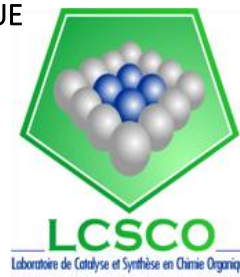




RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

par

CHELIHI Farah

Sur le thème

Matériaux mésoporeux à base de chrome, synthèse et application catalytique

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	ZIANI-CHERIF Chewki	Professeur à l'Université de Tlemcen
Encadreur	BANAIS-HAMIDI Fatiha	<i>Maitre de conférence B</i> à l'Université de Tlemcen
Examineurs	BOUDJEMAA Souheyla	<i>Maitre de conférence B</i> à l'Université de Ouargla
	CHERIF Leila	Professeur à l'Université de Tlemcen

DEDICACES

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

*A ma chère sœur Ammaria et mon chère frère ammar qui m'ont
toujours soutenue*

A tous ceux qui m'ont encouragée et soutenue durant ce travail

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen sous la direction de Monsieur N.CHOUKCHOU-BRAHAM, professeur à université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Madame BANAI-HAMIDI.Fatiha, Maître de conférence (B) à l'Université de Tlemcen de m'avoir dirigé ce manuscrite et pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je voudrais aussi, remercier très sincèrement Monsieur ZIANI-CHERIF. Chewki Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également Madame CHERIF Leila Professeur à l'Université de Tlemcen et BOUDJEMAA Souheyla Maître de conférence (B) à l'Université de Ouargla pour avoir accepter de juger ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
 Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Introduction	2
I.2. Les matériaux microporeux : Les zéolithes	2
I.2.1. Généralités	2
I.2.2. Zéolithe MFI	3
I.2.2.1. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5	4
I.3. Matériaux Mésoporeux	5
I.3.1. Généralités	5
I.3.2. Matériaux mésoporeux de type SBA-15	6
I.3.2.1. Synthèse et mécanisme de formation du matériau SBA-15	6
I.4. Matériaux mésoporeux zéolithiques	7
I.4.1. Généralité	7
I.4.2. Assemblage de nanoparticules de zéolithes	8
I.5. Matériaux mésoporeux à base de chrome	9
I.6. Oxydation du cyclohexène	10
Références bibliographiques	12
 Chapitre II : Etude expérimentale	
II.1. Les réactifs utilisés	14
II.2. Préparation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Cr-MFI de différents rapports Si/Me (20 et 60)	14
II.3. Préparation des matériaux SBA-15	15
II.4. Synthèse du matériau Cr-SBA-15 par voie post-synthétique	16

II.5. Techniques Expérimentales	17
II.5.1. Diffraction des rayons X	17
II.5.2. Adsorption-désorption d'azote (BET)	18
II.5.2.1. Détermination de la surface spécifique	20
II.5.2.2. Détermination du volume poreux	20
II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	20
II.5.4. Test d'oxydation du cyclohexène.....	21
II.5.4.1. Description du test catalytique	21
II.5.4.2. Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG)	21
II.5.4.3. Etalonnage de la CPG	22
Références bibliographiques	24

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des chromosilicates mésoporeux	25
III.1.1. Diffraction des rayons X	25
III.1.2. Etude par adsorption d'azote	27
III.1.3 : Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
III.1.4 : Résultats du test catalytique	32
Références bibliographiques	34
Conclusion générale	35

Introduction générale

La catalyse par les métaux est la pierre angulaire de l'industrie chimique, représente près de 70% de tous les procédés catalytiques puisque elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base et fine, pétrochimie), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau).

Les catalyseurs à base de métaux supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, fait l'objet de grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et application dans tous les domaines cités.

Les supports mésoporeux organisés présentent une répartition régulière de pores sont intéressants pour contrôler la nature des centres actifs et accroître leur dispersion.

Ils trouvent une large application dans divers procédés industriels.

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

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux à base de Chrome via différentes stratégies (post-synthèse et assemblage de nanoparticules Cr-MFI autour de copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$: OE :Oxyde d'éthylène OP: Oxyde de propylène).et ceci selon différents rapport Si/Cr=(20,60).

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en réaction d'oxydation du cyclohexène.

Ce mémoire est divisé en 3 chapitres:

Le chapitre I est une revue bibliographique sur les matériaux mésoporeux et les matériaux microporeux et sur le rôle du chrome en catalyse.

Le chapitre II concerne la description des protocoles de synthèses et les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le chapitre III on présente l'étude structurale et texturale des matériaux mésoporeux à base de chrome en fonction du rapport Si/Cr et l'étude des performances catalytiques de ces matériaux en oxydation du cyclohexène.

Chapitre I
Etude Bibliographique

I.1. Introduction :

Les matériaux poreux sont classés, selon la nomenclature IUPAC [1], suivant la taille de leurs pores. On distingue trois types (figure 1):

- Matériaux microporeux : le diamètre des pores est inférieur à 2nm.
- Matériaux mésoporeux : le diamètre des pores est compris entre 2 et 50nm.
- Matériaux macroporeux : le diamètre des pores est supérieur à 50nm.

Nous développerons dans ce chapitre les matériaux microporeux et mésoporeux.

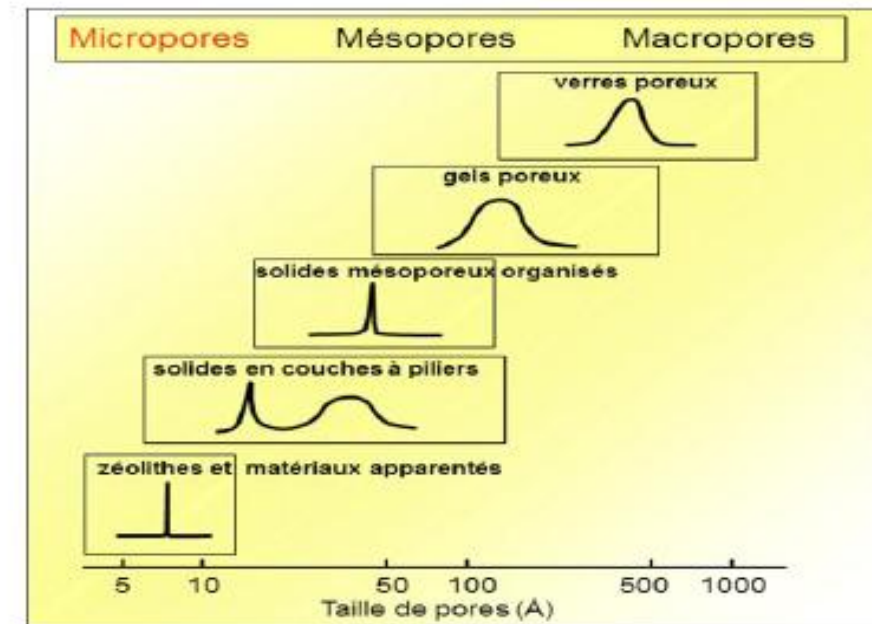


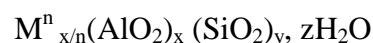
Figure 1 : Classification des matériaux poreux selon IUPAC [1].

I.2. Les matériaux microporeux : Les zéolithes

I.2.1. Généralités :

Les zéolithes sont découverts en 1756 par le minéralogiste suédois A F. Cronstedt, il donna leur nom du grec "zeo" : je bous et "lithos" : pierre, pour traduire le comportement de quelques minéraux chauffés à des températures supérieures à 100°C (la Stilbite) [2].

La formule générale des zéolithes peut s'écrire [3]:



M est un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un proton (compense l'excès de charge négative porte par les tétraèdres AlO_4).

Ces matériaux microporeux consistent des tétraèdres AlO_4 et SiO_4 réunis par leurs sommets. Les atomes Al et Si sont repérés par le symbole T. L'émergence des matériaux à structure zéolithique fait étendre la gamme d'atome T à d'autres espèces qu'Al et Si (Ga, B, Fe,... à la place d'Al, ou Ge, P,... a la place de Si) [3].

