitement puisqu'ils possèdent l'acidité forte des zéolithes tout en permettant la diffusion des réactifs encombrés grâce à une taille de pores supérieure à 3 nm.

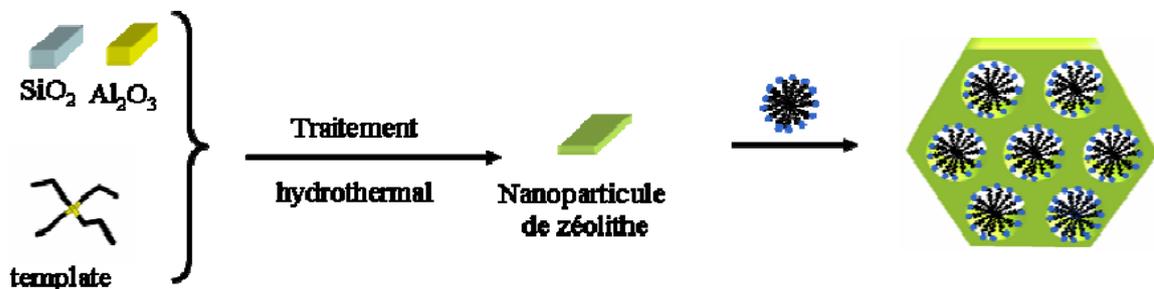


Figure I.13 : Synthèse de matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe autour de surfactant utilisé pour la synthèse de matériaux mésoporeux conventionnels

Liu et al. [75] sont les premiers à avoir reporté la synthèse d'aluminosilicates mésoporeux de structure hexagonale MSU-S (Michigan State University) par assemblage de nanoparticules de zéolithe Y. Le matériau MSU-S est stable après un traitement hydrothermique à 800°C pendant 5h ; à l'inverse le matériau Al-MCM-41 est complètement détruit après le même traitement. Outre sa grande stabilité hydrothermique, le matériau MSU-S est de loin plus actif que le matériau Al-MCM-41. Il est à noter que la calcination n'entraîne pas l'extraction de l'aluminium du réseau du matériau MSU-S, contrairement à ce qui est observé avec le matériau Al-MCM-41. De plus un rapport Si/Al aussi faible que 1,6 est obtenu par le protocole décrit par Liu et al. [75], cette composition est impossible à obtenir par la voie conventionnelle utilisée pour la synthèse des Al-MCM-41. Les nanoparticules de zéolithe Y facilitent donc la formation de matériaux mésoporeux acides ordonnés ayant une teneur élevée en aluminium. La synthèse de tels composés a ouvert la voie à la préparation de matériaux mésoporeux ordonnés par assemblage de nanoparticules d'autres types de zéolithe spécialement MFI et BEA [20,24-28], en utilisant comme agent structurant respectivement les cations tétrapropylammonium et tétraéthylammonium.

Triantafyllidis et al. [83] ont synthétisé des aluminosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes BEA en utilisant trois voies de synthèse ; les deux premières voies utilisent respectivement comme agent structurant le cétyltriméthylammonium et une amine. Quant à la troisième voie, la synthèse est effectuée sans agent structurant. Les trois voies de synthèse conduisent respectivement aux matériaux notés MSU-S/HBEA, MSU-S/WBEA et MSU-S/SBEA et qui ont pour structures respectives, une structure hexagonale, une structure qualifiée de "Wormhole"(le matériau n'a pas d'ordre à longue distance et est constitué de pores de diamètre contrôlé mais qui ne sont pas rectilignes et qui peuvent être interconnectés) et une structure amorphe présentant une mésoporosité interparticulaire. Les matériaux MSU-S/WBEA et MSU-S/SBEA sont plus stables et plus actifs dans le craquage de gasoil que les matériaux de structure hexagonale MSU-S/HBEA et le conventionnel Al-MCM-41 après un traitement hydrothermique sévère (800°C pendant 3h et 100% de vapeur d'eau). Il faut également noter que les matériaux MSU-S/HBEA et MCM-41 ont des activités similaires avant et après traitement hydrothermique ; ce résultat est en contradiction avec ce qui a été trouvé dans le craquage du cumène où les matériaux MSU-S présentent une activité bien plus importante que celle de Al-MCM-41 [76,77]. Les auteurs de cette étude ont expliqué cette différence par la présence de sites acides zéolithiques dans les MSU-S qui sont facilement accessibles au cumène, molécule de petite taille, mais difficilement atteinte par des

molécules plus grosses du gasoil. Zheng et al. [84,85] ont également reporté la synthèse de matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe Beta. Ces matériaux désignés par le générique MAS-5, sont stables dans l'eau bouillante pendant 300h et également en présence de vapeur d'eau à 800°C pendant 2h. Les MAS-5 sont également plus actifs que le conventionnel Al-MCM-41 dans le craquage du 1,3,5 tri-isopropylbenzène. De plus les MAS-5 sont plus actifs que la zéolithe Beta pour l'alkylation du butène 2 avec l'isobutène ; l'acidité (déterminée par thermodesorption d'ammoniac) des MAS-5 est comparable à celle de la zéolithe beta ; la plus grande activité des MAS-5 dans l'alkylation est attribuée à la meilleure diffusion des produits dans les mésopores de ces matériaux. L'acidité et la stabilité des MSU-S et MAS-5 sont attribués à l'incorporation d'unités zéolithiques dans les murs des mésostructures.

Han et al. [86] ont reporté la synthèse en milieu fortement acide ( $\text{pH} < 2$ ) d'aluminosilicates mésoporeux (notes MAS-9) par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc ((OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>, OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène). Les MAS-9 sont plus stables que Al-SBA-15 après un traitement dans l'eau bouillante pendant 120h. De plus, ils sont plus actifs dans le craquage du cumène et du 1, 3,5-triisopropylbenzene.

Les matériaux mésoporeux ordonnés (type SBA-15), obtenus par assemblage de nanoparticules de zéolithes autour de micelles de surfactant, sont des candidats de choix pour des applications non seulement dans le raffinage du pétrole mais également en chimie fine puisqu'ils possèdent l'acidité forte des zéolithes tout en permettant la diffusion des substrats volumineux ne pouvant s'accommoder dans les micropores d'une zéolithe. En outre ces supports qui possèdent les mêmes sites acides que les zéolithes (ponts Si-OH-Al) tout en étant exempt de microporosité, devraient permettre de mieux comprendre les rôles respectifs de la force des sites acides et de la microporosité dans l'activité et la sélectivité des zéolithes en hydrocraquage. La forte activité des zéolithes a été longtemps considéré comme étant une conséquence de la plus forte acidité des sites acides Bronsted de ces supports comparés à ceux des silices-alumines. Cette hypothèse était confortée par le fait que les ponts Si-OH-Al responsables de l'acidité de Bronsted des zéolithes sont absents des silice-alumines amorphes et des supports mésoporeux aluminosilicates conventionnels.

Il faut cependant noter que l'acidité élevée des zéolithes a également été attribuée à un confinement des réactifs ou des intermédiaires réactionnels qui se traduirait soit par leur plus forte adsorption [87-89], soit par une activation des orbitales moléculaires des réactifs [90].

Un obstacle majeur à une vérification expérimental de ces hypothèses est qu'il n'était pas possible, jusqu'à la découverte des matériaux mésoporeux ordonnés de dissocier l'acidité forte des zéolithes de leur microporosité.

Azzi [91] a synthétisé les mésophases Ga-MFI-SBA-15 par assemblage de nanoparticules de la zéolithe Ga-MFI autour d'un surfactant neutre le copolymère tribloc ; ces matériaux présentent une activité importante dans la déshydratation du cyclohexanol [91].

Les rappels bibliographiques concernant les ferrisilicates, les titanosilicates et les chromosilicates par assemblage de nanoparticules de zéolite MFI sont reportés de façon détaillée dans le chapitre III dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

#### **I.4.5. Conclusion :**

Les matériaux mésoporeux présentent un arrangement régulier des pores et d'importantes surfaces spécifiques, de plus le matériau SBA-15 a une stabilité hydrothermique élevée faisant de ce matériau, un matériau potentiel dans diverses applications.

La faible acidité des matériaux mésoporeux limite leurs applications, notamment dans le domaine du craquage catalytique qui nécessite une forte acidité. Par contre, les zéolithes constituent une famille de catalyseurs très intéressante dans ce domaine, il faut cependant noter que leur limitation majeure est la taille de leurs pores ( $d < 1,5\text{nm}$ ) qui bloque la diffusion de substrats volumineux vers les sites actifs.

Afin de pallier ces inconvénients les chercheurs se sont attelés à la mise au point de la préparation de matériaux mésoporeux ordonnées par assemblage de nanoparticules de zéolithes autour de micelle de surfactant devraient permettre d'étendre le domaine d'application des matériaux mésoporeux. Ces nouveaux matériaux, qui associent des parois zéolithiques et des pores de l'ordre de quelques nm apparaissent particulièrement prometteurs pour des applications dans l'hydrotraitement puisqu'ils possèdent l'acidité forte des zéolithes tout en permettant la diffusion des réactifs encombrés grâce à une taille de pores supérieure à 3nm.

**Références :**

- [1] : T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, Chem. Mater., 11(1999) 2633. Chem., 57 (1985) 603.
- [2]: C. Colella , W. S. Wise , Microporous and Mesoporous Materials, 189 (2014) 4.
- [3]: G.L. Woolery, G.H. Kuehl, H.C. Timken, A.W. Chester, and J.C. Vartuli, Zeolites 19:288-296, 1997.
- [4]: D. Barthomeuf, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 49.
- [5]: G. T. Kerr, Journal of Catalysis, 15 (1969) 200.
- [6]: Dwyer, J; Zeolite Microporous Slids, Derouane, E.G. (Ed). (1992) p.303.
- [7]: Reiss, G., Period. Polytechn.,19(1975)137.
- [8]: Breck, D.w., Zeolite Molecular Sieves; John Wiley, New York., 1980.
- [9] : Kast, W;Chem-Ing. Techn.,53(1981)160.
- [10] : Barrer; R.M.,Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, New York, Academic Press., 1978.
- [11] : Mengel, M; Informations Chimie., 99(1983)227.
- [12] : Eichhorn, H., Poggendorf., Ann; Phys. Chem., 105(1858)126.
- [13] : Guisnet, M., rumeau,M., Tyburce, B.,Journm Chem. Phys.,83(1986)(4)225.
- [14] : Sand, L.B., Mumpton, F.A.; Natural Zeolite, Occurrence, Properties and use.,1 978.
- [15] : B.P.Pelrine;Mobil Oil Coporation U.S.Pat., 4(1978) 100,262.
- [16] : G.T.Kokotaulo, S.L.Lawton, D.H.Olson et W.W.Meier; Nature, 272 (1978) 437.
- [17] : H.Van Koningsveld, J. C. Jansen et H. Van Bekkum; zeolite. 10 (1990) 235.
- [18] : W.M.Meier et D.H.Olson; Atlas of zeolite structure types Butter Worth-Heineman, Londres., 1992.
- [19] : E. G. Derouane, Z. Gabelica, Journal of Catalysis, 65 (1980) 486.
- [20] : H. Van Konin gsveld et J.C.Jansen; Microporous Mater., 6 (1996) 156.
- [21] : A.S. Krishna, C.R.Hsich, A.R.English, T.A.Pecocqro et C.W. Kuchler ; Hydrocarbon Processing Nov., (1991) 59
- [22] : M.Guisnet Procèdes selectifs et propres de production d'alkylaromatique sur zeolithes l'actualite chimoque., Avril (1998) 9.
- [23] : R.J.Argauer et G.R. Landolt; brevet etats-unis., 3702886, (1972).
- [24] : R.M.Barrer et P. J.Denny; Journal of the Chemical Society., 971(1961).
- [25] : R.W.Grose et E.M.Flanigen; brevet etats-unis., 4061724 (1977).

- [26]: G.Reding, T.Mœurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 83.
- [27]: M.Pdovan, G. Leofanti, Mareello Solari and E. Moretti;"Zeolite"., 4(1984) 295.
- [28]: M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.*, (1994) 417.
- [29]: D.Tareste, Chapitre I; these de Doctorat (laboratoire de physique statistique- Ecole Normale Supérieure, Paris).
- [30]: J. N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans 2*, 72 (1976) 1525.
- [31]: L. Sepùlveda, J. Cortes, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 5322.
- [32]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1176.
- [33]: C. Y.Chen, S. L.Burkett, H. X.Li, M. E.Davis, *Micro.Mater.* 2 (1993) 27.
- [34]: U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1994) 1387.
- [35]: Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R.Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature.* 368 (1994) 317.
- [36]: S. A.Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia , *Science* . 269 (1995) 1242
- [37]: P. T.Tanev, T. J.Pinnavaia, *Science.* 267 (1995) 865.
- [38]: P. T.Tanev, Y. Liang , T. J. Pinnavia , *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8616.
- [39]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson,B.F. Chmelka et G.D.Stucky, *Science.* 279 (1998) 548.
- [40]: D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2668.
- [41]: C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li and M.E. Davis, *Micro. Mater.*, 2, 27 (1993).
- [42]: M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112 (2008) 338.
- [43]: M. Mesa, L. Sierra, J.-L. Guth, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 70.
- [44]: V. L. Zholobenko , A.Y. Khodakov , M. I.-Clerc, D. Durand, I.Grillo, *Advances in Colloid and Interface Science* 142 (2008) 67.
- [45]: H. Guerba, B. Djellouli, C., V. Pitchon, *C. R. Chimie*, 17 (2014) 775.
- [46]: X. Liu, X.Shi, H. Wang, H.Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 200 (2014) 165.
- [47]: Humphrey H.P. Yiu, Paul A. Wright, Nigel P. Botting , *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 15 (2001) 81.

- [48]: S.Wang, K.Wang, C.Dai, H. Shi, J. Li, *Chemical Engineering Journal*, 262 (2015) 897.
- [49]: M. U. Martines, E.Yeong, M. Persin, A. Larbot, W.F.Voorhout, C.K.U. Kübel, P. Kooyman, E.Prouzet, C. R. *Chimie* 8 (2005) 627.
- [50]: M. Anbia, R.Dehghan, *Journal of Environmental Sciences* 26 (2014) 1541.
- [51]: S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, *J.Colloid. Interface. Sci.* 180 (1996) 623.
- [52]: J.C.Vartuli, C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, A.S.Chu, S.B.McCullen, I.D.Johnson, E.W.Sheppard, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2070.
- [53]: F.Z.El-Berrichi, B.Louis, L.Chérif, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu, *Stud.Surf.Sci.Catal.* 174 (2008) 1307.
- [54]: K.Bendahou, L.Chérif, S.Siffert, H.L.Tidahy, H.Benaïssa, A.Aboukaïs. *Appl.Catal A* 351 (2008) 82.
- [55]: Z.Bailiche, L.Chérif, S.Siffert, R. Cousin, S. Royer, A, Bengueddach, Pronier, S. Siffert, *International Journal of Chemistry*, ISSN:2051-2732, Vol.34, Issue.1 (2013).
- [56] : K.Bendahou, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, 2008.
- [57] : S. P. Naik, A. S.T. Chiang , R.W. Thompson, F.C. Huang, Hsien-Ming Kao , *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 213.
- [58] : A. Karlsson, M. Stocker, R. Schmidt, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27 (1999) 181.
- [59] : Y.Di, Y.Yu, Y. Sun, X.Yang, S. Lin, M. Zhang, S. Li, Feng-Shou Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 62 (2003) 221.
- [60] : Y. Han, Feng-Shou Xiao, S. Wu, Y. Sun, X. Meng, D. Li, and S. Lin , *J. Phys. Chem. B*, 105(2001) 7963.
- [61] : A. H. Janssen, A. J. Koster, K. P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40 (6) (2001) 1102.
- [62] : A. Corma , *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [63] : F. C. Meunier, D.Verboekend, J-P Gilson, J. C. Groen, J.Perez-Ramirez, *Microporous and Mesoporous Materials* , 148 (2012) 115.
- [64] : I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A. A. Maerle, V. I. Zaikovskii, *Microporous and Mesoporous Materials*, 189 (2014) 163.
- [65] : K. R. Kloetstra and J. C. Jansen, *Chem. Commun.*, (1997) 2281.
- [66] : A.A. Campos, L. Dimitrov, C.R. da Silva, M. Wallau, E.A. Urquieta-Gonzalez , *Microporous and Mesoporous Materials* , 95 (2006) 92.
- [67] : J. Wang, M.-O. Coppens, *First International Workshop Inside Pores*, European Network of Excellence, La Grande Motte, (2006) 19.

- [68] : H. Li, Y. Sakamoto, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. Thommes, S. Che, *Microporous Mesoporous Mater.* 106 (2007) 174.
- [69] : C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7116.
- [70] : A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous and Mesoporous Materials* 65 (2003) 59.
- [71] : I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4416.
- [72] : J. Garcia-Martinez, D. Carloz-Amoros, A. Linares-Solano, Y.S. Lin, *Micropor. Mesopor. Mater.* 42 (2001) 255.
- [73] : Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2789.
- [74] : A. Sakthivel, S.J. Huang, W.-H. Chen, Z.-H. Lan, K.-H. Chen, S.- W. Kim, R. Ryoo, S.-T. Chiang, S.-B. Li, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3168.
- [75] : Y.Liu, W.Zhang, T.J.Pinnavaia ; *J.Am.Chem.Soc.*, 122(2000)8791.
- [76] : Y.Liu, W.Zhang, T.J.Pinnavaia ; *Angew.Chem.Int.Ed.*, 40(2001)1255.
- [77] : Y.Liu, T.J.Pinnavaia; *J.Mater.Chem.*, 14 (2004) 1099.
- [78] : Y .Liu, T.J.Pinnavaia; *J.Mater.Chem.*, 12 (2002) 3179.
- [79] : L.Zhu, F.S.Xiao, Z.T.Zhang, Y.Y.Sun, Y.Han, S.L.Qiu; *Catal.Today.*, 68 (2001) 209.
- [80] : S.Zhai, J.Zheng, X.Shi, Y.Zhang, L.Dai, Y.Shan, M.He, D.Wu, Y.Sun; *Catal.Today.*, 93-94 (2004) 675.
- [81] : C.Wang, G.Zhu, X.Cai, T.Shang, L.Zhao, N.Li, R.Wang, Y.Wei, J.Li, S.Qiu; *Topics in Catalysis.*, 35 (1-2) (2005) 25.
- [82] : A.Sakthivel, S.J.Huang, W.H.Chen, Z.H.Lan, K.H.Chen, H.P.Lin, C.Y.Mou, S.B.Liu; *Adv.Funct.Mater.*, 15 (2005) 253.
- [83] : K.S.Triantafyllidis, A.A.Lappas, I.A.Vasalos, Y.Liu, H.wang, T.J.Pinnavaia ; *Catal. Tod.*, 112 (2006) 33.
- [84] : S.Zeng, J.Blanchard, M.Breysse, Y.Shi, X.Su, H.Nie, D.Li ; *App. Cat.A :General.*, 294 (2005) 59.
- [85] : S.Zeng, J.Blanchard, M.Breysse, Y.Shi, X.Su, H.Nie, D.Li; *App.Cat.A:General.*, 298(2006)88.
- [86] : Y.Han, S.Wu, Y.Sun, D.Li , F.S.Xiao, J.Liu, X.Zhang ; *Chem.Mater.*, 14(2002)1144.
- [87] : E. G. Derouane and C. D. Chang, ; *Microporous Mesoporous Mater.*, 35-36 (2000) 425.

- [88] : E. Benazzi, L. Leite, N. Marchal-George, H. Toulhoat and P. Raybaud, J. Catal. 217 (2003) 376.
- [89] : H. Toulhoat, P. Raybaud and E. Benazzi; J. Catal., 221 (2004) 500.
- [90] : A. Corma, H. Garcia, G. Sastre and P. M. Viruel; J. Phys. Chem. B., 101 (1997), 4575.
- [91] : H.Azzi , Mémoire de Magister, Université de TLEMCEM , 2008 .

## *II. Techniques expérimentales*

## II.1. Introduction :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- Diffraction des Rayons X (DRX).
- Détermination de la porosité par chimisorption de N<sub>2</sub> (surface spécifique S<sub>BET</sub>, volume poreux, dimension des pores).
- Caractérisation par la spectroscopie Ultra-violette.
- Caractérisation par la Réduction en Température Programmée.
- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Test d'oxydation du toluène
- Test d'oxydation du cyclohexane

## II. 2. Diffraction des Rayons X :

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

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

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

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

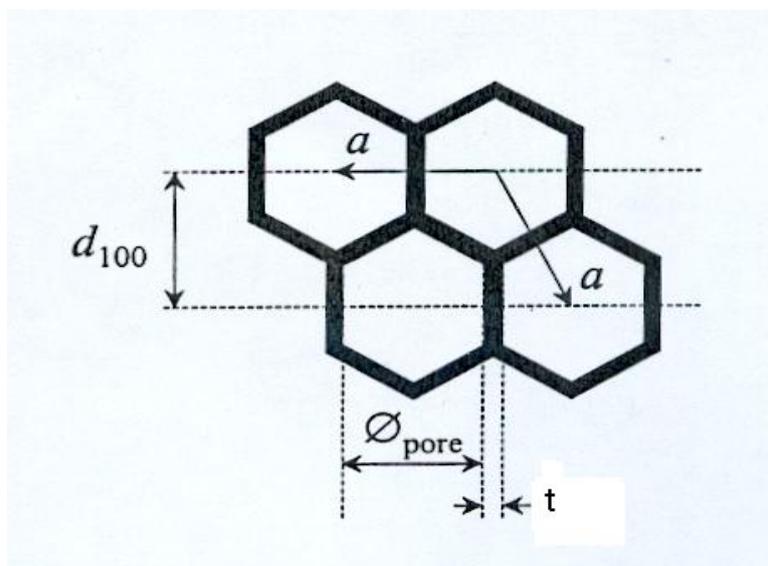
$\lambda$  représente la longueur d'onde K $\alpha$  du cuivre (1,5406 Å),

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

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

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

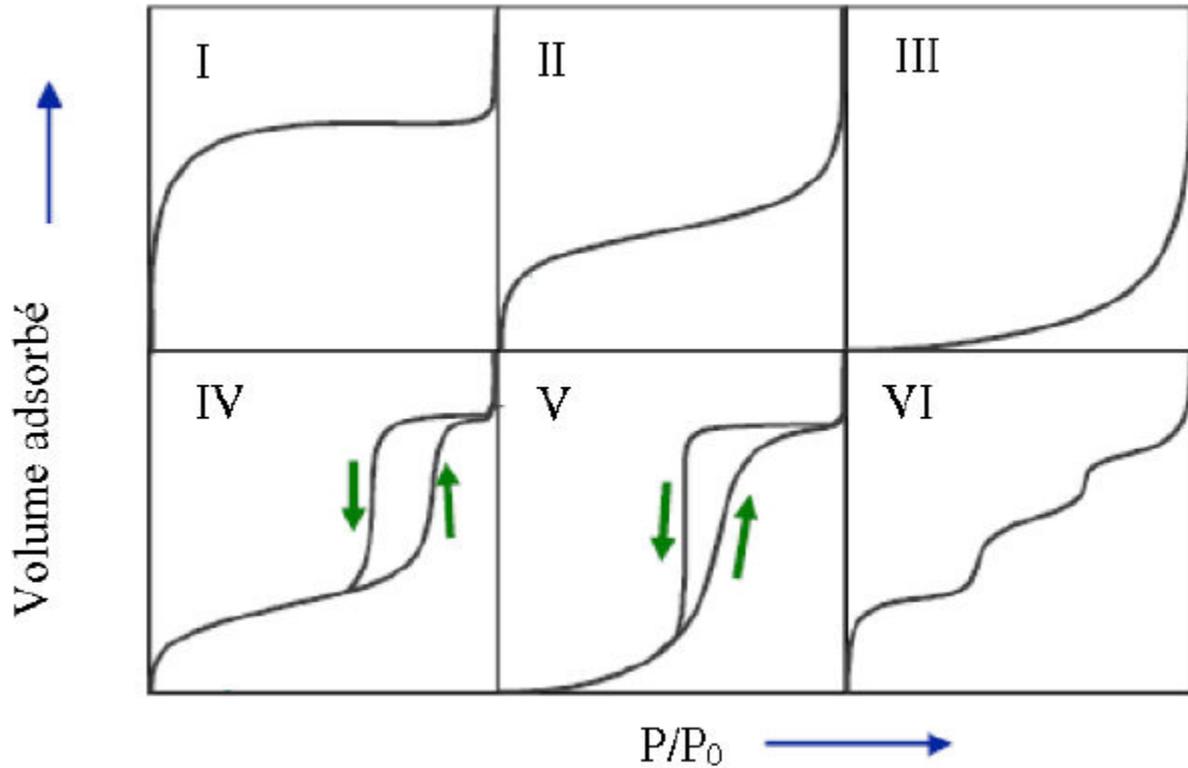
Sur la base d'une maille hexagonale, le paramètre de maille  $a$  peut être rattaché à la distance interréticulaire  $d_{100}$  par la relation :  $a=2d/\sqrt{3}$  (2) (figure II.1) ;  $a$  est la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur du mur. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.



**Figure II.1** : Relation entre le paramètre de maille ( $a$ ), le diamètre poreux ( $\varnothing_{\text{pore}}$ ) et l'épaisseur de mur ( $t$ ) pour une structure hexagonale.

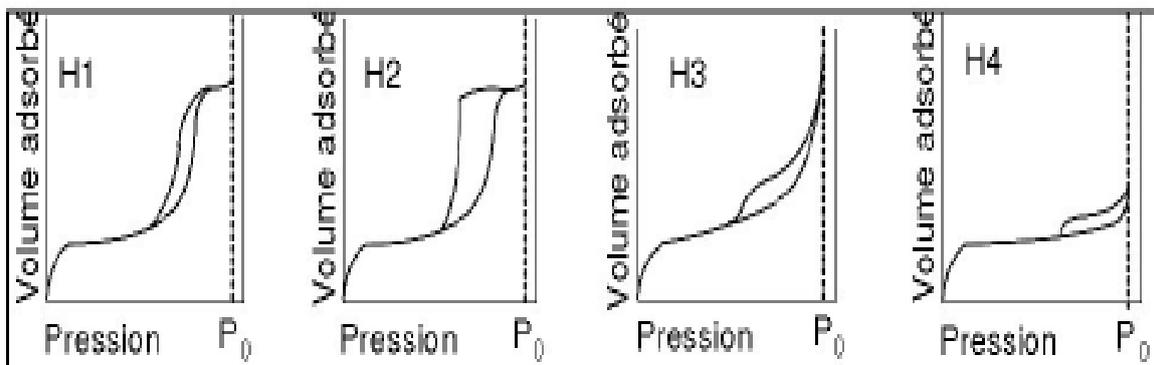
### II.3. Adsorption d'azote :

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification proposée initialement par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT) [1] a été reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC [2] qui a rajouté le cas des isothermes à marche ; La figure II.2 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées : Les isothermes des types II et III sont obtenues pour des solides macroporeux (taille 50nm). Les solides mésoporeux sont représentés par les isothermes IV et V. les courbes III et V sont rarement observées, car elles correspondent à une enthalpie d'adsorption très faible. Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités [1].



**Figure II.2 :** les différentes courbes d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC [2]

Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.3). Différentes formes de pores leur sont associées. La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2. Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.



**Figure II.3 :** Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC [2]

Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Le diamètre poreux moyen peut être déterminé 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 [3] :

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

Tel que :  $\bar{\sigma}$  : est la tension superficielle du condensat.

$V_M$  : le volume molaire à l'état liquide

$\alpha$  : 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 [4], et de Barret, Joyner et Halenda, notée BJH [5].

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. [6] 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 [5], 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'adsorbat 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.

#### **II.4. Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV) :**

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie  $E = h\lambda$ , est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .

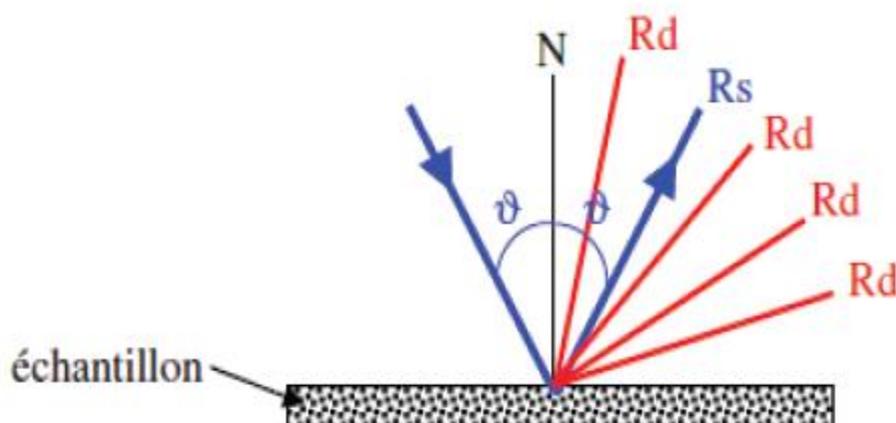
La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la **DRUV** est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchi. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure II.4).

- ❖ La réflexion spéculaire (**RS**) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (**RSV**).
- ❖ La réflexion diffuse (**RD**) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des

directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.



**Figure II.4 :** Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon Pulvérulent

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

#### **Appareillage :**

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi  $I$  doit être comparée à l'intensité incidente  $I_0$  pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre (figure II.5).



**Figure II.5:** Appareil de l'Ultraviolet-visible

### **II.5. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier:**

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- les vibrations d'élongation ( $\nu$ ), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques.
- les vibrations de déformation ( $\delta$ ).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1** principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.

Nombre d'onde / cm-1	vibration
3300 – 3600	$\nu$ (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	$\delta$ (H <sub>2</sub> O) hors du plan
950 – 1300	$\nu$ (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO <sub>4</sub>
800	$\nu$ (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO <sub>4</sub>
450	$\delta$ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO <sub>4</sub>

Les caractérisations sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 1mg d'échantillon dispersé dans 200mg de KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser.

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectrophotomètre IR-FT; AVATAR 320 FT-IR, THERMONICOLET.

#### II.6. Réduction en Température Programmée (RTP) :

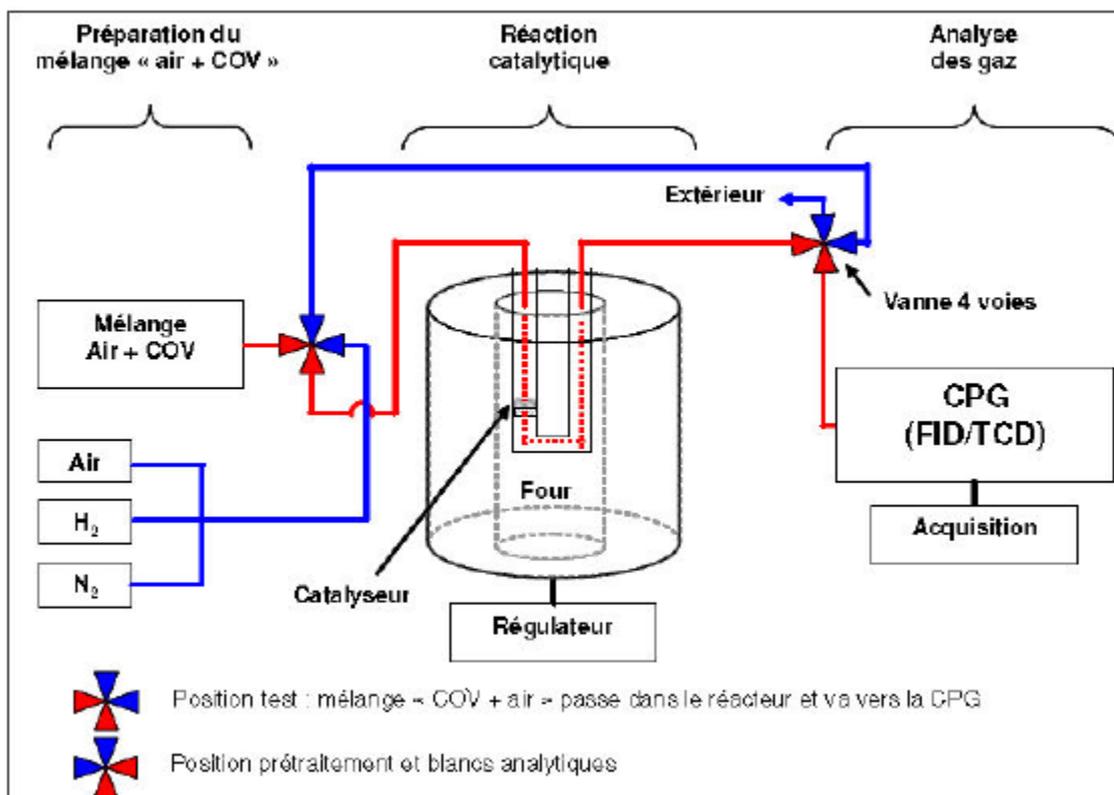
La Réduction en Température Programmée est composée de trois parties. La première partie consiste en la calibration de la consommation d'hydrogène. La deuxième partie est un pré-traitement de l'échantillon sous argon de la température ambiante jusqu'à 250°C afin d'activer le catalyseur en éliminant l'eau et les impuretés déposées à la surface. Enfin, dans une troisième partie, la réduction en température programmée s'effectue en utilisant l'hydrogène dilué dans l'argon (5% Vol. H<sub>2</sub>) à raison de 30 mL.min<sup>-1</sup>.

#### II.7. Test d'oxydation du toluène en phase gazeuse :

Le montage catalytique permet d'étudier l'activité des différents catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène. Les tests catalytiques ont été exécutés à pression atmosphérique et sous flux. Le micro-pilote est entièrement en acier inoxydable à l'exception du réacteur qui est en verre Pyrex. Le test catalytique se déroule en trois étapes: deux étapes d'activation suivies de la réaction catalytique proprement dite.

Au cours du test, un mélange gazeux constitué de COV et d'air dans des proportions définies traverse le catalyseur. L'oxydation du COV est suivie en fonction de la température de la réaction.

Le test catalytique se déroule dans un micro pilote (figure II.6) développé au laboratoire. Cet appareillage permet l'activation du catalyseur sous air et le test sous flux contrôlé du mélange COV + air. Ce montage comporte trois parties: préparation du mélange COV + air, réaction catalytique et analyse des gaz.



**Figure II.6:** Schéma du montage expérimental du test catalytique

Dans la première partie s'effectue le mélange « air + COV ». Pour le test d'oxydation du toluène (COV liquide dans les conditions normales de pression et de température). Dans un souci de travailler dans des conditions proches de la réalité c'est-à-dire à des faibles concentrations en COV et à un débit relativement élevé, un système d'injection basé sur le principe du saturateur a été utilisé. Un container rempli de COV liquide pur est maintenu à température et à pression constantes.

A la différence d'un saturateur classique, le tube est surmonté d'une plaque trouée qui permet la diffusion contrôlée en continu d'une plus faible quantité de COV. Le produit diffusé est mélangé à une source de gaz porteur (air) avec un débit de  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une source parallèle d'air réglée par un débitmètre massique permet d'augmenter le débit du gaz porteur et de diminuer la concentration en COV. La régulation du débit total est assurée par une buse sonique (orifice calibre de quelques centièmes de millimètre au travers duquel on

applique une différence de pression supérieure au double de la pression en aval). Le saturateur se trouve dans un four, permettant de contrôler la quantité de COV liquide diffuse. Une augmentation de la température entraîne une plus grande tension de vapeur du COV liquide et par suite une plus grande quantité de produit diffuse.

Une calibration préalable pour le toluène a été effectuée afin de déterminer en fonction de la température du saturateur la quantité de COV liquide diffusée par unité de temps. Pour cela, le débit, exprimé en nanogramme de COV par minute est mesuré à différentes températures. La courbe obtenue par extrapolation exponentielle de ces mesures permet de suivre l'évolution du débit en fonction de la température, et donc de déduire pour chaque température du saturateur la masse de COV liquide diffusée par minute.

Dans la deuxième partie de ce montage, s'effectue la réaction catalytique. Le catalyseur est placé dans un réacteur en U lui-même introduit dans un four tubulaire dont on peut régler la température. Deux thermocouples (type K) sont utilisés. Le premier est placé dans le four et relié à un régulateur. Il permet de mesurer la température du four et la vitesse de la montée en température. Le deuxième est introduit dans le puits thermométrique du réacteur en quartz et est relié à un afficheur permettant le suivi de la température du lit catalytique avec précision.

Dans la troisième partie s'effectue l'analyse des gaz en sortie. Celle-ci s'effectue à l'aide d'une Chromatographie en Phase Gazeuse (microGC) VARIAN CP-4900. La micro GC VARIAN CP- 4900 est constituée de trois modules distincts. Chaque module peut être assimilé à un chromatographe fonctionnant séparément. Un module est constitué d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur. Le premier module permet de séparer le CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures légers (jusqu'à 3 atomes de carbones). Il est équipé d'une colonne Hayesep A et d'un TCD. Le second module est équipé d'une colonne CP-wax 52CB et d'un TCD. Il permet de séparer les BTEX (benzène, toluène, éthyle benzène, ortho-xylène, méta-xylène et para-xylène). Le troisième module permet la séparation de CO et du CO<sub>2</sub> à l'aide d'une colonne CP-COx et d'un TCD.

## **II.8. Test d'oxydation du cyclohexane en phase liquide :**

### *II.8.1. Description du test catalytique :*

La réaction d'oxydation du cyclohexane sur les différents catalyseurs mésoporeux calciné (100mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 373K, en utilisant TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports volumiques acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement 15 :2 :2.

Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant un temps donné.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

### II.8.2. Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG) :

Les analyses des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ainsi que les réactifs se font sur un chromatographe en phase gaz (SCHIMADZU GC-14B); équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP, d'une longueur 30m, diamètre 0,3mm, l'épaisseur du film 0,25 $\mu$ m ; et d'un détecteur FID, couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-R8A.

La colonne sert à séparer respectivement les composants: cyclohexane, acétonitrile, cyclohexanone , cyclohexanol .

Nous utilisons l'azote comme gaz vecteur.

La conversion du cyclohexane, en pourcentage, est calculée pour chaque catalyseur à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = 100 * ([\text{cyclohexane consommé}] / [\text{cyclohexane initial}])$$

Ou encore

$$\text{Conversion} = 100 * (C_0 - C_1 / C_0)$$

Où

$C_0$  : la concentration initiale du cyclohexane

$C_1$  : la concentration finale du cyclohexane

Le calcul de la sélectivité se fait par la relation suivante :

$$\text{Sélectivité (\%)} = 100 * (C[\text{produit désiré}] / C[\text{cyclohexane transformé}])$$

### II.8.3. Etalonnage de la CPG :

L'étalonnage de la CPG consiste à déterminer les coefficients de réponse des différents réactifs et produits de la réaction. Dans ce contexte, nous avons préparé des mélanges de compositions différentes et connues des produits et réactifs de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les mélanges contiennent du cyclohexane, du cyclohexanol, du cyclohexanone et de l'acétonitrile. De plus tous ces composés doivent être injectés, chacun seul, dans le but de connaître le temps de rétention de chacun deux. Enfin ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

L'étalonnage est basée sur l'utilisation des aires et des concentrations des réactifs et produits.

La relation entre l'aire du pic et la concentration est donnée par l'équation suivante :

$A = \lambda * C$  ; avec A est l'aire du pic, et  $\lambda$  c'est le coefficient de réponse, et C : la concentration (réactif ou produit).

**Références :**

[1]: S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.

[2]: T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, Chem. Mater., 11 (1999) 2633. Chem., 57 (1985) 603.

[3]: S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 2<sup>ème</sup> Edition, Chap 3, (1982)

[4]: G. Horvath and K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Jpn., 16 (1983) 470.

[5]: E. P. Barrett, L G. Joyner and P. P. Halende, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 373.

[6]: C. Y.Chen, S. Q. Xiao and M. E. Davis, Micro. Mater ; 4 (1995) 1.

*III. SYNTHÈSE ET  
CARACTÉRISATION DES  
MATÉRIAUX MESOPOREUX  
PRÉPARÉS PAR ASSEMBLAGE  
DE NANOPARTICULES DE  
ZEOLITHE*

### **III.1 RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE :**

#### **III.1.1 Synthèse des ferrisilicates mésoporeux**

L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux et microporeux est largement utilisée pour modifier les propriétés des catalyseurs poreux (structures micro-et mésoporeuses.). Les propriétés d'acidité et les propriétés redox peuvent être modifiées par l'insertion de fer dans la structure. La substitution des sites intra-réseau modifie l'acidité, tandis que le fer dans les positions extra-réseau peut générer des centres redox.

Les matériaux microporeux échangés par le fer ont été employés avec succès dans beaucoup d'applications catalytiques telles que l'oxydation catalytique sélective de  $\text{NH}_3$  [1], la réduction catalytique sélective des  $\text{NO}_x$  par l'ammoniac et les hydrocarbures [2,3], la déshydrogénation oxydative du propane en propène [4] et la décomposition directe de  $\text{N}_2\text{O}$  [5-7]. Les catalyseurs FeZSM-5 de différents rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été préparés par voie hydrothermale et testés dans la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de  $\text{N}_2\text{O}$  [8]. La conversion de l'éthylbenzène a été étudiée selon la nature des cations ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ) dans la structure ferrisilicate et le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il a été trouvé que le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  a une influence importante sur l'activité catalytique; le catalyseur dont le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Fe}_2\text{O}_3=30$  a exhibé la meilleure activité. En outre il a été trouvé qu'en comparaison avec le sodium, la présence du potassium exalte la sélectivité en styrène et que les catalyseurs sont plus actifs en présence de  $\text{N}_2\text{O}$ .

M. Khatamian et al. [9] ont également étudié des ferrisilicates de type ZSM-5 échangés au potassium ou sodium nommés respectivement K-FZ et Na-FZ. Il a été trouvé que la présence du cation ( $\text{K}^+$ ) dans la structure des ferrisilicates augmente le volume poreux et la surface spécifique et que les matériaux K-FZ contiennent plus de sites acides que les matériaux Na-FZ.

Ces tamis moléculaires sont microporeux avec des tailles de pores inférieures à 15 Å donc trop étroits pour les réactions d'oxydation de molécules organiques volumineuses.

La taille des pores (15-100 Å) des matériaux mésoporeux du type M41S facilite la diffusion des grosses molécules. L'uniformité des mésopores fait que ces matériaux sont de meilleurs supports que la silice amorphe; ceci a ouvert la voie à la préparation de nouveaux matériaux mésoporeux modifiés par le fer. L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux a été reportée [10-18].

La majorité des travaux reportant la synthèse de matériau FeSBA-15 concerne l'incorporation du fer par voie post-synthétique [15-18]. Bell et al. [17] ont reporté la présence

d'espèces de fer isolées dans le matériau Fe/SBA15 ; ces sites isolés montrent une activité élevée en oxydation sélective. L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux siliciques de type SBA-15 a été rapportée par F.Martinez et al. [19] ; l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 a été étudiée en fonction des conditions de synthèse à savoir : la méthode d'introduction du fer (synthèse directe ou post- synthèse), la source du fer ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ), la méthode d'élimination de l'agent structurant (calcination ou extraction) et la température de la synthèse.

Les différentes techniques spectroscopiques utilisées ont montré que les espèces de fer se substituent partiellement ou se greffent à la surface du matériau ; la présence de clusters d'oxydes de fer « extra-réseau » a également été montrée. Ces matériaux Fe-SBA-15 présentent une surface spécifique élevée, des dimensions de pores bien définies et une stabilité hydrothermique remarquable qui sont des caractéristiques intéressantes dans les processus d'oxydation catalytique.

Des travaux ont également été reportés sur la synthèse d'oxyde de fer supporté par le matériau mésoporeux SBA15 [20-24]. Y.Sun et al. [24] ont reporté que l'oxyde de fer est présent sous forme de nanoclusters hautement dispersés dans le matériau SBA15, ces auteurs ont trouvé que les nanoclusters d'oxyde de fer supportés par le matériau SBA-15 sont très actifs dans la benzylation du benzène par le chlorure de benzyle et ceci même à une faible température ( $313\text{K}^\circ$ ) ; il est connu que les catalyseurs solides à base de fer ne peuvent initier la réaction à une température aussi basse [25] ce qui indique que les nanoclusters d'oxyde de fer sont très actifs dans cette réaction .

E.Byambajav et Y.Ohtsuba [26] ont étudié le craquage d'un mélange d'asphaltène (issu du pétrole brut) sur le matériau Fe/SBA15 préparé par incorporation du fer par voie post-synthétique. Ces auteurs ont trouvé que :

- la conversion d'asphaltène augmente linéairement quand le diamètre des pores augmente de 4,5 à 12 nm et atteint 65% de conversion. Au-delà de 12 nm de diamètre, l'accroissement de la conversion est faible.
- les propriétés texturales du matériau Fe/SBA15 sont pratiquement inchangées après craquage et recalcination pour l'élimination du coke.
- les espèces de fer sont hautement dispersées dans les mesopores de la SBA15 et sont présents sous forme de FeS.

Li et al. [27] ont préparé le matériau mésoporeux FeSBA15 par synthèse hydrothermale en milieu moyennement acide ; le pH de la solution a été modifié en utilisant des solutions de

HCl à différents pH, ces auteurs ont trouvé que la nature des espèces de fer formées dépend sensiblement du pH de la synthèse ; les ions de fer isolés sont formés seulement à pH inférieur à 2. La préparation de matériaux avec des sites actifs isolés uniformément distribués est cruciale pour l'obtention de catalyseurs très actifs et très sélectifs.

Bachari et al. [28, 29] ont montré que le catalyseur mésoporeux Fe-HMS est un catalyseur efficace dans l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle et que cette efficacité est liée aux propriétés d'oxydo-réduction du fer. Contrairement aux acides de Lewis, ce type de catalyseur présente une faible sensibilité à l'eau et peut facilement être régénéré.

Il a été rapporté que la teneur en fer dans les matériaux mésoporeux Fe-MCM-41 préparés par synthèse directe ou par voie post-synthétique n'excède pas 8,2% en poids [30], ce qui limite leurs applications. Pour y remédier Baoshan Li et al. [31] ont fait la synthèse de ce type de matériaux par ajustement de pH ; le pH est inférieur à 2 au début de la synthèse puis il est ajusté à 11 au cours de l'étape hydrothermale ; une teneur en fer de 10.5% en poids (Si / Fe = 8) a ainsi été obtenue. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes techniques, les résultats ont montré que ces matériaux ont une structure hexagonale analogue à celle de la MCM-41 et que les atomes de fer sont en coordination tétraédrique dans le réseau de la silice. Ces matériaux sont actifs dans l'hydroxylation du phénol en milieu aqueux en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant, une conversion du phénol de 52% a été atteinte dans les conditions expérimentales optimales.

Hongchuan Xin et al. [32] ont décrit la synthèse hydrothermale de ferrisilicates mésoporeux ordonnés notés MFS-n (où n est le rapport molaire Fe/Si dans le mélange initial), en utilisant l'acétylacétonate de fer comme source de fer, un mélange de silicate de sodium et de TEOS comme source de silice et le pluronic copolymère P123 comme agent structurant, dans des conditions acides douces (pH 4,4). La caractérisation par diffraction des rayons X, adsorption de N<sub>2</sub>, MET, UV-vis et EPR ont montré que ces matériaux ont une structure mésoporeuse hexagonale bien ordonnée et une distribution étroite de la taille des pores ; en outre le fer est en grande partie en coordination tétraédrique ce qui est attribué aux conditions acides douces et la meilleure adéquation du taux d'hydrolyse de la source de silice et la source de fer lors de la synthèse dans ces conditions. Une structure proposée des matériaux MFS-n est illustrée dans la figure III.1. Les MFS-n sont actifs dans l'hydroxylation du phénol dans l'eau en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant.

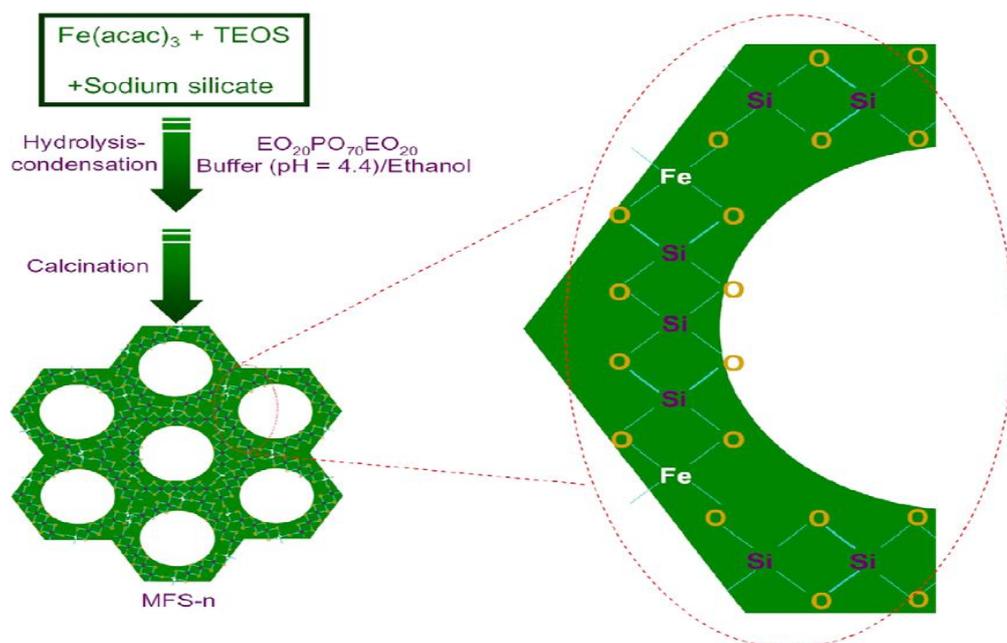
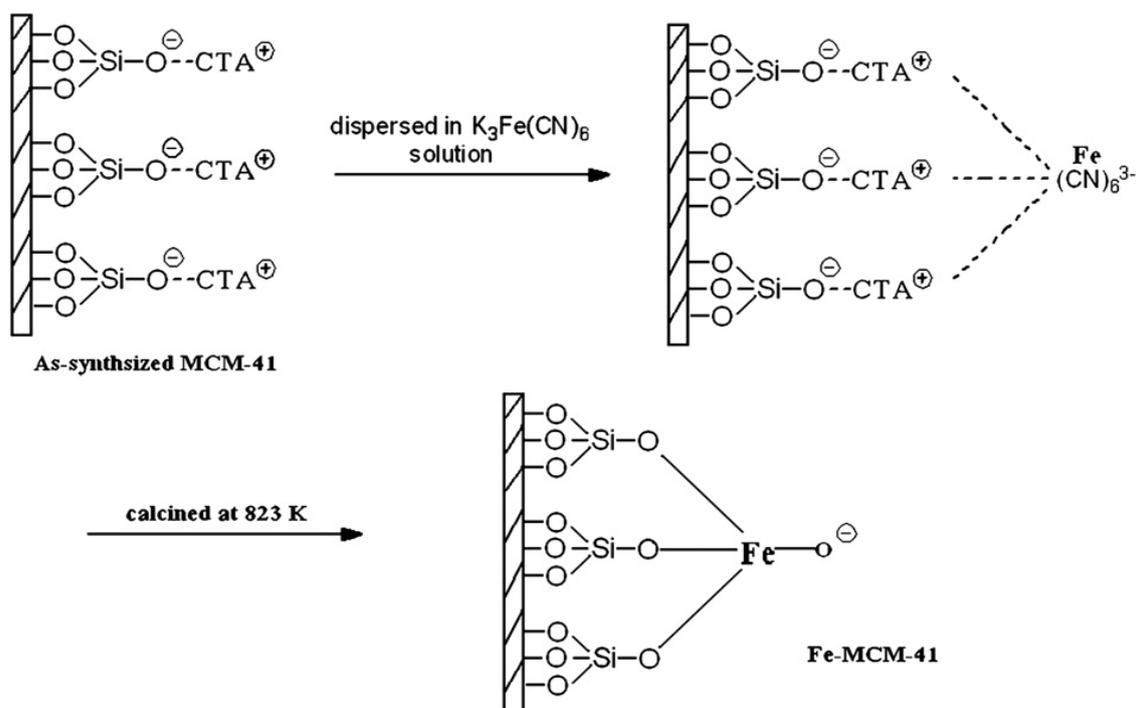


Figure III.1 : structure proposée des matériaux MFS-n [32]

Baoshan Li et al. [33] ont préparé les matériaux mésoporeux Fe-MCM-41 à haute teneur en fer en utilisant la méthode hydrothermale directe sous des conditions alcalines, de l'acide tartrique comme réactif complexant et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en tant qu'agent structurant. Les matériaux résultants possèdent des surfaces spécifiques élevées (1182-782  $\text{m}^2/\text{g}$ ), un volume poreux important (1,18 à 2,86  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et un diamètre des pores de 3,8 nm. Il est à noter que la structure mésoporeuse est préservée jusqu'à une teneur en Fe de 13,21% en poids ; en outre le fer est en grande partie en coordination tétraédrique. Ces matériaux présentent une excellente performance catalytique dans l'oxydésulfuration du dibenzothiophène.

Baoshan Li et al. [34] ont proposé un mécanisme de formation des matériaux mésoporeux Fe-MCM-41 préparés en utilisant le ferricyanure de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ) comme source de fer (Figure III.2).



**Figure III.2 :** mécanisme de formation des matériaux mésoporeux Fe-MCM-41[34]

Hamidi [35] a synthétisé les matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 de différents rapports Si/Fe préparés par voie post-synthèse en utilisant comme sel précurseur FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, l'évolution structurale et texturale de ces matériaux a été suivie à l'aide des techniques d'absorption atomique, diffraction des rayons X, adsorption d'azote et spectroscopie infrarouge; les résultats obtenus montrent que l'introduction du fer par voie post-synthèse dans le matériau SBA-15 est quasi-totale, elle n'entraîne pas de modification structurale et maintient la structure mésoscopique de ce matériau et le fer est en grande partie en coordination tétraédrique dans le réseau silicaté; il coexiste à côté du fer tétraédrique (fer du réseau), le fer extra-réseau et/ ou la présence de clusters d'oxyde de fer .

Y.Han et al. [36] ont reporté une nouvelle stratégie de synthèse en milieu fortement acide (pH<2) de ferrisilicates mésoporeux MFS-9 par assemblage de nanoparticules de Fe-MFI autour du copolymère tribloc (Agent structurant de la SBA-15). Les MFS-9 sont plus stables que la SBA-15 après un traitement dans l'eau bouillante pendant 100h ; Cet accroissement de la stabilité hydrothermique est attribué à l'incorporation des unités primaires de zéolithe Fe-MFI dans les parois de ces matériaux. De plus, les MFS-9 sont plus actifs que les Fe-MCM-41 et FeS-1 dans l'hydroxylation du phénol et du 2,3, 6 triméthylphénol.

### III.1.2. Synthèse des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes :

Parmi les différents hétéroatomes introduits dans les matrices silicatées pour leur caractère redox, le titane est l'un des plus intéressants, comme le révèlent le grand nombre de titanosilicates synthétisés et leurs performances catalytiques dans un grand nombre de réactions chimiques [37]. Le nombre de publications par an liées aux titanosilicates est sans cesse croissant depuis les premières publications au début des années 80 (Figure III.3) [38].

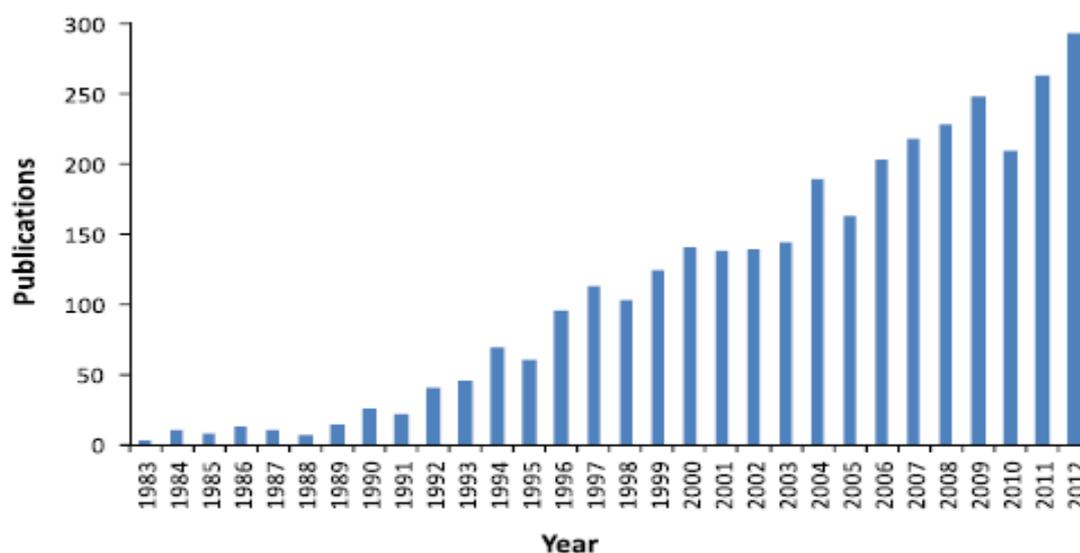


Fig. 1. Number of scientific reports per year related to titanosilicate materials. Source: SciFinder.

#### Figure III.3 : Publications par an des titanosilicates[38]

Les catalyseurs zéolitiques à base du titane présentent un grand intérêt dans l'oxydation sélective. Depuis la découverte des matériaux microporeux TS-1 par Enichem [39], une série de titanosilicates microporeux, Ti-ZSM-12[40], Ti-ZSM-48[41], Ti-Beta [42], Ti-MFI-MW [43], ETS-10[44], a été reportée et dont les propriétés catalytiques sont remarquables. Récemment, une nouvelle méthode de synthèse des TS-1 a été développée en utilisant le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) comme régulateur de l'alcalinité, cette stratégie de synthèse a permis d'augmenter la teneur du titane intra-réseau; un rapport Si / Ti = 40 a été obtenu et qui est bien plus faible que celui obtenu (Si / Ti = 56) par synthèse classique [45].

Il faut cependant noter que l'un des inconvénients de titanosilicates microporeux est leurs pores trop petits qui empêchent la diffusion des réactifs encombrants rencontrés en chimie fine et dans l'industrie pharmaceutique. Afin de pallier cet inconvénient, les chercheurs se sont attelés à la mise au point de titanosilicates mésoporeux; MesoTS-1 [46],

Ti(MCM-41, Ti HMS, Ti SBA-15, Ti SBA-1 [47-51] ont été reportés. Ces titanosilicates mésoporeux ont des diamètres de pores de 30-60 Å et sont actifs dans l'oxydation de réactifs volumineux sous des conditions douces ; il faut cependant noter que comparativement avec les TS-1 et Ti-Beta, les titanosilicates mésoporeux ont une activité oxydante et une stabilité hydrothermique plus faibles, ce qui limite leur applications.

Cette faible capacité d'oxydation et de stabilité hydrothermique, par exemple pour Ti-MCM-41, peut être attribuée à la nature amorphe des murs des mesoporeux) [52]. Afin d'y remédier, une nouvelle stratégie de synthèse de matériaux mésoporeux a été développée ; cette dernière consiste à synthétiser des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes autour des surfactants utilisés dans la synthèse classique pour la structuration des matériaux mésoporeux ; c'est selon cette nouvelle stratégie que les titanosilicates mésoporeux (MTS-9) ont été synthétisés en utilisant des nanoparticules de zéolithe TS-1 autour du tribloc copolymère P123 en milieu fortement acide [53] ; la caractérisation par DRX et MET indiquent clairement que le MTS-9 a une structure hexagonale ordonnée et des mésopores de taille uniforme. Ce matériau présente une stabilité hydrothermique très élevée et il est plus stable que les matériaux Ti-MCM-41 et SBA-15 ; en effet la structure de MTS-9 est préservée après un traitement dans l'eau bouillante pendant plus de 120 h. Le MTS-9 possède des murs plus épais que les MCM-41 et SBA-15 ce qui explique leur meilleure stabilité. Les performances catalytiques des catalyseurs MTS-9, Ti-MCM-41 et TS-1 dans l'oxydation de composés aromatiques par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentées dans le tableau III.1 [54].

**Tableau III.1.** Performances catalytiques des matériaux mésoporeux MTS-9, Ti-MCM-41 et TS-1 dans l'oxydation de composés aromatiques par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [54] :

Samples	Reactions	TOF	Conv. (%)	Product selectivity, (%)		
				P1	P2	P3
MTS-9	Phenol hydroxylation <sup>a</sup>	6.8	26.3	59.5	39.8	0.7
Ti-MCM-41	Phenol hydroxylation <sup>a</sup>	0.5	2.5	60.1	38.0	1.9
Ti-HMS <sup>b</sup>	Phenol hydroxylation <sup>a</sup>	0.1	0.5	58.5	41.5	0.5
TS-1 <sup>c</sup>	Phenol hydroxylation <sup>a</sup>	5.5	28.0	50.4	48.6	1.0
MTS-9	Styrene epoxidation <sup>d</sup>	9.4	56.4	28.0	29.3	42.7
Ti-MCM-41	Styrene epoxidation <sup>d</sup>	6.1	48.3	–	–	100
TS-1 <sup>c</sup>	Styrene epoxidation <sup>d</sup>	5.2	54.6	13.3	58.3	29.0
MTS-9	Trimethylphenol hydroxylation <sup>e</sup>	7.4	18.8	66.7	21.1	12.2
Ti-MCM-41	Trimethylphenol hydroxylation <sup>e</sup>	1.4	4.1	25.5	69.8	4.6
Ti-HMS <sup>b</sup>	Trimethylphenol hydroxylation <sup>e</sup>	0.5	2.0	25.0	70.0	5.0
TS-1 <sup>c</sup>	Trimethylphenol hydroxylation <sup>e</sup>	0.3	1.2	71.1	17.6	11.3

<sup>a</sup>Reaction conditions: water as a solvent, reaction temperature at 80 °C, phenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3/1 (molar ratio), reaction time for 4 h, catalyst/phenol = 5% (weight ratio). The products are catechol (P1), hydroquinone (P2), and benzoquinone (P3). The product of tar is not included.

<sup>b</sup>Ti-HMS with Si/Ti ratio of 30.

<sup>c</sup>TS-1 with Si/Ti ratio of 30.

<sup>d</sup>Reaction conditions: Aceton as a solvent, reaction temperature at 45 °C styrene/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3/1(molar ratio), reaction time for 5 h, catalyst/phenol = 5% (weight ratio). The products are styrene epoxide (P1), phenylacetaldehyde (P2), and benzaldehyde (P3).

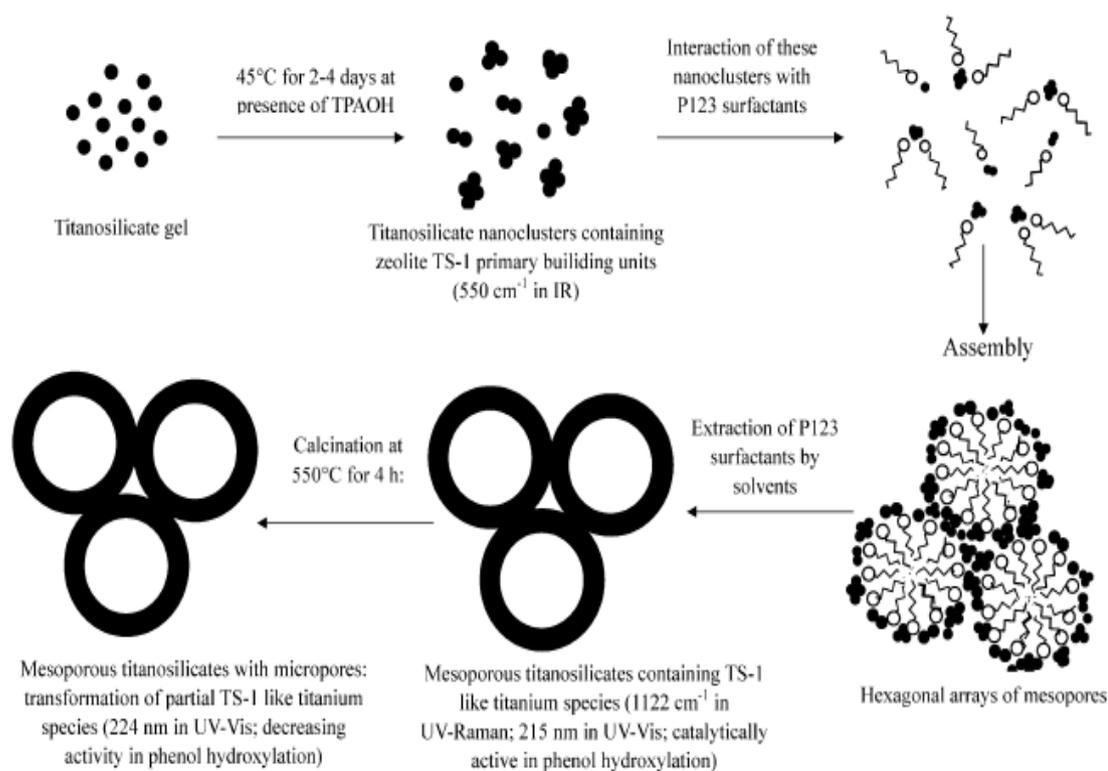
<sup>e</sup>Reaction conditions: Acetonitrile as a solvent, reaction temperature at 80 °C, trimethylphenol/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 3/1(molar ratio), reaction time for 4 h, catalyst/phenol = 5% (weight ratio). The product are trimethylhydroquinone (P1), trimethylbenzoquinone (P2), others (P3).

Dans l'hydroxylation du phénol en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le Ti-MCM-41 montre une très faible activité catalytique (conversion du phénol=2,5%) tandis que le MTS-9 montre une activité bien supérieure à celle de Ti-MCM-41 (conversion =26%,) et comparable à celle de TS-1 [39]. Dans l'hydroxylation de 2,3,6-triméthylphénol, Ti-MCM-41 et TS-1 sont inactifs, pour Ti-MCM-41 à cause de la faible activité oxydante des espèces Ti localisées dans la paroi amorphe de Ti-MCM-41 et pour TS-1 à cause de la présence des micropores qui empêchent la diffusion des molécules encombrantes comme le 2,3,6-triméthylphénol. A l'inverse, le MTS-9 est actif pour cette réaction avec une conversion de 18,8% ce qui indique que le MTS-9 est un catalyseur potentiel pour l'oxydation de molécules encombrantes.

Les espèces Ti actives dans le MTS-9 ont été caractérisées par des techniques UV-visible et UV-Raman. Le spectre UV-visible pour MTS-9 présente une bande d'absorption aux environs de 215 nm, similaire à celle de la TS-1 ce qui indique que l'environnement de coordination de Ti dans le MTS-9 est similaire à celui de la TS-1. Par contre, le Ti-MCM-41 montre un maximum d'absorption à 230 nm et qui est attribué au titane avec un nombre de coordination entre 4 et 6 [55]. En outre, la spectroscopie UV-Raman montre que la MTS-9 présente une bande à 1122 cm<sup>-1</sup> similaire à celle de TS-1 (1125 cm<sup>-1</sup>) [56] et qui est attribuée à la présence

de Ti en coordination tétraédrique dans la MTS-9. L'activité catalytique élevée de MTS-9 est expliquée par la présence de Ti en coordination tétraédrique dans les parois des mésopores contenant des unités primaires et secondaires de zéolithe TS-1 ce qui a été mis en évidence par spectroscopie IR qui a révélé la présence de la bande à  $550\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des anneaux à 5 côtés dans la zéolithe TS-1 [57,58] ; par contre cette bande est absente dans les Ti-MCM-41.

Un mécanisme détaillé de la formation des titanosilicates MTS-9 a été proposé par Xiangju Meng et al [59] (figure III.4).



**Figure III.4 :** Mécanisme de la formation des titanosilicates MTS-9 [59]

Xiao et al. ont Synthétisé de nouveaux matériaux (Ti-JLU-20) à haute température ( $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), en utilisant comme agents structurants un mélange de tensioactifs, l'un fluoré (FC-4) et l'autre le copolymère tribloc (P123)[60] ; il a été trouvé que les espèces de titane en coordination tétraédrique dans Ti-JLU-20 sont plus stables thermiquement que celles dans MTS-9. En outre, Ti-JLU-20 est plus actif que MTS-9 dans des réactions d'oxydations.

Tatsumi et al. ont reporté que l'addition de sels d'ammonium lors de la synthèse de la MTS-9 exalte la stabilité thermique et l'activité catalytique des espèces de titane de la MTS-9 dans l'hydroxylation du phénol et le 2,3,6-triméthylphénol [61]

La synthèse à haute température des titanosilicates mésoporeux a été rapportée par plusieurs groupes [62-65] ; celle-ci offre la possibilité de synthétiser une MTS-9 avec une

meilleure stabilité thermique et des espèces de titane en coordination tétraédrique actives dans les réactions d'oxydation.

Y. Zou et al. [65] ont synthétisé une série de titanosilicates mésoporeux (MTS-9x où x est la température de la synthèse) en milieu acide par assemblage de titanosilicates avec le tribloc copolymère (P123) à des températures allant de x =100 à 180°C. La caractérisation des MTS-9x montre la présence à la fois des unités de construction primaires et secondaires de la zéolithe TS-1 dans leur structure, d'une manière similaire à celle de la MTS-9. Il faut cependant noter que la stabilité thermique des espèces de titane en coordination tétraédrique dans les MTS-9<sub>160</sub> et MTS-9<sub>180</sub> est plus élevée que celle de la MTS-9. Cette meilleure stabilité est attribuée à la meilleure condensation des titanosilicates dans les MTS-9 synthétisées à hautes températures ; en effet la caractérisation par RMN <sup>29</sup>Si a montré que le rapport Q4/Q3+Q2 est égal à 5 pour la MTS-9<sub>180</sub> et il n'est que de 1,8 pour la MTS-9<sub>100</sub>. Cette meilleure stabilité a été mise en évidence dans l'hydroxylation du phénol et du 2,3,6-triméthylphénol ; en effet les performances catalytiques de la MTS-9<sub>180</sub> sont presque inchangées après calcination tandis que celles de la MTS-9<sub>100</sub> diminuent de façon drastique suite à l'extraction du titane du réseau lors de la calcination.

Un matériau composite micro-mésoporeux Ti-Beta/SBA-15 (sans aluminium) a été préparé par imprégnation post-synthèse de la SBA-15 par différentes quantités d'une solution de nanoparticules cristallines Ti-Beta [64]. La caractérisation par DRX et MET du matériau obtenu a montré un arrangement hexagonal des mésopores. L'insertion de nanoparticules Ti-Béta dans les murs des mésopores de la SBA-15 a été mise en évidence par spectroscopie IR. En outre l'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X a montré que le titane est pentacoordiné dans ce matériau composite comme cela a été trouvé dans la zéolithe Ti-Béta pure.

Runwei et al.[67] et Kaifeng Lin et al.[68] ont préparé des titanosilicates mésoporeux par assemblage de titanosilicates TS-1 autour des tensioactifs d'alkylammonium quaternaire (CTAB) en milieux alcalin et acide). Ces matériaux présentent une meilleure stabilité hydrothermique que la Ti-MCM-41 ainsi qu'une plus grande activité dans l'oxydation de petites et volumineuses molécules organiques : l'hydroxylation de 2,3,6-Triméthylphenol , l'hydroxylation du Phénol et l'époxydation du Styrène.

Dans l'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol, les matériaux synthétisés par Kaifeng Lin et al. sont également plus actifs que la TS-1, la présence de mésopores facilite la diffusion de réactifs et produits encombrants. Il a également été montré qu'après calcination les espèces

de titane intra-réseau sont plus stables dans les matériaux synthétisés en milieu alcalin qu'en milieu acide [68].

### **III.1.3 Synthèse des chromosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes :**

Les tamis moléculaires contenant du chrome ont suscité un grand intérêt en catalyse en raison des propriétés catalytiques redox du chrome. Parmi ces matériaux nous citons : (Cr) S-1[69], (Cr) $\beta$ [70], (Cr)APSO-11[71], (Cr)-APSO-34[72], (Cr)APO-5[73], Cr-NaY[74]. Ces tamis moléculaires sont microporeux avec des tailles de pores inférieures à 15 Å donc trop étroits pour les réactions d'oxydation de molécules organiques volumineuses. Afin d'y remédier à cet inconvénient, les chercheurs se sont orientés vers la synthèse de matériaux mésoporeux échangés au chrome. L'élucidation de la distribution de l'état d'oxydation et de la coordination du chrome dans ces matériaux est d'une importance capitale pour comprendre le rôle catalytique du chrome dans les matériaux mésoporeux. La caractérisation de l'environnement local du chrome dans les solides mésoporeux requière une combinaison de différentes techniques spectroscopiques car le chrome peut changer facilement son état d'oxydation lors des traitements thermiques ou lors des traitements utilisés dans les applications catalytiques. En outre l'état d'oxydation du chrome dépend de la nature du sel précurseur.

Zhidong [75] en combinant diverses techniques spectroscopiques a montré que le chrome est hautement dispersé dans le matériau mésoporeux Cr-MCM-41 et que son état d'oxydation dépend du traitement que subit le matériau.

A partir de deux précurseurs différents : Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ulagappan et Rao [76] ont synthétisé deux matériaux mésoporeux Cr-MCM-41. Les matériaux obtenus à partir du premier précurseur possèdent du chrome (VI) et une petite proportion de Cr(III) tandis que ceux synthétisés à partir de Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ne possèdent que du chrome (III). Toutefois, les deux Cr-MCM-41 ne montrent, après calcination, que la présence de Cr(VI). Soulignons que les auteurs concluent à la substitution du silicium par le chrome, en se basant sur l'augmentation du paramètre de maille en fonction de l'accroissement du taux d'incorporation en métal. Les propriétés catalytiques des Cr-MCM-41 ont été évaluées dans le cadre de l'oxydation du naphthol et de l'aniline en présence de peroxyde d'hydrogène dilué.

Concernant le naphthol, une conversion de 13.3 % avec 75% de sélectivité pour la 2,4-naphtoquinone est atteinte tandis que pour l'aniline la conversion est de 18,6 % avec 61% de

sélectivité pour l'azobenzène. Aucune indication n'est donnée quant à une éventuelle lixiviation du chrome.

Y. Shao et al. [77] ont synthétisé les matériaux mésoporeux de type (Cr)MCM-48 avec différents rapports Si/Cr ; les résultats obtenus montrent que les matériaux Cr-MCM-48 calcinés contiennent les espèces Cr (V) et Cr (VI) pour un rapport Si/Cr supérieur à 50 tandis que pour rapport inférieur outre la présence du chrome Cr (V) et Cr (VI) la présence du Cr (III) est décelée. Les matériaux préparés présentent une grande stabilité hydrothermique ; en effet les propriétés structurales et texturales sont préservées après 36 h dans de l'eau bouillante ; cette grande stabilité est attribuée à la présence d'espèces de chrome non structurales à la surface de la MCM-48.

Veronica Elias et al. [78,79] ont synthétisé les matériaux mésoporeux CrMCM-41 avec différentes teneurs en Cr par synthèse directe, ces matériaux sont ensuite imprégnés par le n-butoxyde de titane. L'activité photocatalytique des matériaux CrMCM-41 et TiCrMCM-41 a été évaluée dans la dégradation d'un acide Orange 7 (AO7) ; les résultats obtenus ont montré que la présence des espèces Cr<sup>6+</sup> hautement dispersées dans le matériau MCM-41 a une influence significative sur la photoactivité de CrMCM-41. Une teneur en chrome dans le gel de synthèse de 3,5% en poids a permis d'atteindre 70% de dégradation du AO7 ; Au-delà de 3,5% en poids en chrome aucune augmentation notable de la photoactivité n'est observée. Il est à noter qu'au-delà de cette teneur en chrome, un accroissement des espèces inactives Cr<sup>3+</sup>-présentes sous forme de clusters ou de nanoparticules  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est observé. Un effet de synergie entre les espèces actives Cr<sup>6+</sup> et Ti<sup>4+</sup> est observé sur les catalyseurs TiCrMCM-41 dont la teneur en chrome n'excède pas 3,5% en poids.

Cet effet de synergie a également été observé sur les matériaux Ti-Cr-MCM-48 dans la photodégradation de H<sub>2</sub>S sous lumière visible [80].

Les performances catalytiques des matériaux CrMCM-41, CrSBA-3 et CrSBA-15 ont été évaluées dans la sulfuration du méthanol ; l'activité des catalyseurs est corrélée à leur basicité et suit l'ordre suivant CrSBA-3 > CrSBA-15 > CrMCM-41 [81].

Les tamis moléculaires mésoporeux Cr-SBA-1 de structure cubique ont été synthétisés par voie directe, avec différents rapports Cr/Si allant de 0,01 à 0,08, sous des conditions fortement acides. Les deux espèces monochromate et polychromate coexistent sur ces matériaux. Le matériau Cr-SBA-1 de rapport Cr/Si=0,04 s'est révélé le plus performant dans la déshydrogénation de l'éthane en présence de CO<sub>2</sub>, il faut cependant noter qu'il est moins actif que celui préparé par imprégnation classique [82].

L'incorporation du chrome dans les matériaux mésoporeux de type  $\text{AlPO}_4$  et MCM-48 a été étudiée [83]. Les catalyseurs obtenus sont actifs en oxydation du toluène en phase gazeuse en présence de l'oxygène moléculaire. Sur le catalyseur  $\text{CrAlPO}_4$ , l'oxydation et la désalkylation ont lieu car ce dernier exhibe des propriétés acides et redox. A l'inverse, le catalyseur Cr-MCM-48 possède seulement des propriétés redox.

La déshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$  a été reportée [84]. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus avec les catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$  sont plus actifs, plus sélectifs en propène et plus stables vis à vis du cokage.

La synthèse par voie directe des matériaux Cr/SBA-15 a été rapportée pour la première fois par Schuchardt et al. [85] ; il a été trouvé que le taux d'incorporation du chrome et de l'aluminium est exalté lorsque le pH augmente de 0 à 3. Ces matériaux sont plus actifs dans la polymérisation de l'éthylène que ceux préparés par voie post-synthétique.

Sinha et Suzuki [86] ont rapporté la synthèse d'oxyde de chrome mésoporeux en utilisant un surfactant neutre, un copolymère tribloc (soft template). Le matériau est décrit par une structure cubique et renferme des espèces de chrome de différents états d'oxydation principalement +2 et +5. Ce matériau est très actif en oxydation totale de COV (composé organique volatil).

Hamidi a préparé les matériaux Cr/SBA-15 par voie post-synthèse avec différents rapports Si/Cr [35]. Les matériaux Cr-SBA-15 conservent leurs propriétés structurales et texturales même pour une teneur élevée en chrome.

Karima bendahou [87] a étudié les matériaux mésoporeux à base du chrome (Cr-SBA-15) préparés par différentes voies de synthèse. Cette étude a clairement montré que l'introduction du chrome dans le matériau mésoporeux SBA-15 par les deux voies de synthèse, post-synthèse et synthèse hydrothermale en milieu acide, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Cr utilisé dans le gel de synthèse. A l'inverse l'introduction du chrome par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide engendre une structure moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15. Il est à noter que les matériaux Cr-SBA-15 préparés selon ce dernier protocole sont probablement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15.

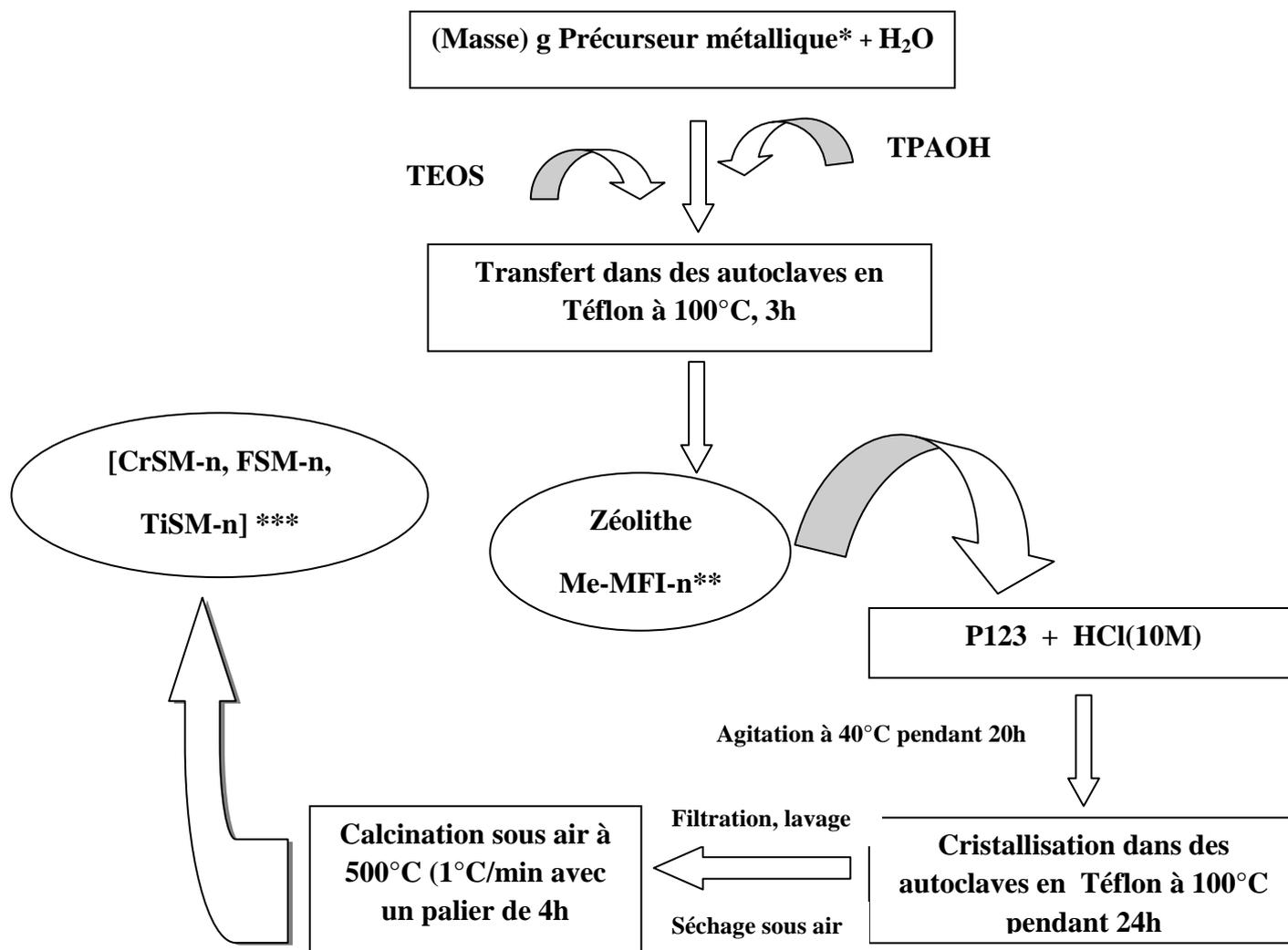
Notre équipe est la première à avoir reporté la synthèse de chromosilicates par assemblage de nanoparticules de CrMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc en milieu acide [88].

Il ressort de cette étude bibliographique que la synthèse de ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates selon cette dernière stratégie permet d'incorporer des unités primaires de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) dans les parois de ces matériaux ce qui va leur conférer une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide; l'accroissement de la stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives, l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants ( $H_2O_2$ , ROOH).

La synthèse en milieu alcalin de matériaux mésoporeux selon cette stratégie conduit souvent à des matériaux composites micro-mésoporeux à l'inverse de celle effectuée en milieu acide qui conduit à des matériaux purement mésoporeux; nous avons donc synthétisé en milieu acide des matériaux mésoporeux (ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates) par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) -autour du copolymère tribloc ((OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>). A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, UV-visible, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge et RTP, nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux préparés en fonction du rapport Si/Me.

### III.2. Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Me-MFI (Me= Fe, Ti et Cr) de différents rapports Si/Me (20, 60 et 135) :

#### III.2.1 Protocole de synthèse :



**Figure III.5:** Protocole de synthèse des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Fe, Cr et Ti), Précurseur métallique\*:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiC}_{12}\text{O}_4\text{H}_{28}$ .  
 Me-MFI-n\*\*:  $n = \text{Si} / \text{Me} = 20, 60, 135$   
 CrSM-n \*\*\* : chromosilicates mésoporeux  
 FSM-n \*\*\* : ferrisilicates mésoporeux  
 TiSM-n\*\*\* : titanosilicates mésoporeux

### III.2.2 Resultas:

#### III.2.2.1 Caractérisation des ferrisilicates mésoporeux FSM-n (n= Si/Fe= 20,60, 135)

##### a. *Diffraction des rayons X :*

Les diffractogrammes aux petits angles des matériaux FSM-20 et FSM-135 sont représentés sur la figure III.6. Les matériaux FSM-135 (faible teneur en fer) montre la réflexion de bragg 100, caractéristique de la structure hexagonale avec une distance interréticulaire  $d(100) = 120.6 \text{ \AA}$ , ( $a_0 = 139.3 \text{ \AA}$ ). Les raies (110) et (200) sont présentes sous forme d'un large épaulement ce qui montre que la structure est moins bien ordonnée que celle de la SBA-15. Notre résultat est en accord avec celui rapporté par Xiao et al. [36] qui ont reporté que la structure du ferrisilicate FSM-9 synthétisé selon cette stratégie est moins bien ordonnée que celle du matériau SBA-15, ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters de Fe-MFI sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage de ces nanoclusters autour du surfactant.

Pour une teneur plus élevée en fer (FSM-20) aucun pic n'est observé ce qui peut être expliqué par le fait que l'assemblage des nanoclusters Fe-MFI avec le tribloc copolymère devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la teneur en fer.

Il est important de noter que les diffractogrammes aux grands angles ( $10 - 50^\circ$ ) des matériaux FSM-n (figure III.6(B)) excluent la formation de phase zéolithique et d'oxyde de fer. Les matériaux FSM-n sont donc purement mésoporeux. Ce résultat peut être attribué à la forte acidité du milieu lors de la seconde étape de la synthèse laquelle prévient la formation de phase zéolithique et d'oxyde de fer [36].