Ces solides sont caractérisés par une structure tridimensionnelle, l'enchaînement des tétraèdres TO_4 créent des cages ou des canaux dans les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la taille des molécules, ce sont des tamis moléculaires (figure 2) [3].

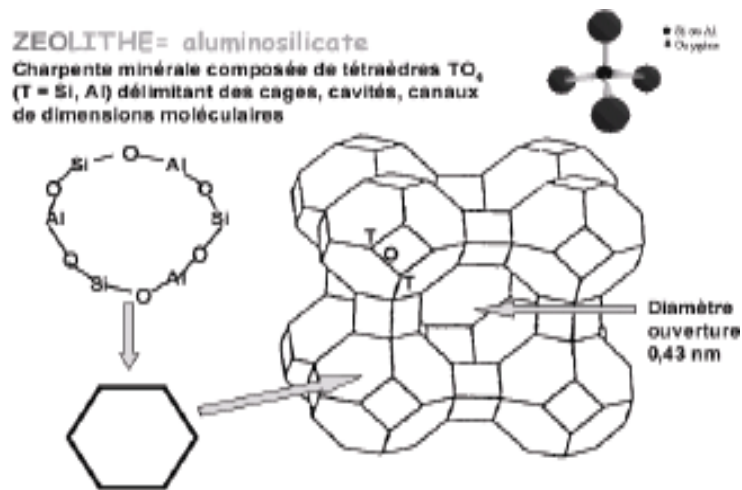


Figure 2 : Représentation de la charpente d'une zéolithe [4].

I.2.2. Zéolithe MFI :

La zéolithe à canaux de type MFI (Mobile Five) est la première zéolithe utilisée qui est étudié dans une très grande gamme de rapport Si/Al, c'est la ZSM-5(Zéolithe Socony Mobile n°5) (Figure3) [4].

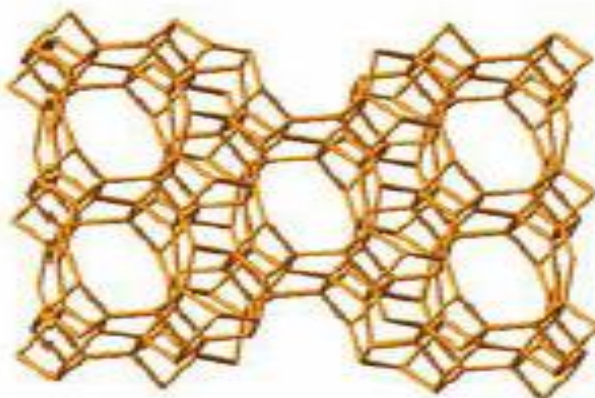
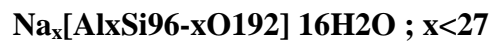


Figure 3: Structure de la zéolithe ZSM-5 [5].

Le système cristallin de la zéolithe calcinée est monoclinique qui porte des paramètres de maille : $a=19,9\text{\AA}$, $b=20,1\text{\AA}$, $c=13,4\text{\AA}$ ($\alpha=\gamma=90^\circ$; et $\beta=90,67^\circ$) [6]

La formule de maille de la zéolithe MFI sous forme sodique peuvent être écrire [5] :



Les zéolithes de type ZSM-5 s'obtiennent pour des températures de cristallisation comprise entre 60 et 220°C et des durées de synthèse varient de quelques heures à plusieurs jours. On utilise différentes méthode pour la synthèse [7].

I.2.2.1. Mécanismes de formation de la zéolithe ZSM-5 :

Une étude sur la synthèse de la zéolithe ZSM-5[8], montre 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 4).

1. L'ajout 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.
3. La cristallisation se fait rapidement avec formation de la silicalite.
4. La zéolithe ZSM-5 commence à se former par incorporation de l'aluminium à l'intérieur de la charpente de la silicalite formée préalablement.

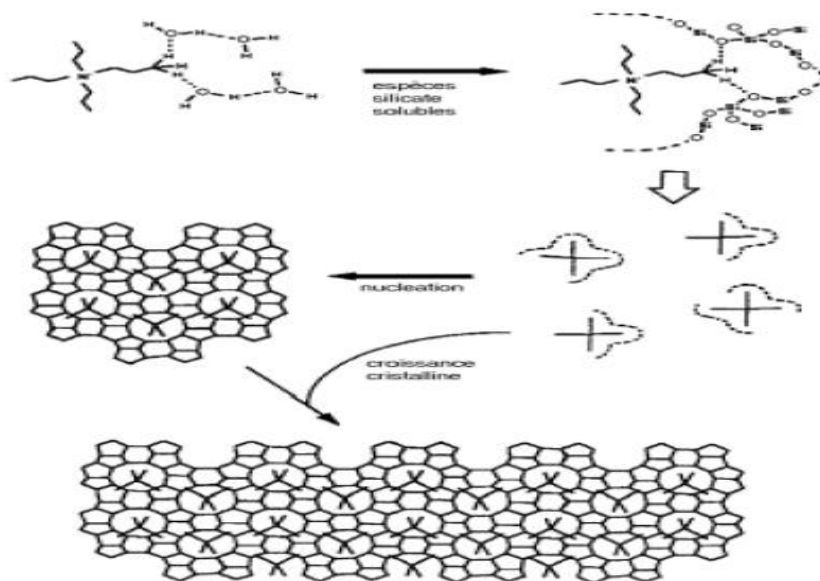


Figure 4 : Présentation schématique du mécanisme proposé par Burkett et Davis pour la synthèse de la zéolithe Silicatite-1 [8].

I.3. Matériaux Mésoporeux :

I.3.1.Généralités :

Les matériaux mésoporeux organisés, découverts en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font l'objet de nombreuses études axées sur leurs préparations, leurs caractérisations et leurs potentielles applications. Ces matériaux constituent de canaux, souvent organisés suivant une symétrie hexagonale [9].

Les matériaux mésoporeux M41S possèdent des surfaces spécifiques élevées (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et des tailles des pores uniformes comprises entre 15 à 100 \AA [10].

On peut obtenir ces matériaux par un assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique de micelles de tensioactifs (figure 6). La taille finale des pores peut être modifiée en changeant la longueur de la chaîne des tensioactifs utilisés [6] et/ou en ajoutant des molécules organiques auxiliaires permettant de gonfler les micelles [7,8]. On peut obtenir différentes phases des matériaux mésoporeux (figure 5) : hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) ou lamellaire (MCM-50), selon le pH de la solution, le rapport minérale/organique [10].

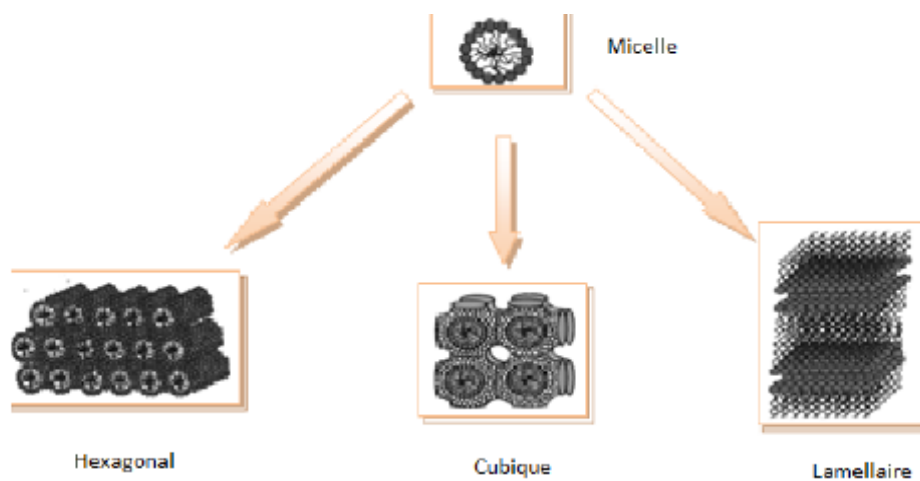


Figure 5 : Différentes phases possibles dans les matériaux mésoporeux.