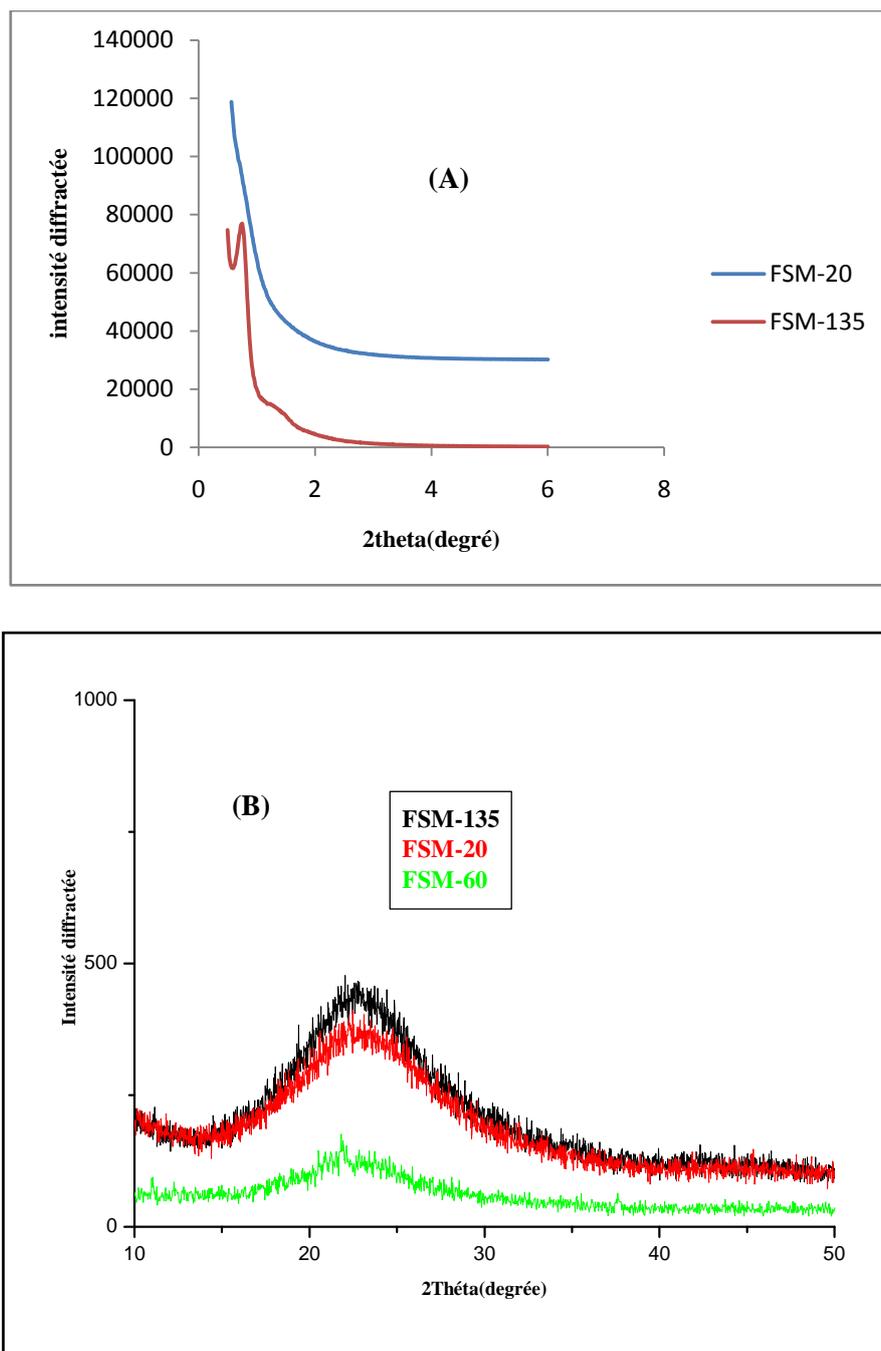


Figure III.6: Caractérisation par diffraction des RX des matériaux FSM-n

*b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:*

La spectroscopie électronique dans la région UV-Visible est une technique utile pour étudier l'état électronique ainsi que la coordination des ions de métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs. Sur la figure III.7 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des matériaux FSM-n calcinés avec différents rapports Si/Fe ; les spectres des matériaux FSM-20, FSM-60 et FSM-135 montrent la présence de deux bandes

au-dessous de 260nm attribuées aux ions  $Fe^{3+}$  isolés en coordination tétraédrique [89], une correspond au fer du réseau et l'autre probablement à une phase isolée ; un résultat similaire a été rapporté par Bailiche et al. [90] dans le cas des matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 synthétisés en milieu faiblement acide par ajustement du pH à 6. Il est important de noter que les matériaux FSM-n ont une couleur blanche après calcination ce qui indique l'absence des espèces d'oxyde de fer ce qui est en accord avec les résultats DRX et UV-visible. Notons que l'intensité des bandes d'absorption augmente avec l'augmentation de la teneur en fer ce qui indique une insertion plus importante du fer dans le réseau silicaté.

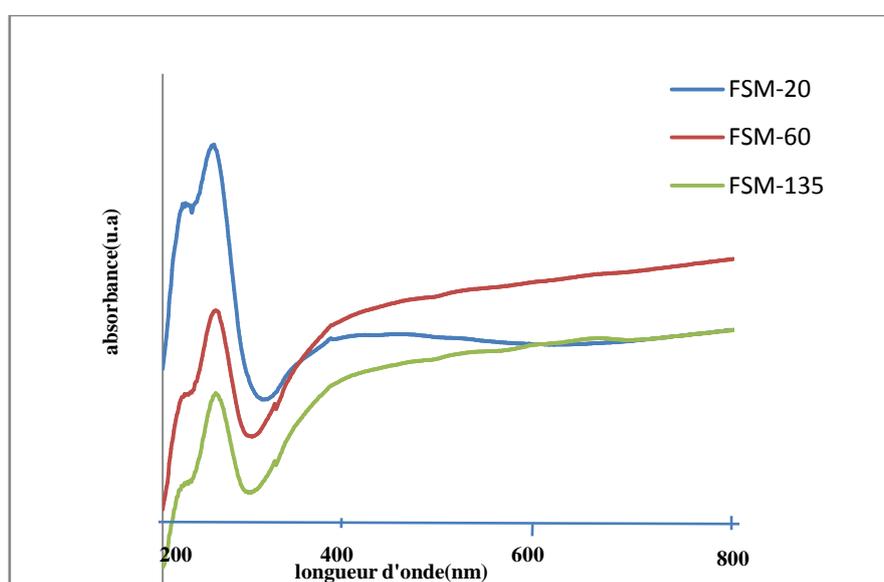
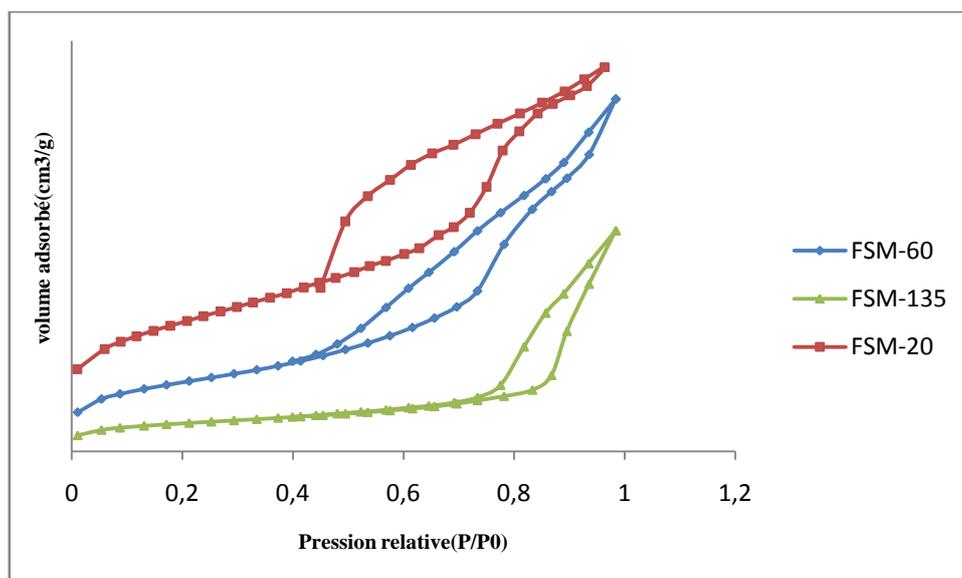


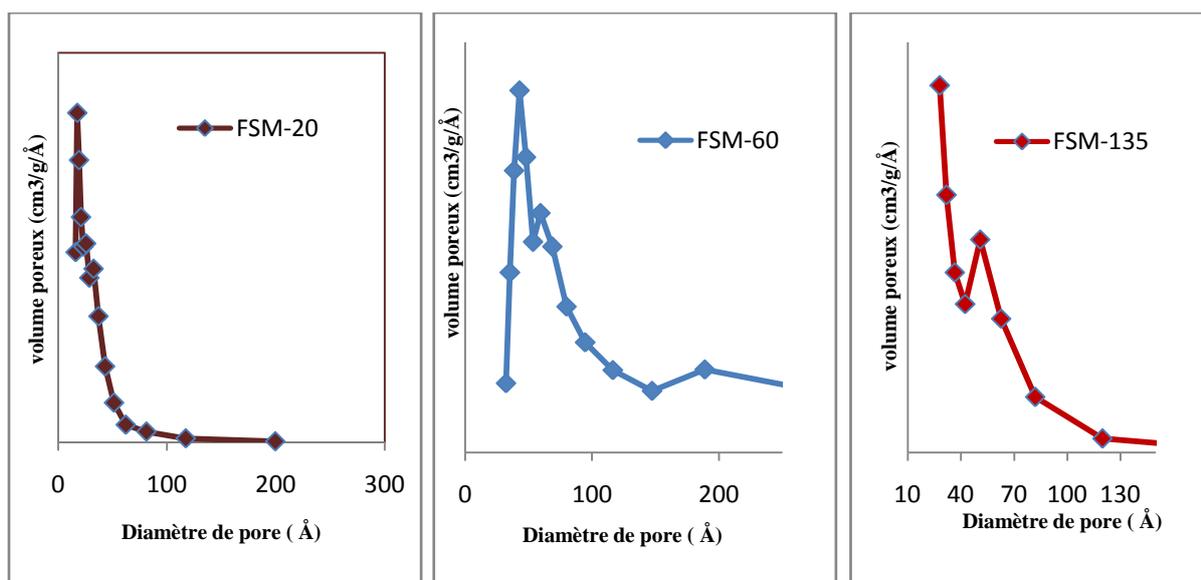
Figure III.7 : Spectres UV-Vis des matériaux FSM-n

### c. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  des matériaux FSM-n (n=20,60 et 135) sont représentées dans la figure III.8. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [91], ces isothermes d'adsorption et désorption sont de type IV, ce type d'isothermes est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des matériaux FSM-n synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe MFI. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis de type H1, ce qui est souvent obtenu avec des emplacements rigides de particules sphériques de taille uniforme ; ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores qui est centrée à 3,6 nm pour le matériau FSM-20, à 4,3 nm pour le matériau FSM-60 et à 5,1 nm pour le matériau FSM-135 (figure III.9).



**Figure III.8 :** Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux FSM-n



**Figure III.9 :** Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux FSM-n

Les caractéristiques texturales de différents échantillons sont regroupés dans le tableau III.2 ; la surface spécifique et le volume poreux augmentent quand le rapport Si/Fe diminue ; Il est important de noter que le matériau FSM -20 présente une surface spécifique très élevée bien que celui-ci ne présente pas un ordre à longue distance (absence de raies de diffraction aux petits angles), la surface spécifique de ce matériau est bien supérieure à celle obtenue pour Fe-SBA-15 préparé par voie post-synthétique et de même rapport Si/Fe (Tableau III.2) .

Il est également important de noter que l'épaisseur des murs du matériau FSM-135 est supérieure à celle du matériau SBA-15 purement silicaté et Fe-SBA-15-n ce qui va conférer au matériau FSM-135 une meilleure stabilité hydrothermique.

**Tableau III.2.** Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15, FSM-n et Fe-SBA-15(n) (n = 20 et 60)

Matériaux	SBA-15	Fe-SBA-15*		FSM-n		
			20	60	20	60
Si/Fe	/	20	60	20	60	135
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1011	732	647	847	631	626
Volume poreux (BJH désorption) (cm <sup>3</sup> /g)	1,22	0,92	0,76	0,92	0,85	0,62
Diamètre poreux moyen(BJH désorption) (nm)	4,82	7,05	7,11	3,6	4,3	5,1
d <sub>100</sub> (nm)	9,59	10,38	10,14	/	/	12,06
a <sub>0</sub> (nm)	11,07	11,99	11,71	/	/	13,93
Epaisseur des murs (t)**	6,25	4,94	4,6	/	/	8,85

\* : Fe-SBA-15 préparés par voie post-synthétique [35]

\*\* : épaisseur du mur t= a<sub>0</sub>-diamètre des pores.

**d. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) :**

Les spectres IR des matériaux FSM-n et SBA-15 sont représentés sur la figure III.10. On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15 et FSM-n avec en plus une bande à 550 cm<sup>-1</sup> pour les matériaux FSM-n qui est attribuée aux anneaux à 5 côtés dans la zéolithe MFI. Ce résultat indique que les murs de FSM-n contiennent des unités primaires de zéolithe Fe-MFI.

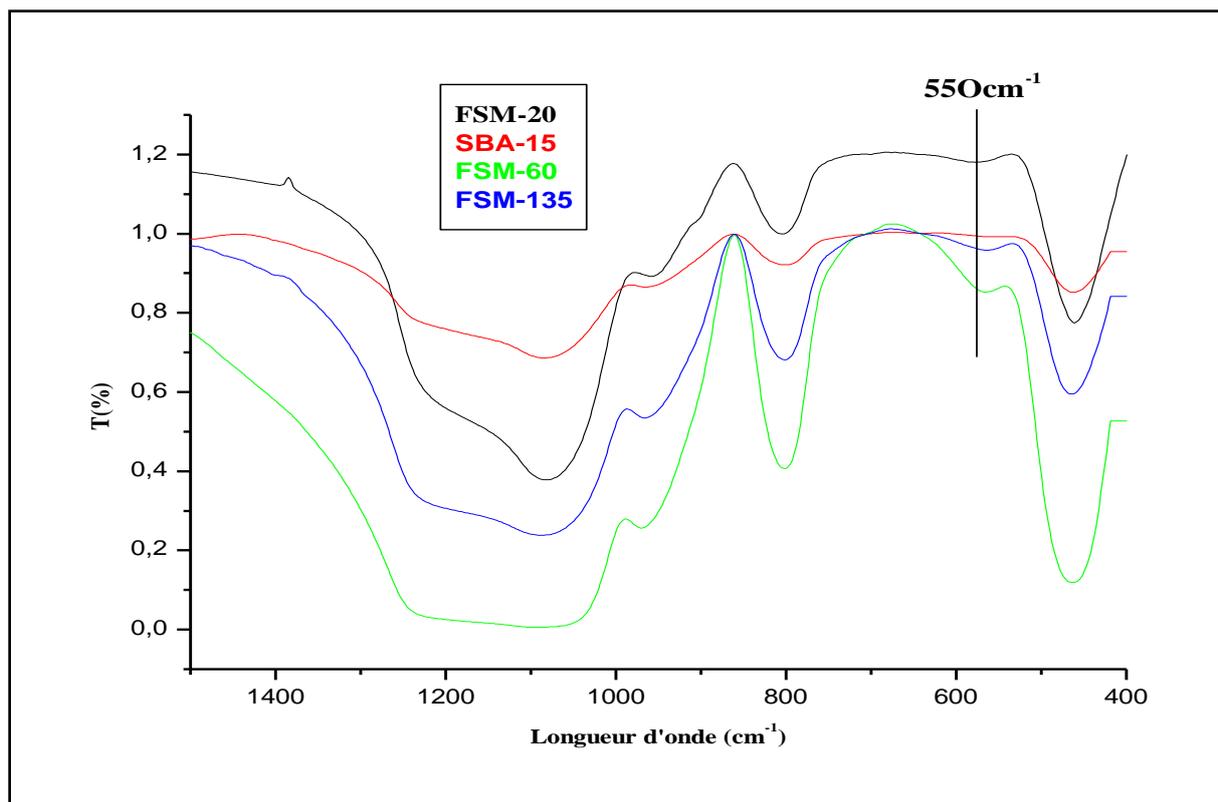


Figure III.10 : Caractérisation par spectroscopie IR des matériaux FSM-n et SBA-15

*e. Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP) :*

Le profil RTP du matériau FSM-20 est représenté sur la figure III.11. Le profil RTP montre un signal large commençant à une température d'environ 270°C avec un maximum à environ 400°C. Selon la littérature [92,93], ce signal peut être attribué à la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnétite) et à la transformation ultérieure de la magnétite en FeO.

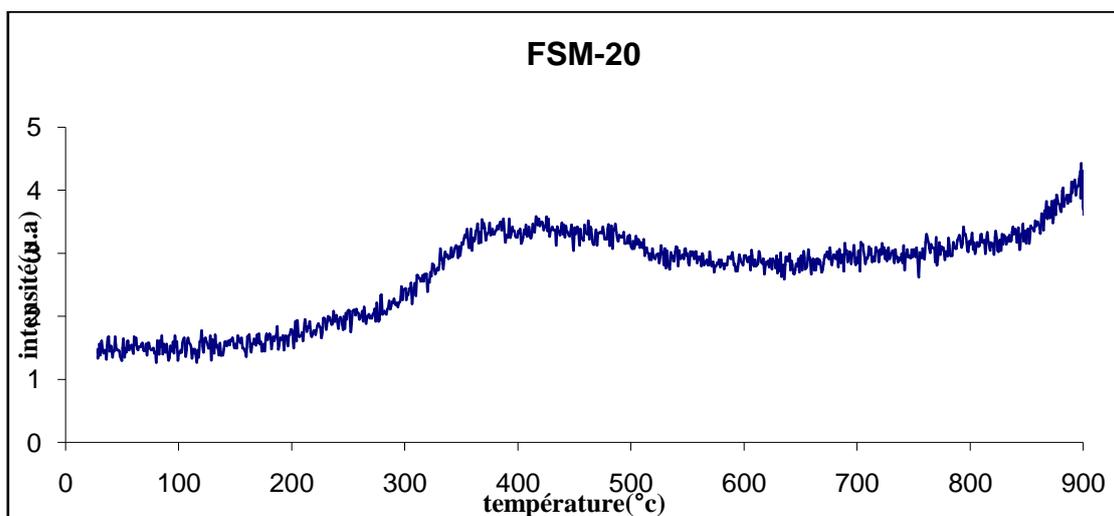


Figure III.11: Profil RTP du matériau FSM-20

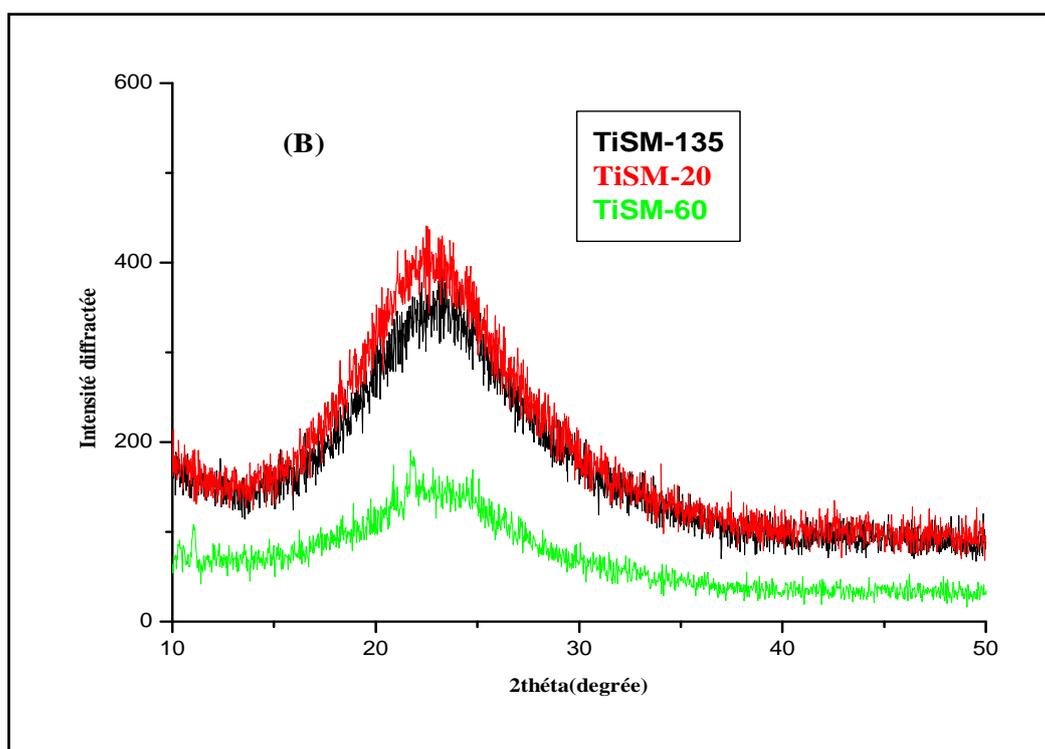
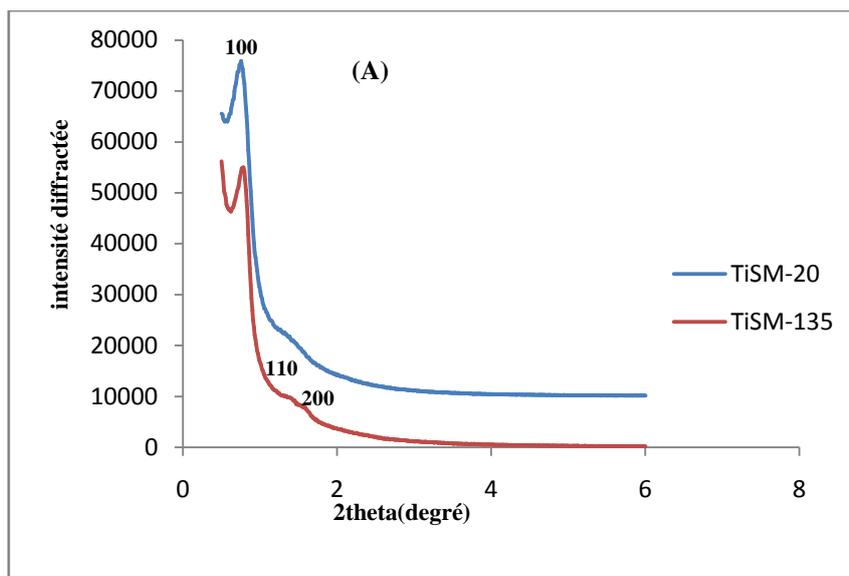
### III.2.2.2. Caractérisation des titanosilicates mésoporeux TiSM-n (n=20, 60,135):

#### a. Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes aux petits angles des matériaux TiSM-20 et TiSM-135 sont représentés dans la figure III.12(A). Le diffractogramme du matériau TiSM-135 montre les trois pics de diffraction indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale. La raie 100 est intense et étroite ce qui met en évidence la régularité de la taille des pores; notons que la présence des raies 110 et 200 indique un agencement régulier des canaux dans l'espace. Le diffractogramme de TiSM-20 quant à lui ne présente que la raie 100 ce qui montre que la structure devient moins ordonnée en augmentant la teneur en titane dans le gel de synthèse. Rappelons que pour FSM-20 aucun ordre à longue distance n'est observé ce qui montre que la structuration par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI dépend non seulement du rapport Si/Me mais également de la nature de Me.

D'autre part, la figure III.12 montre un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles en augmentant la teneur en Ti, donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevé (Tableau III.2), la liaison Ti-O (0,197nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0,16nm); ceci met en évidence une incorporation plus importante du titane quand la teneur en Ti augmente.

Il est à noter que les diffractogrammes aux grands angles (10 - 50°) des matériaux TiSM-n (figure III.12(B)) excluent la formation de phase zéolithique et d'oxyde de titane. Les matériaux TiSM-n sont donc purement mésoporeux tout comme les FSM-n.



**Figure III.12: Caractérisation par diffraction des RX des matériaux TiSM-n**

**Tableau III.3.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15, TiSM-n (n=20 et 135)

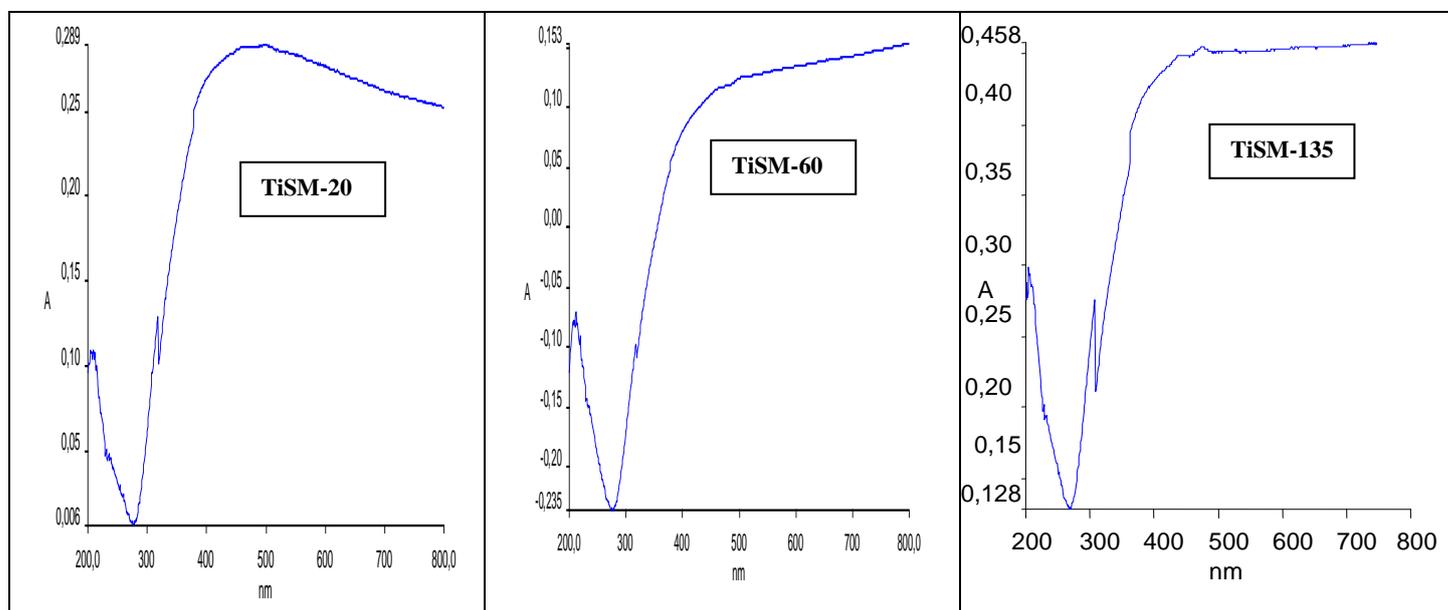
matériau	SBA-15	TiSM-20	TiSM-135
$d_{100}$ (nm)	9,59	11,70	11,11
$a_0$ (nm)*	11,07	13,60	12,83

\* :  $a_0$  : paramètre de la maille calculé par la relation :  $a_0 = 2 d_{100} / \sqrt{3}$ .

**b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:**

La Spectroscopie UV-visible est une méthode très utile pour caractériser l'environnement de coordination des espèces de Ti dans les zéolithes ; la figure III.13 montre les spectres des différents échantillons TiSM-n après calcination, les trois échantillons présentent une seule bande d'absorption à 210 nm. Cette bande est caractéristique du titane tétraédrique ( $Ti^{4+}$ ) similaire à celle trouvée dans les zéolithes TS-1. La bande à 330 nm caractéristique de la présence de titane anatase est absente dans tous les matériaux.

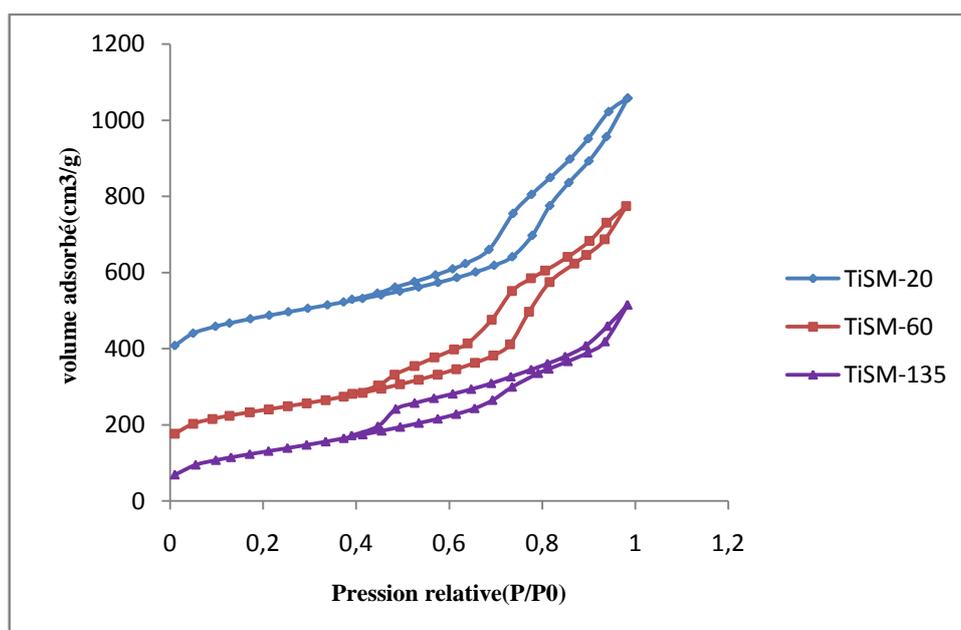
Yongcun Zou et al. [65] ont trouvé que les matériaux TSM-9 avant calcination présentent une bande UV-visible à 212nm similaire à celle de la TS-1 (titane intra-réseau) ; alors qu'après calcination les échantillons TSM-9 donnent une bande d'absorption à environ 230nm caractéristique du titane extra-réseau (similaire à celle de Ti-SBA-15). Il est important de noter que TiSM-n montrent la bande caractéristique du titane intra-réseau même après calcination ; ce résultat a été également trouvé pour les matériaux JQW-3 et JQW-4 préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe TS-1 autour du CTAB (agent structurant de MCM-41) [67]. Ce résultat montre que les matériaux TiSM-n sont plus stables thermiquement que Ti-SBA-15.



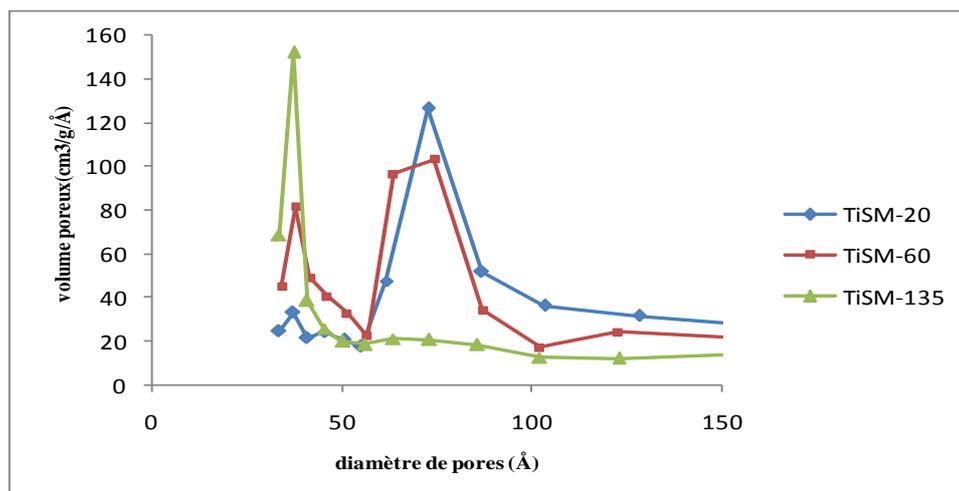
**Figure III.13. Spectres UV-visible des matériaux TiSM-n calcinés**

*c. Etude par adsorption d'azote:*

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> des matériaux TiSM-n (n=20,60 et 135) sont représentées dans la figure III.14. Les matériaux présentent une isotherme de type IV en accord avec la nomenclature de l'IUPAC et caractéristique de matériaux mésoporeux [91]. La figure III.15 montre une distribution assez étroite de la taille des pores pour TiSM-20, TiSM-60 et TiSM-135 et qui est centrée respectivement à 7,26 nm, 7,42nm et 3,72nm. Les caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et TiSM-n sont regroupées dans le tableau III.4 ; le tableau montre que la surface spécifique des matériaux TiSM-n est importante ce qui est en accord avec les résultats des rayons X qui montrent que la structure hexagonale est préservée. Il est également important de noter que l'épaisseur des murs des matériaux TiSM-n est supérieure à celle du matériau SBA-15 purement silicaté ce qui va conférer à ces matériaux une meilleure stabilité hydrothermique.



**Figure III.14.** isothermes d'adsorption-désorption des matériaux TiSM-n



**Figure III.15.** Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux TiSM-n

**Tableau III.4 :** Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et TiSM-n

Matériaux	SBA-15	TiSM-n		
		20	60	135
Si/Ti	/	20	60	135
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	1011	848	981	680
Volume poreux (BJH désorption)) ( $cm^3/g$ )	1,22	0,85	0,64	0,70
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	4,82	7,26	7.42	3,72
$d_{100}$ (nm)	9,59	11,7	/	11,1
$a_0$ (nm)	11,07	13,6	/	12,8
Epaisseur des murs (t) *	6,25	6,34	/	9,08

\* : épaisseur du mur  $t = a_0 - \text{diamètre des pores}$ .

**d. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

Les spectres IR des matériaux TiSM-n sont représentés sur la figure III.16. Les spectres de ces matériaux sont similaires à ceux de la silice amorphe. On retrouve les mêmes bandes

de vibrations présente dans le cas des matériaux mésoporeux SBA-15 avec la présence d'une nouvelle bande à  $550\text{cm}^{-1}$  ; caractéristique de la vibration d'élongation des anneaux à 5 cotés de la zéolithe MFI ce qui indique que les parois des matériaux FSM-n contiennent des unités primaires de la zéolithe MFI. Il est également à noter que cette bande est plus intense que celle des ferrisilicates FSM-n.

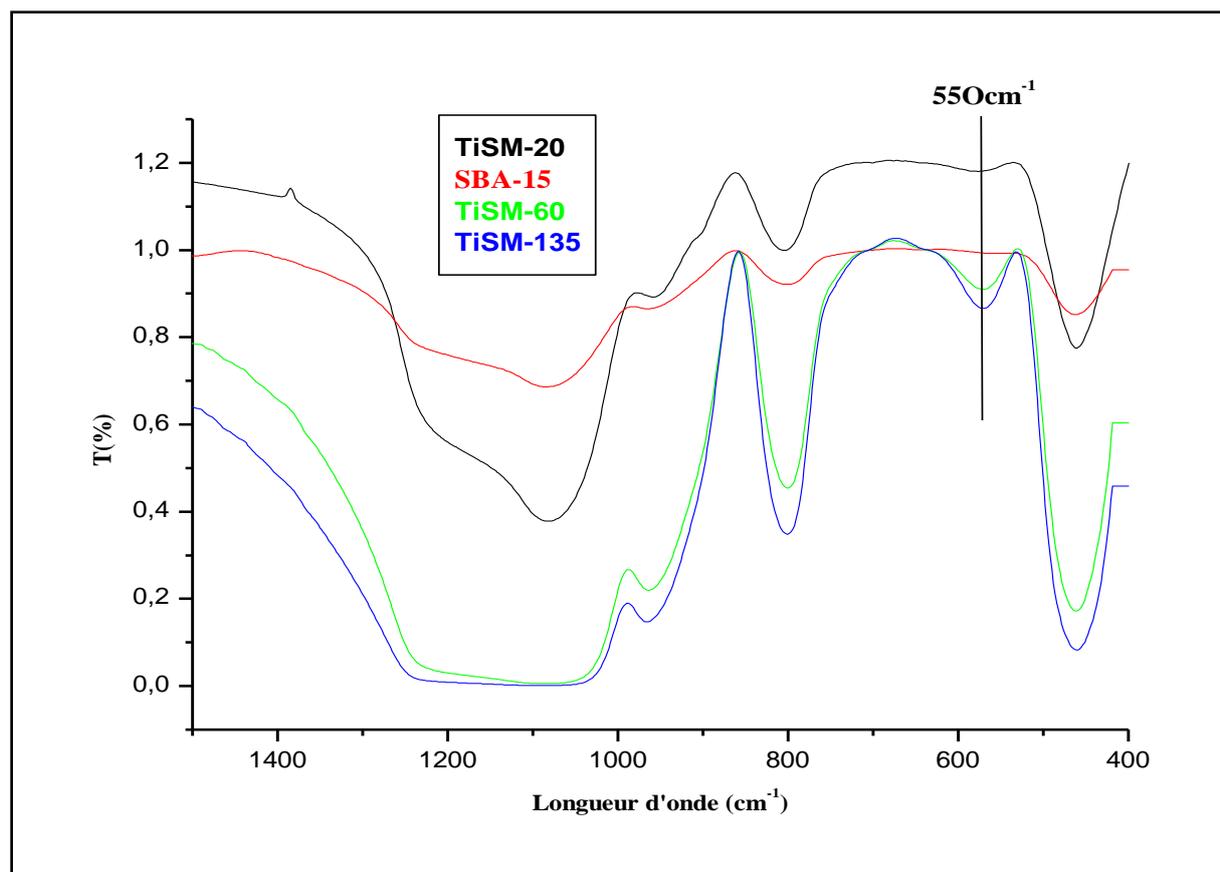


Figure III.16. Caractérisation par spectroscopie IR des matériaux TiSM-n et SBA-15

### III.2.2.3 Caractérisation des chromosilicates mésoporeux CrSM-n (n=20, 60,135):

#### a. Diffraction des rayons X :

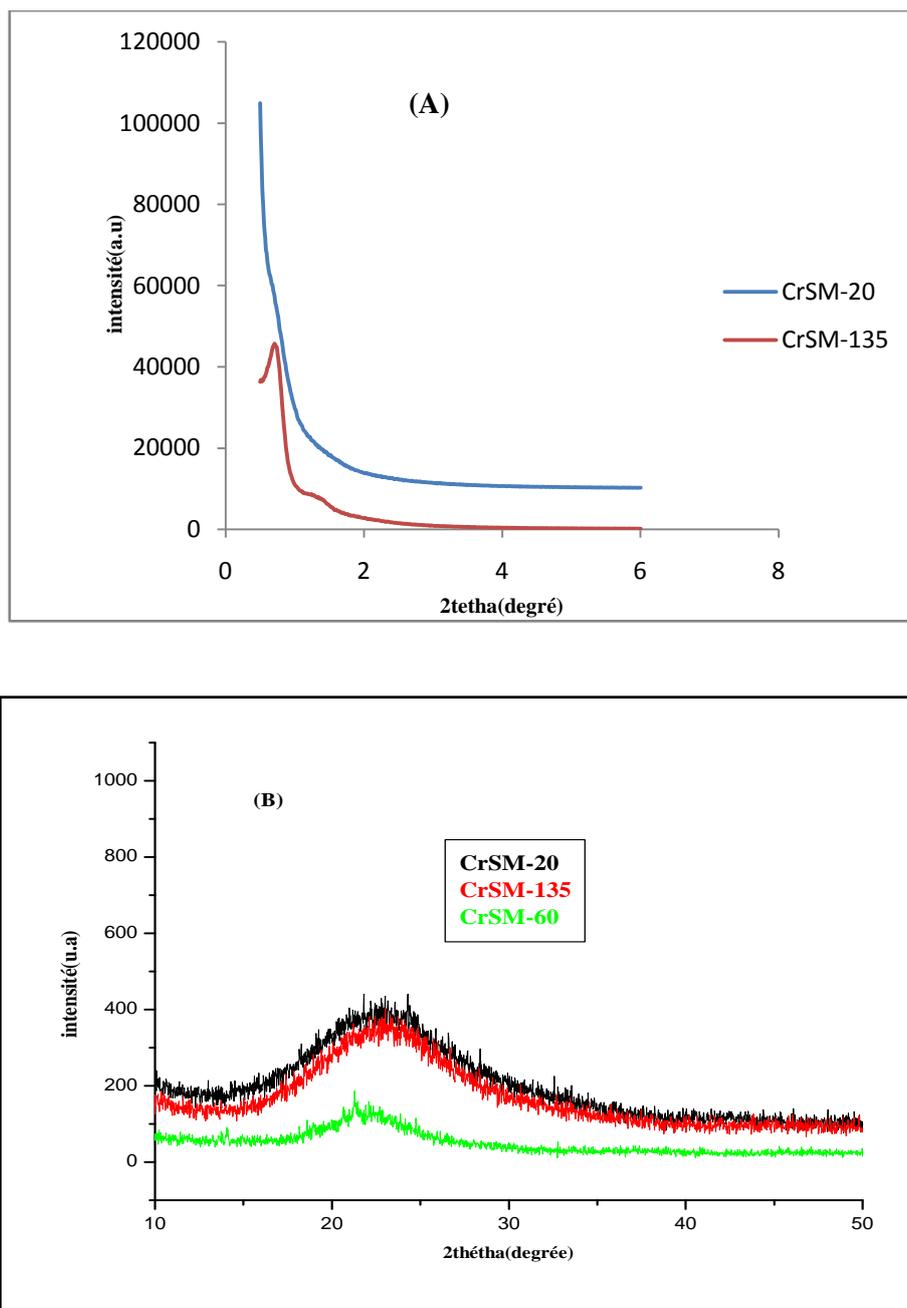
Les spectres de diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et CrSM sont reportés sur la Figure III.17. La comparaison de ces spectres aux petits angles montre que seule la réflexion de Bragg 100 est présente pour le matériau CrSM-135 et qu'aucune raie n'est observée pour le matériau CrSM-20 à teneur plus élevée en chrome. Ces résultats mettent en évidence que la structure des matériaux CrSM est moins bien ordonnée que celle du matériau SBA-15 et ceci d'autant plus que la teneur en chrome est plus élevée. Ces résultats sont similaires à ceux

trouvés dans le cas des ferrisilicates FSM-n et pourraient donc être expliqués de manière similaire.

Notons également que la diffraction des rayons X pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $10^\circ$  et  $50^\circ$  (figure III.17(B)) exclue la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome. Le matériau CrSM est donc purement mésoporeux.

Ce résultat peut être attribué à la forte acidité du milieu lors de la seconde étape de la synthèse laquelle prévient la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome.

Notre résultat est en accord avec celui rapporté par Han et al. [94,95] pour les matériaux MFS-9 et MAS-9 obtenus respectivement par assemblage de nanoparticules de la silicalite au fer et de la ZSM-5.



**Figure III.17.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux CrSM-n

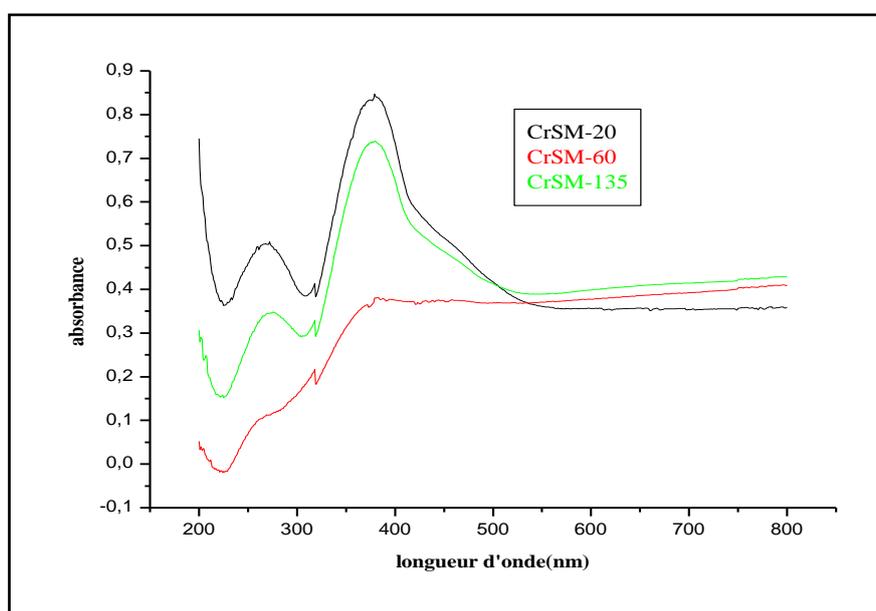
**Tableau III.5 :** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : SBA-15 et CrSM(135).

Matériaux	SBA-15	CrSM
Si/Cr	/	135
$d_{100}$ (nm)	9,6	12,42
$a_0$ (nm)	11,08	14,34

Par ailleurs le tableau III.5 montre pour le matériau CrSM(135) un paramètre de maille plus élevé que celui du matériau purement silicaté SBA-15; ceci s'explique par le fait que les cations Cr(III) plus larges (rayon ionique 0,76Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0,40 Å).

**b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:**

Les spectres UV-visible en réflexion diffuse des matériaux CrSM-n (Figure III.18) montrent la présence de deux bandes aux environs de 270 nm et 370 nm et qui sont attribuées au transfert de charge O-Cr (VI) des espèces chromate [96]. Notons que la bande aux environs de 440 nm caractéristique du Cr (VI) des espèces polychromates est absente pour les trois matériaux.



**Figure III.18.** Spectres UV-vis des matériaux CrSM-n

**c. Etude par adsorption d'azote:**

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux CrSM-n sont représentées dans la Figure III.19. Les isothermes sont de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. Il faut cependant noter que la boucle d'hystérésis du matériau CrSM-20 est étroite ce qui laisse suggérer que les mésopores sont non cylindriques. La figure III.20 montre la distribution poreuse des matériaux CrSM-n qui est centrée à 3,71nm, 3,67nm et 3,7nm respectivement pour les matériaux CrSM-20, CrSM-60 et CrSM-135.

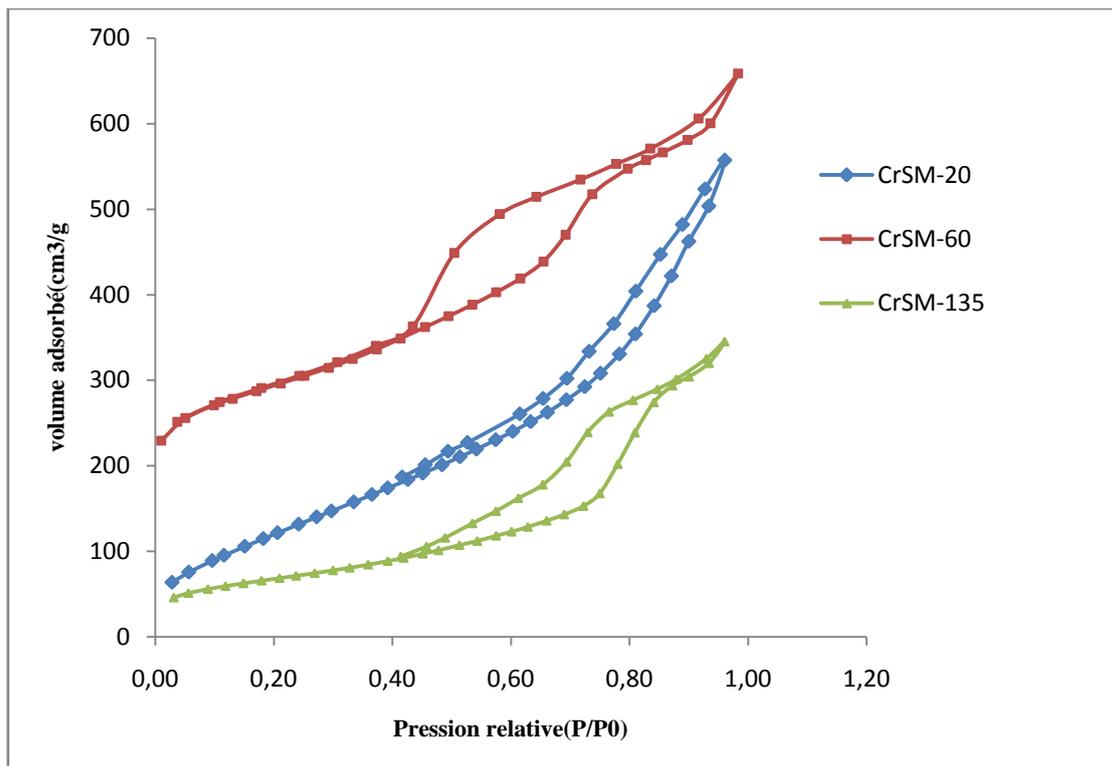


Figure III.19 : Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux CrSM-n

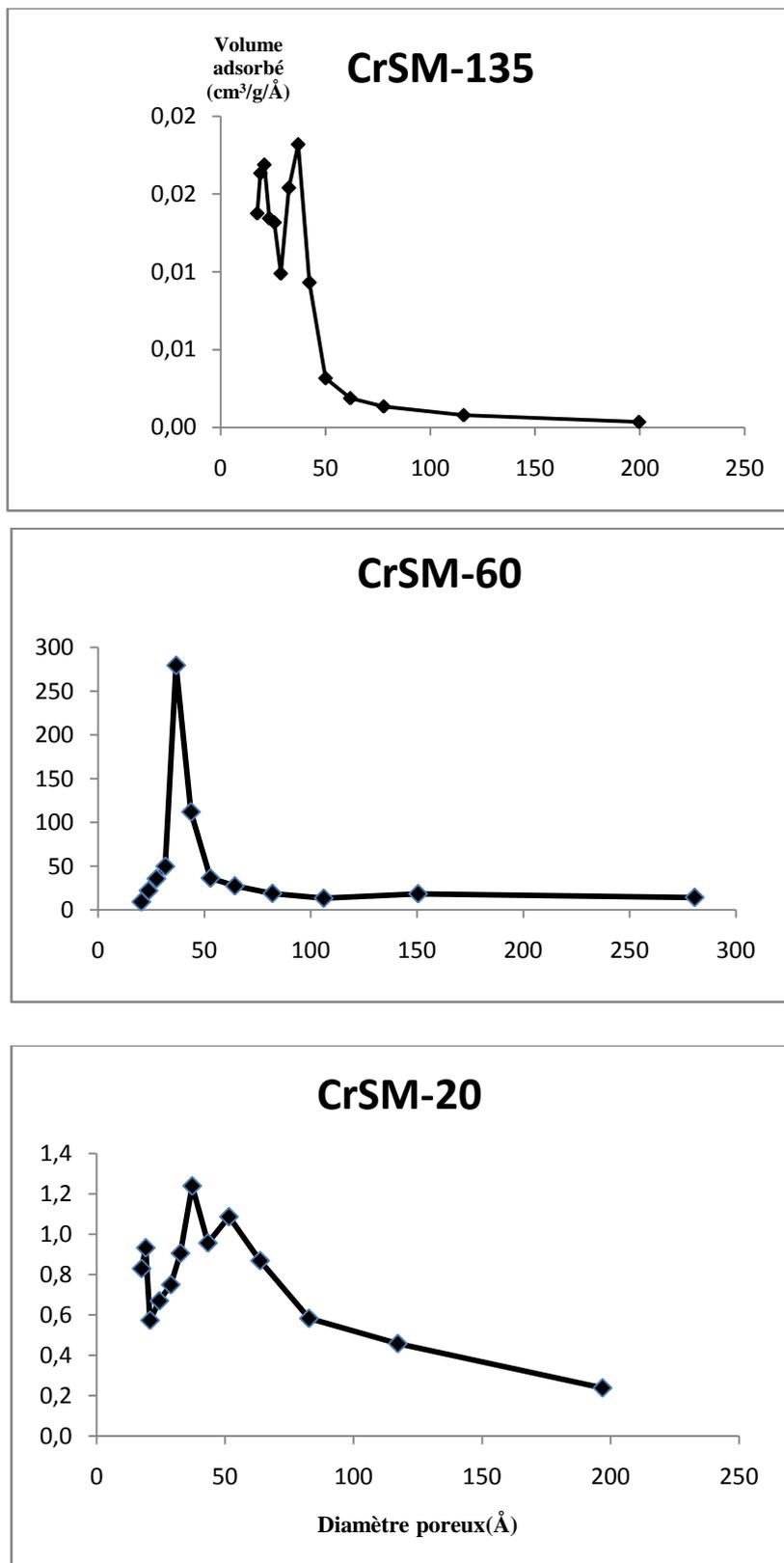


Figure III.20. Distribution poreuse des matériaux CrSM-n

**Tableau III.6 :** Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15, Cr-SBA-15 (20), Cr-SBA-15 (60) et CrSM-n

Matériaux	SBA-15	Cr/SBA-15 <sup>a</sup>		CrSM-n		
		60	20	20	60	135
Si/Cr	/	60	20	20	60	135
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1011	724	708	877	657	834
Volume poreux (BJH désorption) (cm <sup>3</sup> /g)	1,22	0,86	0,96	1,2	0,71	0,55
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	4,82	6,09	5,65	3,71	3,67	3,7
d <sub>100</sub> (nm)	9,59	10,2	10,55	/	/	12,42
a <sub>0</sub> (nm)	11.07	11.77	12.18	/	/	14.34
Epaisseur des murs (t)	6.25	5.68	6.53	/	/	10.64

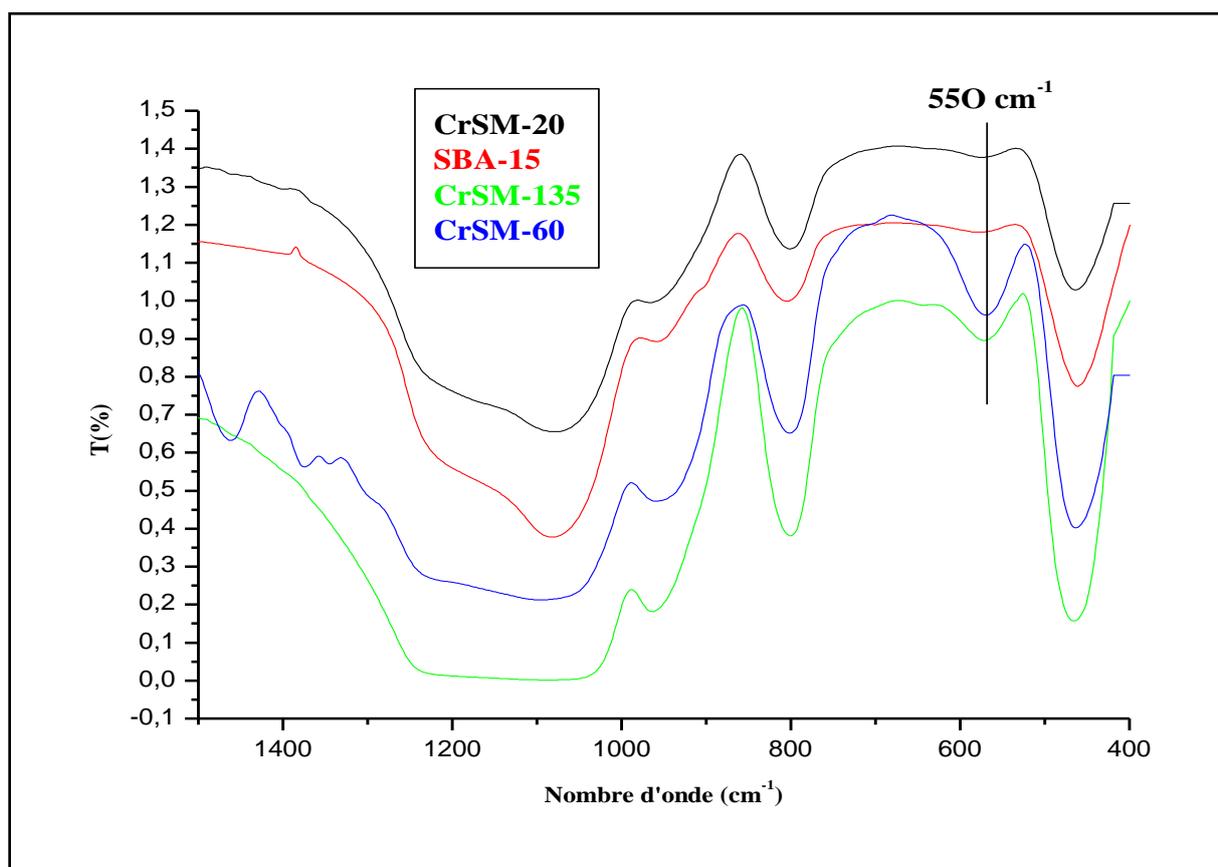
a : Cr/SBA-15 préparé par voie post-synthétique [35]

Il est important de noter que le matériau CrSM -20 tout comme le matériau FSM -20 présente une surface spécifique très élevée bien que celui-ci ne présente pas un ordre à longue distance (absence de raies de diffraction aux petits angles), la surface spécifique de ce matériau est bien supérieure à celle obtenue pour Cr/SBA-15 préparé par voie post-synthétique et de même rapport Si/Cr (Tableau III.6).

Il est également important de noter que l'épaisseur des murs de CrSM-135 est supérieure à celle des matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15 ce qui va lui conférer une meilleure stabilité hydrothermique.

**d. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15 et CrSM-n (Figure III.21) avec en plus une bande à  $550\text{ cm}^{-1}$  pour les matériaux CrSM comme cela a été observé pour FeSM et TiSM, cette bande est attribuée aux anneaux à 5 côtés dans la zéolithe MFI. Ce résultat indique que les murs de CrSM contiennent des unités primaires de zéolithe Cr-MFI [88]. Il est à noter que cette bande est plus intense pour CrSM-60.



**Figure III.21.** Spectres IR des matériaux CrSM-n et SBA-15

**e. Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP) :**

Le profil RTP du matériau CrSM-20 est représenté sur la figure III.22, Le profil RTP montre un pic de réduction à environ  $450^{\circ}\text{C}$  attribué à la réduction des ions  $\text{Cr}^{6+}$  en ions  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{2+}$  [97]. Le pic observé aux environs de  $850^{\circ}\text{C}$  est attribué à la réduction du chrome dans les espèces  $\text{CrO}_4^{2-}$  dans les matériaux mésoporeux Cr/MCM-41 [81].

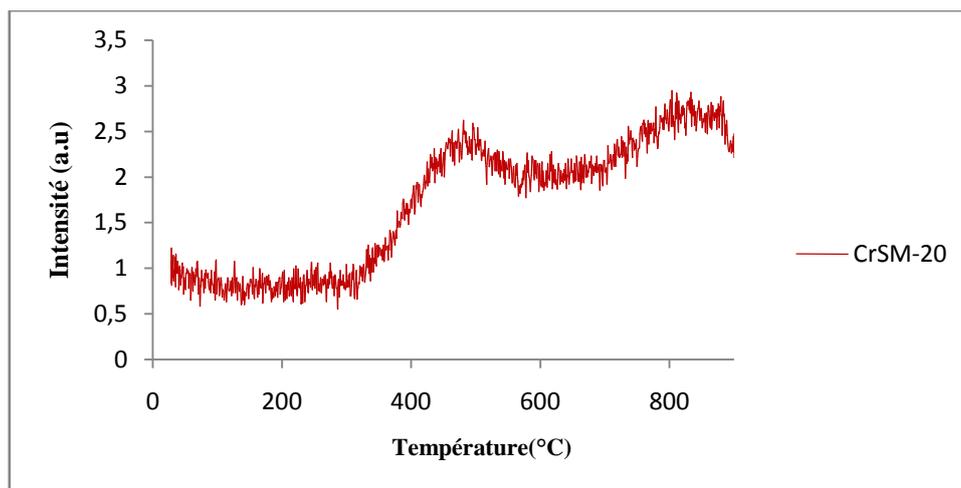


Figure III.22. Profil RTP du matériau CrSM-20

### III.3 Conclusion :

Cette étude nous a permis de montrer que :

- la synthèse de ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates par assemblage de nanoparticules de Me-MFI (Me : Fe, Ti, Cr) autour du surfactant neutre le copolymère tribloc  $(OE)_{20}(OP)_7(OE)_{20}$  (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide conduit à des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale,
- La structure des matériaux mésoporeux FSM-n et CrSM-n est moins bien ordonnée que celle du matériau SBA-15 et ceci d'autant plus que la teneur en fer ou en chrome est plus élevée ; ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters de Fe-MFI ou Cr-MFI sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage de ces nanoclusters autour du surfactant et ceci d'autant plus que la teneur en fer ou en chrome est plus élevée. A l'inverse les matériaux mésoporeux TiSM-n sont mieux ordonnés que les matériaux mésoporeux FSM-n et CrSM-n, il faut cependant noter que la structuration devient plus difficile à teneur élevée en titane ; ceci montre que la structuration par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me- MFI dépend non seulement du rapport Si/Me mais également de la nature de Me.
- l'épaisseur des murs des matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes est supérieure à celle du matériau SBA-15 purement

silicaté ce qui va conférer aux matériaux une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; l'accroissement de l'épaisseur des murs va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants ( $H_2O_2$ , ROOH).

- les matériaux mésoporeux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n contiennent des unités primaires de zéolithe Me-MFI (Me :Fe,Ti,Cr) contrairement aux matériaux synthétisés selon la voie conventionnelle et renfermant le même type d'hétéroélément.

**Références :**

- [1]: A. Akah , C. Cundy , A. Garforth, Applied Catalysis B: Environmental 59 (2005) 221
- [2]: M. Rivallan ,G. Berlier , G. Ricchiardi, A.Zecchina ,M. Nechita , U.Olsbye, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 204.
- [3]: M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, U.Bentrup, J.Pérez-Ramirez, A.Bruckner, W.Grunert, Microporous and Mesoporous Materials 111 (2008) 124.
- [4]: E .V. Kondratenko, J. Pérez-Ramirez, Applied Catalysis A: General 267(2004) 181
- [5] : E .V. Kondratenko, V. A. Kondratenko, M. Santiago, J. Perez-Ramirez, Journal of Catalysis 256 (2008) 248.
- [6]: P.K. Roy, R. Prins, G. D. Pirngruber, Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 226
- [7] : E.V. Kondratenko, V.A. Kondratenko, M. Santiago, J. Perez-Ramirez, Applied Catalysis B: Environmental 99 (2010) 66.
- [8]: M. Khatamian, A.A. Khandar, M. Haghighi, M. Ghadiri, Applied Surface Science 258 (2011) 865– 872
- [9]: M. Khatamian, A.A. Khandar, M. Haghighi , M. Ghadiri , M. Darbandi, Powder Technology 203 (2010) 503
- [10]:M. Hosseinpour, S. J. Ahmadi, S. Fatemi, J. of Supercritical Fluids,DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.supflu.2015.02.013>
- [11]: J.F. Bengoa,M.V. Cagnoli,N.G. Gallegos,A.M. Alvarez,L.V. Mogni, M.S. Moreno 1,S.G. Marchetti, Microporous and Mesoporous Materials 84 (2005) 153.
- [12]: B. Li, J. Xu, J. Liu, Z. Pan, Z.Wu, Z.Zhou, X. Pang, Materials Letters 78 (2012) 147.
- [13]: G.Yang, Y.Deng, J.Wang, Ceramics International 40 (2014) 7401.
- [14] : N .I. Cuello, V.R. Elías, C.E. Rodriguez Torres, M. E. Crivello,M.I. Oliva, G. A. Eimer, Microporous and Mesoporous Materials 203 (2015) 106.
- [15]: R.Huang, H.Yan, L.Li, D.Deng, Y. Shu, Q. Zhang, Applied Catalysis B: Environmental 106 (2011) 264.
- [16]: Á.Reyes-Carmona, M<sup>a</sup>Dolores Soriano, J.M. López Nietoc, D.J. Jones, J. Jiménez Jiménez, A. Jiménez-López, E.Rodríguez-Castellón, Catalysis Today 210 (2013) 117.
- [17] : C.Nozaki, C.Langmair, A.T.Bell, T.D.Tilley, J.Am.Chem.Soc 124(2002)13194.
- [18]: N. Bouazizi, R.Ouargli, S.Nousir, R.BenSlama, A.Azzouz, Journal of Physics and Chemistry of Solids 77 (2015) 172.
- [19]: F.Martinez, Yong-Jin Han, G.Stucky, J.L Sotelo, G. Ovejero and J.A. Melero, Stud. Surf. Science. Catal 142 (2002) 1119.

- [20]: E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Fuel* 182 (2002) 1571.
- [21]: E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *APPL. Catal. A: General* 252 (2003) 193.
- [22]: Y. M. Wang, Z. Y. Wu, J. H. Zhu, *J. Solid State Chem* 177 (2004) 3815 .
- [23]: X. Wang, Q. Zhang, Q. Guo, Y. Lou, L. Yang, Y. Wang, *Chem. Commun* (2004) 1396.
- [24]: Y. Sun, S. Walspurger, J.-P. Tessonier, B. Louis, J. Sommer, *Applied Catalysis, A :General* 300 (2006) 1 .
- [25]: B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komrneni, *Chem. Mater* 13 (2001) 552.
- [26]: E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Fuel* 82 (2003) 1571.
- [27]: Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li 84 (2005) 41.
- [28]: K. Bachari, J. M. M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi and F. Figueras, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 55 .
- [29]: K. Bachari, J. M. M. Millet, P. Bonville, O. Cherifi, F. Figueras, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 52.
- [30]: S. Samanta, S. Giri, P. U. Sastry, N. K. Mal, A. Manna, A. Bhaumik, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(2003) 3012 .
- [31]: B. Li, J. Xu, J. Liu, S. Zuo, Z. Pan, Z. Wu, *Journal of Colloid and Interface Science* 366 (2012) 114.
- [32]: H. Xin, J. Liu, F. Fan, Z. Feng, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008) 231.
- [33]: B. Li, K. Wua, T. Yuan, C. Han, J. Xu, X. Pang, *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012) 277.
- [34]: B. Li, J. Xu, J. Liu, Z. Pan, Z. Wu, Z. Zhou, X. Pang, *Materials Letters* 78 (2012) 147.
- [35]: F. Hamidi, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2005)
- [36]: Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 57 (2003) 191.
- [37]: V. Hulea, F. Fajula, J. Bousquet, *J. Catal.* 198 (2001) 179.
- [38]: M. Moliner, A. Corma, *Microporous and Mesoporous Materials* 189 (2014) 31.
- [39]: M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, US Patent 4410501, 1983.
- [40]: A. Tuel, *Zeolites* 15:236-242, 1995.
- [41]: D. P. Serrano, H. X. Li, and M. E. Davis, *Chem. Commun.* (1992) 745.
- [42]: T. Blasco, M. A. Camblor, A. Corma and J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 11806.

- [43]: C. Xu, T. Jin, S. Jhung, J.Chang, J. Hwang, S.Park, *Catalysis Today* 111 (2006) 366.
- [44]: C. Casado, Z. Amghouz, J. Garcia, K. Boulahya, J.Gonzalez-Calbet, C.Télez, J.Coronas, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 1225.
- [45]: G.Zhu, L. Ni, W.Qi, S.Ding, X. Li, R.Wang, S.Qiu, *Inorganic Chemistry Communications* 40 (2014) 129.
- [46]: Y. Cheneviere, F.Chieux, V. Caps, A. Tuel, *Journal of Catalysis* 269 (2010) 161.
- [47]: J. Li, C.Zhou, H. Xie, Z.Ge, L. Yuan, X. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15(2006)164.
- [48]: P. V. Messina, M. A. Morini, M. B. Sierra, P. C. Schulz, *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2006) 270.
- [49]: K. Lin, P. Pescarmona, H.Vandepitte, D.Liang, G.Tendeloo, P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 64.
- [50]: W.Tanglumlert, T. Imae, T. J. White, S. Wongkasemjit, *Materials Letters* 62 (2008) 4545.
- [51]: J.Yao, W.Zhan, X. Liu, Y. Guo, Y.Wang, Y.Guo, G. Lu, *Microporous and Mesoporous Materials* 148 (2012) 131.
- [52]: A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [53]: Feng-Shou Xiao, *Topics in Catalysis* 35(2005).
- [54]: F.-S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X.J. Meng, M. Yang and S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 888.
- [55]: P.T. Tanev, M. Chibwe and T.J. Pinnavaia, *Nature* 368 (1994) 321; W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev and T.J. Pinnavia, *Chem.Commun.* (1996) 979.
- [56]: C. Li, G. Xiong, Q. Xin, J. Liu, P. Ying, Z. Feng, J. Li, W. Yang, Y. Wang, G. Wang, X. Liu, M. Lin, X. Wang and E. Min, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2220.
- [57]: A. Jacobs, E.G. Derouane and J. Weitkamp, *Chem. Commun.* (1981) 591.
- [58]: P.E.A. de Moor, T.P.M. Beelen, B.U. Komanschek and R.A. van Santen, *Microporous Mesoporous Mater.* 21 (1998) 263.
- [59]: X.Meng, D. Li, X.Yang, Y.Yu, S. Wu, Y.Han, Q.Yang, D.Jiang, and F.Xiao, *J. Phys. Chem. B.*107 (2003) 8972.
- [60]: X. Yang, Y. Han, K. Lin, G. Tian, Y. Feng, X. Meng, Y. Di, Y. Du, Y. Zhang, F.-S. Xiao, *Chem. Commun.* (2004) 2612.
- [61]: X. Meng, W. Fan, Y. Kubota, T. Tatsumi, *J. Catal.* 244 (2006) 192.

- [62]: D. Pan, P. Yuan, L. Zhao, N. Liu, L. Zhou, G. Wei, J. Zhang, Y. Ling, Y. Fan, B. Wei, H. Liu, C. Yu, X. Bao, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5413.
- [63]: K. Zhang, H. Chen, B. Albela, J. Jiang, Y. Wang, M. He, L. Bonneviot, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1 (2011) 59.
- [64]: W. Sangchoom, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18872.
- [65]: Y. Zou, R. Wang, Z. Zhang, G. Li, S. Qiu, *Microporous and Mesoporous Materials* 182 (2013) 178.
- [66]: M. Mazaj, W. J.J. Stevens, N. Logar, A. Ristic, N.N. Tušar, I. Arcon, N. Daneu, V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, V. Kaucic, *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009) 458.
- [67]: R. Wang, L. Hu, B. Chu, L. Zhao, G. Zhu, S. Qiu, *Catalysis Communications* 6 (2005) 485.
- [68]: K. Lin, Z. Sun, S. Lin, D. Jiang, F. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 72 (2004) 193.
- [69]: T. Chapus, A. Tuel, Y. Taarit and C. Naccache, *Zeolites* 88 (1994) 2071.
- [70]: S. Yuvaraj, M. Palanichamy and V. Krishnasamy, *Chem. Commun* (1996) 2707.
- [71]: Z. Zhu, T. Wasowicz and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 10763.
- [72]: N. Rajic, D. Stojakovic, S. Hocevar and V. Kaucic, *Zeolites* 13 (1993) 384.
- [73]: H. E. B. Lempers and R. A. Sheldon, *J. Catal* 175 (1998) 62.
- [74]: B. Silva, H. Figueiredo, V.P. Santos, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, A.E. Lewandowska, M.A. Banares, I.C. Neves, T. Tavares, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 545.
- [75]: Z. Zhu, Z. Chang, and L. Kevan, *J. Phys. Chem., B* 103 (1999) 2680.
- [76]: N. Ulagappan and C.N.R. Rao, *Chem. Commun* (1996) 1047.
- [77]: Y. Shao, L. Wang, J. Zhang, M. Anpo, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 271.
- [78]: V. Elias, E. Sabre, K. Sapag, S. Casuscelli, G. Eimer, *Applied Catalysis A: General* 413–414 (2012) 280.
- [79]: V.R. Elías, E.V. Sabre, E.L. Winkler, S.G. Casuscelli, G.A. Eimer, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 363.
- [80]: Z. Wang, X. Ci, H. Dai, L. Yin, H. Shi, *Applied Surface Science* 258 (2012) 8258.
- [81]: M. Trejda, A. Wojtaszek, M. Ziolk, J. Kujawa, *Applied Catalysis A: General* 365 (2009) 135.

- [82]: X. Zhao, X. Wang, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 261 (2007) 225.
- [83]: C. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken and T.K. Varadarajan, Appl. Catal. A: General 241 (2003) 205.
- [84]: X. Zhang, Y. Yue and Z. Gao, Catal. Letters 83 (2002) 19.
- [85]: U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spimace and E. L. Pires, Appl. Catal. A 211 (2001) 1.
- [86]: A.K. Sinha, K. Suzuki., Angew. Chem., Int. Ed 44 (2005) 271.
- [87]: K. Bendahou, Thèse de doctorat d'état, option catalyse, université de Tlemcen(2008)
- [88] : K. Bendahou Saïdi, F. Hamidi, L. Chérif Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A. Aissat, F. Cazier and A. Aboukaïs, J. Chem. Chem. Eng. 5 (2011) 177.
- [89] : B. Solsonaa, M. Pérez-Cabero, I. Vázquez, A. Dejoz, T. García, J. Álvarez-Rodríguez, J. El-Haskouri, D. Beltrán, P. Amorós, Chemical Engineering Journal 187 (2012) 391 .
- [90] : Z. Bailiche, L. Cherif-Aouali, S. Siffert, S. Royer, A. Bengueddach, Topics in Chemistry and Material Science, 7 (2014) 24
- [91] : T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, Chem. Mater 11 (1999). 2633, Chem. 57 (1985) 603.
- [92]: G. Munteanu, L. Iliva, D. Andreeva, Thermochim, Acta 291(1997) 171.
- [93]: G. Neri, A.M. Visco, S. Galvagno, A. Donato, M. Panzalorto, Thermochim, Acta. 329(1999) 39.
- [94]: Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F.S. Xiao, J. Liu, X. Zhang, Chem. Mater 14 (2002) 1144.
- [95]: Y. Han, X. Meng, H. Guan, Y. Yu, L. Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.S. Xiao, Micro. Meso. Mater 57 (2003) 191.
- [96]: M. Selvaraj, S. Kawi, Micro. Meso. Mater 101 (2007) 240.
- [97]: A. Hakuli, M. E. Harlin, L. B. Backman, and A. O. I. Krause, Journal of Catalysis 184 (1999) 349.

*IV. Applications catalytiques:*

*Oxydation du toluène en phase gaz*

*Oxydation du cyclohexane en phase  
liquide*

## IV.A. Oxydation du toluène en phase gazeuse

### IV.A.1 Rappel bibliographique :

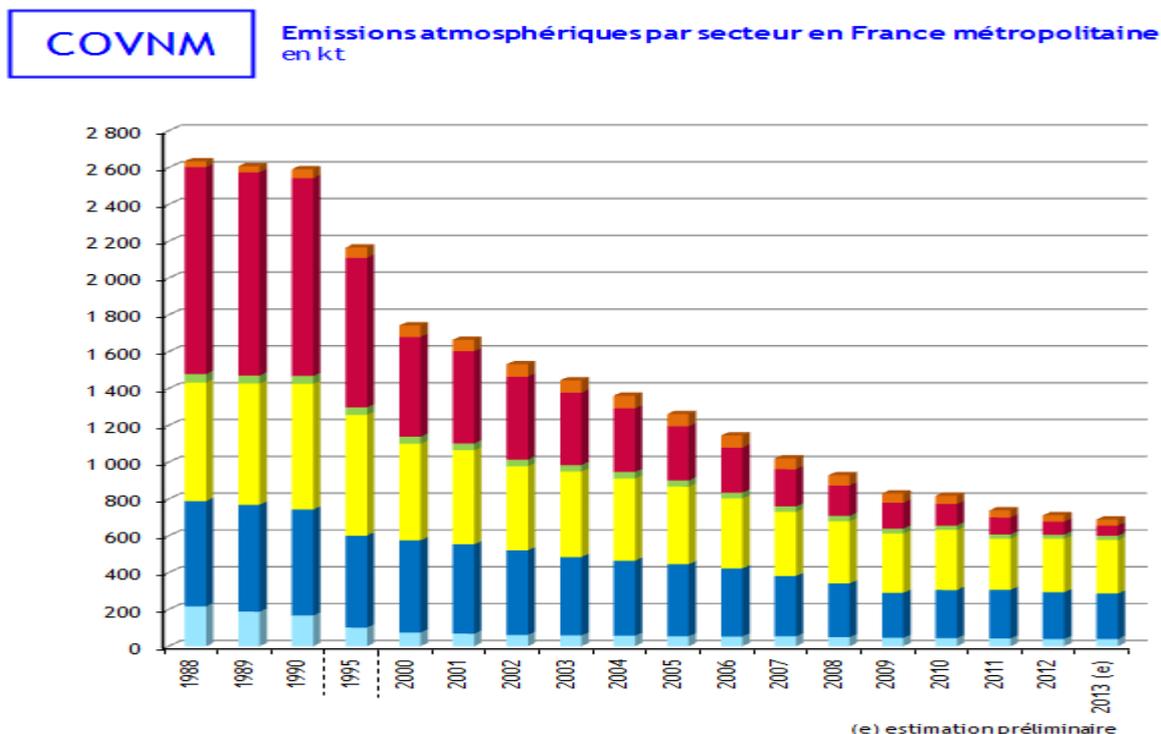
#### IV.A.1.1. Les composés organiques volatils :

IL y'a ambiguïté dans la définition des COV selon leur composition. En Europe, l'article 2 de la directive 1999/CE du conseil du 11 mars 1999 considère comme COV tout composé organique ayant une pression de vapeur supérieur à 10 Pa à 20°C [1]; le composé organique contient du carbone, de l'hydrogène et un ou plusieurs des éléments suivants : halogènes, soufre, azote, phosphore ou oxygène. Le méthane, les oxydes de carbone et les carbonates ne sont pas repris dans la définition de ces substances.

Il est fréquent de distinguer séparément le méthane qui est un COV particulier, naturellement présent dans l'air, des autres COV pour les quels on emploie alors la notation COVNM (Composés Organiques Non Méthaniques).

Les composés organiques volatils (COV) forment une classe de polluants atmosphériques très importante à cause de leur pouvoir de destruction de la couche d'ozone et certains d'entre eux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme.

Nous avons reporté en figure IV.1 celles concernant les émissions des COVNM dans l'air en France Métropolitaine [2].



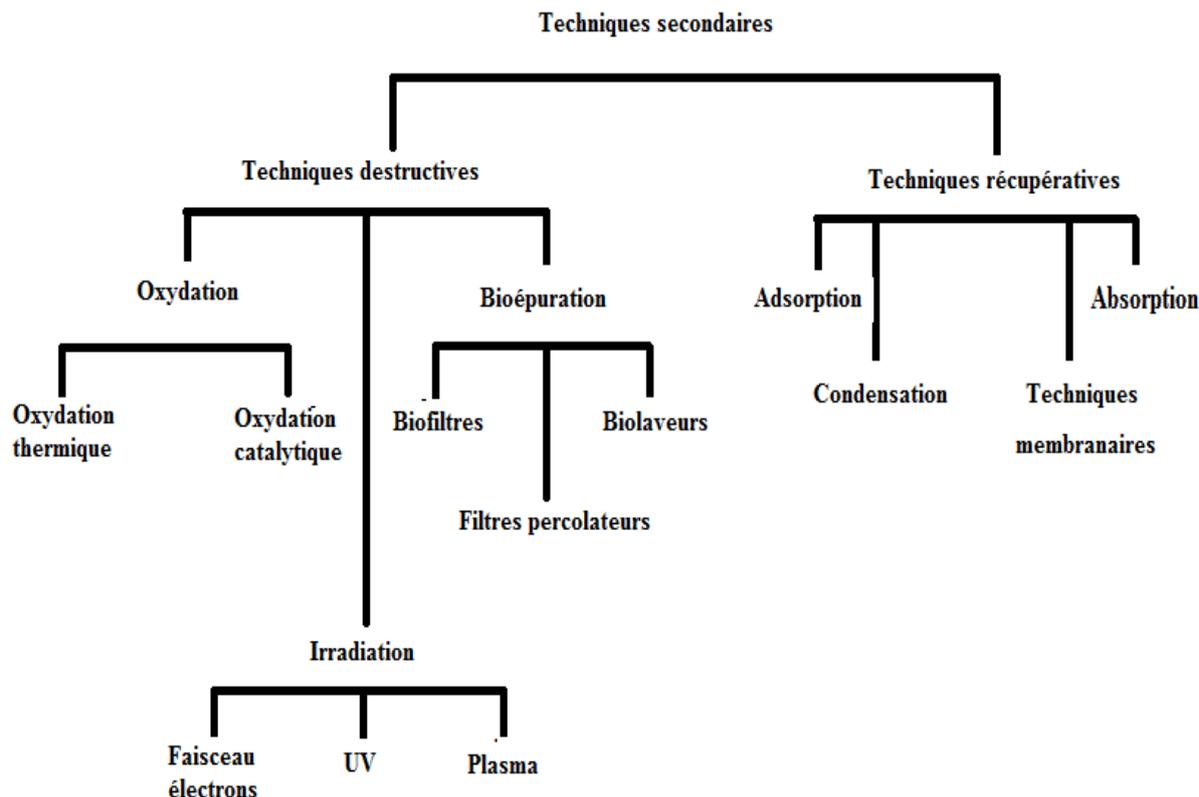
**Figure.IV.1.** Emissions des COVNM dans l'air en France Métropolitaine exprimées en kt de 1988 à 2013 et par secteur d'activité [2].

En 2012, les émissions de COVNM (composés organiques volatils non méthaniques) de la France métropolitaine représentent 711 kt. Ces émissions ont fortement baissé depuis 1988. La répartition des émissions par secteur d'activité a fortement évolué entre 1988 et 2012. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 41% des émissions totales alors qu'en 2012, celui-ci ne représente plus que 10% des émissions totales. En 2012, le résidentiel/tertiaire est le premier secteur émetteur de COVNM avec 41% des émissions totales. L'utilisation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment (peintures, colles, etc.) est la principale source de ces émissions, la combustion du bois dans les petits équipements domestiques contribue également significativement.

Le Protocole de Göteborg amendé fixe un engagement de réduction des émissions de COVNM de -43% en 2020 par rapport à 2005, c'est-à-dire un plafond calculé de 702 kt.

#### **IV.A.1.2. Techniques de réduction des émissions de COV**

Dans le but de réduire les émissions de COV, il est possible d'agir à la source en évitant toute production de polluant, en réduisant la consommation des solvants ou en substituant les produits polluants par des produits peu ou pas nocifs par exemple. Ces techniques sont dites primaires. Il est aussi possible d'agir après la formation des polluants : on parle alors de techniques secondaires. Ces dernières n'imposent pas le changement des produits mais l'ajout d'une unité de traitement en queue ou en milieu de procédé, voire le changement d'une unité déjà existante. Parmi elles, il existe deux types de techniques comme illustré sur la (FigureIV.2): les techniques destructives et les techniques récupératives.



**Figure IV.2:** Panorama des techniques secondaires.

Les techniques de destruction, telles que les procédés d'oxydation, l'irradiation et les procédés biologiques, permettent une valorisation énergétique des COV. Les techniques de récupération valorisent les COV en tant que matière première. On compte parmi elles l'adsorption, la condensation, les procédés membranaires et l'absorption.

### a. Oxydation ou incinération

L'oxydation est de loin la technique la plus employée pour le traitement des COV. Tous les COV peuvent être incinérés. Toutefois, certains d'entre eux peuvent engendrer, lors de leur oxydation, la formation de produits secondaires, parfois plus agressifs ou toxiques, ce qui peut nécessiter l'ajout d'une unité de traitement de ces fumées ainsi que la prise en compte de la compatibilité chimique de ces produits avec les équipements. L'oxydation consiste en la décomposition des COV en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et différents oxydes ou produits d'oxydation, selon la réaction chimique suivante (ici appliquée aux hydrocarbures simples):



#### a.1. Oxydation thermique

La destruction thermique se produit dans des conditions bien particulières qui sont régies par la « règle des 3 T » :

- Température: la température du milieu doit être supérieure à la température d'auto inflammation du polluant, souvent de l'ordre de 750°C,

- Turbulence: le mélange doit être homogène. La turbulence du milieu rend plus homogène le mélange entre l'air à épurer et le combustible d'appoint,
- Temps de séjour: le temps de séjour est compris entre 0,5 et 1,5 secondes. Il doit être suffisamment important pour que l'échange thermique puisse se produire et que la cinétique ait le temps de se développer.

Les systèmes d'oxydation thermique sont constitués habituellement d'une chambre de combustion munie d'un brûleur alimenté par du gaz naturel, propane ou autre combustible, d'un échangeur primaire permettant de préchauffer les effluents en utilisant l'énergie contenue dans l'air sortant de la chambre de combustion, parfois d'un échangeur secondaire permettant de valoriser l'énergie thermique à la sortie de l'installation (production d'eau chaude, de vapeur ou de fluide thermique). Le coût représenté par le combustible d'appoint étant non négligeable, la récupération de l'énergie contenue dans les fumées pour réchauffer l'effluent à l'entrée de l'épurateur peut s'avérer être une opération fort économique [3].

### **a.2. Oxydation catalytique**

Cette technique est basée sur le même principe que l'incinération thermique mais l'ajout d'un lit catalytique dans la chambre de combustion permet d'abaisser la température d'oxydation, alors comprise entre 200 et 500°C et l'énergie d'activation nécessaire à la combustion. Les temps de séjour sont d'autre part plus faibles. Cela entraîne une consommation moindre de combustible pour oxyder un même effluent par rapport à l'oxydation thermique.

Les catalyseurs commerciaux employés pour la combustion des COV peuvent être classifiés dans les catégories suivantes:

- les catalyseurs à base de métaux nobles (principalement le Pd et le Pt);
- les oxydes de métaux de transitions (supportés ou non);
- les mélanges de métaux nobles et les oxydes mixtes.

Les catalyseurs à base de métaux nobles sont généralement plus performants dans la destruction des COV [4-6]; 75% des catalyseurs utilisés sont à base de métaux nobles principalement le platine et le palladium [7] ; ils sont très actifs à basse température et très sélectifs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ; la formation des composés imbrulés est très réduite [8,9] comparativement aux catalyseurs à base d'oxydes supportés ou non [6, 10, 11].

K. Bendahou et al. [12] ont synthétisé les catalyseurs 0,5% Pd/ SBA-15 et 1%Pt/ SBA-15 (0,5% et 1% sont des pourcentages massiques). Ces catalyseurs se sont révélés très actifs dans l'oxydation du toluène et sont totalement sélectifs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ces auteurs ont montré que sur les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15, la présence du lanthane ou de l'aluminium

inhibe l'activité catalytique du palladium et du platine. Cette inhibition est plus prononcée sur les catalyseurs à base de platine. Ce résultat a été attribué à l'affaiblissement de la liaison Pt-O quand la taille des cristallites de Pt augmente [13,14], la dispersion du platine étant beaucoup plus faible en absence du lanthane. Pour le catalyseur Pd/LaSBA-15, l'effet inhibiteur du lanthane a été attribué à la présence d'espèces  $\text{LaO}_x$  résidant à la surface des particules métalliques bloquant ainsi les sites actifs. L'effet inhibiteur du lanthane et de l'aluminium a également été attribué à la forte interaction entre le métal et le support suite à l'exaltation de l'acidité de la SBA-15 après échange au lanthane ou à l'aluminium; cette forte interaction génère des sites électrodéficients.

L'équipe d'Aboukais a étudié de façon extensive l'influence du support sur les performances catalytiques du palladium dans l'oxydation totale des COV [15-19]. A titre d'exemple les catalyseurs à base de palladium déposé sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  à porosité hiérarchisée sont très performants dans l'oxydation totale du toluène ; ils sont actifs à basse température et sont sélectifs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tidahy [20] a étudié l'influence de l'acido-basicité de deux types de catalyseurs de zéolithe à larges pores (zéolithe Y et zéolithe bêta) sur les performances catalytiques du palladium dans l'oxydation du toluène. Pour les catalyseurs à base de zéolithe Y, l'ordre d'activité a été relié essentiellement à l'acido-basicité de celle-ci et l'activité suit l'ordre suivant  $\text{Pd/CsY} > \text{Pd/NaY} > \text{Pd/HY}$ . Dans le cas de la zéolithe bêta, l'acido-basicité semble être moins importante à cause du rapport Si/Al plus élevé de cette zéolithe mais l'ordre d'activité se trouve inversé par rapport à celui de la zéolithe faujasite:  $\text{PdCsBEA} < \text{Pd/NaBEA} < \text{Pd/HBEA}$ . Cet ordre suit l'ordre et la dispersion en métal.

Azzi et al. [21] ont trouvé que les catalyseurs à base de palladium supportés sur les matériaux mésoporeux SBA-15 (0.5wt% Pd/SBA-15) et les aluminosilicates mésoporeux MAS préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes MFI (0.5wt% Pd/MAS) sont très actifs pour l'oxydation du toluène à basse température et sont totalement sélectifs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , le catalyseur Pd/SBA-15 étant plus actif que le catalyseur Pd/MAS.

H.Azzi [22] a synthétisé les catalyseurs à base de palladium supportés sur oxydes mésoporeux : Ce- $\text{ZrO}_2$  (Ce/Zr=0 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,9) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  et les ont testés en oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène ; les résultats obtenus montrent que la présence du métal noble n'affecte pas la structure de Ce- $\text{ZrO}_2$  et celle de l'oxyde de cobalt et que le taux de dépôt du palladium n'est pas corrélé à la surface spécifique ; ces catalyseurs se sont révélés très actifs dans l'oxydation du toluène et sont totalement sélectifs en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les oxydes de métaux de transition tels que Cr, Co, Cu, Ni et Mn sont des catalyseurs attrayants pour l'oxydation totale des COV et ceci en raison de leur faible coût, de leur grande stabilité thermique et leur grande résistance à l'empoisonnement [23, 24].