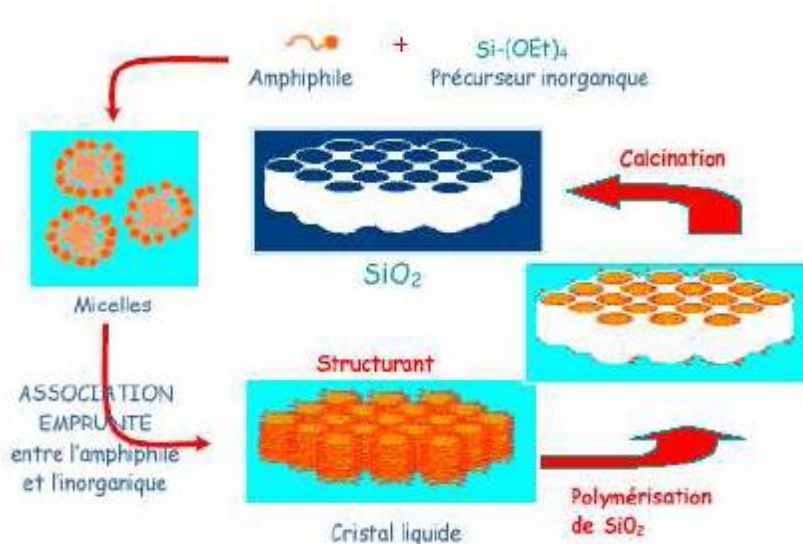


Figure 6 : Représentation schématique de la formation d'un matériau mésoporeux [11].

I.3.2. Matériaux mésoporeux de type SBA-15 :

En 1998, un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara réussit à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15 (figure 7), en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres en milieu fortement acide [12].

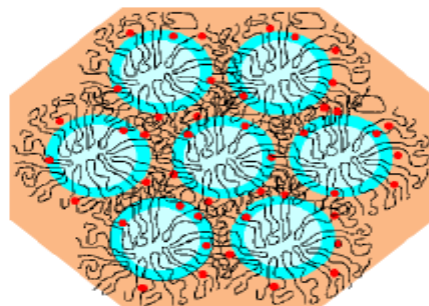


Figure 7 : Représentation schématique de la structure des matériaux de type SBA-15 [11].

I.3.2.1. Synthèse et mécanisme de formation du matériau SBA-15 :

Dans une préparation typique, on additionne le copolymère tribloc neutre le Pluronic (P123) de formule $(\text{PEO})_{20}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{20}$ (PEO : Poly oxyde d'éthylène, PPO : Poly oxyde de propylène) avec une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). On met ce mélange sous agitation à température donnée. Lorsque la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) et on laisse le mélange sous agitation pendant un temps donné, ensuite on filtre le solide, on sèche sous air à température ambiante. L'échantillon subit une calcination à 500°C sous un flux continu d'air [10].

Le matériau mésoporeux SBA-15 synthétise selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mechanism) (figure 8) [13]. Le principe du CTM est faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel. La figure 10 représente le processus de formation du matériau SBA-15.

1.4. Matériaux mésoporeux zéolithiques :

1.4.1. Généralité :

Bien que les matériaux mésoporeux facilitent la diffusion des molécules volumineuses, ils ont est considérés comme matériaux inférieurs aux zéolithes concernant la sélectivité, l'activité et la stabilité [14,15].

Diverses approches est proposent pour contourner ces limitations et notamment la préparation des zéolithes mésoporeuses (figure 9) qui associent l'acidité des zéolithes et les ouvertures de taille dans le domaine mésoporeux [5].

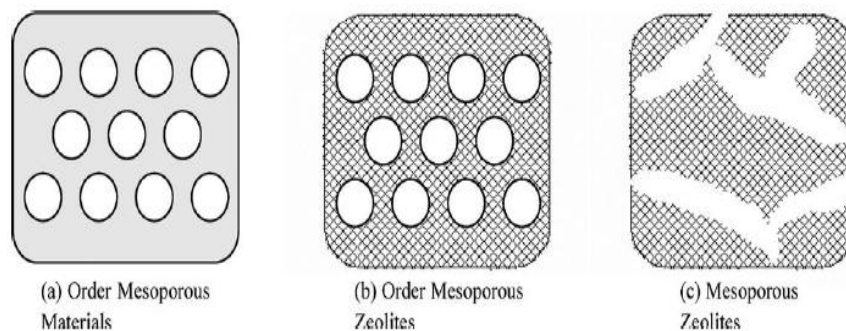


Figure 8 : Différents catégories des matériaux mésoporeux [5].

1.4.2. Assemblage de nanoparticules de zéolithes :

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

- Désalumination/désilication : [16]
- Recristallisation : [17]
- Méthode à base de chrome [18]
- Assemblage de nanoparticules de zéolithe: [19]

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 aussi en chimie fine car 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.

L'équipe dirigée par Mme L.CHERIF a reporté la synthèse des divers matériaux mésoporeux par l'assemblage de nanoparticules de zéolithes, en effet ; Azzi [3] a synthétisé des aluminosilicates et des gallosilicates par assemblage de nanoparticules de la zéolithe Al-

MFI et Ga-MFI respectivement autour de copolymère tribloc $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$. Ces nouveaux matériaux ont été testés dans la déshydratation de cyclohexanol et également en oxydation du toluène en phase gaz [20].

Ziouche [21] a préparé des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe Co-MFI et V-MFI. Ces nouveaux matériaux ont été testés on oxydation de cyclohexane en phase liquide.

Hamidi [5] a reporté la préparation des ferrisilicates et des titanisilicates par assemblages de nanoparticules de zéolithes Fe-MFI et Ti-MFI autour de copolymère tribloc $(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}$; ces nouveaux matériaux présentent une activité catalytique importante dans les réaction d'oxydation en phase liquide (oxydation du cyclohexane) et en phase gaz (oxydation du toluène) [22].

I.5. Matériaux mésoporeux à base de chrome :

Les matériaux microporeux à base de chrome ont suscité un grand intérêt en catalyse en raison des propriétés redox importante du chrome, [23, 24, 25]. En effet la taille étroite des pores ($< 15 \text{ \AA}$) limite leurs applications en oxydation des molécules organiques volumineuses. Pour cela les chercheurs se sont orientés vers la synthèse des matériaux mésoporeux échangés par le chrome. L'élucidation de la distribution de l'état d'oxydation et de la coordination du chrome dans matériaux mésoporeux est très importante pour comprendre le rôle catalytique du chrome dans ces matériaux [5].

Zhidong [26] 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.

Y. Shao et al ont synthétisé les matériaux mésoporeux de type (Cr) MCM-48 pour différents rapports Si/Cr ; les résultats obtenus montrent que les matériaux Cr-MCM-48 calcinés pour un rapport Si/Cr supérieur à 50 contiennent les espèces Cr (V) et Cr (VI) tandis que pour un rapport inférieur outre la présence du chrome Cr (V) et Cr (VI) la présence du Cr (III) est décelée. Les matériaux préparés présentent une stabilité hydrothermique importante qui est attribuée à la présence d'espèces de chrome non structurales à la surface de la MCM-48. Les performances catalytiques des matériaux CrMCM-41, CrSBA-3 et CrSBA-15 sont évaluées dans la sulfuration du méthanol ; l'activité des catalyseurs est reliée à leur basicité et suit l'ordre suivant $\text{CrSBA-3} > \text{CrSBA-15} > \text{CrMCM-41}$ [27].