Les matériaux mésoporeux CoFe/MCM-41 et CoFe/SBA-15 ont été préparés par imprégnation et testés on oxydation du toluène; les résultats trouvés ont montré que les propriétés de surface des supports mésoporeux ainsi que la température de décomposition du précurseur métallique déterminent le type des oxydes métalliques formés, leur dispersion, leur réductibilité ainsi que leur performance catalytique dans l'oxydation du toluène.

Le catalyseur 23.%CoFe/MCM-41 calciné à 773 K s'est révélé le plus actif, ceci a été attribué à la présence simultanée des espèces  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Co}^{+2}/\text{Fe}^{3+}$  dans ce catalyseur [25]. Les auteurs de l'étude précédente ont également préparé des catalyseurs bimétalliques à base de fer et cuivre supportés sur les matériaux mésoporeux siliciques SBA-15 et SBA-16 ; les résultats trouvés montrent que la structure poreuse du support a une influence notable sur la nature et la dispersion des oxydes métalliques formés ainsi que sur leurs activité catalytique dans l'oxydation du toluène . Sur la SBA-16, l'introduction du sel précurseur est entravée par le système bimodale des canaux, par conséquent des phases séparées d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer sont formées sur la surface externe des catalyseurs conduisant ainsi à une faible activité et stabilité due à l'agglomération facile des particules. Sur la SBA-15, les oxydes métalliques finement divisés peuvent se trouver à l'intérieur des mésopores; leur interaction est favorisée pour former des phases bimétalliques améliorant ainsi l'activité catalytique et la stabilité dans l'oxydation totale de toluène [26].

Une série d'oxydes mésoporeux  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a été synthétisée en utilisant le matériau mésoporeux cubiques Kit-6 comme agent structurant ; les composé intermédiaires composites (nitrate de chromium /KIT-6) ont été calcinés à différentes températures (de 400 à 700 °C). Les oxydes mésoporeux résultants  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ont été testés dans la combustion du toluène, les résultats trouvés montrent que l'oxyde de chrome calciné à 400°C est le plus actif ce qui a été attribué à la plus grande surface spécifique et/ou la mésostructure ainsi qu'à la présence de plus grandes quantités de Cr avec des états d'oxydation élevés [27].

L'incorporation du chrome dans les matériaux mésoporeux de type  $\text{AlPO}_4$  et MCM-48 a été étudiée [28]. Les catalyseurs obtenus sont actifs en oxydation du toluène en phase gazeuse en présence de l'oxygène moléculaire. Sur le catalyseur  $\text{CrAlPO}_4$ , l'oxydation et la désalkylation ont lieu car ce dernier exhibe des propriétés acides et redox. A l'inverse, le catalyseur Cr-MCM-48 possède seulement des propriétés redox.

M. Popova et al. [29] ont étudié l'influence de la méthode de préparation (synthèse directe ou post synthèse) des catalyseurs Fe-MCM-41, Ti-MCM-41 et Ti-Fe-MCM-41 sur leurs performances en oxydation totale du toluène. Les catalyseurs préparés par voie post-synthétique sont plus actifs, Ti/FeMCM-41 étant le plus actif et le plus stable ; ceci a été attribué à la plus grande réductibilité des espèces d'oxyde de fer en présence de titane. Les matériaux Ti-MCM-41 et Ti/MCM-41 préparés respectivement par synthèse directe et par imprégnation ont été testés en oxydation totale du toluène. Ti/MCM-41 renferme une quantité notable d'anatase par contre le titane est principalement en coordination tétraédrique dans les Ti-MCM-41, ces derniers se sont révélés plus actifs en oxydation totale du toluène [30]. Les catalyseurs à base de chrome et/ou de cuivre supportés sur des supports siliciques (SiO<sub>2</sub> ou SBA-15) ont été synthétisés par imprégnation et testés en oxydation totale du toluène; La nature du support silicique a un rôle décisif sur la nature des espèces de chrome et/ou de cuivre formées, le chrome et le cuivre sont principalement en coordination tétraédrique dans la SBA-15 tandis que SiO<sub>2</sub> renferme une quantité notable d'oxydes métalliques. Des espèces de chrome et de cuivre plus finement dispersées sont observées sur les catalyseurs bimétalliques Cu-Cr/SBA-15 ; le catalyseur le plus performant en oxydation totale du toluène est Cu<sub>7</sub> Cr<sub>3</sub>/SBA-15(7 et 3 sont des pourcentages massiques) [31].

#### **IV.A.1.3. La catalyse par l'or :**

##### ***IV.A.1.3.1. Introduction :***

L'or est de tous les métaux, celui qui a attiré le premier l'attention de l'homme par son éclat et son inaltérabilité. Il était considéré comme le plus parfait, comme le roi des métaux. Les alchimistes le comparaient au soleil et tous leurs efforts tendaient à transformer les autres métaux en or. Néanmoins l'or a longtemps été considéré comme un composé catalytiquement inerte du fait que les surfaces des cristaux massifs chimisorbent difficilement la plupart des molécules. Cependant, au cours de cette dernière décennie et principalement grâce aux travaux pionniers de M. Haruta, les nanoparticules d'or (de taille inférieure à 5 nm) ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques uniques. Les catalyseurs à base d'or se sont avérés actifs dans beaucoup de réactions catalytiques hétérogènes. Ces réactions incluent la réduction des oxydes d'azote [32], l'oxydation du méthane [33], des composés organiques volatils et du monoxyde de carbone [34-37].

##### ***IV.A.1.3.2. Préparation des catalyseurs à base d'or :***

Il est difficile de déposer l'or sous forme de nanoparticules sur des oxydes métalliques par les méthodes classiques d'imprégnation. La raison principale réside dans le bas point de fusion de l'or (1064°C), celui-ci est donc plus mobile et le phénomène de coalescence en est

facilité. D'autre part, l'or se caractérise par une plus faible affinité pour les oxydes métalliques que le platine et le palladium qui sont les métaux les plus utilisés en catalyse de dépollution. Une autre raison provient du précurseur d'or qui est dans la grande majorité des cas l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ). Lors de la calcination, les ions chlorures favorisent le frittage des particules d'or, conduisant ainsi à la formation de particules supérieures à 10 nm et dès lors inactives. Néanmoins, à l'aide de l'hydrolyse de l'acide tétrachloroaurique et de rinçages successifs, il est possible de diminuer suffisamment la concentration en chlorure.

La préparation de catalyseurs performants à l'or nécessite le contrôle de plusieurs paramètres (méthodes de préparations, choix du sel précurseur d'or, la nature du support, traitement thermique, et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.)

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle. Beaucoup de méthodes proposées dans la littérature sont basées essentiellement sur la précipitation du précurseur d'or à pH basique sur un oxyde minéral. L'obtention de nanoparticules d'or n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter.

#### **a. Méthodes de préparation :**

La littérature donne plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or, bien que trois parmi elles soient dominantes :

##### *❖ Imprégnation*

Dans cette méthode, le support est mis en contact avec une solution du précurseur d'or. Si le volume de la solution du précurseur est égal au volume mouillable du support – volume de liquide qui permet de remplir l'ensemble de la porosité du support – on parle d'imprégnation à sec. Inversement, si le volume de la solution est plus grand que le volume mouillable, on parle d'imprégnation en phase liquide. Le solvant est ensuite éliminé par filtration et/ou centrifugation et/ou séchage. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) [38, 39].

Les supports utilisés pour le dépôt des particules d'or sont le plus souvent des oxydes métalliques comme la silice ( $\text{SiO}_2$ ), l'alumine  $\gamma$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) [40], l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) [41], l'oxyde de titane mésoporeux [42], l'alumine  $\alpha$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [43] et alumine mésoporeuse [44], l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [45]. Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

❖ *Dépôt-précipitation*

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH [46]. La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Dans ce cas l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support. Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et al. [47]. Elle peut être décrite comme suit:

Une solution aqueuse d' $\text{HAuCl}_4$  est préparée (de la concentration  $\approx 10^{-3}\text{M}$ ). Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ...) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution ; le solide est ensuite récupéré, lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné et/ou réduit.

❖ *Coprécipitation*

L'utilisation de la méthode de coprécipitation pour préparer des catalyseurs à base d'or a été initiée par Haruta et al. [48]. Cette méthode consiste à faire coprécipiter le mélange des précurseurs d'or-support par l'action d'un agent de précipitation. Le précipité est récupéré, lavé, séché et prétraité thermiquement. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ). Les précurseurs du support sont souvent des nitrates.

Le carbonate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) ou le bicarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) sont souvent utilisés comme agents de précipitation. Ces derniers se décomposent facilement en  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  lors du prétraitement thermique. Le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est aussi couramment utilisé, bien que les ions  $\text{Na}^+$ , tout comme les ions  $\text{Cl}^-$  lors de l'utilisation de précurseurs chlorés, soient connus comme des poisons pour les catalyseurs [48].

Après calcination, la taille des particules d'or obtenues est souvent inférieure à 10 nm. Cette méthode est simple mais une partie de l'or peut ne pas être directement accessible aux réactifs [49]. De plus, cette méthode n'est efficace que pour un certain nombre de supports oxyde. Les vitesses respectives de précipitation du précurseur d'or et du précurseur d'oxyde métallique ainsi que leur affinité réciproques sont des paramètres clés qui déterminent la taille des particules d'or obtenues [50].

En général, toutes les méthodes de préparation rapportées dans la littérature semblent produire des nanoparticules d'or supportées. La méthode par imprégnation directe fait exception et conduit à l'obtention des grosses particules. La taille des particules d'or obtenues par les différentes méthodes rapportées varie de 2 à 50 nm et la réussite d'une méthode dépend du contrôle précis de la synthèse et de la possibilité de stabiliser le catalyseur obtenu.

La reproductibilité des catalyseurs à base d'or est difficile à atteindre et il faut donc chercher une méthode à la fois facile à contrôler et produisant des nanoparticules bien dispersées avec une grande stabilité par rapport au frittage. Le degré de la dispersion et la stabilisation des nanoparticules d'or dépendent du type de support.

#### **b. Type de support**

De nombreux supports ont été testés pour la catalyse par l'or ; il existe deux catégories : Supports réductibles et irréductibles.

De manière générale, les supports réductibles (tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) donnent des catalyseurs plus actifs que les supports irréductibles (tels que  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). De nombreuses études ont mis en évidence que l'activité catalytique des solides à base d'or dépend fortement de l'interaction entre les particules d'or et le support. A rajouter l'influence de l'interaction entre les particules d'or et le support.

Les interactions peuvent être classées comme interaction faible (WMSI), moyenne (MMSI) ou forte (SMSI). Les métaux supportés sur les oxydes non réductibles ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  etc.) et sur carbone ou graphite ont des interactions faibles Les métaux supportés sur les zéolites subissent des interactions moyennes. Les métaux supportés sur les oxydes réductibles (surtout  $\text{TiO}_2$ ) montrent des interactions fortes [51].

#### **IV.A.1.3.3. Applications catalytiques**

Les catalyseurs d'or supportés sur oxyde de titane sont les catalyseurs les plus fréquemment étudiés. Ce sont les premiers catalyseurs faits à grande échelle pour une éventuelle utilisation industrielle. L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique. Des études récentes ont rapporté l'effet positif de la dispersion de  $\text{TiO}_2$  sur la silice pour la stabilisation des particules d'or [52, 53]. Li et al. [54] ont montré l'activité photocatalytique de  $\text{Au/TiO}_2$  pour la dégradation du bleu de méthylène et les changements des propriétés de recombinaison, de séparation, de piégeage et de transfert de charge en présence d'or.

Les catalyseurs à base d'or supporté sur oxyde de fer sont très actifs dans l'oxydation du toluène; l'activité dépend du degré d'interaction or-nanoclusters de fer supportés sur oxyde de fer [55-58].

Les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux ont été largement étudiés au sein de notre équipe [22, 59] ; les résultats exposés dans le travail de H.AZZI [22] ont montré que sur les catalyseurs à base d'or supporté sur  $\text{Ce-ZrO}_2$  mésoporeux de différents rapports Ce/Zr (Ce/Zr=0; 0,1; 0,4; 0,9), l'activité dépend du rapport Ce/Zr, la meilleure activité est

obtenue pour  $Ce/Zr=0,9$ . L'activité de ces catalyseurs est corrélée à la dispersion des particules d'or. Ces auteurs ont montré également que quel que soit le support mésoporeux utilisé ( $Ce-ZrO_2$ ,  $Co_3O_4$ ) les catalyseurs bimétalliques Pd-Au /oxyde mésoporeux sont les plus actifs, la bonne activité des catalyseurs Pd-Au/ oxyde mésoporeux est corrélée à une structure - noyau-enveloppe – dont laquelle le palladium est dispersé sur l'or; le catalyseur Pd-Au /oxyde de cobalt mésoporeux s'est révélé le plus actif dans l'oxydation totale du toluène.

Azzi [60] a également étudié l'effet de la nature du support sur l'activité des catalyseurs à base d'or dans l'oxydation totale du toluène. Les supports mésoporeux  $Co_3O_4$ ,  $Al_2O_3$  et  $Ce-ZrO_2$  ( $Ce/Zr = 0$  et  $0.9$ ) ont été utilisés. Les catalyseurs  $Au/Ce-ZrO_2$  ( $Ce/Zr = 0.9$ ) et  $Au/Co_3O_4$  sont plus actifs pour l'oxydation du toluène à basse température et sont sélectifs en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Le catalyseur  $Au/Al_2O_3$  s'est révélé le moins actif. Bailiche [59] a étudié l'influence de plusieurs paramètres (conditions de synthèse, nature du support) sur les performances des catalyseurs à base d'or supporté sur oxyde mésoporeux ( $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ) dans l'oxydation totale du toluène en phase gazeuse ; les résultats obtenus ont montré :

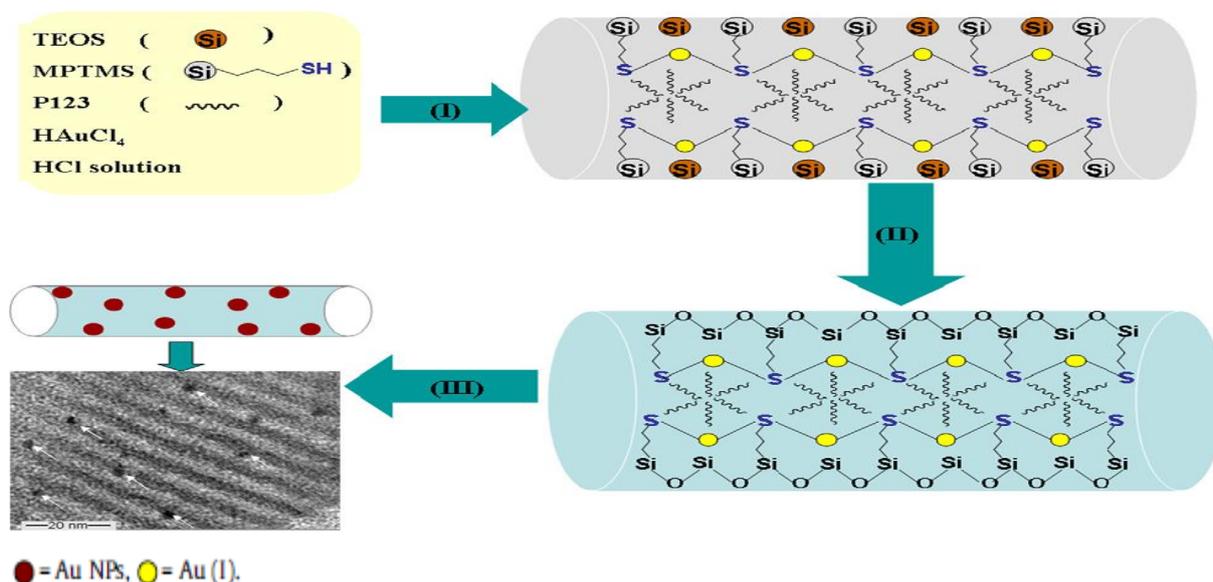
- l'évolution des activités de  $1\%Au/CeO_2$  et  $1\%Au/Fe_2O_3$  en fonction du temps de maturation est différente de celle de  $1\%Au/TiO_2$ . Ceci peut s'expliquer en partie par la dispersion des particules d'or qui dépend du temps de maturation et de la nature de l'oxyde ; la teneur en oxygène de surface réductible est probablement un facteur important.
- Le taux de dépôt de l'or et la dispersion dépendent de la concentration initiale de l'or et de la nature du support.
- L'activité des catalyseurs diminue quand la température de calcination augmente ; cet effet est plus marqué sur le catalyseur  $1\%Au/CeO_2$ .
- Les catalyseurs à base d'or supportés sur  $CeO_2$  et  $TiO_2$  préparés par DPU sont plus actifs que ceux préparés par DPNaOH et ceci en raison d'un meilleur taux de dépôt de l'or et d'une meilleure dispersion des particules d'or.
- le catalyseur  $1\%Au/CeO_2$  est très actif et très stable au cours de quatre cycles successifs mais aussi au cours d'une réaction effectuée sur une longue période.

Les catalyseurs  $Au / HMS$ ,  $Au / MCM-41$ ,  $Au / MCM-48$ ,  $Au / SBA-15$  et  $Au/SBA-16$  ont été préparés par modification des silices mésoporeuses par des ligands de type amine puis dopés par  $HAuCl_4$  et calcinés [61]. L'influence de la nature du ligand amine ((3-aminopropyl) triéthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl) propyl] éthylènediamine) ), du solvant (eau, l'éthanol), de la température de calcination ( $200,550^\circ C$ ) et de la structure mésoporeuse sur la taille des particules d'or a été étudiée. Il a été trouvé que la structure et la taille des pores des différentes

silices mésoporeuses jouent un rôle important dans la détermination de la taille et la stabilité thermique des nanoparticules d'or supportée .

Il a été constaté que le APTS ((3-aminopropyl) triéthoxysilane) est le meilleur ligand et l'eau est le meilleur solvant pour l'obtention d'une dispersion élevée des particules d'or.

Pingping Wu et al. [62] ont également déposé l'or sur les matériaux mésoporeux SBA-15 fonctionnalisés par l'organosilane mercapto-propyl-triméthoxysilane (MPTMS) ; le MPTMS a un double rôle celui de coordonner le précurseur d'or ( $\text{AuCl}_4^-$ ) par l'intermédiaire de ses ligands thiol et de former des liaisons covalentes avec la matrice silicique (figure IV.3). Les nanoparticules d'or dispersées sur la silice mésoporeuse ont montré une activité catalytique élevée en oxydation de cyclohexane en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant.



**Figure IV.3.**Préparation des nanoparticules d'or supportées sur les matériaux mésoporeux siliciques [62].

Le matériau mésoporeux silicique SBA-15 s'est révélé comme étant le support le plus approprié pour disperser les nanoparticules d'or comparativement aux autres matériaux mésoporeux siliciques [63, 64]; Il faut cependant noter que les NPs d'or sur la surface de la SBA-15 sont mobiles et ont tendance à fritter en raison de l'interaction faible entre les NPs d'or et la surface de la silice mésoporeuse [65]. Il est possible d'augmenter la dispersion de l'or sur les matériaux mésoporeux siliciques par fonctionnalisation de ces derniers par des oxydes tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [66, 67] ; l'avantage de cette fonctionnalisation de la surface par un oxyde est la stabilisation de l'or hautement dispersé sur le matériau SBA-15 suite à la forte interaction entre l'or et l'oxyde, ce qui conduit à une activité catalytique importante.

T.Tsoncheva et al. [68] ont préparé des catalyseurs à base d'or supporté sur la SBA-15 fonctionnalisé par l'oxyde de fer ; il a été trouvé d'une part que les particules de fer sont hautement dispersées sur la silice mésoporeuse et d'autre part que l'introduction de l'or dans la SBA-15 fonctionnalisée par l'oxyde de fer entraîne un changement de la dispersion des particules de fer et de leur environnement, cela est dû à l'interaction fer-or ; cette interaction semble être plus forte que celle de l'or supporté sur l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

L'or a été introduit dans les matériaux mésoporeux siliciques MCM-41 modifiés par le manganèse et le fer ; il a été constaté que la présence des oxydes de métaux de transition diminue le frittage des nanoparticules d'or durant la calcination [69].

C.L.Peza-Ledesma et al. [70] ont montré que les matériaux  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  peuvent être utilisés comme supports pour la préparation de catalyseurs à base d'or. Un rendement important en oxydation de CO a été observé lorsque 10% en poids de  $\text{TiO}_2$  est déposé sur la silice SBA-15 et ce qui a été attribué à la présence d'espèces  $\text{Au}^+$  à la surface.

Les nanoparticules d'or ont été introduites par la méthode dépôt-précipitation (DP) dans les matériaux Ti-MCM-41 de différents rapports Ti/Si. Les matériaux résultants Au/Ti-MCM-41 ont été évalués en époxydation en phase vapeur du propylène en oxyde de propylène (PO) en présence d'un mélange d' $\text{O}_2/\text{H}_2$  ; l'activité catalytique de ces matériaux est exaltée avec l'augmentation du rapport Ti/Si [71, 72].

Des nanostructures Au/ $\text{TiO}_2$ -SBA-15 de différents rapports Ti/Si ont été préparées et appliquées dans l'époxydation du propylène en présence d'un mélange d' $\text{O}_2/\text{H}_2$  [73]. Des nanoparticules d'or inférieures à 2 nm ont été obtenues pour un rapport Ti/Si= 0,05 ; ces nanoparticules d'or ont exhibé une activité catalytique très élevée et ce qui a été attribué à l'effet conjugué de l'interaction des nanoparticules d'or avec  $\text{TiO}_2$  et de l'hydrophobicité des mésopores. Les catalyseurs Au/ $\text{TiO}_2$ -SBA-15 ont été également testés en oxydation de CO. Il a été trouvé que l'introduction de  $\text{TiO}_2$  dans le matériau SBA-15 améliore la performance catalytique des nanoparticules d'or ; la meilleure performance est obtenue quand 10 % en poids de  $\text{TiO}_2$  sont déposés sur le support SBA-15, ceci a été attribué à la meilleure dispersion de l'or sur la surface du support et également à un effet de synergie entre les nanoparticules d'or et les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [74].

A la lecture de ce qui précède il nous a paru intéressant de tester les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti et Cr) avant et après dopage par l'or dans l'oxydation du toluène en phase gaz et d'étudier leurs performances catalytiques en fonction de la nature du support et du rapport Si/Me. Nous avons choisi le toluène comme composé organique volatil (COV), c'est un produit chimique

très utilisé dans de nombreux procédés industriels en tant que solvant. Par exemple, il est le solvant pour les peintures, vernis, encres d'imprimerie et colles. Il est également un intermédiaire de synthèse des produits chimiques comme le benzène, le benzaldéhyde, le phénol et le xylène.

#### **IV.A.2. Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'or supporté sur les matériaux mésoporeux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n (n=Si/Me avec Me :Fe, Ti, Cr).**

##### ***IV.A.2.1. Préparation des catalyseurs:***

Les catalyseurs ont été préparés par la méthode de déposition-précipitation qui consiste à faire précipiter l'hydroxyde d'or sur la surface d'un support. Nous avons utilisé comme agent précipitant l'urée en large excès. Un gramme du support mésoporeux choisi (FSM-n, TiSM-n et CrSM-n) est ajouté à 139mL d'une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) ( $3,65 \times 10^{-4}$  M). Une solution aqueuse d'urée ( $3,65 \times 10^{-3}$  M) en excès a été ajoutée successivement et la solution a été chauffée sous agitation à  $80^\circ\text{C}$  pour la décomposer. La température est maintenue jusqu'à obtention du pH à 6-7. Le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée à  $60^\circ\text{C}$  à plusieurs reprises afin d'éliminer les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Le catalyseur est séché pendant 24 h à  $80^\circ\text{C}$  puis calciné sous air à  $400^\circ\text{C}$  pendant 4 h. Les catalyseurs sont nommés 1% Au/FSM-n, 1% Au/TiSM-n, 1% Au/CrSM-n (n=20, 60, 135).

##### ***VI.A.2.2. Caractérisation des catalyseurs***

#### **IV.A.2.2.1. Catalyseurs à base d'or supportés sur des ferrisilicates mésoporeux 1% Au/FSM-n (n=Si/Fe= 20, 60, 135)**

Nous avons étudié l'influence du rapport Si/Fe sur l'évolution structurale et texturale des catalyseurs 1% Au/FSM.

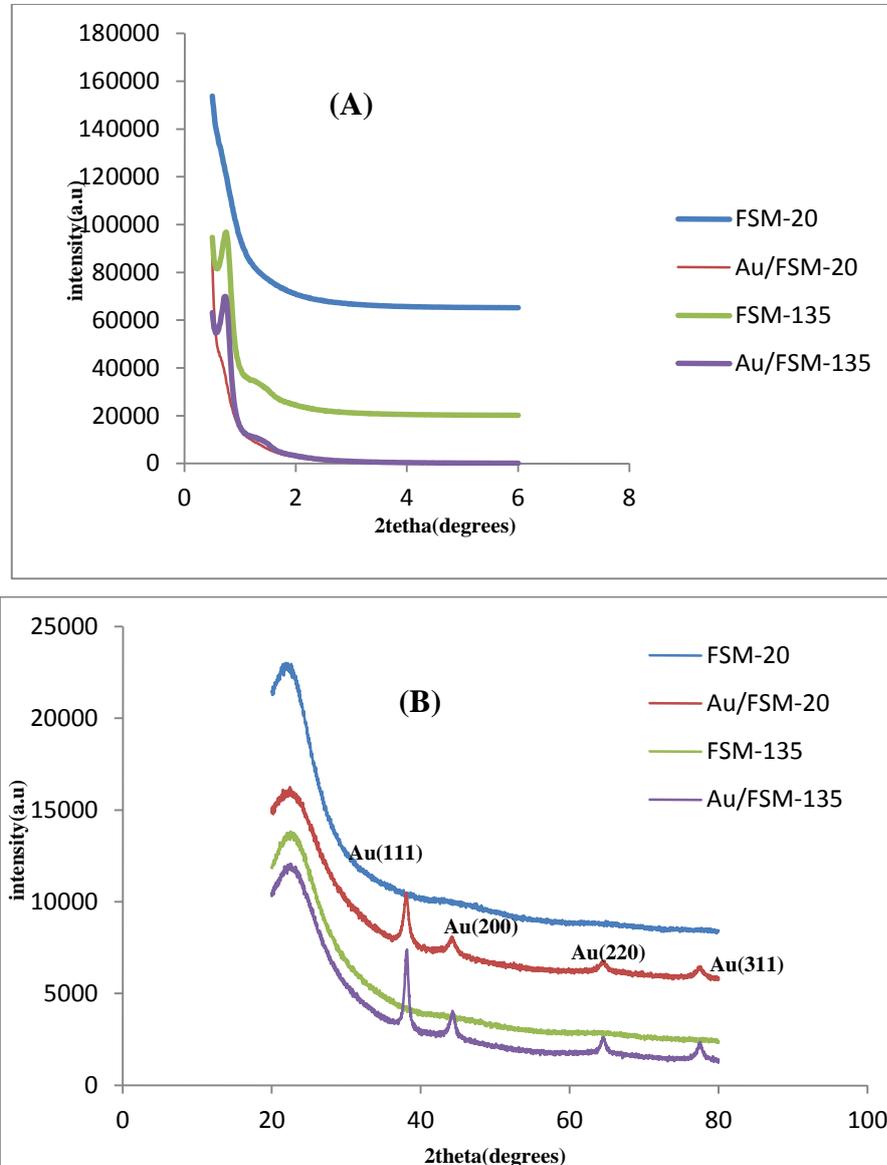
##### **a. Diffraction des rayons X :**

La comparaison des diffractogrammes de FSM-n et 1% Au/FSM-n (n= Si/Fe= 20 et 135)(figure IV.4(A)) montre d'une part que la structure mésoporeuse de FSM-135 est préservée après incorporation de l'or et d'autre part que FSM-20 et 1% Au/FSM-20 dont la teneur en fer est plus élevée ne présentent pas d'ordre à longue distance.

Il est important de noter que pour une faible teneur en fer (Si/Fe =135) on remarque un déplacement du pic 100 vers les grands angles donc vers la distance interréticulaire plus faible ce qui indique un revêtement des parois des pores par les particules d'or, un résultat analogue a été observé pour les catalyseurs Au/FeOx/SBA-15 [75].

Les diffractogrammes aux grands angles des matériaux FSM-n et 1% Au/FSM-n (n=Si/Fe=20 et 135) sont représentés sur la figure IV.4(B) ; Pour les deux rapports Si/Fe, les diffractogrammes des catalyseurs à base d'or montrent la présence des raies Au(111), Au(200),

Au(220), et Au(311) (JCPDS # 4-0784). Il faut noter que la raie (111) est plus large quand le rapport Si/Fe diminue ce qui montre une diminution de la taille des particules d'or avec l'augmentation de la teneur en fer.

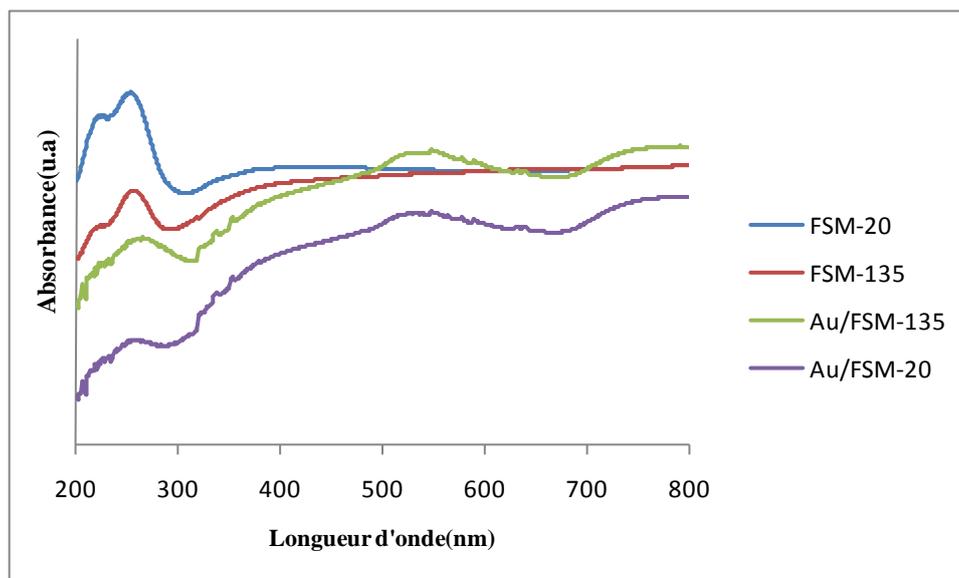


**Figure IV.4. Caractérisation par diffraction des RX des matériaux FSM-n et 1%Au/FSM-n**

### **b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:**

Sur la figure IV.5 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des catalyseurs 1%Au/FSM-n calcinés. La zone spectrale à environ 250 nm correspond à la structure du support. Après ajout de l'or on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé quel que soit le rapport Si/Fe du support ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [76] et d'autre part, par l'apparition d'une large

bande à environ 550 nm . Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique ( $Au^0$ ) responsables de la couleur violette ou rose des catalyseurs obtenus [69,77] .On constate que cette bande est plus large pour 1%Au/FSM-20 ce qui pourrait être attribué à la plus faible taille des particules d'or observée par DRX. Notons également le déplacement de la bande plasmon de 520nm à 550nm quand le Si/Fe passe de 20 à 135, ceci pourrait être attribué à une interaction forte des cristallites d'au avec le support FSM-135 [78].



**Figure IV.5. Spectres UV-Vis des catalyseurs 1%Au/FSM-n**

### **c. Etude par adsorption d'azote:**

Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  des catalyseurs 1%Au/FSM-n ( $n=Si/Fe =20, 60$  et  $135$ ) sont représentées dans la figure IV.6. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [79] , les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux; ceci indique que la structures mésoporeuse de FSM-n est retenue après ajout de l'or et ceci quel que soit la teneur en fer du support. La figure IV.7 montre que la distribution de la taille des pores est mieux définie pour 1%Au/FSM-135 ce qui est en accord avec les résultats DRX qui ont montré que 1%Au/MFS-20 ne présente pas d'ordre à longue distance.

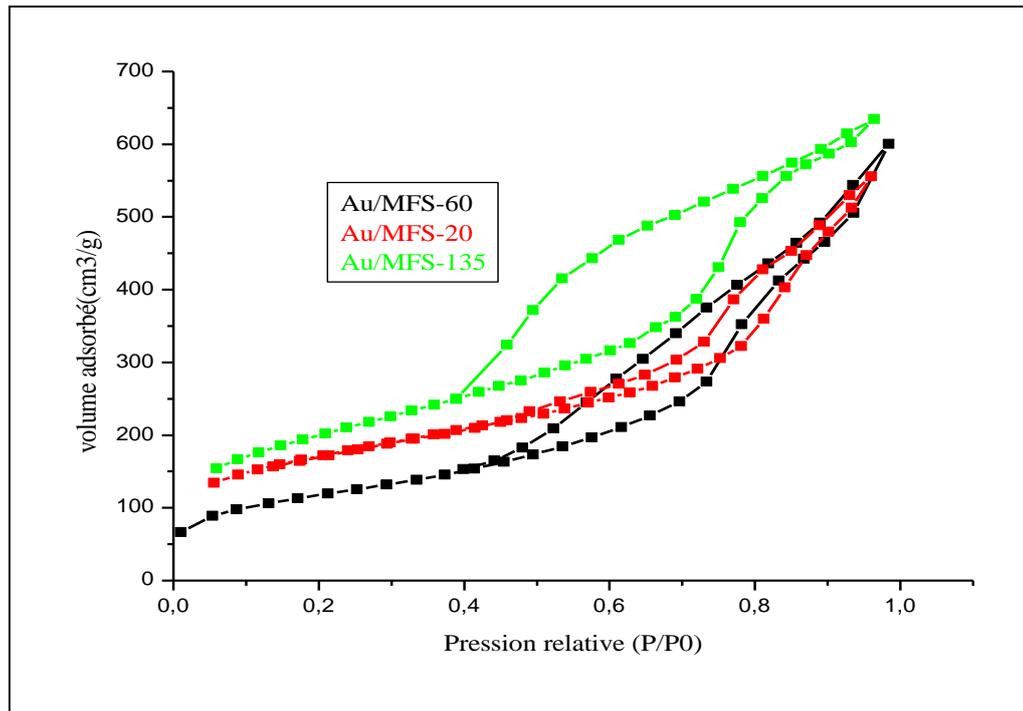


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/ FSM-n

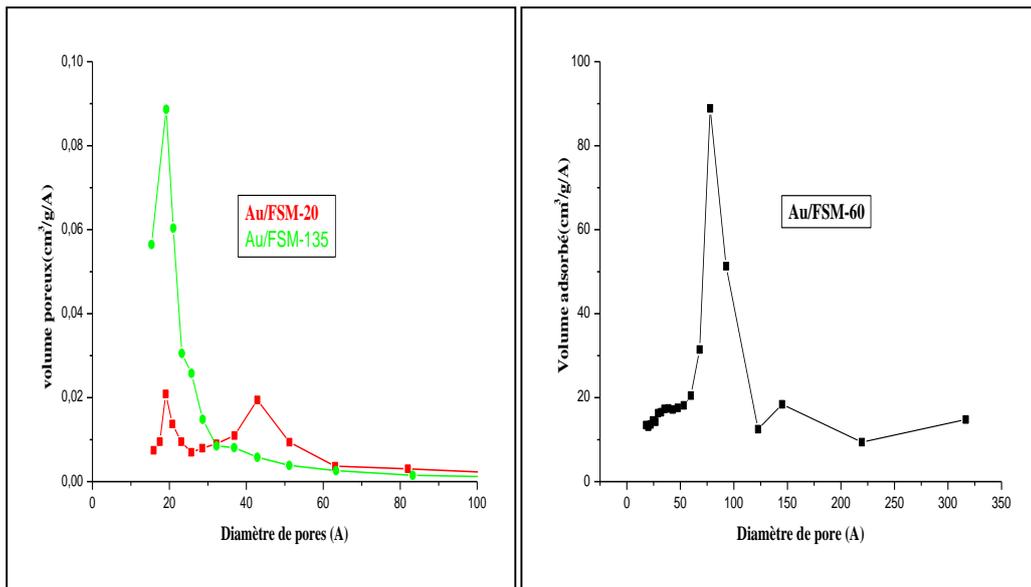


Figure IV.7 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1% Au/ FSM-n

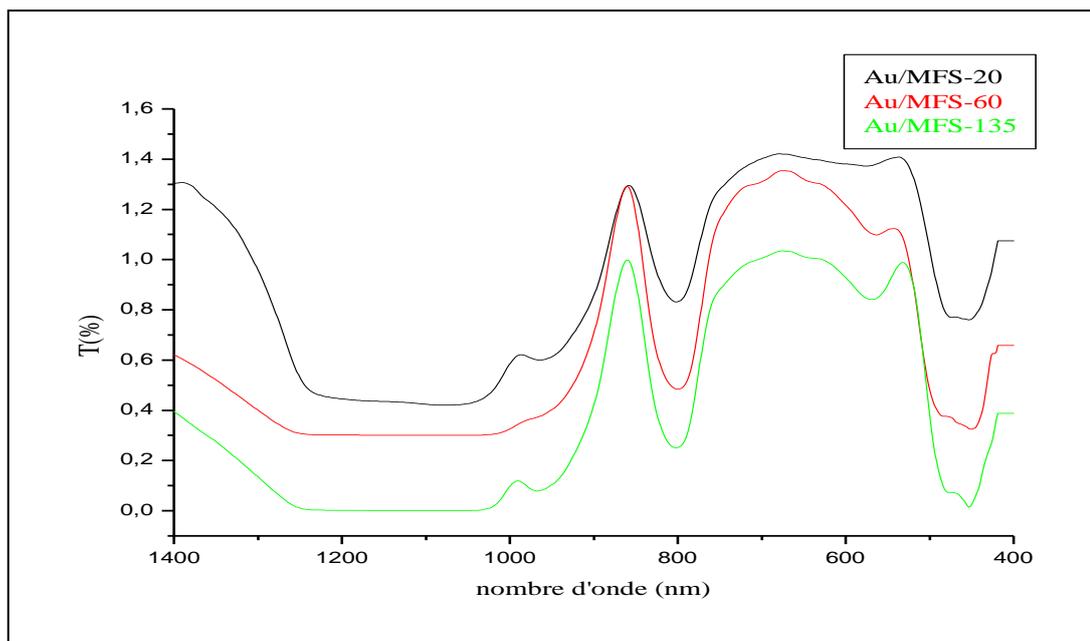
**Tableau IV.1.** Caractéristiques texturales des matériaux FSM-n et 1% Au/FSM-n  
(n = 20,60, 135)

<b>matériaux</b>	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3$ /g)	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	Epaisseur des murs (t)
<b>FSM-20</b>	847	0,92	-	-	3.6	-
<b>FSM-60</b>	631	0,85	-	-	4.3	-
<b>FSM-135</b>	626	0,62	12.06	13.93	5.1	8.83
<b>1%Au/FSM- 20</b>	726	0.86	-	-	4.3	-
<b>1%Au/FSM- 60</b>	469	0.69	-	-	7.8	-
<b>1%Au/FSM- 135</b>	581	0.52	11.89	13.73	3.7	10.03

Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/FSM-n sont plus faibles que celles des supports seuls (Tableau IV.1) ; Il est à noter que la diminution est plus importante pour les deux rapports 20 et 60; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or et/ou par un effondrement partiel de la structure mésoporeuse. Rappelons que la caractérisation par DRX a montré que FSM-20 ne possède pas un ordre à longue distance contrairement à FSM-135, l'introduction de l'or par la méthode de dépôt-précipitation à pH alcalin (pH= 8.25) pourrait donc entraîner plus facilement un effondrement partiel de la structure mésoporeuse de FSM-20.

**d. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) :**

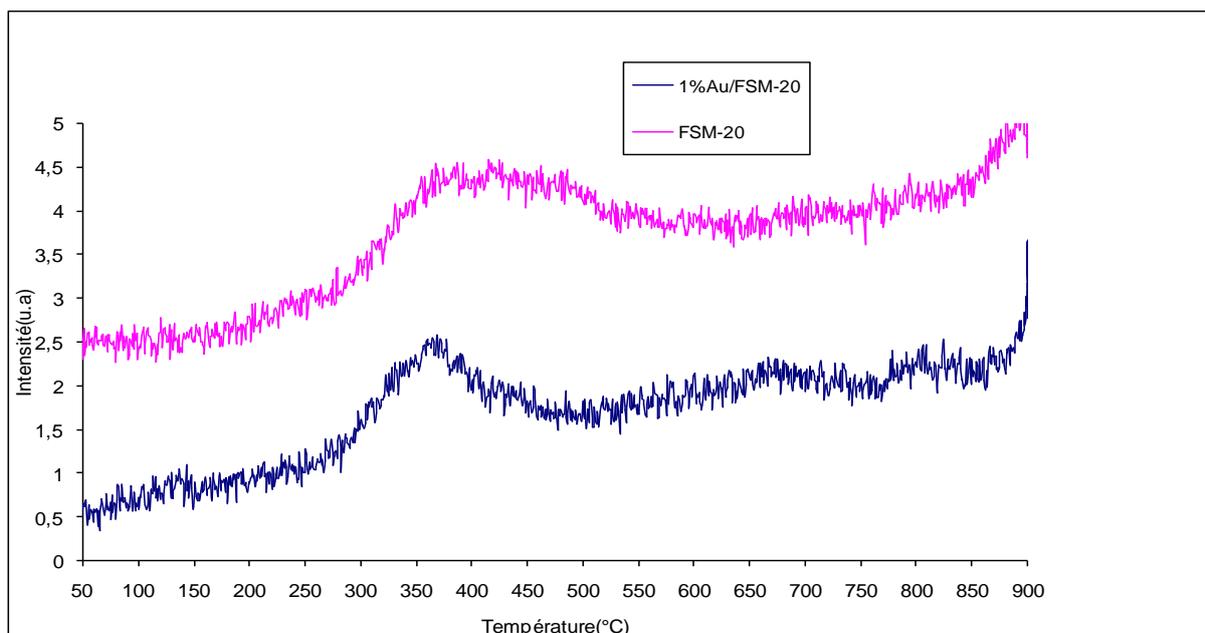
Les spectres IR des catalyseurs 1%Au/FSM-n sont représentés sur la figure IV.8. Les spectres de ces catalyseurs sont similaires à ceux de la silice amorphe. On retrouve les mêmes bandes de vibrations présentes dans le cas des supports FSM-n après introduction de l'or et ceci quel que soit la teneur en fer du support.



**Figure IV.8.** Caractérisation par spectroscopie IR des catalyseurs 1%Au/ FSM-n

**e. Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP) :**

Afin d'étudier l'influence du dépôt d'or sur les propriétés redox des catalyseurs 1%Au FSM-n, nous les avons caractérisés par RTP. Le profil RTP du catalyseur 1%Au/FSM-20 est représenté sur la figure IV.9. Il est à noter que le signal large de réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puis en FeO est déplacé vers les températures basses en présence d'or ; L'or affaiblit la liaison Fe-O et facilite la réduction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80].



**Figure IV.9:** Profil RTP des matériaux FSM-20 et 1%Au/FSM-20

#### **IV.A.2.2.2. Catalyseurs à base d'or supportés sur des titanosilicates mésoporeux 1%Au/TiSM-n avec n=20, 60,135**

##### **a. Diffraction des rayons X :**

La comparaison des diffractogrammes des catalyseurs 1%Au/TiSM-n (figure IV.10(A)) montre que la structure de TiSM-n est maintenue après introduction de l'or quelle que soit la teneur en titane du support, d'autre part, on observe que les catalyseurs 1%Au/TiSM-n présentent un meilleur état d'organisation que les matériaux TiSM-n puisque l'intensité du pic principal (100) dans le cas des matériaux 1%Au/TiSM-n est plus importante contrairement à ce qui a été trouvé dans le cas de l'utilisation des ferrisilicates FSM-n comme support. ce résultat est également en contradiction avec ce qui a été trouvé par autres auteurs [81]; en effet, en comparaison avec les matériaux mésoporeux MCM-41, l'intensité du pic principal (100) a diminué dans le cas du matériau TiO<sub>2</sub>/MCM-41 et Au/TiO<sub>2</sub>/MCM-41, ce qui indique que les espèces de TiO<sub>2</sub> et/ou d'Or dispersées à l'intérieur du système ou sur la surface externe du MCM-41 peuvent conduire à une perte de structure ordonnée [81].

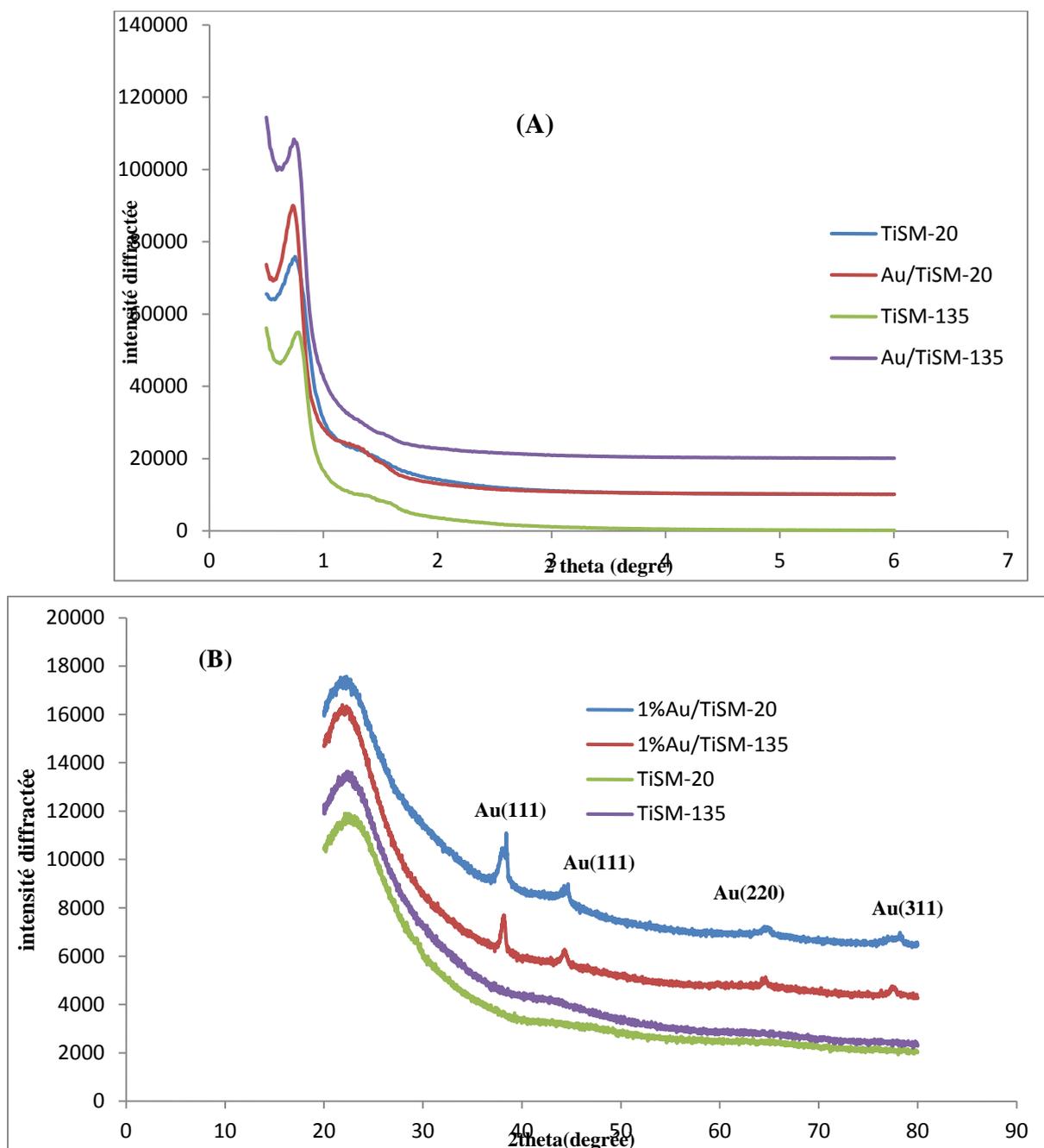
la figure IV.10(A) montre pour les matériaux 1%Au/TiSM-n, contrairement à ce qui a été observé pour les matériaux 1%Au/FSM-n, un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles donc vers les distances interréticulaires plus élevées donnant un paramètre de maille plus élevé (Tableau IV.2); ceci s'explique par le fait que les cations d'or non réduits ont été incorporés dans les positions tétraédriques du support TiSM-n, ce déplacement est d'autant plus important que la teneur en titane est plus faible (Si/Ti=135). Ceci s'explique par le fait que les cations Au<sup>3+</sup> d'or plus larges (rayon ionique 0,85 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0,40 Å).

Les diffractogrammes aux grands angles des matériaux TiSM-n sont représentés sur la figure IV.10(B). Pour les deux rapports Si/Ti, les diffractogrammes des catalyseurs à base d'or montrent la présence des raies Au(111), Au(200), Au(220), et Au(311) (JCPDS # 4-0784). Il faut noter que la raie (111) est plus large quand le rapport Si/Ti diminue ce qui montre une diminution de la taille des particules d'or avec l'augmentation de la teneur en titane. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans le cas des 1%Au/FSM-n. Notons également que la raie (111) est plus intense pour 1%Au/TiSM-20 ce qui montre que la teneur en or métallique est plus importante.

**Tableau IV.2.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux TiSM-n et 1% Au/TiSM-n (n=20, 135).

matériaux	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)
TiSM-20	11,7	13,6
TiSM-135	11.1	12,8
1% Au/TiSM-20	12,1	13,9
1% Au/TiSM-135	12.4	14.3

$a_0$  : paramètre de la maille calculé par la relation :  $a_0 = 2 d_{100}/\sqrt{3}$ .

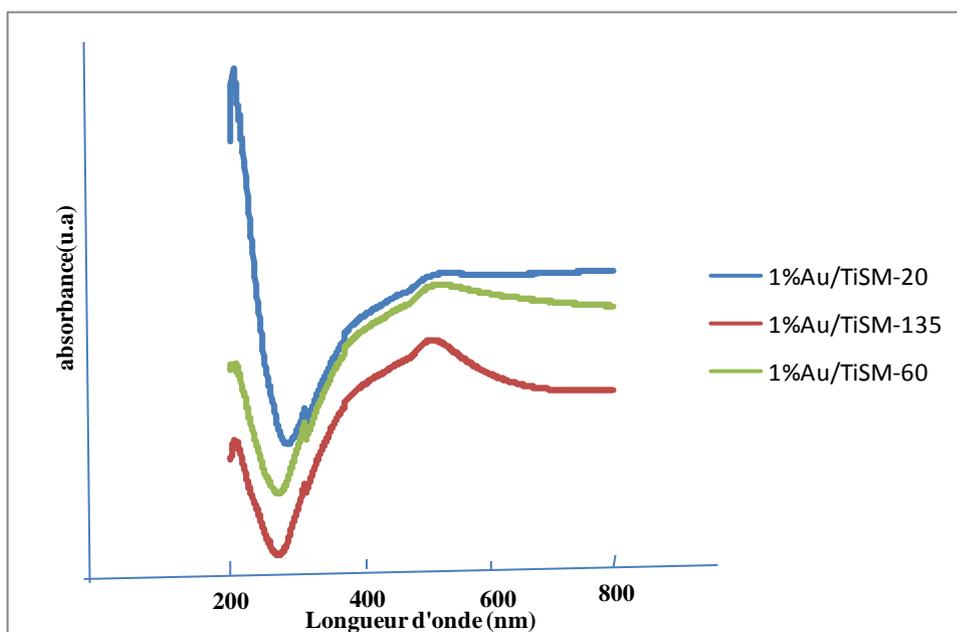


**Figure IV.10: Caractérisation par diffraction des RX des matériaux TiSM-n et 1%Au/TiSM-n**

**b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:**

Sur la figure IV.11 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des catalyseurs 1%Au/TiSM-n calcinés avec différents rapports Si/Ti (20,60 et 135) ; la zone spectrale à environ 200 nm correspond à la structure du support (présence des espèces de titane intra-réseau). Après ajout de l'or on observe l'apparition d'une large bande à environ 550 nm. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface

des nanoparticules d'or métallique ( $\text{Au}^0$ ) responsables de la couleur violette ou rose des catalyseurs obtenus [69,77]. On constate que cette bande est plus large pour 1%Au/TiSM-20 ce qui pourrait être attribué à la plus faible taille des particules d'or observée par DRX. Les études effectuées par Melsheimer et al. [82] et Adhyapak et al. [83] ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie.



**Figure IV.11. Spectres UV-visible des matériaux 1%Au/TiSM-n calcinés**

### **c. Etude par adsorption d'azote:**

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/TiSM-n ( $n=20,60$  et  $135$ ) supportés sur TiSM-n (figure IV.12.) présentent également des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux ; ceci indique en accord avec les résultats DRX que la structure mésoporeuse des titanosilicates est retenue et ceci quelle que soit la teneur en titane du support. La Figure IV.13 montre une distribution poreuse plus large pour le catalyseur 1%Au/TiSM-60. La distribution de la taille des pores est centrée à 6,5 nm, 7,7 nm et 6,7 nm respectivement pour 1%Au/TiSM-20, 1% Au/TiSM-60 et 1%Au/TiSM-135. Les surfaces spécifiques des catalyseurs 1%Au/TiSM-n sont légèrement plus faibles que celle du support seul pour les rapports Si/Ti=20 et 60 (Tableau IV.3), la diminution est plus importante pour le rapport Si/Ti=135; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or.

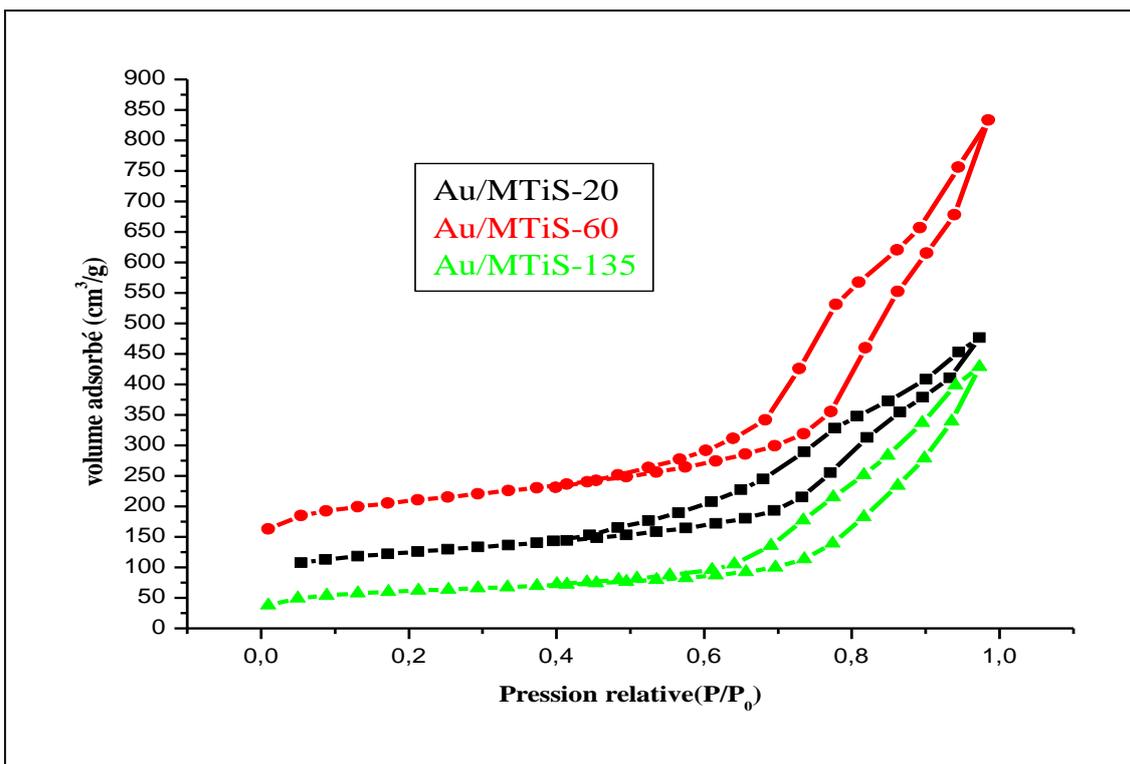


Figure IV.12. Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/TiSM-n

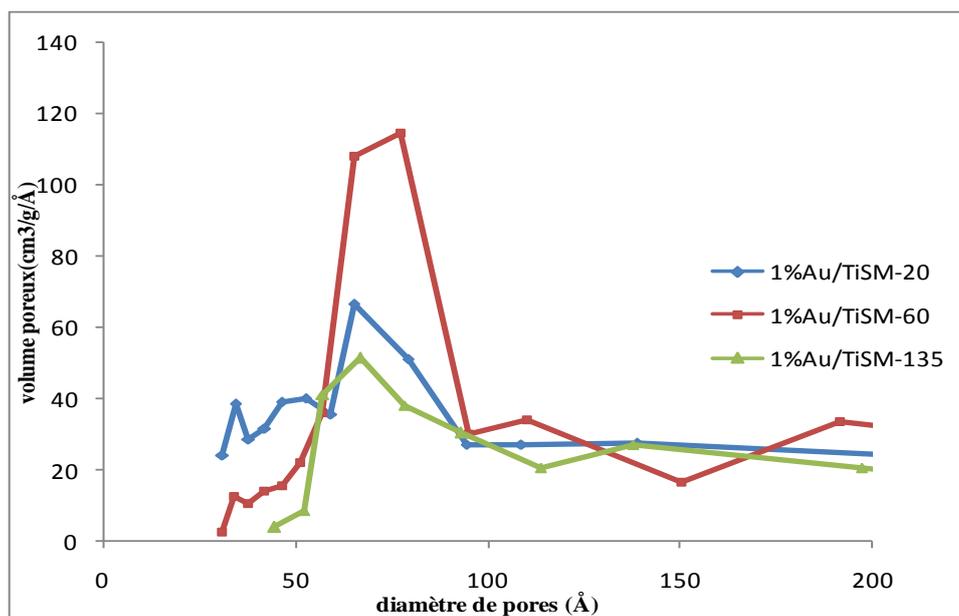


Figure IV.13. Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs 1% Au/TiSM-n

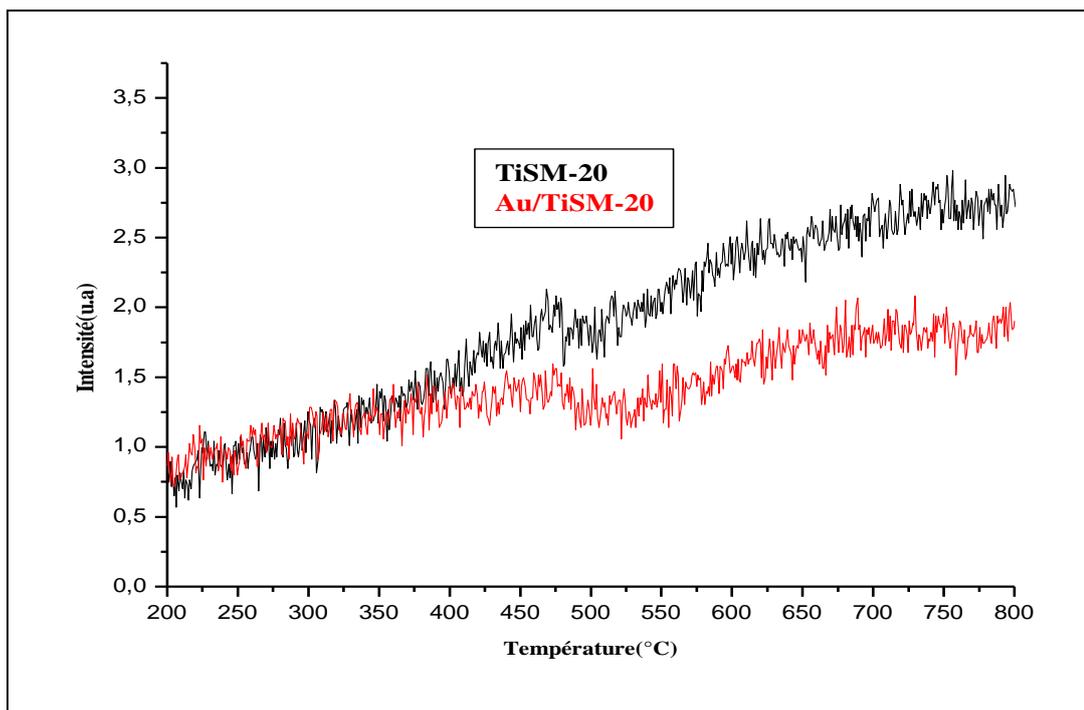
**Tableau IV.3.** Caractéristiques texturales des matériaux TiSM-n et 1% Au/TiSM-n  
(n = 20,60, 135)

<b>matériaux</b>	<b>S<sub>BET</sub></b> (m <sup>2</sup> /g)	<b>V<sub>P</sub></b> (cm <sup>3</sup> /g)
<b>TiSM-20</b>	848	0,85
<b>TiSM-60</b>	981	0,64
<b>TiSM-135</b>	680	0,70
<b>1%Au/TiSM-20</b>	803	0.48
<b>1%Au/TiSM-60</b>	934	0,82
<b>1%Au/TiSM-135</b>	560	0.59

**d. Réduction en Température Programmée (H2-RTP) :**

Les profils RTP des matériaux TiSM-20 et 1% Au/TiSM-20 sont représentés sur la figure IV. 14. Le pic attribué à la réduction partielle des ions Ti<sup>4+</sup> en ions Ti<sup>3+</sup> dans le support TiSM-20 (476°C) se déplace vers des températures plus basses quand l'or est présent dans l'échantillon, ce déplacement est très faible; il a été montré que pour les catalyseurs Au/TiO<sub>2</sub> mésoporeux, plus la taille des particules est petite plus le déplacement du pic vers les températures basses est important [84]; ceci montre que les particules d'or du matériau 1% Au/TiSM -20 sont relativement larges ce qui est en accord avec les résultats DRX puisque les raies attribuées à l'or sont visibles sur le diffractogramme de 1% Au/TiSM-20 ; les raies attribuées à l'or sont invisibles quand la taille des particules d'or est inférieure à 5nm [85]

.



**Figure IV.14.** Profil RTP des matériaux TiSM-20 et 1% Au/TiSM-20

### **VI.A.2.2. 3. Catalyseurs à base d'or supportés sur des chromosilicates mésoporeux 1% Au/CrSM-n avec n=20, 60, 135**

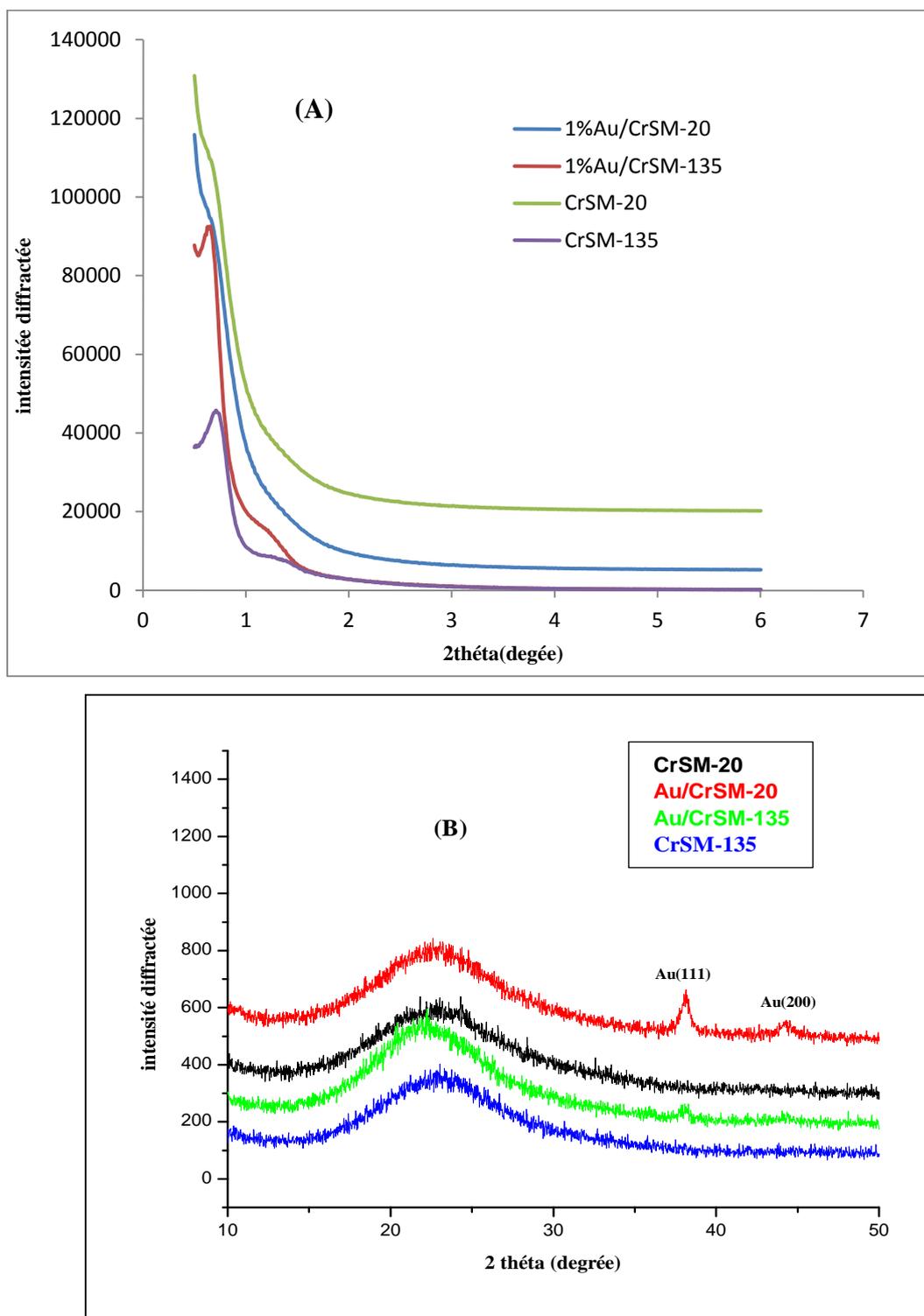
#### **a. Diffraction des rayons X :**

La comparaison des diffractogrammes de CrSM-n et 1% Au/CrSM-n (n= Si/Cr = 20 et 135) (figure IV.15(A)) montre d'une part que la structure mésoporeuse de CrSM-135 est préservée après incorporation de l'or et d'autre part que CrSM-20 et 1% Au/CrSM-20 dont la teneur en chrome est plus élevée ne présentent pas d'ordre à longue distance.

La figure IV.15(A) montre pour 1% Au/CrSM-135, comme pour les matériaux 1% Au/TiSM-n et contrairement à ce qui a été observé pour les matériaux 1% Au/FSM-n, un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevé (Tableau IV.4) ; ceci s'explique par le fait que les cations d'or  $Au^{3+}$  plus larges (rayon ionique 0,85 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0,40 Å) du support CrSM-135, un résultat similaire a été observé pour les matériaux à base d'or déposé sur une zéolithe MIL-101 dopée au chrome ( Au/ (Cr MIL-101) [86] .

La comparaison des diffractogrammes aux grands angles des matériaux CrSM-20 et CrSM-135 (figure IV.15(B)) montre que la raie (111) attribuée à l'or est plus large quand le rapport Si/Cr diminue ce qui montre une diminution de la taille des particules d'or avec l'augmentation de la teneur en chrome. Ce résultat est similaire à celui trouvé dans le cas des

1%Au/FSM-n et 1%Au/TiSM-n. Notons également que la raie (111) est plus intense pour 1%Au/CrSM-20 ce qui montre que la teneur en or métallique est plus importante.



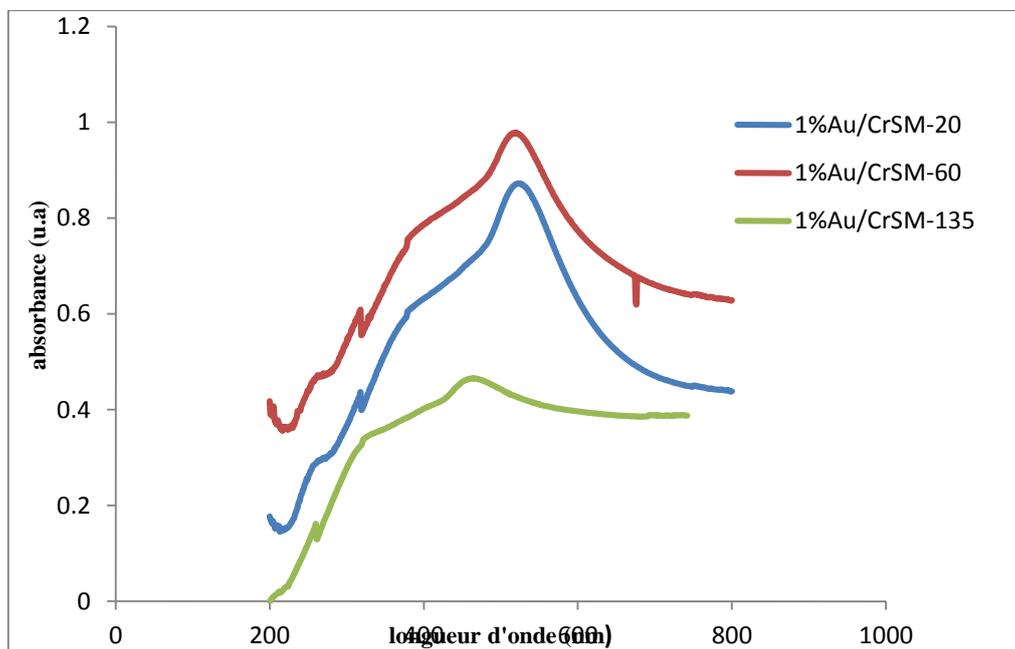
**Figure IV.15.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux CrSM-n et 1% Au/CrSM-n

**Tableau IV.4 :** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux: CrSM-135 et 1% Au/CrSM-135.

Matériaux	CrSM-135	1% Au/CrSM-135
$d_{100}$ (nm)	13,21	14,58
$a_0$ (nm)	15,25	16,84

**b. Etude par réflexion diffuse UV-Visible:**

Sur la figure IV.16 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des catalyseurs 1% Au/CrSM-n calcinés avec différents rapports Si/Cr (20,60 et 135); la comparaison des spectres montre que la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique ( $Au^0$ ) est plus large pour 1% Au/CrSM-20 ce qui pourrait être attribué à la plus faible taille des particules d'or observée par DRX. Notons également que cette bande est plus intense pour 1% Au/CrSM-20 et 1% Au/CrSM-60 comparativement à 1% Au/CrSM-135. Les études effectuées par Melsheimer et al. [82] et Adhyapak et al. [83] ont montré que la position et l'intensité des bandes des particules d'or dépendent de leur taille et de leur morphologie.

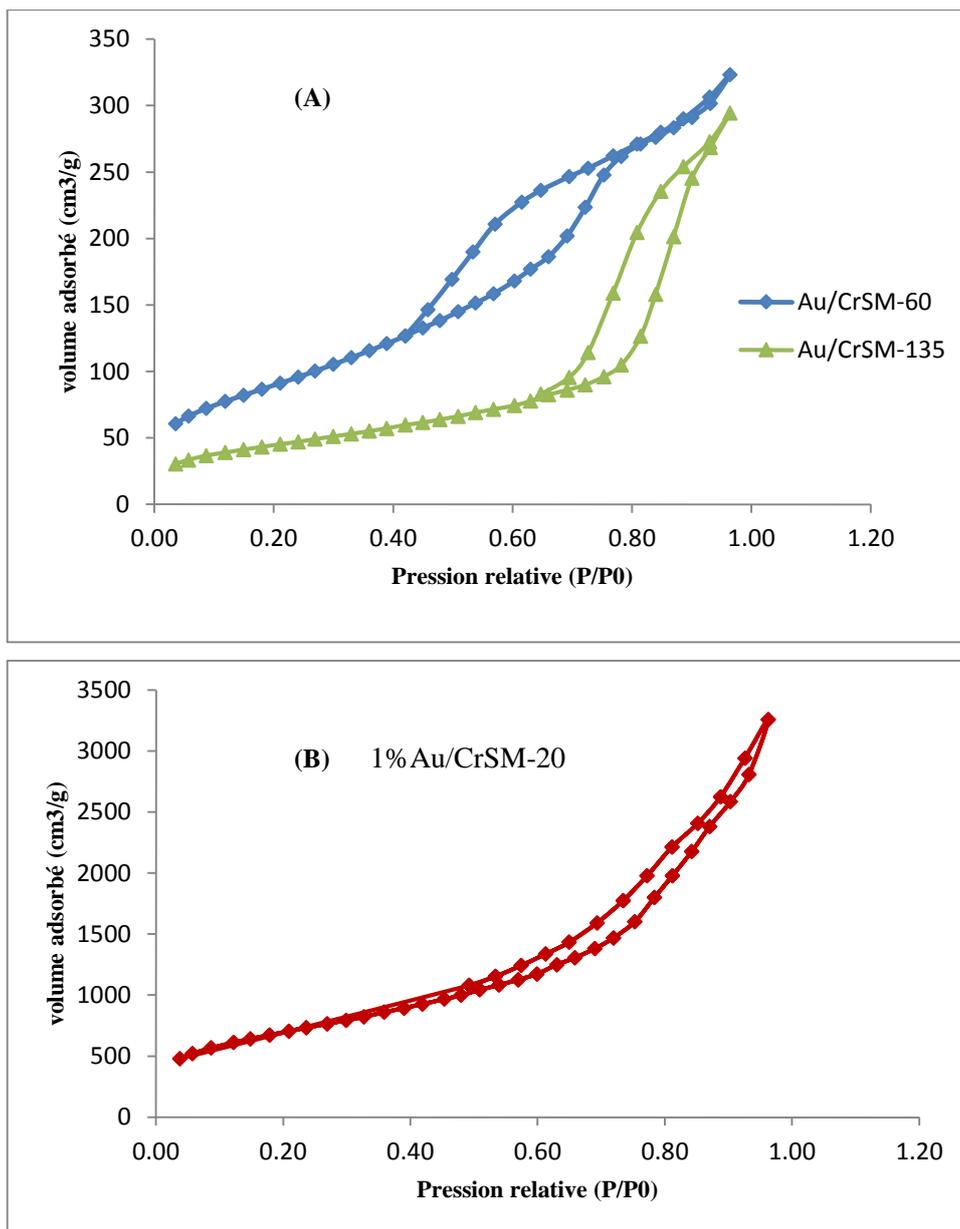


**Figure IV.16.** Spectres UV-visible des matériaux 1% Au/CrSM-n calcinés

**c. Etude par adsorption d'azote:**

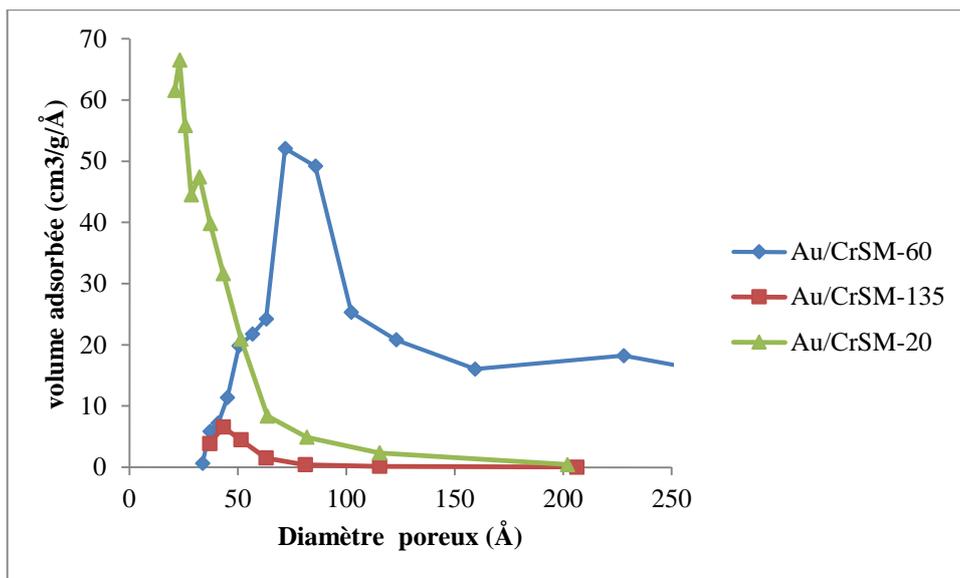
Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs 1%Au/CrSM-n sont représentées dans la Figure IV.17(A) et (B). Ces catalyseurs présentent des isothermes de type IV caractéristiques des matériaux mésoporeux ; ceci indique que la structure mésoporeuse des matériaux CrSM-n est retenue après introduction de l'or et ceci quel que soit la teneur en chrome. Il faut cependant noter que la boucle d'hystérésis du matériau 1%Au/CrSM-20 est étroite ce qui laisse suggérer que les mésopores sont non cylindriques. La Figure IV.18 montre une distribution poreuse plus étroite pour le catalyseur 1%Au/CrSM-60, elle est centrée à 3,2 nm, 6,7 nm et 4,3 nm respectivement pour 1%Au/CrSM-20, 1% Au/CrSM-60 et 1%Au/CrSM-135.

Le tableau IV.5 montre une diminution plus importante de la surface spécifique des matériaux CrSM-n après introduction de l'or comparativement aux matériaux 1%Au/FSM et notamment aux 1%Au/TiSM-n; cette diminution importante de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or et par un effondrement partiel de la structure : cette diminution importante a été également constaté par d'autres auteurs et a été expliqué par un blocage des pores par les nanoparticules d'or et la grande dispersion de l'or à la surface externe [86] . Rappelons que l'introduction de l'or a été effectuée par la méthode de déposition-précipitation à pH alcalin (pH= 8), il semble donc que les CrSM soient plus fragiles en milieu alcalin que les FSM et TiSM , les TiSM semblent être les plus stables en milieu alcalin.



**Figure IV.17:** Isothermes d'adsorption-désorption des catalyseurs 1% Au/CrSM-n

(A) : 1% Au/CrSM-60 et 1% Au/CrSM-135, (B) : 1% Au/CrSM-20



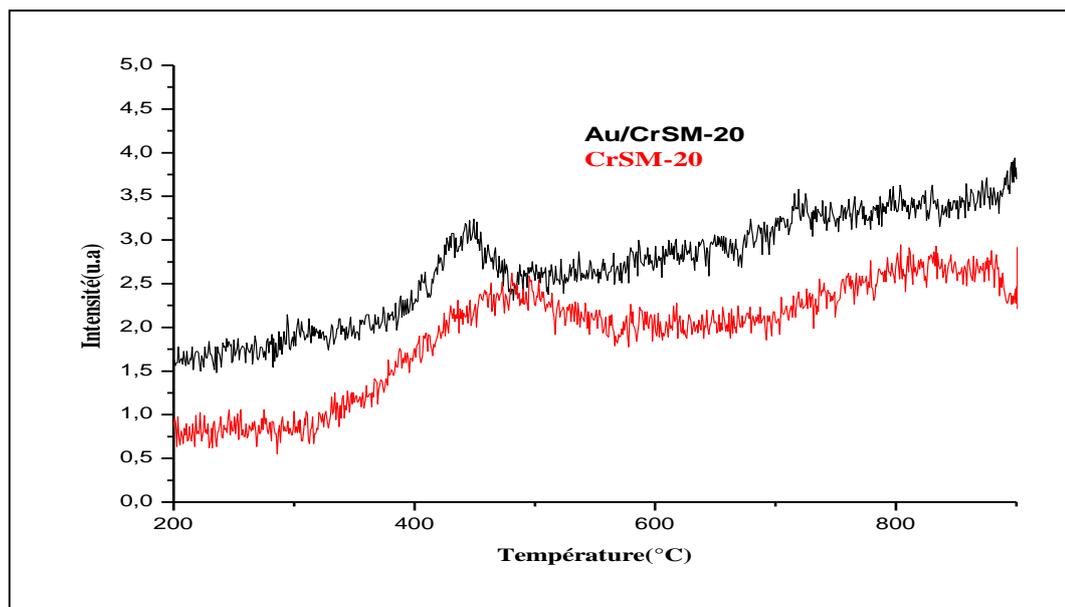
**Figure IV.18.** Distribution poreuse des catalyseurs 1% Au/CrSM-n

**Tableau IV.5.** Caractéristiques texturales des matériaux CrSM-n et 1% Au/CrSM-n  
(n = 20,60, 135)

matériaux	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_P$ ( $cm^3/g$ )	Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)
<b>CrSM-20</b>	877	1,2	3,71
<b>CrSM-60</b>	657	0,71	3,67
<b>CrSM-135</b>	834	0,55	3,7
<b>1%Au/CrSM-20</b>	449	0,48	3,2
<b>1%Au/CrSM-60</b>	420	0,56	6,7
<b>1%Au/CrSM-135</b>	462	0,59	4,3

**d. Réduction en Température Programmée (H<sub>2</sub>-RTP) :**

Les profils RTP des matériaux CrSM-20 et 1% Au/CrSM-20 sont représentés sur la figure IV.19. Le pic de réduction des ions Cr<sup>6+</sup> en ions Cr<sup>3+</sup> ou Cr<sup>2+</sup> de CrSM-20 se déplace vers une température plus basse (de 500°C vers 450°C) quand l'or est présent dans l'échantillon. Ce résultat met en évidence que la présence de l'or facilite la réduction des ions Cr<sup>6+</sup>.



**Figure IV.19.** Profil RTP des matériaux CrSM-20 et 1% Au/CrSM-20

#### **IV.A.3. Oxydation du toluène en phase gazeuse :**

L'oxydation du toluène est effectuée selon le mode opératoire et les conditions réactionnelles décrits dans le chapitre II. Les produits de réaction obtenus pour tous les catalyseurs que nous avons préparés sont uniquement le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  et l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , quelle que soit la température de réaction.

##### **IV.A.3.1. Oxydation du toluène sur les oxydes mésoporeux :**

La Figure IV.20 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les matériaux FMS-n (figure IV.20(A)), TiSM-n (figure IV.20(B)) et CrSM-n (figure IV.20(C)), avec  $n=\text{Si}/\text{Me}= 20$  et 135. Les valeurs de  $T_{50}$  pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Températures de demi-conversion ( $T_{50}$ ) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène :

Oxyde mésoporeux	Si/Me Me : Fe, Ti, Cr	Surface Spécifique ( $m^2/g$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}C$ )
<b>FSM-20</b>	<b>20</b>	<b>847</b>	<b>360</b>
<b>FSM-135</b>	<b>135</b>	<b>626</b>	-
<b>TiSM-20</b>	<b>20</b>	<b>848</b>	<b>367</b>
<b>TiSM-135</b>	<b>130</b>	<b>680</b>	-
<b>CrSM-20</b>	<b>20</b>	<b>877</b>	<b>357</b>
<b>CrSM-135</b>	<b>135</b>	<b>834</b>	-

La figure IV.20 montre que les oxydes mésoporeux TiSM-135 et CrSM-135 sont inactifs dans la réaction d'oxydation du toluène alors que l'oxyde FSM-135 donne une conversion très faible (elle ne dépasse pas les 10% à haute température (400°C)), la faible activité est dû probablement à la faible teneur en métal dans ces oxydes ; rappelons que les trois oxydes présentent des surfaces spécifiques importantes (Tableau IV.6), la caractérisation par UV-visible et RTP a montré la présence des sites redox Cr(VI), Ti(IV) et Fe(III) sur les trois oxydes .

En diminuant le rapport Si/Me donc en augmentant la teneur en métal de l'oxyde on observe que l'activité augmente pour les trois oxydes ; en examinant le tableau IV.6, on peut conclure que l'activité des trois oxydes est corrélée à la surface spécifique et au rapport Si/Me et donc à la teneur en métal. Par ailleurs, la figure IV.20 montre que sur les trois oxydes la conversion commence à des températures élevées, en comparant entre les trois oxydes, la conversion sur CrSM-20 commence à une température bien inférieure à celle de TiSM-20 et FSM-20 ; en examinant les valeurs de  $T_{50}$ , on peut classer l'activité des catalyseurs par ordre décroissant suivant: CrSM-20>FSM-20>TiSM-20. Il est important de noter que sur les matériaux FSM-20 et TiSM-20 une conversion de 100% est atteinte respectivement à 380°C et 400°C tandis que sur les matériaux CrSM-20 la conversion atteint un maximum de 83% à la température de 400°C, donc la conversion totale du toluène n'est pas atteinte sur le catalyseur CrSM-20 dans l'intervalle de températures exploré (400°C).

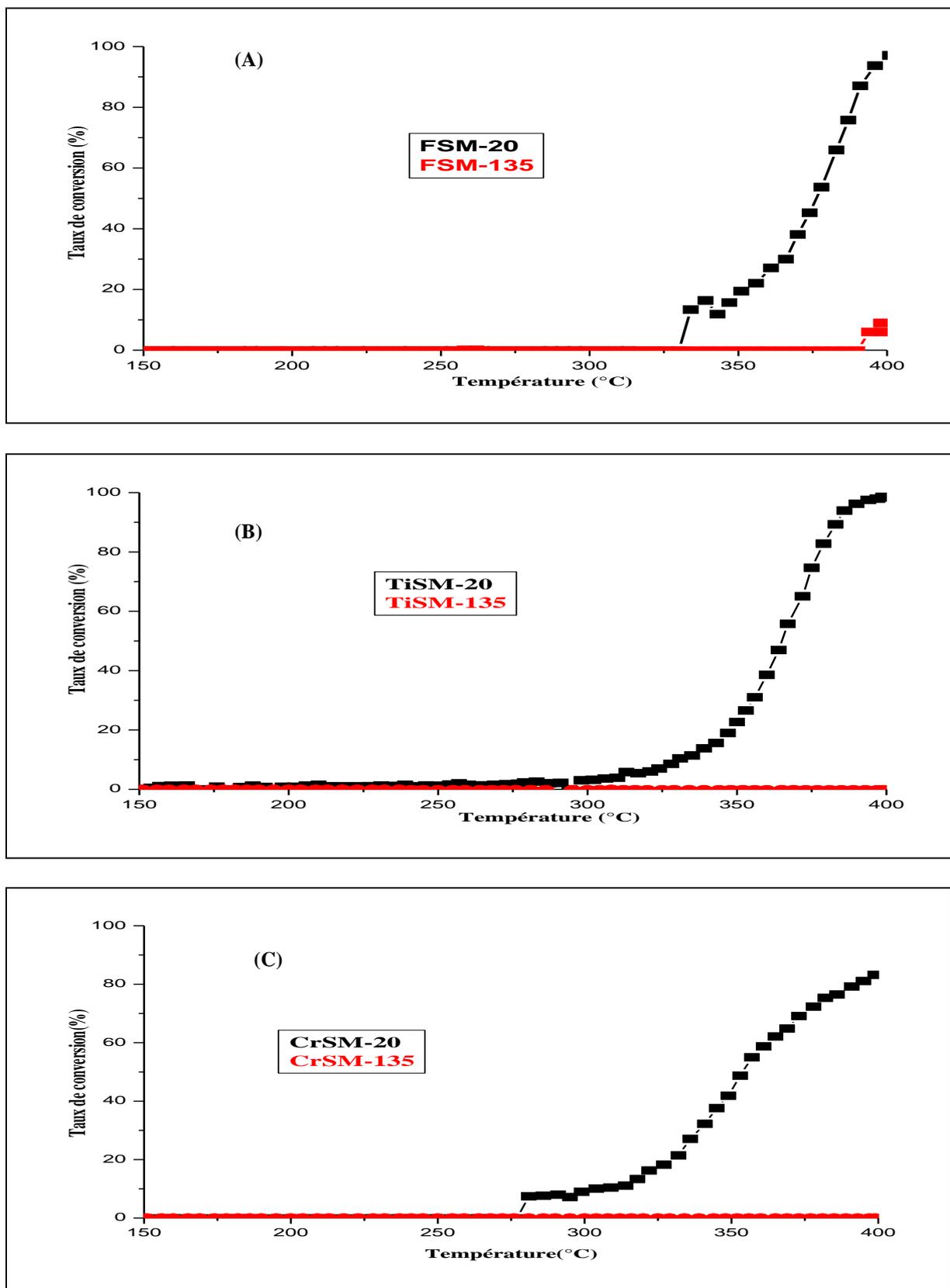
L'activité catalytique des oxydes mésoporeux à base de chrome CrSM-20 est justifié par les propriétés redox des ions  $Cr^{6+}$  caractérisés par UV-visible et RTP; en effet, Popova et al. ont

montré que la présence des sites acide de Lewis ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{6+}$ ) sur les catalyseurs Cr7Cu3/SBA-15 facilite l'interaction des molécules du toluène avec le support et conduit à une activité élevée [31].