Hamidi a préparé les matériaux Cr/SBA-15 avec voie post-synthèse avec différents rapports Si/Cr [5]. Les matériaux Cr-SBA-15 gardent leurs propriétés structurales et texturales même pour une teneur élevée en chrome. Ces matériaux donnent une activité importante en oxydation du cyclohexane en phase liquide.

Karima bendahou [28,29] a étudié les matériaux mésoporeux à base du chrome (Cr-SBA 15) préparés par divers voies de synthèse, Cette étude a nettement montré que l'introduction du chrome dans le matériau mésoporeux SBA-15 par les deux voies de synthèse, postsynthèse et synthèse hydrothermale en milieu acide, n'engendre 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 produit 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 éventuellement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15.

Les matériaux mésoporeux sont faiblement acide comparativement aux zéolithes ce qui limite leurs applications. Les chercheurs afin de palier cet inconvénient 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 doit permet étendre le domaine d'application des matériaux mésoporeux.

La synthèse des matériaux mésoporeux en milieu acide (chromosilicates) par assemblage de nanoparticules de zéolithe Cr-MFI autour du copolymère tribloc ((OE)₂₀(OP)₇₀(OE)₂₀), surfactant est utilise pour la synthèse du matériau SBA-15. La synthèse des chromosilicates (CrSM-n) par cette stratégie permet d'incorporer des unités primaires de zéolithe Cr-MFI dans les parois de ces matériaux ce qui va leur donner une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide [5].

L'équipe dirigée par Mme L.CHERIF est la première qui a reporté la synthèse de chromosilicates par assemblage de nanoparticules de CrMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc en milieu acide [28,5]. Ces chromosilicates mésoporeux sont performant dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H₂O₂ comme oxydant, réciproquement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction.

Les chromosilicates présentent également une activité importante en oxydation du toluène en phase gaz et en oxydation en phase liquide du cyclohexane [5].

I.6.Oxydation du cyclohexène :

L'oxydation sélective du cyclohexène est une réaction commercialement importante pour produire l'acide adipique, qui est la matière première utilisée dans la fabrication du polymère Nylon-66 [30]. Cette réaction donne lieu à de grandes quantités de sous-produits résultants de réactions secondaires : l'oxydation de la double liaison carbone-carbone qui produit de l'oxyde de cyclohexène (époxyde) qui, après réaction avec l'eau produit du 1,2-cyclohexanediol (diol), l'oxydation allylique de la liaison C-H résulte en 2-cyclohexène-1-ol qui est encore oxydé en 2-cyclohexène-1-one (figure. 10).

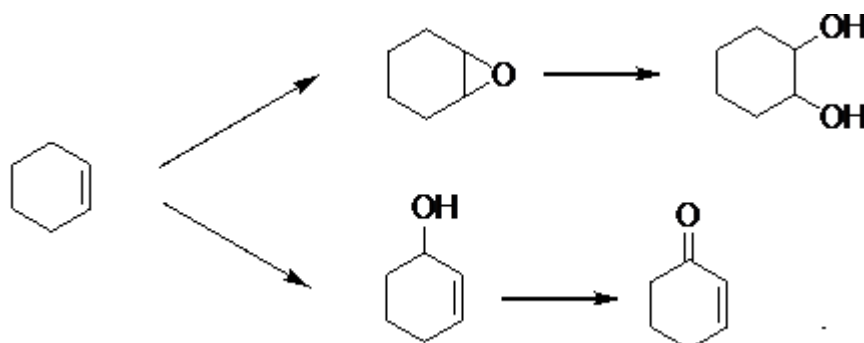


Figure9: Produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

L'époxydation sélective sur les matériaux mésoporeux SBA-15 échangés par les métaux de transition se produisent par une rupture hétérolytique de la liaison O-O par des espèces hydroperoxo / superoxo-métal. Les composées de l'oxydation allyliques procèdent via une rupture homolytique de la liaison O-O. En raison des différences dans la structure électronique, le métal tétraédrique dans les métalosilicates ($M(OSi)_4$) facilite la rupture hétérolytique O-O tandis que les sites M des les espèces ($M(OH)(OSi)_3$) facilitent la rupture homolytique de la liaison O-O [31].

L'activité et la sélectivité des catalyseurs utilisés en oxydation du cyclohexène dépendent de plusieurs paramètres ; l'équipe dirigée par Mr A.CHOUKCHOU-BRAHAM ont étudié l'effet de plusieurs facteurs tel que la masse du catalyseur, la température, type de solvant et oxydant, rapport molaire TBHP/cyclohexène ... dans le but d'optimiser les bonnes conditions d'avoir l'époxydation du cyclohexène [32].

L'objectif de ce travail est de tester les catalyseurs à base de chrome en oxydation du cyclohexène en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. On étudie l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs en fonction de:

- la méthode de préparation des catalyseurs (assemblage et post-synthèse)
- rapport Si/Cr (20 et 60)

On rappelle qu'aucune étude n'a été rapportée concernant l'oxydation du cyclohexène sur ces catalyseurs.

Références bibliographiques :

- [1] :T.J. Barton, et al, Chemistry of Materials, 11 (1999) 2633-2656.
- [2] :C. Colella, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 189 (2014) 4-10.
- [3] :H. Azzi, Mémoire de magister, Université de TLEMCEN, (2008).
- [4] :F.Z.CHAIDA, Mémoire de Magister, Université d'ORAN, (2011).
- [5] :F. Hamidi, Thèse de doctorat, option catalyse, Université de TLEMCEN, (2016).
- [6]:H. Van Koningsveld, et al, Zeolites, 10 (1990) 235-242.
- [7]:G. Reding, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 57 (2003) 83-92.
- [8] :M. Padovan, et al, Zeolites, 4 (1984) 295-299.
- [9] : D. HADJALI, mémoire de master, Université de TLEMCEN, (2011).
- [10] : M. SAFRAOUI, mémoire de master, Université de TLEMCEN, (2015).
- [11] : N. TOUMI, mémoire de magister, Université d'ORAN, (2006).
- [12] : D. Zhao, et al, science, 279 (1998) 548-552.
- [13] :C.-Y. Chen, et al, Microporous Materials, 2 (1993) 27-34.
- [14] :S.P. Naik, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 60 (2003) 213-224.
- [15] :A. Karlsson, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 27 (1999) 181-192.
- [16] : Y. Han, et al, J. Phys. Chem.B, 105(2001) 7963.
- [17]: I.I. Ivanova, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 189 (2014) 163.
- [18]: C.J.H. Jacobsen, et al, J. Am. Chem. Soc.122 (2000) 7116.
- [19] : Y. Liu, et al, J.Am.Chem.Soc, 122(2000)8791.
- [20] :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).
- [21] :A. Zioueche, Mémoire de Magister, Université de TLEMCEN, (2011).
- [22] :F. Benais-Hamidi, L. Chérif-Aouali, S. Siffert , R.Cousin, A, Bengueddach, Int. J. Environment and Pollution, Vol. 58, No. 3, (2015).
- [23] : V. Elias, et al, Applied Catalysis A :General 413– 414 (2012) 280.
- [24]:V.R. Elías, et al, Applied Catalysis A: General 467 (2013) 363.
- [25]: Z. Wang, et al, Applied Surface Science 258 (2012) 8258.
- [26]: Z. Zhu, et al, J. Phys. Chem., B 103 (1999)2680.

- [27]: M.Trejda, et al, *Applied Catalysis A: General* 365(2009) 135.
- [28]: K.Bendahou, Thèse de doctorat d'état, option catalyse, Université de Tlemcen(2008).
- [29] : K.Bendahou Saïdi, F.Hamidi, L.Chérif Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A.Aissat, F.Cazierand A. Aboukaïs, *J. Chem. Chem. Eng.* 5 (2011) 177.
- [30]: N. Timofeeva, et al, *Appl. Catal. A*, 345 (2008) 195.
- [31]: A. Kumar, et al, *Chem. Commun.*, (2009) 6484.
- [32] : S.SERIR, Thèse de doctorat, option catalyse, Université de Tlemcen(2015).