L'activité catalytique de TiSM-20 pourrait être attribuée à la présence des sites  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Ti}^{3+}$ , la réduction  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  libère l'oxygène du réseau qui est une étape cruciale dans le mécanisme de Mars-Van Krevelen, ce qui est en accord avec les résultats publiés par Popova et al. dans l'oxydation du toluène sur les matériaux Ti-MCM-41 [30].

L'activité catalytique de FSM-20 est plus élevée que celle de TiSM-20. Bailiche et al. [59] a également reporté que l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est plus actif que l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dans la réaction d'oxydation du toluène. Un résultat analogue a été reporté par Popova et al. dans l'oxydation du toluène sur les matériaux FeMCM-41 et TiMCM-41 et qui a été attribué au départ plus facile de l'oxygène de la matrice silicique en raison d'une polarisation plus élevée de Fe-O-Si comparée à celle de Ti-O-Si [29].

On observe sur la figure IV.20 (A) que la courbe de conversion du matériau FSM-20 montre un palier entre 318 et 328°C. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un problème de diffusion d'oxygène au niveau des très grosses particules du fer.



**Figure IV.20:** Evolution du taux de conversion du toluène sur les oxydes mésoporeux en fonction de la température : (A) FSM-n, (B) TiSM-n, (C) CrSM-n (n=20 et 135)

#### **IV.A.3.2. Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1%Au/oxydes mésoporeux :**

##### **IV.A.3.2.1. Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1%Au/FSM-n :**

La Figure.IV.21 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les ferrisilicates mésoporeux FSM-n (n=20,135) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes Fe-MFI autour du tribloc copolymère, et les catalyseurs 1%Au/FSM-135 et 1%Au/FSM-20. Les valeurs de  $T_{50}$  pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7:** Températures de demi-conversion ( $T_{50}$ ) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène :

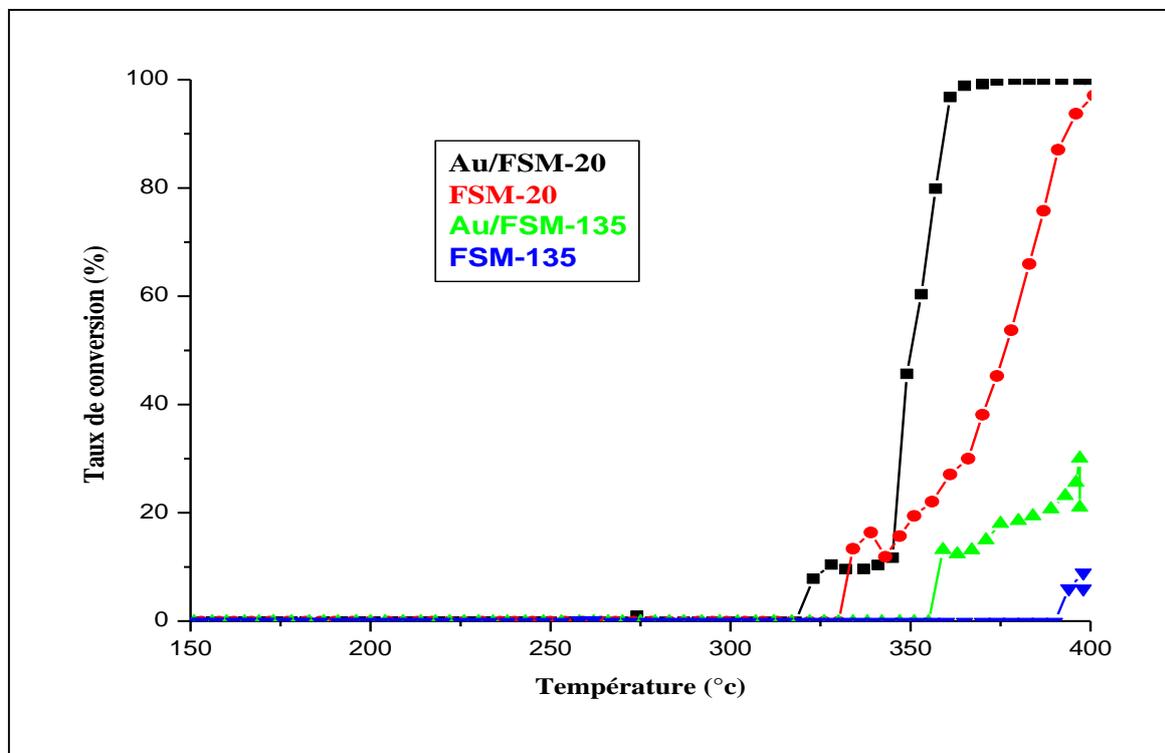
<b>Catalyseur</b>	<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>
<b>FSM-20</b>	<b>847</b>	<b>360</b>
<b>1%Au/FSM-20</b>	<b>803</b>	<b>350</b>
<b>FSM-135</b>	<b>626</b>	<b>-</b>
<b>1%Au/FSM-135</b>	<b>560</b>	<b>-</b>

D'après la figure. IV.21 on observe que quelle que soit la teneur en fer du support la conversion a augmenté après introduction de l'or sur les oxydes mésoporeux à base de fer ; En effet, la conversion a triplé après ajout de l'or à FSM-135(30% contre 10%) et les températures de demi- réaction  $T_{50}$  sont 360°C et 350°C respectivement pour FSM-20 et 1%Au/FSM-20 ; la présence de l'or a exalté l'activité des ferrisilicates mésoporeux ; il est à noter que l'activité catalytique n'est pas corrélée à la surface spécifique (tableau IV.7) ; en effet la surface spécifique a diminué après introduction de l'or.

Le profil RTP du catalyseur 1%Au/FSM-20 et celui du support FSM-20 a montré que le signal de réduction de  $Fe_2O_3$  en  $Fe_3O_4$  est déplacé vers une température plus basse après introduction de l'or sur le support FSM-20. L'or affaibli la liaison Fe-O ce qui va augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau et donc augmenter la conversion du toluène. Ce résultat est en accord avec les travaux publiés par Minicò et al. dans l'oxydation des composés organiques volatils (méthanol, éthanol, 2-propanol, acétone et toluène) sur  $Au/Fe_2O_3$  [56].

Les catalyseurs 1%Au/FSM-20 sont plus actifs que les catalyseurs 1%Au/FSM-135 (figure IV.21), notant que la surface spécifique est de l'ordre de 560 m<sup>2</sup>/g pour le catalyseur 1%Au/FSM-135 alors qu'elle est de l'ordre de 803 m<sup>2</sup>/g pour 1%Au/FSM-20.

Les résultats UV-visible et DRX ont montré que la taille des particules d'or diminue quand on passe de 1% Au/FSM-135 à 1% Au/FSM-20 ce qui pourrait expliquer l'activité plus élevée de ce dernier en outre de sa teneur plus élevée en fer.



**Figure IV.21:** Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température en présence des matériaux : FSM-20 et FSM-135, 1% Au/ FSM-20 et 1% Au/ FSM-135

#### *IV.A.3.2.2. Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1%Au/TiSM-n :*

La Figure. IV.22 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les titanosilicates mésoporeux TiSM-n (n=20 ,135) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes Ti-MFI autour du tribloc copolymère, et les catalyseurs 1%Au/TiSM-n ((n=20 ,135). Les valeurs de  $T_{50}$  pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.8.

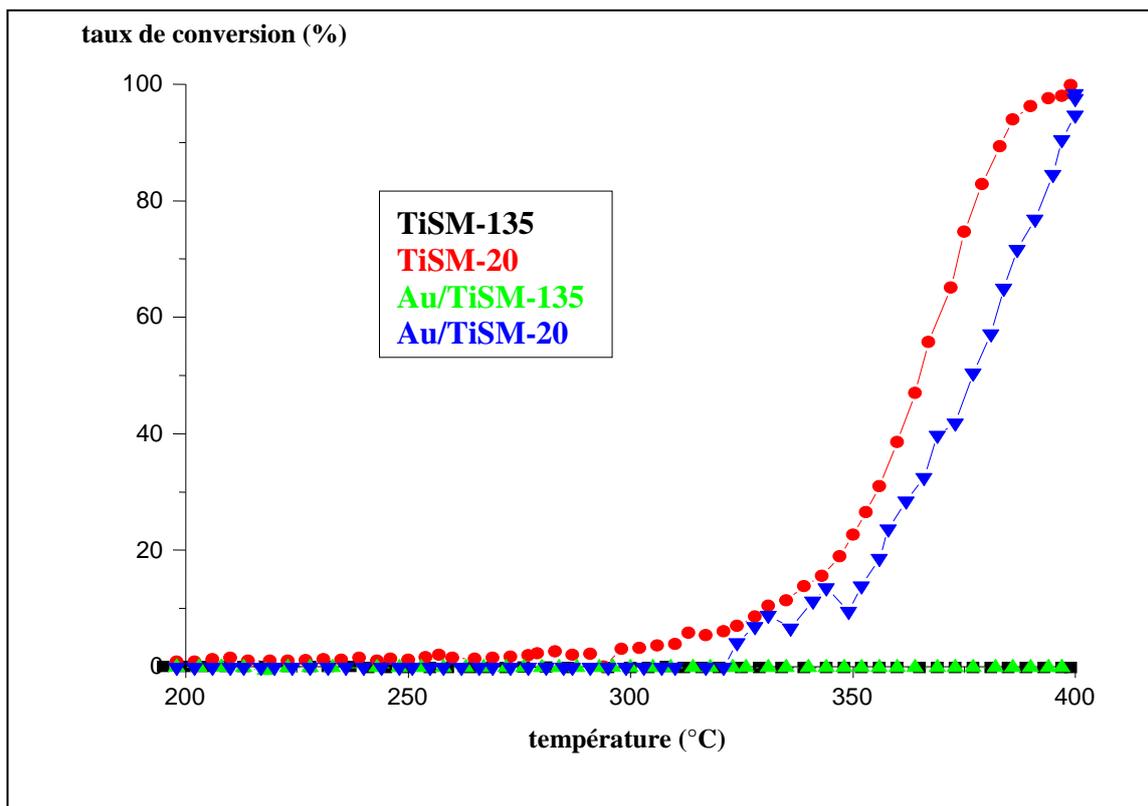
**Tableau IV.8** : Températures de demi-conversion ( $T_{50}$ ) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène :

<b>Catalyseur</b>	<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>
<b>TiSM-20</b>	<b>848</b>	<b>367</b>
<b>1%Au/TiSM-20</b>	<b>803</b>	<b>377</b>
<b>TiSM-135</b>	<b>680</b>	<b>-</b>
<b>1%Au/TiSM-135</b>	<b>560</b>	<b>-</b>

La figure IV.22 et le tableau IV.8 montrent d'une part que les oxydes mésoporeux TiSM-135 restent inactifs dans l'oxydation du toluène même après dépôt de l'or et d'autre part que l'activité de TiSM-20 a diminué après dépôt de l'or ; ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la diminution de la surface spécifique après dépôt de l'or mais également par la présence de grosses particules d'or, les résultats de DRX ayant mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or ( $d > 5\text{nm}$ ) ; ceci est également confirmé par la présence de deux marches dans la zone de 320 -350°C sur la courbe de conversion de 1%Au/TiSM-20 ce qui pourrait être attribué à un problème de diffusion d'oxygène au niveau des très grosses particules d'or [20]. Une caractérisation par MET est nécessaire pour confirmer ces résultats.

Il est important de noter que sur TiSM-20, une conversion de 100% est atteinte à 400°C alors qu'elle est que de 95% à cette même température sur 1%Au/TiSM-20.

L'évolution différente des activités de 1%Au/FSM-20 par rapport à celle de 1%Au/TiSM-20 pourrait s'expliquer par la taille des particules d'or mais aussi par l'interaction métal-support différente sur FSM-20 et sur TiSM-20 ; des caractérisations complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces résultats.



**Figure IV.22:** Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température en présence des matériaux TiSM-20 et TiSM-135, 1% Au/TiSM-20 et 1% Au/TiSM-135

#### *IV.A.3.2.3 .Oxydation du toluène sur les catalyseurs 1%Au/CrSM-n :*

La Figure.IV.23 présente l'évolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température pour les chromosilicates mésoporeux CrSM-n (n=20,135) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes Cr-MFI autour du tribloc copolymère, et les catalyseurs 1%Au/CrSM-n ((n=20,135). Les valeurs de  $T_{50}$  pour l'oxydation totale du toluène sont présentées dans le tableau IV.9.

**Tableau IV.9:** Températures de demi-conversion ( $T_{50}$ ) des catalyseurs pour l'oxydation totale du toluène :

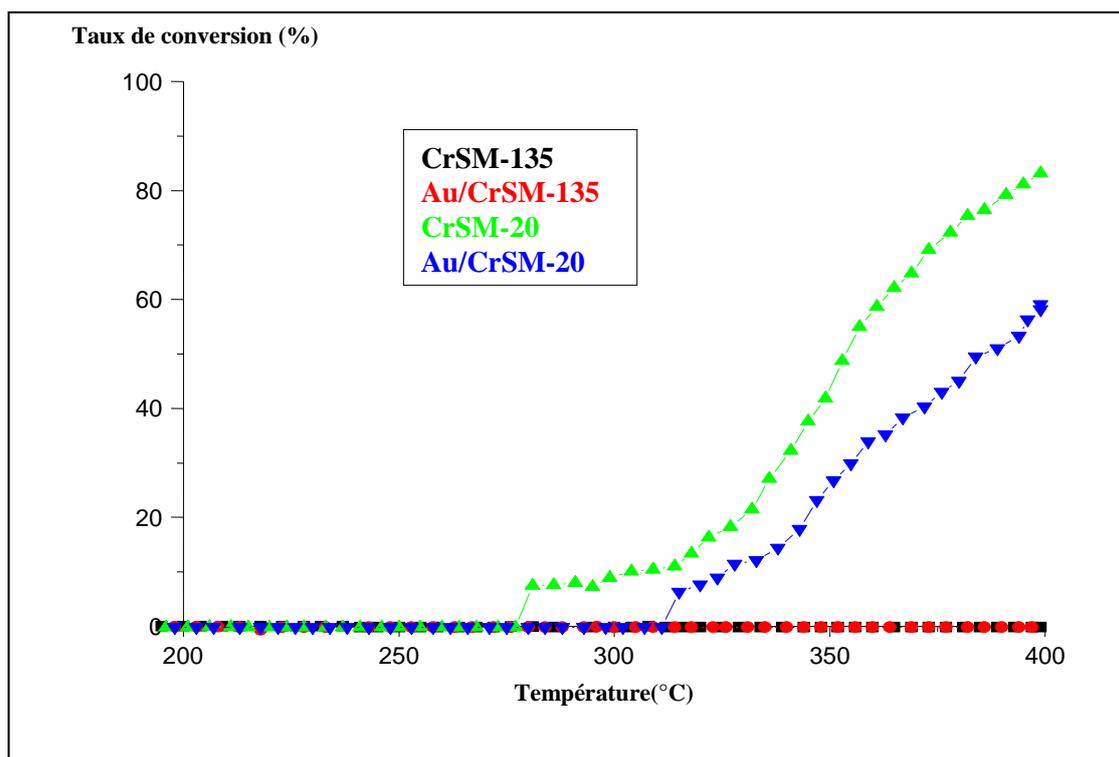
Catalyseur	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des particules d'or	T <sub>50</sub> (°C)
CrSM-20	877	-	357
1%Au/CrSM-20	449	Diminution de la taille des particules d'or	370
CrSM-135	834	-	-
1%Au/CrSM-135	462	Présence de grosses particules d'or	-

La figure IV.23 et le tableau IV.9 montrent d'une part que les oxydes mésoporeux CrSM-135 restent inactifs dans l'oxydation du toluène même après dépôt de l'or et d'autre part que l'activité de CrSM-20 a diminué après dépôt de l'or ; ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la diminution drastique de la surface spécifique après dépôt de l'or mais également par la présence de grosses particules d'or, les résultats de DRX ayant mis en évidence la présence des raies caractéristiques de l'or ( $d > 5\text{nm}$ ).

Il est important de noter que sur CrSM-20, une conversion de 83% est atteinte à 400°C alors qu'elle n'est que de 60% à cette même température sur 1%Au/CrSM-20.

Il est important de noter qu'après dépôt de l'or l'activité catalytique des catalyseurs FSM-n augmente tandis que celles de CrSM-n et TiSM-n diminuent ; un résultat analogue a été reporté par H.AZZI après dopage par Au ou Pd de l'oxyde mésoporeux  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [22].

L'évolution différente des activités de 1%Au/FSM-n par rapport à celles de 1%Au/TiSM-n et CrSM-n pourrait s'expliquer par la taille des particules d'or mais aussi par l'interaction métal-support différente sur FSM-n, et sur TiSM-n et CrSM-n ; l'interaction entre le support et les métaux déposés peut avoir un important effet sur l'activité du catalyseur dans les réactions catalytiques [87-89].



**Figure IV.23 :** Evolution du taux de conversion du toluène en fonction de la température en présence des matériaux CrSM-20 et CrSM-135, 1% Au/CrSM-20 et 1% Au/CrSM-135

## IV.B. Oxydation du cyclohexane en phase liquide

### IV.B.1. Rappel Bibliographique :

L'oxydation sélective des hydrocarbures, nécessitant l'activation de la liaison carbone-hydrogène relativement inerte, est une réaction importante à l'échelle industrielle puisque les produits de la réaction sont soit eux mêmes très importants soit comme intermédiaires dans différents procédés industriels.

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane à savoir le cyclohexanol et la cyclohexanone sont des intermédiaires importants dans la production de l'acide adipique et du caprolactame qui sont employés dans la fabrication des polymères de type nylon-6 et nylon6,6 [90-93]. La cyclohexanone est également utilisée comme réactif de départ pour la synthèse des insecticides, des herbicides et des produits pharmaceutiques. A l'échelle industrielle le cyclohexanol et la cyclohexanone sont obtenus par l'oxydation du cyclohexane ou par l'hydrogénation du phénol [90-94].

L'utilisation des catalyseurs homogènes sous forme de sels solubles ou des complexes de métaux de transition, en combinaison avec des oxydants tels que :  $O_2$ ,  $H_2O_2$ , ou  $RO_2H$  (R : alkyl, ou aryle) [95, 96] posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage et la pollution de l'environnement par les rejets.

Ces dernières années, un grand intérêt est porté au développement des catalyseurs hétérogènes à base des métaux de transition utilisant des oxydants non polluants tels que l'oxygène et les peroxydes [97, 98] : cependant, dans la plupart des cas, les conditions extrêmes de la réaction telles que la pression élevée (2MPa) et la température élevée (450K) ainsi que le problème du lixiviation des ions des métaux de transition [99-101] rendent le processus moins attirant. Par suite, l'oxydation du cyclohexane sur des catalyseurs hétérogènes et sous des conditions modérées est un sujet d'un grand intérêt.

Dans cette optique, le matériau Cr-MCM-41 s'est révélé prometteur pour certaines réactions d'oxydation [102-107] ; à l'opposé des systèmes basés sur les matériaux microporeux [101,108,109] et sur les argiles [110,111], le matériau mésoporeux MCM-41 stabilise les ions du chrome dans la matrice [106, 107].

Sakthivel et al. [102] ont rapporté que les matériaux mésoporeux échangés par le chrome de type Cr-MCM-41 sont efficaces pour la réaction d'oxydation du cyclohexane sous des conditions modérées ( $T=100^\circ C$ ), utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène comme oxydant et le méthyl éthyl cétone comme initiateur. Sur ces catalyseurs la réaction donne le cyclohexanol comme produit majoritaire avec d'autres produits en petites

quantités à savoir la cyclohexanone et l'acétate cyclohexylique. Ces auteurs ont trouvé que seul le chrome extra-réseau est lixivié lors du premier cycle ce qui entraîne une légère diminution de l'activité lors du deuxième cycle ; au delà de ce dernier l'activité reste constante ce qui met en évidence l'absence de lessivage ultérieur. La légère baisse d'activité lors du deuxième cycle attribuée au lessivage du chrome extra-réseau a été confirmée par lavage du catalyseur par l'acétate d'ammonium ; ce lavage entraîne l'élimination du chrome extra-réseau ; il a été trouvé que l'activité du catalyseur lavé est identique à celle obtenue lors du deuxième cycle montrant ainsi que le catalyseur Cr-MCM-41 se comporte véritablement comme un catalyseur hétérogène. Ces auteurs ont montré que la conversion ainsi que la sélectivité du catalyseur Cr-MCM-41 dépendent de plusieurs paramètres :

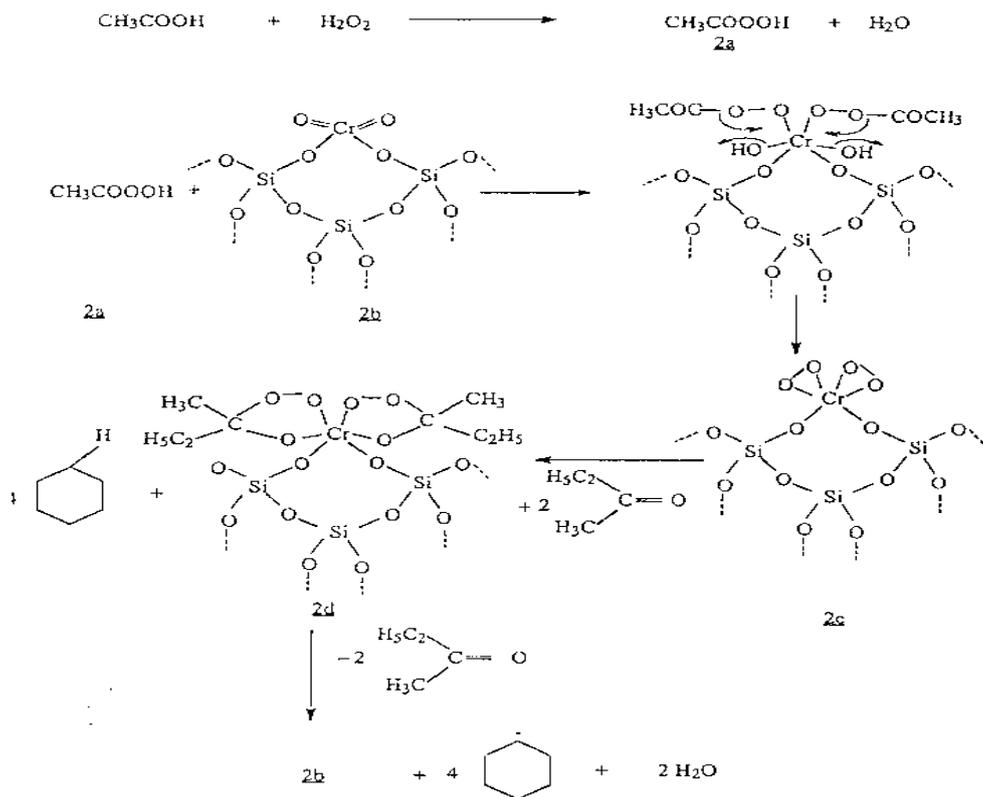
- La température ; l'activité du catalyseur augmente avec l'accroissement de la température jusqu'à la température de 100°C ; au delà l'activité diminue à cause d'une possible décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et aussi bien à la formation du cyclohexylacétate par interaction du radical cyclohexyl et du radical acetoxy. La sélectivité en cyclohexanol augmente également avec la température ; la baisse de sélectivité à basse température est due à une incomplète hydrolyse de l'acétate cyclohexylique.
- le temps de réaction ; l'activité augmente avec le temps de réaction par contre la sélectivité en cyclohexanol diminue au profit de celle de la cyclohexanone ; la formation de cette dernière peut être attribuée à l'oxydation secondaire du cyclohexanol.
- le solvant : parmi les différents solvants utilisés à savoir l'acide acétique, le méthanol, le 1,4-dioxane et l'acétone, il a été trouvé que l'acide acétique est le meilleur solvant ; l'activité plus élevée observée en présence d'acide acétique est attribuée à la stabilisation de l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous forme d'espèces d'acide peroxy acétique.



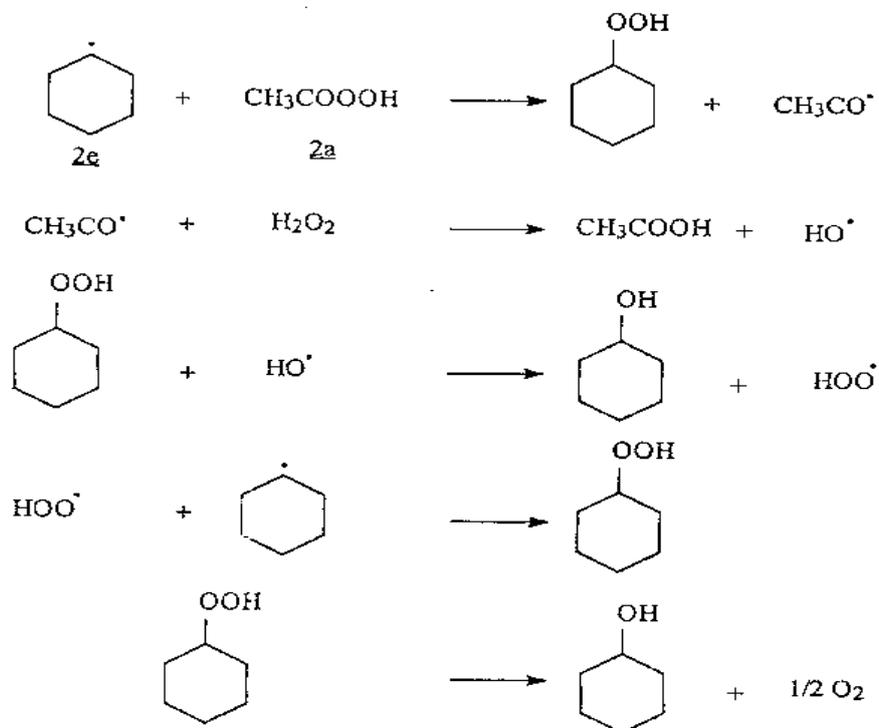
- l'agent oxydant : plusieurs oxydants ont été utilisés : l'air, l'oxygène, le TBHP et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; avec l'air ou l'oxygène moléculaire l'activité diminue avec comme produit majoritaire le cyclohexanol ; avec le TBHP la conversion diminue en produisant la cyclohexanone comme produit majoritaire, cela est dû au caractère oxydant fort du TBHP qui conduit à une oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone ; le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus approprié donnant une conversion élevée et une formation sélective du cyclohexanol.

- l'initiateur : Plusieurs types d'initiateurs ont été utilisés tels que : méthyl éthyl cétone (MEC), la cyclohexanone, l'acétone, l'acéthaldéhyde ..., les résultats montrent qu'avec la MEC la conversion est la plus importante, ceci est attribué à la réduction de la période d'induction de la réaction ; l'utilisation d'une cétone asymétrique (MEC) peut former des complexes chélates qui peuvent être facilement scindés sous forme d'un radical libre capable d'initier le transfert de chaîne. L'utilisation des cétones symétriques comme la cyclohexanone et l'acétone donne des complexes chélates stables ce qui rend le clivage difficile et comme conséquence la conversion diminue. Dans le cas de l'utilisation de l'aldéhyde comme initiateur, la faible activité est due à une possible oxydation de l'aldéhyde en acide correspondant.
- la teneur en chrome : l'activité catalytique et la sélectivité en cyclohexanol augmentent avec la teneur en Cr jusqu'à un rapport Si/Cr=50 ; pour des rapports Si/Cr plus faibles l'activité reste constante par contre la sélectivité en cyclohexanol diminue ; en effet pour Si/Cr=25, donc pour une teneur en chrome plus élevée, on assiste à la formation de l'acide hexanoïque et à l'heptanal ; un comportement analogue a été observé avec les catalyseurs homogènes CrO<sub>3</sub> lorsque la teneur en catalyseur augmente.

Les auteurs de l'étude précédente ont proposé un mécanisme possible de la réaction d'oxydation du cyclohexane (figure IV.24) utilisant l'acide acétique comme solvant, le méthyl éthyl cétone (MEC) comme initiateur et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme oxydant. En premier, l'acide acétique réagit avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donnant l'acide peroxyacétique (2a) lequel réagit avec les espèces chromates (2b) pour produire les espèces peroxy de chrome (2c) ce qui est en accord avec Muzart [112]. L'espèce peroxy de chrome réagit avec la cétone (l'initiateur) pour produire un complexe chélate (2d), le complexe réagit avec le cyclohexane pour donner le radical cyclohexylique(2e). Le radical cyclohexylique réagit avec l'acide peroxyacétique (2a) et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à travers une réaction de transfert de chaîne des radicaux libres pour avoir le produit désiré à savoir le cyclohexanol (figure IV.25).



**Figure IV.24 : Mécanisme de formation du radical cyclohexyl [102]**



**Figure IV.25 : Mécanisme de formation du cyclohexanol[102]**

la réaction d'oxydation du cyclohexane a été également étudiée sur des catalyseurs de type Cr-MCM-41 préparés par post-synthèse (greffage), Cr-Zéolithe  $\beta$ , Cr-silicate-1, et Cr-APO-5[102]; l'activité des catalyseurs Cr-MCM-41 (greffés) est plus faible que celle des catalyseurs Cr-MCM-41 (synthèse directe); les matériaux microporeux montrent une activité beaucoup plus faible; les matériaux microporeux Cr-Zéolithe  $\beta$  et Cr-silicate montrent une importante baisse de la conversion après recyclage à cause d'une lixiviation continue du chrome; pour le matériau microporeux (Cr)APO-5, la lixiviation du chrome n'est observée qu'au premier cycle, aucune lixiviation n'est observée au cours des cycles ultérieurs, cela est dû à la formation de clusters  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  après calcination du matériau.

La réaction d'oxydation du cyclohexane sur le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48, a été étudiée sous diverses conditions [113]. En comparaison avec les matériaux mésoporeux Cr-MCM-41, les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48 est plus actif que le matériau Cr-MCM-41 et reste toujours actif après plusieurs traitements (lavage, recyclage); cela est dû au système tridimensionnel des pores dans le matériau mésoporeux de type MCM-48 qui stabilise davantage les ions du chrome dans la matrice mésoporeuse et minimise le problème de lixiviation des ions actifs; ceci permet de réutiliser le catalyseur sans affecter l'activité ou les caractéristiques du catalyseur.

L'un des principaux problèmes rencontrés avec les tamis moléculaires microporeux telle que la ZSM-5 et mésoporeux tels que MCM-41, MCM-48, HMS échangés par le fer est l'instabilité des ions du fer dans les positions tétraédriques durant les traitements thermiques [114-117]; la flexibilité du réseau des matériaux mésoporeux d'aluminophosphates de type HMA favorise la stabilisation des ions du fer dans la matrice, par conséquent, la lixiviation des espèces actives n'a pas été observée [118], ce qui conduit à une bonne activité (84 % de conversion) et une bonne recyclabilité du catalyseur Fe-HMA dans la réaction d'oxydation du cyclohexane utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant et sous des conditions modérées; le cyclohexanol est le produit majoritaire à côté de la cyclohexanone et l'acide cyclohexylique.

La réaction a également été étudiée sur des catalyseurs de type Fe-MCM-41[119] où il a été observé le lessivage du fer comme celui rencontré pour le Ti dans les matériaux TS-1, Ti-Al- $\beta$  Ti-MCM-41 et Ti-xerogel en époxydation des alcools avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ [120]. La réaction d'oxydation du cyclohexane a été étudiée sur les oxydes du fer de type  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supporté sur les matériaux mésoporeux de type  $\text{TiO}_2$ , sous des conditions modérées ( $\text{O}_2$ , 1atm,  $70^\circ\text{C}$ ) [121];

ce catalyseur montre une conversion de 26% , les principaux produits sont le cyclohexanol et la cyclohexanone dans des rapports de 1,5-1.

Nozaki et al. [122] ont synthétisé et caractérisé de nouveaux matériaux mésoporeux du type Fe-SBA-15 par le greffage des espèces  $\text{Fe}[\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_3$  à la surface du matériau SBA-15, ces matériaux ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane dans un intervalle de température de 25-60°C. Ces catalyseurs donnent 100% de sélectivité en cyclohexanol ; cette sélectivité se maintient jusqu'à 24h de réaction. Au delà de 24h de réaction, la cyclohexanone apparaît comme produit secondaire.

L'incorporation du fer et du chrome dans les titanosilicates microporeux de type ETS-10 par synthèse hydrothermique ou par échange ionique fournit des propriétés redox intéressantes pour la réaction d'oxydation du cyclohexane utilisant  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant et sous des conditions modérées[123] ; l'effet du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{cyclohexane}$  et celui de la nature du solvant ont été discutés ; la conversion du cyclohexane augmente avec l'augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{cyclohexane}$ , l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant donne la cyclohexanone comme produit majoritaire. La lixiviation des espèces actives a été confirmée par la perte de l'activité catalytique lors de la réutilisation du catalyseur. Les catalyseurs à base du chrome sont plus actifs que les catalyseurs à base du fer (Fe-ETS-10) et également plus sélectifs en cyclohexanone ; les catalyseurs Cr-ETS-10 donnent un rapport ONE/OL supérieur à 4 tandis que les catalyseurs Fe-ETS-10 donne un rapport compris entre 1 et 1.5. Ces résultats montrent que le mécanisme de la réaction pour les deux métaux est différent. La décomposition homolytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par le métal de transition produit des radicaux libres et l'oxygène moléculaire, ce qui peut auto oxyder le substrat en hydroperoxyde correspondant. Avec les deux matériaux à base du fer et de chrome, le cyclohexylhydroperoxyde (CHP) n'a pas été observé, il se décompose par la réaction de terminaison de Russel (1) et donne un mélange de cyclohexanol et de la cyclohexanone, comme ce qui a été proposé par Pires et al. [124, 125] dans le cas des faujasites échangées par les terres rares.



La réaction (1) donne des quantités égales en Ol et ONE, c'est probablement le mécanisme principal en présence de Fe-ETS-10 puisque le rapport ONE/OL est compris entre 1 et 1.5.

Chen et al. [126] ont proposé que la décomposition de CHP avec CrAPO-5 se produit principalement via un mécanisme hétérolytique selon la réaction (2) ; des réactions semblables peuvent avoir lieu avec les matériaux Cr-ETS-10.



La silicalite au titane avec une mésoporosité et/ou macroporosité intraparticulaire (HTS : hollow Titanium silicalite) a été synthétisée via le procédé dissolution-recristallisation et testée dans l'oxydation du cyclohexane en présence du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sous des conditions modérées. La silicalite au titane HTS s'est révélée plus active (conversion : 26.2% contre 19.5%) et plus sélective en cyclohexanone (65% contre 44%) que la silicalite au titane TS-1 ; les performances catalytiques ont été corrélées à l'acidité de Lewis, HTS ayant plus de sites acides de Lewis que TS-1. Un mécanisme réactionnel simplifié a été proposé par les auteurs de cette étude (**figureIV.26**) [127].



**Figure IV.26.** Mécanisme réactionnel simplifié proposé pour l'oxydation du cyclohexane sur HTS en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comme oxydant [127]

Les métaux de transition à caractère redox tels que Ti, Co, Fe et Cr ont été incorporés dans la silice mésoporeuse TUD-1 synthétisée en utilisant le tétraéthylorthosilicate comme source de silice et la triéthanolamine comme agent structurant . Les performances catalytiques de ces matériaux (M-TUD-1) ont été testées dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence du tert-butylhydroperoxide (TBHP) comme oxydant et en absence de solvant. Le catalyseur Co-TUD-1 s'est révélé le plus performant et la réaction est purement hétérogène sur ce catalyseur [128]. Le matériau mésoporeux hybride Fe(III)-salicylideneimine MCM-41 nommé FeIII(salim)- MCM-41(salim : salicylideneimine) a été synthétisé par greffage du complexe FeIII(salim) dans les pores du matériau mésoporeux silicaté MCM-41 et testé en oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant ; une conversion de 68% est obtenue avec une sélectivité de 72% en cyclohexanone. FeIII(salim)- MCM-41 est stable au cours de trois cycles consécutifs. [129].

F. Hamidi a étudié la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux Me-SBA-15 (Me=Cr, Fe, Zn) préparés par la méthode post-synthétique [130] ; les résultats obtenus ont montré que l'activité et la sélectivité des catalyseurs Cr-SBA-15 et Fe-SBA-15

sont comparables, Les catalyseurs Zn-SBA-15 présentent une très faible activité (< 4%). Les catalyseurs Me-SBA-15 (Me : Cr, Fe, Zn) sont très sélectifs en cyclohexanone.

De nouveaux matériaux à base de chrome désignés par MIL-53(Cr) et MIL-101(Cr) ont été utilisés pour la première fois comme supports pour la préparation des catalyseurs à base d'or par la méthode de déposition- précipitation par l'urée, ces catalyseurs présentent une activité catalytique plus importante que celle des supports et qui est due à la présence des nanoparticules d'or de taille inférieure à 2nm, aucune lixiviation n'a été observée au cours de cette réaction [131].

La lixiviation des espèces actives étant l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolitiques des oxydants ( $H_2O_2$ , ROOH), il nous a paru intéressant de tester les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère en oxydation du cyclohexane; la synthèse de matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) permet d'incorporer des unités primaires de zéolithe Me-MFI dans les parois de ces matériaux ce qui pourrait leur conférer une meilleure stabilité vis-à-vis de la lixiviation. Les performances catalytiques de ces matériaux ont été comparées à celles des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 (Me= Cr,Fe,Ti) préparés par la méthode post-synthétique de rapport Si/Me= 20 et 60 et en utilisant le sel précurseur sous forme de nitrate .

Nous avons également reporté dans cette partie les performances catalytiques après dopage par l'or des matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère.

#### **IV.B. 2. Test Catalytique :**

Selon le protocole décrit par W.A.Carvalho [119], la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les différents catalyseurs mésoporeux calcinés (100mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 373K, en utilisant le tertio-butyl hydroperoxyde (TBHP) comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports volumétriques acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement 15 :2 :2. Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant 8h.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse CPG ( voir chapitre II).

### **IV.B. 3. Résultats :**

Sur tous nos catalyseurs, les produits observés sont le cyclohexanol et la cyclohexanone.

#### **IV.B.3.1. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de Fe :**

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur matériaux mésoporeux à base de fer préparés via différentes stratégies de synthèse de rapport Si/Fe=20 et 60 ainsi que ceux dopés à l'or (1%Au/FSM-n, n= Si/Fe =20 et 60), pendant un temps de réaction de 8heures et à une température de 100°C. Les performances catalytiques sont reportées dans le tableau IV.10.

Le tableau IV.10 montre que l'activité catalytique est corrélée à la surface spécifique ; en effet pour une même teneur en fer (Si/Fe=20), le FSM-20 ayant une surface spécifique plus élevée que celle de Fe-SBA-15-20, présente une conversion plus importante (40%) que celle de Fe-SBA-15-20 (34%). Pour une teneur plus faible en fer (Si/Fe=60), les matériaux FSM-60 et Fe-SBA-15-60 ayant des surfaces spécifiques comparables présentent des activités comparables.

Le tableau IV.10 montre également que les performances catalytiques sont exaltées quand la teneur en fer augmente (le rapport Si/Fe diminue) et ceci quelle que soit la stratégie de synthèse des ferrisilicates mésoporeux ; un résultat opposé a été reporté par Li et al. sur la conversion de l'hydroxylation du phénol sur les ferrisilicates purement mésoporeux FSM et ceci a été attribué à la diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la teneur du fer [132].

Il est à noter qu'à faible teneur en fer (Si/Fe=60), les catalyseurs Fe-SBA-15 et FSM présentent des activités comparables. A teneur plus élevée en fer (Si/Fe=20), FSM est plus actif que Fe-SBA-15 ; ce résultat pourrait être attribué à l'état de coordination différent des espèces de fer dans la SBA-15 et dans la FSM, en effet Han et al. ont reporté que FSM-9 est plus actif que Fe-MCM-41 dans l'hydroxylation du phénol, les espèces de fer étant en coordination tétraédrique dans FSM-9 et octaédrique dans Fe-MCM-41 [133].

Il est important de noter que la sélectivité des matériaux dépend de la stratégie de synthèse ; les matériaux synthétisés par voie post-synthétique Fe-SBA-15 (Si/Fe=20,60) sont sélectifs en cyclohexanone tandis que les FSM-n (n=Si/Fe=20,60), synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Fe-MFI autour du tribloc copolymère, sont sélectifs en cyclohexanol. Cette différence pourrait s'expliquer par une localisation différente des sites actifs ; dans le cas des FSM, les sites actifs pourraient être localisés sur la surface externe ce qui permet une désorption rapide du cyclohexanol évitant son oxydation en cyclohexanone.

[122]. Il est important de noter que l'activité ainsi que la sélectivité en cyclohexanol sur FSM-60 (conversion : 13%, sélectivité : 86%) sont supérieures à celles obtenues industriellement en utilisant comme catalyseurs des sels solubles à base de métaux de transition tels que les naphthénates de manganèse ou de cobalt et qui donnent une conversion en cyclohexane de 4% et une sélectivité de 80% en cyclohexanol .

Il est important de noter qu'après dopage par l'or l'activité catalytique diminue de façon drastique pour une teneur élevée en fer (Si/Fe=20) et augmente légèrement pour une teneur plus faible en fer (Si/Fe=60) ; ceci pourrait s'expliquer par une agglomération de particules de fer à teneur élevée en fer et l'encapsulation partielle des nanoparticules d'or dans la matrice silicique [68]. Quant à la sélectivité, elle reste inchangée après introduction de l'or.

Il est important de noter qu'au cours de la réaction, la lixiviation des ions du fer n'a pas été remarquée sur FSM-n et les FeSBA-15-n et ceci même après dépôt de l'or, la solution obtenue à la fin de la réaction est transparente, ce qui implique que le fer est stabilisé respectivement par la matrice mésoporeuse FSM synthétisée par assemblage de nanoparticules Fe-MFI autour du copolymère triboc et par la matrice mésoporeuse SBA-15.

**Tableau IV.10:** Performances catalytiques des ferrisilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

<b>catalyseur</b>	<b>Si /Fe</b>	<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Sélectivité en ol</b>	<b>Sélectivité en one</b>
<b>Fe-SBA-15*</b>	<b>20</b>	<b>732</b>	<b>34</b>	<b>21</b>	<b>79</b>
<b>Fe-SBA-15*</b>	<b>60</b>	<b>647</b>	<b>14</b>	<b>31</b>	<b>69</b>
<b>FSM-20</b>	<b>20</b>	<b>847</b>	<b>40</b>	<b>73</b>	<b>27</b>
<b>FSM-60</b>	<b>60</b>	<b>631</b>	<b>13</b>	<b>86</b>	<b>14</b>
<b>1%Au / FSM-20</b>	<b>20</b>	<b>726</b>	<b>20</b>	<b>73</b>	<b>27</b>
<b>1%Au / FSM-60</b>	<b>60</b>	<b>428</b>	<b>24</b>	<b>85</b>	<b>15</b>

\* Fe-SBA-15 ont été préparés par voie post-synthétique par Hamidi [130], le sel précurseur est le nitrate de fer.

#### **IV.B.3.2. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de titane :**

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur matériaux mésoporeux à base de titane préparés via différentes stratégies de synthèse de rapport Si/Ti=20 et 60 ainsi que ceux dopés à l'or (1%Au /TiSM-n, n= Si/Ti =20 et 60), pendant un temps de réaction de 8

heures et à une température de 100°C. Les performances catalytiques sont reportées dans le tableau IV.11.

Le tableau IV.11 montre que l'activité catalytique est corrélée à la surface spécifique comme pour les ferrisilicates FSM-n. En effet pour une même teneur en titane (Si/Ti=20), le TiSM-20 ayant une surface spécifique plus élevée que celle de Ti-SBA-15-20, présente une conversion plus importante (16%) que celle de Ti-SBA-15-20 (9%). Pour une teneur plus faible en titane (Si/Ti=60), le matériau TiSM-60 de surface spécifique plus élevée que celle de Ti-SBA-15-60 présente également une conversion plus importante (33%) que celle de Ti-SBA-15-60 (22%).

L'activité catalytique élevée de TiSM-n est expliquée par la présence de Ti en coordination tétraédrique dans les parois des mésopores (caractérisé par UV-visible) contenant des unités primaires et secondaires de zéolithe TS-1 (mises en évidence par spectroscopie IR), ces unités sont responsables de la forte acidité et l'activité redox élevée [134].

Le tableau IV.11 montre- quelle que soit la stratégie de synthèse- que la conversion du cyclohexane sur les titanosilicates diminue quand la teneur en titane augmente (le rapport Si/Ti diminue); ce résultat est opposé à celui trouvé sur les ferrisilicates mésoporeux FSM-n; la caractérisation par DRX des TiSM-n a montré que la structure est moins bien ordonnée quand la teneur en titane augmente ce qui pourrait expliquer l'activité plus faible obtenue à teneur élevée.

Il est à noter que quelle que soit la stratégie de synthèse et le rapport Si/Ti, les titanosilicates sont sélectifs en cyclohexanol comme il a été trouvé dans l'oxydation du cyclohexane sur la silicalite au titane TS-1 [127].

Il est important de noter qu'après dopage par l'or l'activité catalytique diminue de façon drastique pour une teneur élevée en titane (Si/Ti=20) et augmente légèrement pour une teneur plus faible en titane (Si/Ti=60); cette augmentation est due probablement à un effet de synergie entre le titane et les nanoparticules d'or [135].

Les catalyseurs TiSM-n restent toujours sélectifs en cyclohexanol après dopage à l'or.

**Tableau IV.11:** Performances catalytiques des titanosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

<b>catalyseur</b>	<b>Si /Ti</b>	<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Sélectivité en ol</b>	<b>Sélectivité en one</b>
<b>Ti-SBA-15</b>	<b>20</b>	<b>743</b>	<b>9</b>	<b>100</b>	<b>-</b>
<b>Ti-SBA-15</b>	<b>60</b>	<b>680</b>	<b>22</b>	<b>100</b>	<b>-</b>
<b>TiSM-20</b>	<b>20</b>	<b>848</b>	<b>16</b>	<b>73</b>	<b>27</b>
<b>TiSM-60</b>	<b>60</b>	<b>981</b>	<b>33</b>	<b>100</b>	<b>-</b>
<b>1%Au / TiSM-20</b>	<b>20</b>	<b>803</b>	<b>7</b>	<b>100</b>	<b>-</b>
<b>1%Au / TiSM-60</b>	<b>60</b>	<b>934</b>	<b>38</b>	<b>89</b>	<b>11</b>

#### **IV.B.3.3. Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de Cr :**

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur matériaux mésoporeux à base de chrome préparés via différentes stratégies de synthèse de rapport Si/Cr=20 et 60 ainsi que ceux dopés à l'or (1%Au/CrSM-n, n= Si/Cr =20 et 60), pendant un temps de réaction de 8 heures et à une température de 100°C. Les performances catalytiques sont reportées dans le tableau IV.12.

D'après le tableau IV.12, on constate que les chromosilicates mésoporeux CrSM-n sont plus actifs que les matériaux mésoporeux Cr-SBA-15-n et ceci quel que soit la teneur en chrome sur le support, en effet, pour une même teneur en chrome (Si/Cr=20), le CrSM-20 ayant une surface spécifique plus élevée que celle de Cr-SBA-15-20, présente une conversion plus importante (49%) que celle de Cr-SBA-15-20 (15%). Pour une teneur plus faible en chrome (Si/Cr=60), les matériaux CrSM-60 de surface spécifique plus élevée que celle de Cr-SBA-15-60 présentent également une conversion plus importante (34%) que celle de Cr-SBA-15-60 (29%), on peut conclure comme pour les FSM-n et TiSM-n que l'activité catalytique est également corrélée à la surface spécifique.

Il est important de noter que la sélectivité des matériaux dépend de la stratégie de synthèse ; les matériaux synthétisés par voie post-synthétique Cr-SBA-15 (Si/Fe=20,60) sont sélectifs en cyclohexanone tandis que les CrSM-n (n=Si/Fe=20,60), synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Fe-MFI autour du tribloc copolymère, sont sélectifs en cyclohexanol. Cette différence pourrait s'expliquer par une localisation différente des sites

actifs ; dans le cas des CrSM, les sites actifs pourraient être localisés sur la surface externe ce qui permet une désorption rapide du cyclohexanol évitant son oxydation en cyclohexanone.

Le tableau IV.12 montre que l'activité des CrSM, contrairement à celle des Cr-SBA-15, est exaltée lorsque la teneur en chrome augmente (le rapport Si/Cr diminue). Un résultat analogue a été reporté par Bendahou dans l'oxydation du toluène en phase liquide sur les chromosilicates CrSM [136].

Après introduction de l'or sur les chromosilicates CrSM-n, on constate que la conversion est pratiquement inchangée pour Si/Cr= 20 et augmente légèrement pour Si/Cr= 60 ; notons que les surfaces spécifiques ont diminué d'une façon drastique après dépôt de l'or (tableau IV.12), cette légère augmentation est donc attribuée à la présence de nanoparticules d'or [131].

Les catalyseurs CrSM-n restent toujours sélectifs en ol après dopage à l'or et une sélectivité de 100% est obtenue sur 1% Au / CrSM-60.

Quelle que soit la teneur en chrome, nous constatons, lors de l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs Cr-SBA-15-n et CrSM-n, un changement de coloration de la solution du transparent au jaune mettant en évidence une lixiviation des espèces actives du chrome probablement le chrome extra-réseau comme il a été observé avec les catalyseurs Cr-MCM-41 [102]. Pour les catalyseurs 1% Au/CrSM-n aucune lixiviation n'a été observée ce qui montre que la présence de l'or stabilise les espèces de chrome.

**Tableau IV.12:** Performances catalytiques des chromosilicates mésoporeux en oxydation du cyclohexane.

<b>catalyseur</b>	<b>Si /Cr</b>	<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Conversion (%)</b>	<b>Sélectivité en ol</b>	<b>Sélectivité en one</b>
<b>Cr-SBA-15</b>	<b>20</b>	<b>708</b>	<b>15</b>	<b>45</b>	<b>55</b>
<b>Cr-SBA-15</b>	<b>60</b>	<b>724</b>	<b>29</b>	<b>20</b>	<b>80</b>
<b>CrSM-20</b>	<b>20</b>	<b>877</b>	<b>49</b>	<b>64</b>	<b>36</b>
<b>CrSM-60</b>	<b>60</b>	<b>657</b>	<b>34</b>	<b>80</b>	<b>20</b>
<b>1%Au / CrSM-20</b>	<b>20</b>	<b>449</b>	<b>55</b>	<b>57</b>	<b>43</b>
<b>1%Au / CrSM-60</b>	<b>60</b>	<b>420</b>	<b>41</b>	<b>100</b>	<b>-</b>

#### **IV.C. Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation du toluène en phase gazeuse et l'oxydation du cyclohexane en phase liquide.

L'oxydation du toluène en phase gazeuse a été effectuée sur les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère et également sur les catalyseurs dopés par l'or préparés par la méthode de déposition-précipitation.

Il faut tout d'abord noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

L'activité des trois oxydes FSM-n, TiSM-n et CrSM-n est corrélée à la surface spécifique et au rapport Si/Me (20 et 135) et donc à la teneur en métal. Les résultats obtenus montrent également que sur les trois oxydes la conversion commence à des températures élevées.

En comparant les performances des trois oxydes purs, l'oxyde du chrome CrSM-n est le plus actif pour l'oxydation totale du toluène en raison de la présence des sites redox Cr<sup>6+</sup> qui facilitent l'interaction des molécules du toluène avec le support et conduit à une activité élevée. L'activité catalytique de TiSM-20 pourrait être attribuée à la présence des sites Ti<sup>4+</sup> et Ti<sup>3+</sup>, la réduction Ti<sup>4+</sup> → Ti<sup>3+</sup> libère l'oxygène du réseau qui est une étape cruciale dans le mécanisme de Mars-Van Krevelen. L'activité catalytique de FSM-20 est plus élevée que celle de TiSM-20, ceci a été attribué au départ plus facile de l'oxygène de la matrice silicique en raison d'une polarisation plus élevée de Fe-O-Si comparée à celle de Ti-O-Si.

Après dépôt de l'or, on a trouvé que quelle que soit la teneur en fer du support la conversion a augmenté après introduction de l'or sur les oxydes mésoporeux à base de fer ; L'or affaiblit la liaison Fe-O ce qui va augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau et donc augmenter la conversion du toluène. Il est à noter que l'activité catalytique n'est pas corrélée à la surface spécifique.

Les résultats obtenus pour l'oxydation du toluène sur les catalyseurs 1% Au/TiSM-n ont montré d'une part que les oxydes mésoporeux TiSM-135 restent inactifs dans l'oxydation du toluène même après dépôt de l'or et d'autre part que l'activité de TiSM-20 a diminué après dépôt de l'or ; ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la diminution de la surface spécifique après dépôt de l'or mais également par la présence de grosses particules d'or .

L'oxyde mésoporeux CrSM-135 reste inactif dans l'oxydation du toluène même après dépôt de l'or tandis que CrSM-20 est moins actif après dépôt de l'or ; ce dernier résultat pourrait s'expliquer par la diminution drastique de la surface spécifique après dépôt de l'or mais également par la présence de grosses particules d'or.

L'évolution différente des activités de 1% Au/FSM-n par rapport à celles de 1% Au/TiSM-n et CrSM-n pourrait s'expliquer par la taille des particules d'or mais aussi par l'interaction métal-support différente sur FSM-n, sur TiSM-n et CrSM-n ; l'interaction entre le support et les métaux déposés peut avoir un important effet sur l'activité du catalyseur dans les réactions catalytiques.

Nous avons également reporté dans ce chapitre la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide et en présence de TBHP comme oxydant sur les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Cr,Fe,Ti) ; les performances catalytiques de ces matériaux ont été comparées à celles des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 (Me= Cr, Fe, Ti ), de rapport Si/Me= 20 et 60, préparés par la méthode post-synthétique. Nous avons également reporté dans cette partie les performances catalytiques après dopage par l'or des matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère.

Sur tous nos catalyseurs, les produits observés sont le cyclohexanol et la cyclohexanone.

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux à base de fer, titane et chrome préparés via les 2 différentes stratégies de synthèse et de rapport Si/Me=20 et 60 montrent que l'activité catalytique est corrélée à la surface spécifique.

La sélectivité des matériaux mésoporeux à base de fer et chrome dépend de la stratégie de synthèse ; les matériaux synthétisés par voie post-synthétique Me-SBA-15 (Si/Me=20,60) (Me=Fe,Cr) sont sélectifs en cyclohexanone tandis que les FSM-n et les CrSM-n (n=Si/Me=20,60), synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI autour du tribloc copolymère, sont sélectifs en cyclohexanol. Cette différence pourrait s'expliquer par une localisation différente des sites actifs ; dans le cas des FSM-n et CrSM-n, les sites actifs pourraient être localisés sur la surface externe ce qui permet une désorption rapide du cyclohexanol évitant son oxydation en cyclohexanone, par contre les matériaux mésoporeux à base du titane sont sélectifs en cyclohexanol quelle que soit la stratégie de synthèse et le rapport Si/Ti.

Après dopage par l'or l'activité catalytique diminue de façon drastique pour une teneur élevée en fer et en titane (Si/Me=20) et augmente légèrement pour une teneur plus faible en fer et en titane (Si/Me=60) ; ceci pourrait s'expliquer par une agglomération de particules de fer à teneur élevée en fer et l'encapsulation partielle des nanoparticules d'or dans la matrice silicique alors que pour les titanosilicates l'augmentation de l'activité à faible teneur en titane est due probablement à un effet de synergie entre le titane et les nanoparticules d'or. Quant à la sélectivité, elle reste inchangée après introduction de l'or.

Après introduction de l'or dans les chromosilicates CrSM-n, on constate une légère augmentation de la conversion ; quant à la sélectivité, les catalyseurs CrSM-n restent toujours sélectifs en cyclohexanol après dopage à l'or.

Il est important de noter qu'au cours de l'oxydation du cyclohexane la lixiviation des ions du fer n'a pas été remarquée sur FSM-n et les FeSBA-15-n et ceci même après dépôt de l'or ce qui implique que le fer est stabilisé respectivement par la matrice mésoporeuse FSM synthétisée par assemblage de nanoparticules Fe-MFI autour du copolymère triboc et par la matrice mésoporeuse SBA-15.

Quelle que soit la teneur en titane, aucune lixiviation des espèces actives du titane n'a été observé sur les catalyseurs Ti-SBA-15-n, TiSM-n et 1% Au/TiSM-n ce qui implique que le titane est stabilisé par la matrice mésoporeuse TiSM synthétisée par assemblage de nanoparticules Ti-MFI autour du copolymère triboc, et également par la matrice mésoporeuse SBA-15 pour les Ti-SBA-15.

Quelle que soit la teneur en chrome, nous constatons, lors de l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs Cr-SBA-15-n et CrSM-n une lixiviation des espèces actives du chrome probablement le chrome extra-réseau, Pour les catalyseurs 1% Au/CrSM-n aucune lixiviation n'a été observée ce qui montre que la présence de l'or stabilise les espèces de chrome.

**Références :**

- [1]: Journal Officiel des Communautés Européennes, Directives 1999/13/CE du conseil du 11 Mars 1999 (1999).
- [2]: CITEPA, CITEPA / Format SECTEN - avril 2014, site internet, [http://www.citepa.org/emissions/natioanale/Aep/aep\\_covnm.htm](http://www.citepa.org/emissions/natioanale/Aep/aep_covnm.htm)
- [3] : N. SOLTYS : Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, volume J3928. Techniques de l'Ingénieur, 1998.
- [4] :A.K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 2891.
- [5] :C. F. Cullis, B. M. Willatt, *J. Catal.* 83, (1983) 267.
- [6] : I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, *J. Catal.* 23 (1971) 31.
- [7] : R. K. Sharma, B. Zhou, S. Tong, k. T. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 4310.
- [8] : J. J. Spivey, J. B. Butt, *Catal Today.*, 11 (1992) 465.
- [9] : C. S. Henneghan, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, *Catalysis*, 17 (2004) 105.
- [10] : L. Becker, H. Förster, *Appl. Catal. B.* 17 (1998) 43.
- [11] : S. C. Kim, *J. Hazardous Mater. B.* 91 (2002) 285.
- [12] : K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H.L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukais, *Appl. Cata. A: G.* 351 (2008) 82.
- [13] : N. Radic, B. Grbic, A. Terlecki-Baricevic, *Appl.Cata.B:Environ.* 50 (2004) 153.
- [14] : P. Briot, A. Auroux, D. Jones, M. Primet, *Appl. Catal.* 59 (1990) 141.
- [15]:H. L. Tidahy, M. Hosseni, S. Siffert, R. Cousin, J.-F Lamonier, A. Aboukais, B.-L. Su, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Catal. Today*; 137, Issues 2–4 (2008) 335.
- [16]: M. Hosseini, S. Siffert, H. L. Tidahy , R. Cousin, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, A. Vantomme, M. Roussel, B.-L. Su, *Catal. Today.*, 122 (2007) 391.
- [17]: H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, R. Cousin, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukais, B. L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. B.*, 70 (2007) 391
- [18]: H. L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.-F. Lamonier, A. Aboukais, *Catal. Today.*, 119 (2007) 317.
- [19]: H. L. Tidahy, S. Siffert, J.-F. Lamonier, E. A. Zhilinskaya, A. Aboukais, Z.-Y. Yuan, A. Vantomme, B.-L. Su, X. Canet, G. De Weireld, M. Frère ,T. B. N'Guyen, J.-M. Giraudon, G. Leclercq, *Appl. Catal. A.*, 310 (2006) 61.
- [20]: L.Tidahy ,Thèse universitaire du littoral-Côte d'Opale, France, 2006.

- [21] :H.Azzi, K .Bendahou, L.Cherif-aouali, F.Hamidi, S.Siffert, A.Bengueddach, A.Aboukais, *chimica oggi/Chemistry Today* - vol. 30 n. 4 July/August 2012.
- [22] : H .Azzi , Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen , Algérie, 2014 .
- [23]: L.M. Gandía, M.A. Vicente, A. Gil, *Appl. Catal.*, B 38 (2002) 295.
- [24]: M.F. Ribeiro, J.M. Silva, S. Brimaud, A.P. Antunes, E.R. Silva, A. Fernandes, P. Magnoux, D.M. Murphy, *Appl. Catal.*, B 70 (2007) 384.
- [25] : M. Popova , A . Szegedi, K. Lazar , Z. Karoly, *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012) 180 .
- [26] : A.Szegedi, M. Popova , K. Lazar, S. Klebert, E. Drotar, *Microporous and Mesoporous Materials* 177 (2013) 97 .
- [27] : Y.Wang, X.Yuan, X. Liu, J.Ren, W.Tong, Y.Wang, G. Lu, *Solid State Sciences* 10 (2008) 1117.
- [28] : C. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken and T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A: General*, 241 (2003) 205.
- [29]: M. Popova, A. Szegedi, Z. Cherkezova-Zheleva, I. Mitov, N. Kostova, T. Tsoncheva, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 226.
- [30]: M.Popova, Á.Szegedi, P.Németh, N. Kostova, T. Tsoncheva, *Catalysis Communications* 10 (2008) 304.
- [31]: M. Popovaa, Á. Szegedi, Z. Cherkezova-Zheleva, A. Dimitrova, I. Mitov, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 26.
- [32]: D.L. Nguyen, S. Umbarkar, M.K. Dongare, C. Lancelot, J.-S. Girardon, C. Dujardin, P. Granger, *Catalysis Communications* 26 (2012) 225.
- [33]: A.M. Venezia, R. Murania, G. Pantaleo , G. Deganello ,*Journal of Catalysis* 251 (2007) 94 .
- [34]: N. Bogdanchikova, A. Pestryakov, I. Tuzovskaya, T.A. Zepeda , M.H. Farias, H. Tiznado ,O. Martynyuk, *Fuel* 110 (2013) 40.
- [35]: M. Hosseini, S.Siffert , R. Cousin , A. Aboukais , Z. Hadj-Sadok, B. Su, C. R. *Chimie* 12 (2009) 654.
- [36]: B.Solsona, M. Pérez-Cabero., I. Vázquez., A. Dejoz., T. García, J. Álvarez-Rodríguez, J. El-Haskouri, D. Beltrán, P. Amorós, *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 391.
- [37]: O.H. Laguna, F. Romero Sarria, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 360.
- [38]: Sermon, P.A., G.C. Bond, and P.B. Wells. *J. Chem. Soc. Farady Trans. I*, 75(1979) 385.

- [39]: N. J. Ossipoff and N. W. Cant, *Top. Catal.*, 8 (1999) 161.
- [40]: Galvano, S., and G. Parravano. *J. Catal.* 55(1978) 178.
- [41]: K. Kishi, M. Date, and M. Haruta, *Surf. Sci.*, 486(2001)475.
- [42]: V. Idakiev , T. Tabakova , Z.-Y. Yuan , B.-L. Sub, *Appl .Catal. A*, 270 (2004) 135.
- [43]: N. W. Cant and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 2914.
- [44] : Donghong Yin, Liangsheng Qin, Jianfu Liu, Chengyong Li, Yong Jin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240, Issues 1-2(2005) 40.
- [45] :M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J.Catal.*, 144 (1993) 175.
- [46] : M. Che, L. Bonneviot, in T. Inui (Editor), *Successful Design of Catalysts* (1988) Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 147.
- [47] : S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, in *Preparation of catalysts V*, Poncelet et al. (Editors) 1991, 695
- [48] : M.Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153.
- [49] : A.M. Venezia, G. Pantaleo, A Longo, G.D. Carlo, M.P. Casaletto, F.L. Liotta and G. Deganello,*J. Phy. Chem. B* 109 (2005) 2821.
- [50] : G. C. Bond, C. Louis, and D. T. Thompson, 'Catalysis by Gold', ed. G. J. Hutchings, Imperial College Press (2006).
- [51] : G. C.Bond, B. Imelik et al. (Editors). (1982) 1.
- [52] :E.Sacaliuc, A.M. Beale, B.M. Weckhuysen , T. A.Nijhuis, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 235.
- [53] : H.Yoshitake , N.Saito, *Microporous and Mesoporous Materials* 168 (2013) 51.
- [54] : F.B. Li , X.Z. Li, *Applied Catalysis A: General* 228 (2002) 15.
- [55] : S.A.C. Carabineiro , X. Chen, O. Martynyuk, N. Bogdanchikova, M. Avalos-Borja ,A. Pestryakov, P.B. Tavares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Catalysis Today*, 244 (2015) 103.
- [56] : S. Minicò, S. Scirè , C.Crisafulli , R. Maggiore , S. Galvagno , *Applied Catalysis B: Environmental* 28 (2000) 245.
- [57] : S.Albonetti, R.Bonelli , R. Delaigle , C. Femoni , E.M. Gaigneaux , V.Morandi , L. Ortolani, C.Tiozzo , S. Zacchini , F. Trifiro, *Applied Catalysis A: General* 372 (2010) 138.
- [58] : S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, S. Galvagno, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 277.
- [59] : Z.Bailiche, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2013.

- [60] : A. Azzi, L. Cherif-Aouali, S. Siffert, S. Royer, A. Aissat, R. Cousin, S. Pronier, A. Bengueddach, *Topics in Chemistry and Material Science*, 7 (2014) 84.
- [61] : B. Lee, Z. Ma, Z. Zhang, C. Park, S. Dai, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 160.
- [62] : P. Wu, P. Bai, Z. Lei, K.Ping Loh, X.S. Zhao, *Microporous and Mesoporous Materials* 141 (2011) 222.
- [63] : M.T. Bore ,H.N. Pham ,E.E.Switzer , T.L. Ward , A.Fukuoka , and A.K. Datye, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2873.
- [64] : B.Lee, Zhen Ma, Z. Zhang, C. Park, S. Dai, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 160.
- [65] : K.Zhu, J. Hu, R. Richards, *Catalysis Letters* 100 (2005) 195.
- [66] : A. Beck, A. Horvath, Gy. Stefler, R. Katona, O. Geszti, Gy. Tolnai, L.F. Liotta, L. Guzzi, *Catalysis Today* 139 (2008) 180.
- [67] : T. Benkó , Oláh György Ecole Doctorale, Thèse de doctorat, 2014 .
- [68] : T. Tsoncheva , L. Ivanova , A.R. Lotz , J.-H. Smatt , M. Dimitrov , D. Paneva ,I. Mitov, M. Linden , C. Minchev, M. Froba, *Catalysis Communications* 8 (2007) 1573 .
- [69] : W. Gac, J. Goworek ,G. Wójcik ,L. Kepinski, *Adsorption* 14 (2008) 247.
- [70] : C.L. Peza-Ledesma, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 37.
- [71] : B.S. Uphade, Y. Yamada, T. Akita, T. Nakamura, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General* 215 (2001) 137.
- [72] : A.K. Sinha, S. Seelan, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *Applied Catalysis A: General* 240 (2003) 243.
- [73] : C-H.Liu , Y. Guan , E. J.M. Hensen , J-F. Lee , C.-M.Yang, *Journal of Catalysis* 282 (2011) 94.
- [74] : C.L. Peza-Ledesma , L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 375 (2010) 37.
- [75] : R. Bonelli, C. Lucarelli , T. Pasini, L.F. Liotta, S. Zacchinie, S. Albonetti , *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 54.
- [76] : A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 232 (2005).
- [77] : J.L. Margitfalvi, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lónyi, S. Gobölös , N. Bogdanchikova, *Catalysis Today* 72 (2002) 157.
- [78] : B. Lee, Z. Ma, Z. Zhang, C. Park, S. Dai, *Microporous and Mesoporous materials* 122 (2009) 160.

- [79] : IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, Appendix 2, Part 1 Colloid and Surface Chemistry, Pure. Appl. Chem 31 (1972) 578.
- [80] : Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L.Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, Microporous and Mesoporous materials 84 (2005) 41.
- [81] : J. Zhou , X.Yang, Y.Wang,W. Chen, Catalysis Communications 46 (2014) 228.
- [82] : J. Melsheimer, J. Krohner, R. Ahmad, S. Klokishner, F. C. Jentoft, G. Mestl, R. Schlogl Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 2398.
- [83] : P. V. Adhyapak, N. Singh, A. Vijayan, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, Mat. Lett. 61(2007) 3456.
- [84] : V. Idakiev, T. Tabakova, K. Tenchev, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, B.L.Su, J. Porous Mater 19 (2012) 25.
- [85] : K. Mantri, PR. Selvakannan, J. Tardio, S. K. Bhargava, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 429 (2013) 149.
- [86] : Z. Sun, G. Li, L. Liu, H. Liu, Catalysis Communications 27 (2012) 200.
- [87] : J. Rasko, T. Kecskes, J. Kiss, J. Catal. 224 (2004) 261.
- [88] : J. Panpranot, K. Kontapakdee, P. Praserthdam, Appl. Catal. A: Gen. 314 (2006) 128.
- [89] : Y. Li, B. Xu, Y. Fan, N. Feng, A. Qiu, J. Miao, J. He, H. Yang, Y. Chen, J. Mol. Catal. A: Chem. 216 (2004) 107.
- [90] : Faith, W. L, D. B. Keyes and Clark R. L., "Industrial Chemicals", 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, NewYork, (1957).
- [91]: I. V.Berezin, E. T.Denisov and Emanuel, N. M., Pergamon, New York, (1968).
- [92]: S. B.Chandalia, "Oxidation of Hydrocarbons". 1<sup>st</sup> ed. Sevak, Bombay, 1977.
- [93]: M. T.Musser, "Encyclopedia of Industrial Chemistry" (W. Gerhartz, Ed.), VCH, Weinheim., 217 (1987).
- [94]: R. L.Marcell, U. S. Patent 3, 317 (1967) 614; Russel, J. L., U.S. Patent 3, 665 (1972) 028.
- [95]: R. A. Sheldon, Chem. tech., 566 (1991).
- [96]: R. A. Sheldon, J. Mol. Catal. A., 107 (1996) 75.
- [97]: U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D. Mandelli, E. V. Spinace and E. L. Pires, Appl. Catal. A., 211(2001) 1.
- [98]: U. Schuchardt, W. A. Carvalho and E. V. Spinace, Syn. Lett., 10 (1993) 713.
- [99]: F. J. Luna, S. E. Ukawa, M. Wallau and U. Schuchardt, J. Mol. Catal., 117 (1997) 405.
- [100]: Da Cruz, R. S., de Souza e Silva, J. M., Arnold, U., and Schuchardt, U., J. Mol. Catal., 171 (2001) 251.

- [101]: H. E. B. Lempers and R. A. Sheldon, *J. Catal.*, 175(1998) 62, R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends and U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, 31(1998) 485, I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A.*, 212 (2001) 175.
- [102]: A. Sakthivel and P. Selvam, *J. Catal.*, 211 (2002) 134.
- [103]: W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau and U. Schuchardt, *Zeolites.*, 18 (1997) 408.
- [104]: W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, 38 (1996) 261, W. Zhang, J. Wang, P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 979(1996).
- [105]: T. K. Das, K. Chaudhari, E. Nandan, A. J. Chandwadkar, A. Sudalai, T. Ravindranathan and S. T. Sivasanker, *Tetrahedron. Lett.*, 38 (1997) 3631.
- [106]: R. J. Mahalingam, S. K. Badamali and Selvam, P., *Chem. Lett.*, 1141(1999).
- [107]: A. Sakthivel, S. E. Dapurkar and P. Selvam, *Catal. Lett.*, 77 (2001) 155.
- [108]: N. V. Puil, N. Widyawati, J. C. Jansen and H. V. Bekkum *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 211.
- [109]: A. Sakthivel, S. K. Badamali, Z. Driver and P. Selvam, P., "Recent Trends in Catalysis"(V. Murugasen, B. Arabindoo, and M. Palanichamy, Eds.), Narosa, New Delhi., 539(1999).
- [110]: B. M. Choudary, A. D. Prasad, V. Bhuma and V. Swapna, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 5841.
- [111]: J. Xiao, J. Xu and Z. Gao, *Catal. Lett.* 57 (1999) 37.
- [112]: J. Muzart, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 113.
- [113]: S. E. Dapurkar, A. Sakthivel and P. Selvam, *New. J. Chem.*, 27 (2003) 1184.
- [114]: D. Goldfab, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan and H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 6344.
- [115]: Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang and H. X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 673 (1995); S. K. Badamali, A. Sakthivel and P. Selvam, *Catal. Lett.*, 65, (2000) 153.
- [116]: W. Zhao, Y. Luo, P. Deng and Q. Li, *Catal. Lett.*, 73 (2001) 199.
- [117]: A. Tuel, L. Arcon and J. M. M. Millet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94 (1998) 3501.
- [118]: S. K. Mohapatra, B. Sahoo, W. Keune and P. Selvam, *Chem. Commun.*, (2002) 1466.
- [119]: W. A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 144 (1999) 91.
- [120]: L. J. Davies, P. McMorn, D. Bethell, P. C. B. Page, F. King, F. E. Hancock, F. E. and G. J. J. Hutchings, *Catal.*, 198 (2001) 319.
- [121]: V. Kesavan, D. Dhar, Y. Koltypin, N. Perkas, O. Palchik, A. Gedanken and S.

Chandrasekaran, J. India. Inst. Sci., 82 (2002) 113.

[122]: C. Nozaki, Claus G. Lugmair, Alexis T. Bell, and T. Don Tilley, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 13194.

[123]: A.A. Valente, P. Brandao, Z. Lin, F. Gonçalves, I. Portugal, M.W. Anderson, J. Rocha, (Internet).

[124]: E. L. Pires, M. Wallau and U. Schuchardt, J. Mol. Catal., 136 (1998) 69.

[125]: E. L. Pires, J. C. Magalhaes and U. Schuchardt, Appl. Catal. A: General., 203 (2000) 231.

[126]: J. D. Chen, J. Dakka and R. A. Sheldon, Appl. Catal. A: General, 108, L1 (1994).

[127]: C. Shia , B. Zhua, M. Lina, J. Longa, R. Wang, Catalysis Today 175 (2011) 398.

[128]: R. Anand, M.S. Hamdy, P. Gkourgkoulas, Th. Maschmeyer, J.C. Jansen, U. Hanefeld, Catalysis Today 117 (2006) 279.

[129]: S. Singha , K. M. Parida , A. C. Dash, J Porous Mater, 18 (2011) 707.

[130]: F.Hamidi, mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2005.

[131]: Z. Sun, G. Li, L. Liu, Hai-ou Liu, Catalysis Communications, 27 (2012) 200.

[132]: B. Li, J. Xu , J. Liu , S.Zuo , Z. Pan, Z. Wu, Journal of Colloid and Interface Science 366 (2012) 114.

[133]: Y. Han, X. Meng, H.Guan, Y.Yu, L.Zhao, X. Xu, X. Yang, S. Wu, N. Li, F.-S. Xiao , Microporous and Mesoporous Materials 57 (2003) 191.

[134]: R. Wang, L. Xu, L. Zhao, B. Chu, L. Hu, C.Shi, G. Zhu, S. Qiu, Microporous and Mesoporous Materials 83 (2005) 136.

[135]: J. Zhou, X. Yang, Y. Wang, W. Chen, Catalysis Communications 46 (2014) 228.

[136]: K.Bendahou , Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2008.

# *Conclusion générale*

Ce travail de thèse est divisé en deux volets.

Le premier objectif de ce premier volet a concerné la synthèse de ferrisisilicates, titanosilicates et chromosilicates par assemblage de nanoparticules de zéolithes Me-MFI (Me : Fe, Ti, Cr) autour du surfactant neutre le copolymère tribloc (OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>7</sub>(OE)<sub>20</sub> (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide. Différentes techniques (, DRX, Adsorption d'azote, UV-VIS, IR et RTP) ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux ; nous avons montré que :

- La synthèse de ferrisisilicates (FSM-n), titanosilicates(TiSM-n) et chromosilicates (CrSM-n) par assemblage de nanoparticules de Me-MFI (Me : Fe, Ti, Cr) et avec différentes teneurs en métal (Si/Me=20,60,et 135) autour du surfactant neutre le copolymère tribloc conduit à des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale .
- La structure des matériaux mésoporeux FSM-n et CrSM-n est moins bien ordonnée que celle du matériau SBA-15 et ceci d'autant plus que la teneur en fer ou en chrome est plus élevée ; ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters de Fe-MFI ou Cr-MFI sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage de ces nanoclusters autour du surfactant et ceci d'autant plus que la teneur en fer ou en chrome est plus élevée. A l'inverse les matériaux mésoporeux TiSM-n sont mieux ordonnés que les matériaux mésoporeux FSM-n et CrSM-n, il faut cependant noter que la structuration devient plus difficile à teneur élevée en titane ; ceci montre que la structuration par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI dépend non seulement du rapport Si/Me mais également de la nature de Me.
- L'épaisseur des murs des matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes est supérieure à celle du matériau SBA-15 purement silicaté ce qui va conférer aux matériaux une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; l'accroissement de l'épaisseur des murs va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolitiques des oxydants (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ROOH ).

- Les matériaux mésoporeux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n contiennent des unités primaires de zéolithe Me-MFI (Me :Fe,Ti, Cr) contrairement aux matériaux synthétisés selon la voie conventionnelle et renfermant le même type d'hétéroélément.

Le deuxième objectif de ce premier volet est de préparer des catalyseurs à base d'or supportés sur les matériaux mésoporeux (FSM-n, TiSM-n et CrSM-n) préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc ((OE)<sub>20</sub>(OP)<sub>70</sub>(OE)<sub>20</sub>). Les catalyseurs à base d'or ont été préparés par la méthode de déposition-précipitation en utilisant comme agent précipitant l'urée en large excès. Les catalyseurs à base d'or ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, Adsorption d'azote, UV-VIS, IR et RTP) ; nous avons montré que :

- La structure mésoporeuse de matériaux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n est préservée après incorporation de l'or quelle que soit la teneur en métal du support.
- La caractérisation par UV-visible a montré la présence d'une large bande à environ 550 nm. Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique (Au<sup>0</sup>) responsables de la couleur violette ou rose des catalyseurs obtenus.
- L'introduction de l'or dans les matériaux FSM-n, TiSM-n et CrSM-n entraîne une diminution de la surface spécifique qui peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or.

Le deuxième volet de ce travail a concerné l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle, le toluène, et l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle, le cyclohexane.

L'oxydation du toluène en phase gazeuse a été effectuée sur les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère et également sur les catalyseurs dopés par l'or préparés par la méthode de déposition-précipitation.

Il faut tout d'abord noter que les catalyseurs étudiés sont totalement sélectifs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Les résultats exposés dans ce travail ont montré que :

- L'activité des trois oxydes FSM-n, TiSM-n et CrSM-n est corrélée à la surface spécifique et au rapport Si/Me (20 et 135) et donc à la teneur en métal. Pour les trois oxydes la conversion commence à des températures élevées.

- l'oxyde de chrome CrSM-n est le plus actif pour l'oxydation totale du toluène en comparaison avec FSM-n et TiSM-n et ceci en raison de la présence des sites redox  $\text{Cr}^{6+}$  qui facilitent l'interaction des molécules du toluène avec le support conduisant ainsi à une activité élevée.
- L'activité est exaltée après dopage à l'or des oxydes mésoporeux à base de fer ; L'or affaiblit la liaison Fe-O ce qui va augmenter la mobilité de l'oxygène du réseau et donc augmenter la conversion du toluène. Il est à noter que l'activité catalytique n'est pas corrélée à la surface spécifique.
- L'activité catalytique a diminué après dopage à l'or des oxydes mésoporeux à base de titane et de chrome ; ce résultat pourrait s'expliquer par la diminution de la surface spécifique après dépôt de l'or et également par la présence de grosses particules d'or.

la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide et en présence de TBHP comme oxydant a été effectué sur les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Cr,Fe,Ti) ; les performances catalytiques de ces matériaux ont été comparées à celles des matériaux mésoporeux Me-SBA-15(Me= Cr, Fe,Ti ) préparés par la méthode post-synthétique de rapport Si/Me= 20 et 60.

Nous avons également reporté dans cette partie les performances catalytiques après dopage à l'or des matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me= Cr,Fe,Ti) autour du tribloc copolymère.

Sur tous nos catalyseurs, les produits observés sont le cyclohexanol et la cyclohexanone.

Les résultats obtenus ont montré que :

- L'oxyde de chrome CrSM-n est le plus actif pour l'oxydation du cyclohexane en phase liquide en comparaison avec FSM-n et TiSM-n.
- L'activité catalytique des matériaux mésoporeux à base de fer, titane et chrome, préparés via 2 stratégies de synthèse de rapport Si/Me=20 et 60, en oxydation du cyclohexane est corrélée à la surface spécifique.
- La sélectivité des matériaux mésoporeux à base de fer et chrome dépend de la stratégie de synthèse ; les matériaux synthétisés par voie post-synthétique Me-SBA-15 (Si/Me=20,60) (Me=Fe,Cr) sont sélectifs en cyclohexanone tandis que les FSM-n et les CrSM-n (n=Si/Me=20,60), synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI autour du tribloc copolymère, sont sélectifs en cyclohexanol.
- Quelle que soit la stratégie de synthèse et le rapport Si/Ti, les matériaux mésoporeux à base du titane sont sélectifs en cyclohexanol

- Après dopage à l'or des FSM-n et TiSM-n, l'activité catalytique a diminué de façon drastique pour une teneur élevée en fer et en titane (Si/Me=20) et a augmenté légèrement pour une teneur plus faible en fer et en titane (Si/Me=60), Quant à la sélectivité, elle reste inchangée après introduction de l'or.
- Après dopage à l'or des CrSM-n, l'activité catalytique a légèrement augmenté et la sélectivité reste inchangée (les catalyseurs sont sélectifs en cyclohexanol)
- Pour les FSM-n et les FeSBA-15-n, la lixiviation des espèces de fer n'est pas observée au cours de l'oxydation du cyclohexane et ceci même après dépôt de l'or ce qui implique que les espèces de fer sont stabilisées respectivement par la matrice mésoporeuse FSM synthétisée par assemblage de nanoparticules Fe-MFI autour du copolymère tribloc et par la matrice mésoporeuse SBA-15.
- Pour les Cr-SBA-15-n et CrSM-n et quelle que soit la teneur en chrome, la lixiviation des espèces de chrome est observée au cours de l'oxydation du cyclohexane. Par contre après dopage à l'or des CrSM-n aucune lixiviation n'a été observée ce qui montre que la présence de l'or stabilise les espèces de chrome.

Il serait par la suite intéressant d'une part, de comparer les propriétés catalytiques de Au/CrSM-n à celles de Ag/CrSM-n et d'autre part, d'étudier l'effet d'un mélange de COV au cours de son oxydation sur Au/CrSM-n et Ag/CrSM-n ; les COV étant principalement émis sous cette forme.

Les résultats intéressants obtenus dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sur les chromosilicates mésoporeux synthétisés par organisation de nanoparticules de la silicalite au chrome autour d'un surfactant neutre (copolymère tribloc) nous laissent envisager d'appliquer ces matériaux dans l'oxydation en phase liquide de substrats volumineux.

## ملخص

تم تقسيم أهداف هذا البحث إلى قسمين رئيسيين:

الهدف الأول من الجزء الأول هو تحضير المواد الميزوبورية التالية في وسط حمضي: الفريسيليكات، التيتانوسيليكات والكروموسيليكات المحضرة بطريقة تجميع دقائق نانومترية حول الكوبوليمار الثلاثي الأقسام.

الهدف الثاني من الجزء الأول هو تحضير محفزات من الذهب المحملة على المواد الميزوبورية السابقة التحضير.

الجزء الثاني من هذه الدراسة يتعلق بتطبيق مختلف المحفزات المحضرة في أكسدة مادة عضوية وهي الطوليان في وسط غازي و أكسدة مادة السيكلوهكزان في وسط سائلي.

## Résumé

Ce travail de thèse est divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux nanostructurés présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Le premier objectif de ce premier volet est la synthèse des matériaux mésoporeux, ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates, en milieu acide par assemblage de nanoparticules de zéolithe Me-MFI (Me=Fe, Ti, Cr) autour du copolymère tribloc de type pluronic (P123) via la procédure à deux étapes. Les différentes techniques de caractérisation mettent bien en évidence que ces matériaux sont mésoporeux et de structure hexagonale et que les murs mésoporeux contiennent des unités primaires de zéolithe Me-MFI. Le degré de cristallinité de ces matériaux dépend du rapport Si/Me et de la nature de Me. Le deuxième objectif de ce premier volet concerne la préparation des catalyseurs à base d'or supportés sur les ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates mésoporeux; nous avons montré que la structure mésoporeuse n'est pas altérée après dépôt de l'or et ce quel que soit le rapport Si/Me.

Le deuxième volet de cette étude concerne l'oxydation en phase gaz d'une molécule organique modèle le toluène et l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle le cyclohexane. Dans l'oxydation du toluène en phase gazeuse, les catalyseurs à base d'or supportés sur oxydes mésoporeux sont totalement sélectifs en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les performances catalytiques dépendent du rapport Si/Me et de la nature de Me.

Dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide les performances catalytiques dépendent du rapport Si/Me, de la nature de Me et de la stratégie de synthèse de l'oxyde mésoporeux.

**Mots clés :** oxydes mésoporeux, ferrisilicates, titanosilicates, chromosilicates, nanoparticules d'or, oxydation, toluène, cyclohexane

## Abstract

This Thesis has been divided in the study of two main topics.

The first part was devoted to the study of nanostructured materials which present a real potential in catalysis. Our first objective was the synthesis of mesoporous materials, ferrisilicates, titanosilicates and chromosilicates with different Si/Me (Me=Fe, Ti, Cr), in strong acidic media by assembly of preformed Me-MFI precursors with triblock copolymer of the pluronic type (P123) by a two steps procedure. This study clearly shows that these mesoporous materials have a hexagonal structure with uniform mesopores and that the mesoporous walls contain the Me-MFI structure building units. The degree of crystallinity in these mesoporous materials depends on the Si/Me molar ratio and the nature of Me. The second objective of this first part concerns the preparation of gold catalysts supported on mesoporous ferrisilicates, titanosilicates and chromosilicates; we have shown that the mesoporous structure has not been altered after gold deposition whatever the Si/Me molar ratio. The second part of this study concerns the toluene oxidation in the gas phase and the cyclohexane oxidation in the liquid phase on Au/mesoporous oxide catalysts. In the toluene oxidation in the gas phase, Au/mesoporous oxide catalysts are totally selective for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. The catalytic performances depend on the Si/Me molar ratio and the nature of Me. In the cyclohexane oxidation in the liquid phase, the catalytic performances depend on the Si/Me molar ratio, the nature of Me and the synthesis strategy of mesoporous oxides.

**Key words :** mesoporous oxides, ferrisilicates, titanosilicates, chromosilicates, nanogold, oxidation, toluene, cyclohexane.