Chapitre II

Etude Expérimentale

II.1. Les réactifs utilisés :

Pour préparer les matériaux mésoporeux à base de chrome nous avons utilisé les réactifs suivants :

Tableau 1: Les réactifs utilisés.

Réactifs	rôle	Quantités utilisées		
		SBA-15	Cr-SBA-15	
			Si/Cr=20	Si/Cr=60
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Source de chrome	-	0,54g	0,178g
Tétraéthyl orthosilicate (TEOS)	Solvant	9,15	5,6ml	5,6ml
H_2O	Source de silicium	120	-	-
$(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}$ (PluronicP123)	Agent structurant des mésoporeux	4	2,4g	2,4g
HCl	L'acidité du milieu	7,5	15ml	15ml
TPAOH		-	6ml	6ml

Pour les matériaux Cr/SBA-15 préparé par voie post synthèse on utilise : 0,5g de SBA-15 calciné, 10ml de H_2O et le sel de précurseur ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), ce dernier, sa quantité dépend de rapport Si/Cr.

II.2. Préparation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Cr-MFI de différents rapports Si/Me (20 et 60) :

La synthèse des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Cr-MFI se fait selon le protocole décrit sur la figure .1:

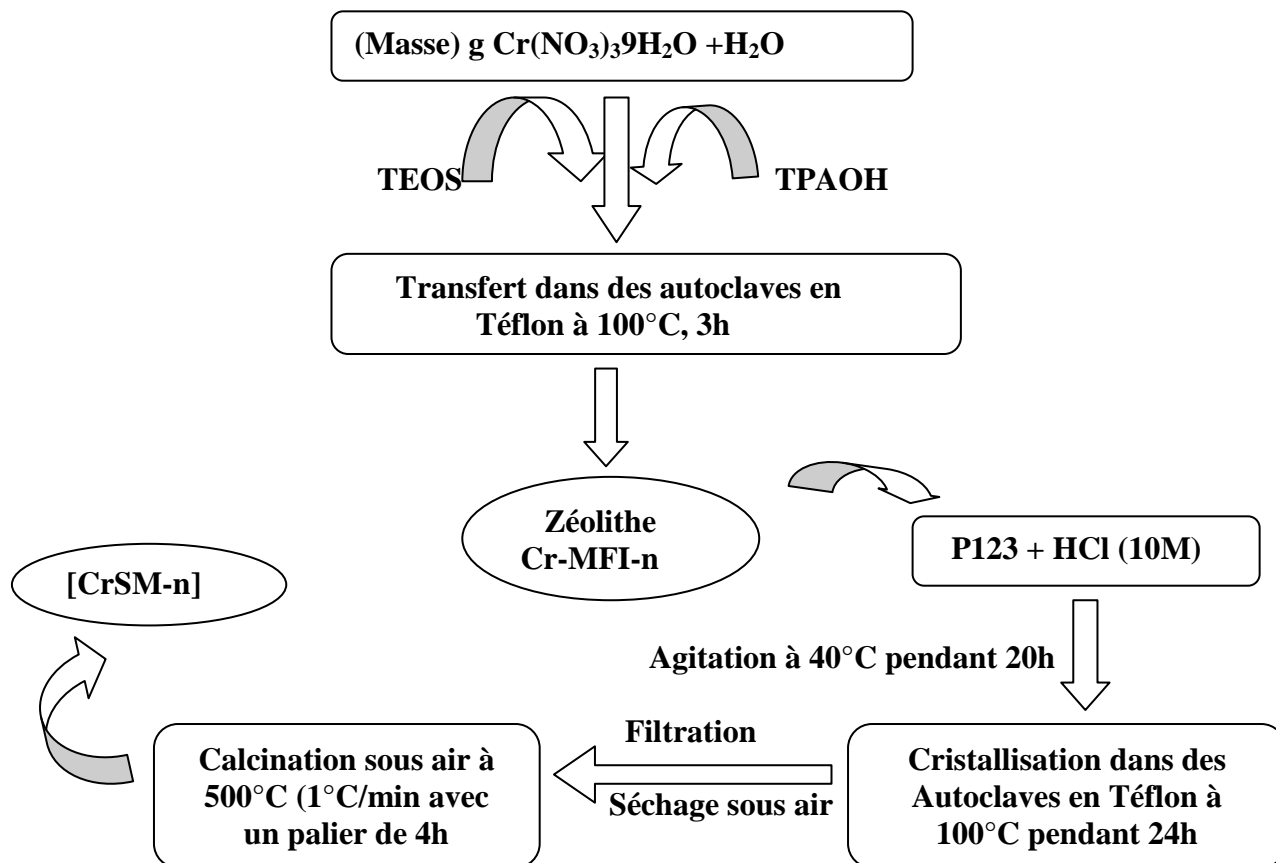


Figure 1: Protocole de synthèse des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe Cr-MFI.

Cr-MFI-n: $n = \text{Si} / \text{Cr} = 20, 60$

CrSM-n : chromosilicates mésoporeux

L'équipe dirigée par Mme Chérif est la première qui a reporté la synthèse de chromosilicates par assemblage de nanoparticules de CrMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc en milieu acide [1].

II.3. Préparation des matériaux SBA-15 :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao [2]. La synthèse se fait selon le protocole décrit sur la figure .2 en utilisant les réactifs suivants : HCl, TEOS et le pluronic P123.

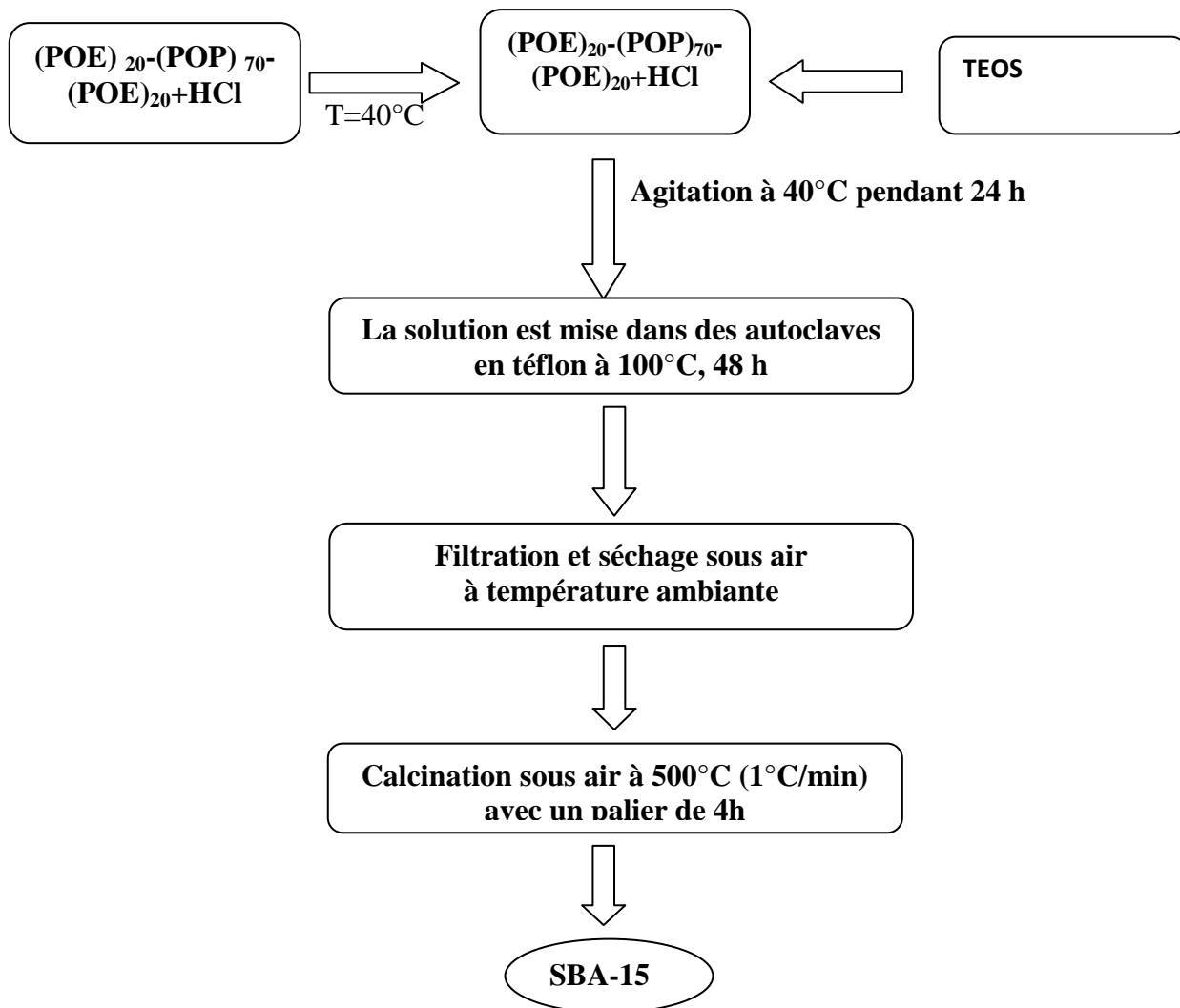


Figure 2: Protocole de synthèse du matériau SBA-15 (OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène).

II.4.Synthèse du matériau Cr-SBA-15 par voie post-synthétique :

Les matériaux mésoporeux de type Cr/SBA-15 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Pour cela on utilise la méthode d'imprégnation à humidité naissante qui suit le protocole représenté sur la figure 3. Le solvant et le sel précurseur utilisés sont : H₂O et Cr(NO₃)₃·9H₂O. L'eau est utilisée comme solvant parce que les nitrates se solubilisent facilement dans l'eau.

Hamidi a préparé les matériaux Cr/SBA-15 avec voie post-synthèse avec différents rapports Si/Cr [3].

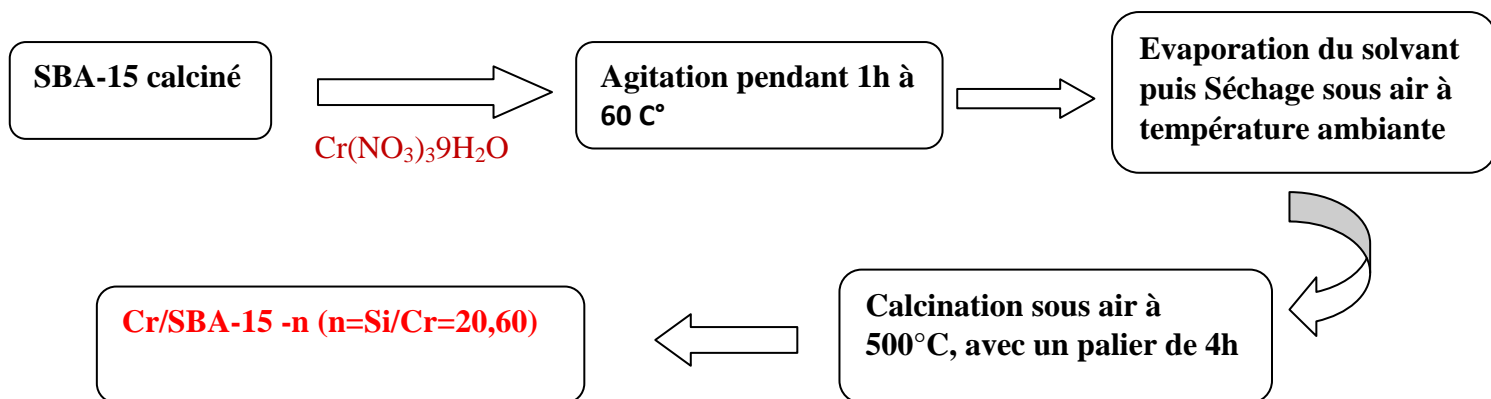


Figure 3: Protocole de synthèse des matériaux Cr/SBA-15 (Si/Cr = 20 et 60)

II.5. Techniques Expérimentales :

On caractérise les catalyseurs préparés par différentes techniques :

- ✓ Diffraction des Rayons X (DRX).
- ✓ Détermination de la porosité par physisorption de N₂ (surface spécifique SBET, volume poreux).
- ✓ Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- ✓ Test d'oxydation du cyclohexène.

II.5.1. Diffraction des rayons X :

On analyse les produits synthétisés par diffraction de rayons X.

La principale technique de caractérisation des phases cristallisées est la diffraction des rayons X, pour identifier leur nature, structure et éventuellement pour analyser le degré de cristallinité. Une diminution de cristallinité se présente sur le diagramme de poudre par :

- Une diminution de l'intensité des raies.
- Un faible élargissement des raies.
- Une augmentation de la diffusion insensée [4].

Cette technique est basée sur la loi de Bragg [5]. Elle consiste à envoyer vers l'échantillon un faisceau de rayons X et à mesurer l'intensité du faisceau diffracté.

Si la longueur d'onde du faisceau incident est un multiple entier de la distance inter-réticulaire d , l'interférence devient constructive et donne un pic de diffraction.

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

D_{hkl} : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å

θ : Angle de diffraction, appelé angle de Bragg

λ : Longueur d'onde du faisceau incident en Å

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

Les diagrammes de diffraction sur poudre sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre Simens D500 équipé d'une anticathode du type $K\alpha$ de cuivre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) sous atmosphère ambiante.

Les échantillons sont finement broyés et mis sur le porte-échantillon. La poudre est

compressée et lissée pour présenter une surface la plus plane possible. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) le balayage est effectuée entre (2θ) allant de 0° à 6° degrés, et dans le domaine des grands angles (diffraction des phases cristallines microporeuses) le balayage varie de (2θ) allant de 20° à 50° [6].

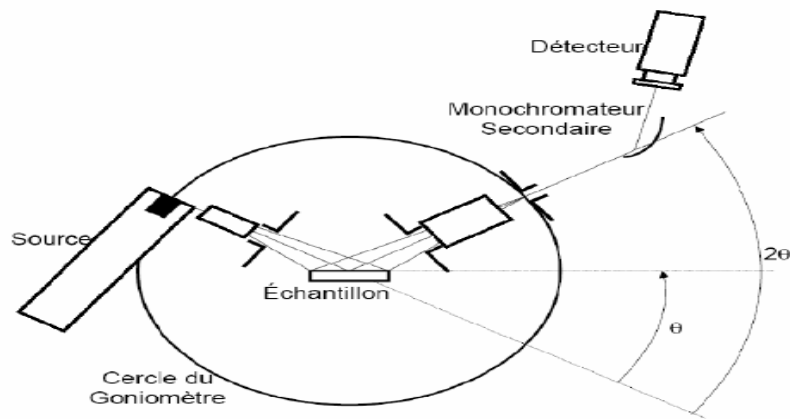


Figure 4: Schéma de principe de diffractomètre en mode $\theta/2\theta$ [6].

II.5.2. Adsorption-désorption d'azote (BET) :

L'étude des propriétés texturales des supports de catalyseurs est très importante pour la compréhension des phénomènes catalytiques. Les caractéristiques telles que la surface spécifique, la taille des pores et le volume poreux total interviennent dans les étapes de la vie d'un catalyseur; sa préparation, sa mise en œuvre catalytique et sa régénération. Elles influencent les propriétés physico-chimiques du solide comme la réactivité de surface, la sélectivité de forme, les propriétés hydrodynamiques [6].

Il existe 5 types d'isothermes de physisorption selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller [7]; cette classification a été développée par l'IUPAC en 1985 [8]; dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI.

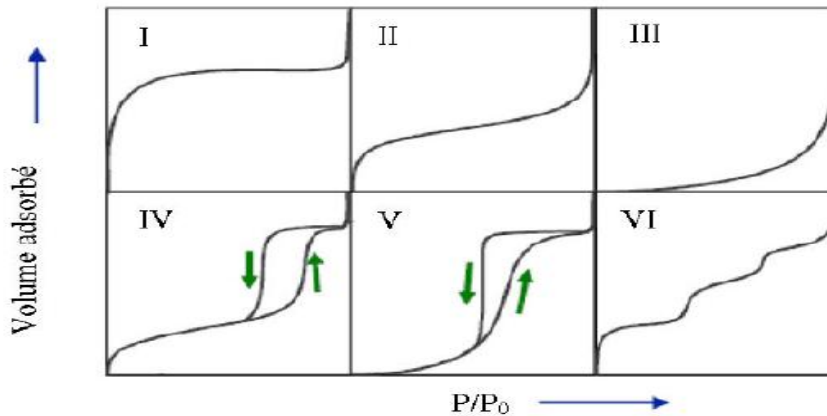


Figure 5: Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC [8].

- ✓ Les isothermes de type **I** correspondent à des solides microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm.
- ✓ Les isothermes de types **II** et **III** correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.
- ✓ Les isothermes de type **IV** et **V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm (mésopores) dans lesquels se produit une condensation capillaire. Le type **V** est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.
- ✓ 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 [9].

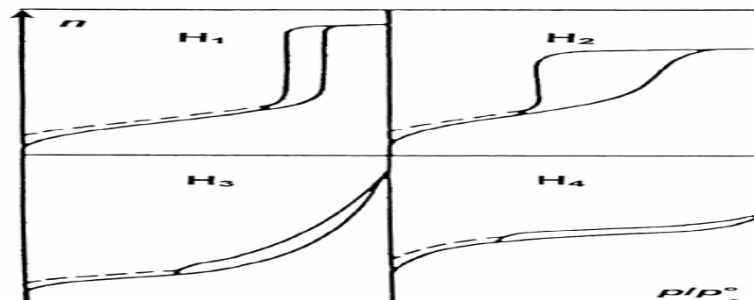


Figure 6: Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC [8].

Quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.3).

La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.

La porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2 quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie.

Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou pour des particules sous forme de feuillets [9].

II.5.2.1. Détermination de la surface spécifique :

Les surfaces spécifiques sont déterminées par la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [10].

En pratique, nous utilisons pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$)

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

P : Pression d'équilibre,

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

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

V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié [6].

II.5.2.2. Détermination du volume poreux :

On calcule le volume poreux (V_p) à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V_{ads} [9].

$$V_{liq} = \rho_{gaz} \cdot V_{ads} / \rho_{liquide} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{ads} \quad (3)$$

ρ: masse volumique de l'azote à l'état physique

V_{ads} : volume d'azote en cm³ STP.g⁻¹

V_{liq} : volume d'azote en cm³ liquide.g⁻¹

II.5.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La technique de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse permet d'identifier les groupements présents au sein de la matrice de silice, qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganique à partir de leurs propriétés vibrationnelles, tels que les groupements silanols (liés ou isolés) et les ponts siloxanes Si-O-Si. Les liaisons interatomiques sous l'action du rayonnement infrarouge entrent en vibration à des longueurs d'onde propres à chaque groupement et chacune de ces vibrations donne lieu à une absorption. La longueur d'onde d'absorption dépend premièrement de la liaison, mais aussi de l'environnement dans lequel elle se trouve.

Ainsi, suivant qu'un groupement silanol est lié ou isolé, la longueur d'onde d'absorption de la liaison Si-O-Si est différente. Ainsi on observe des bandes de transition, peut être correspondre à plusieurs modes de vibration [11].

Le principe de cette méthode consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge avec laquelle l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffi pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, sretching, (élongation) et bending(déformation) absorbent une énergie variable suivant la nature des atomes et la force

des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorptions sont les signatures caractéristiques de fonctions chimiques [6].

II.5.4. Test d'oxydation du cyclohexène:

II.2.4.1. Description du test catalytique :

La réaction d'oxydation du cyclohexène sur les différents catalyseurs calcinés (100 mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain de sable à une température de 343K, en utilisant TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant.

Il faut mélanger 3ml de cyclohexène avec 5,5 de TBHP pendant 24h .Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Des prélèvements de 1 ml sont effectués à la seringue dans l'autoclave : avant l'ajout du catalyseur et après l'ajout du catalyseur (t_0) et à 4h (t_f).

Le prélèvement est mis en contact avec 0.09g de triphénylphosphine et 0.1ml d'étalon standard. Le mélange est injecté dans la colonne de chromatographie à phase gazeuse.

II.5.4.2. Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG) :

L'analyse de mélange réactionnel d'oxydation du cyclohexène se fait 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 μ m ; et d'un détecteur FID, couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-R8A [12].

On utilise l'azote comme gaz vecteur.

Tableau 2: Conditions d'analyse en CPG.

Temps initial (min)	3
Temps final (min)	11
Montrée de la température	10°C
Température initiale	60°C
Température finale	170°C
Pression de N ₂	8 ml/min
Pression de H ₂	35 ml/min
Pression d'O ₂	350 ml/min
Colonne	HP-FFAP

On calcule la conversion du cyclohexène pour chaque catalyseur à l'aide de la formule suivante :

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

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

C₀ : la concentration initiale du cyclohexène

C₁ : la concentration finale du cyclohexène

On calcule la sélectivité par la relation suivante :

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

II.5.4.3. Etalonnage de la CPG :

On prépare des mélanges de compositions différentes avec soin. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange cyclohexène, les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène et l'étalon interne (1,2-Dimethoxyethane). Ces constituants doivent être séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous pouvons déterminer les surfaces de chaque constituant. On peut calculer le coefficient de réponse par l'équation suivante.

$$A_x / A_{et} = \lambda_x / \lambda_{et} \cdot n_x / n_{et}$$

n_x et **n_{et}** sont respectivement, le nombre de mole de chaque constituant et de l'étalon interne.

A_x et **A_{et}** sont respectivement, les raies du pic chromatographique de chaque constituant et de l'étalon interne [12].

Tableau 3: Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse.

<i>composé</i>	<i>T rétention (min)</i>
Cyclohexène	4,32
Etalon standard	5.01
Acétonitrile	5.9
époxyde	8,23
one	10,68
ol	12,33
énone	13,22
énol	13,46
Cis-diol	22,68
Trans-diol	24,04

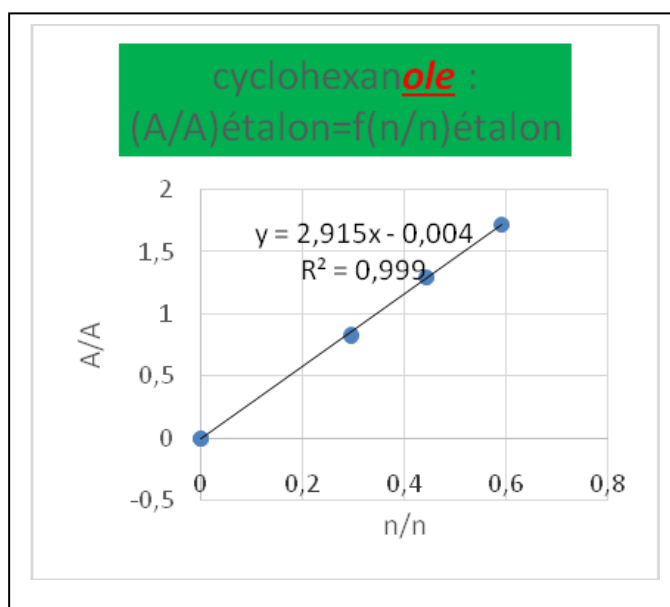
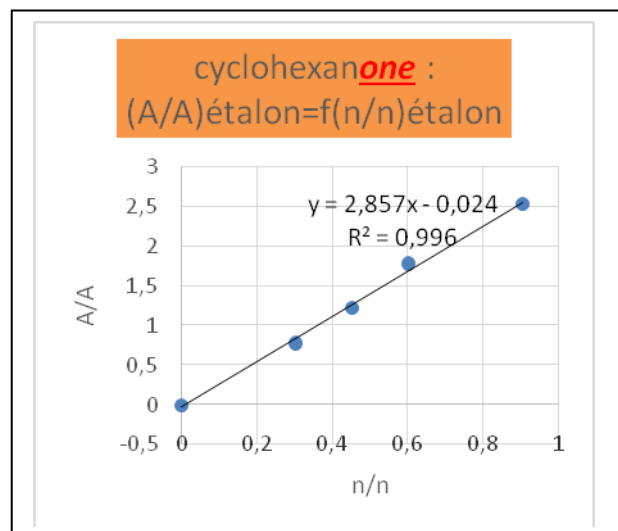
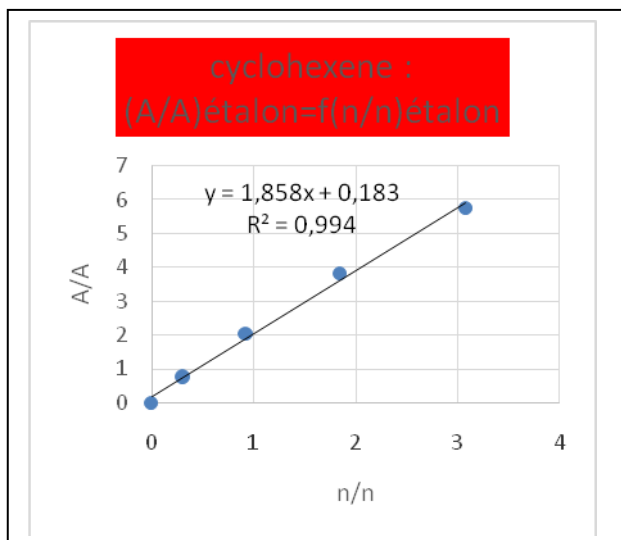


Figure 7: Courbes d'étalonnage : cyclohexène, cyclohexanone, cyclohexanol.

Références bibliographiques:

- [1]: K.Bendahou Saïdi, F.Hamidi, L.Chérif Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A.Aissat, F.Cazierand A. Aboukaïs, J. Chem. Chem. Eng. 5 (2011) 177.
- [2]:R.H. Poladi, et al, Journal of Solid State Chemistry 167 (2002) 363-369.
- [3]: F.Hamidi, Thèse de doctorat, option catalyse, Université de TLEMCCEN(2016).
- [4] : N. TOUMI, mémoire de magister, Université d'ORAN, (2006).
- [5] :J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, (1989).
- [6] : H.Azzi, Mémoire de magister, Université de TLEMCCEN, (2008).
- [7]:Y. Xi, et al, Advanced Cement Based Materials 1 (1994) 248-257.
- [8]:K.S. Sing, Pure and applied chemistry 57 (1985) 603-619.
- [9] : Zioueche, Mémoire de Magister, Université de TLEMCCEN, (2011).
- [10] :S. Brunauer, et al, Soc 60 (1938) 309-319.
- [11] : F.Z.CHAIDA, Mémoire de Magister, Université d'ORAN, (2011).
- [12] : S.SERIR, Thèse de doctorat, option catalyse, Université de TLEMCCEN(2015).

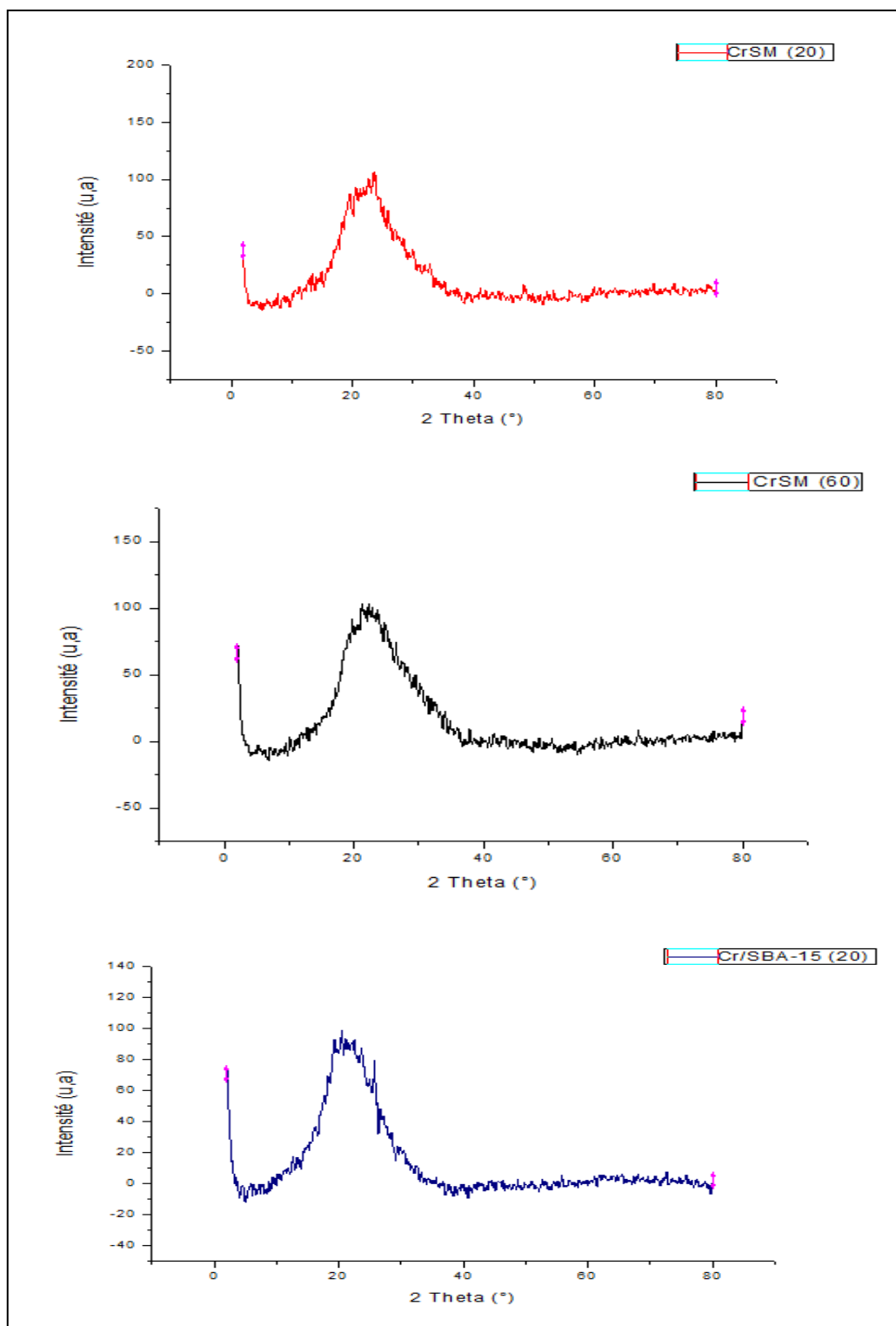
Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Caractérisation des chromosilicates mésoporeux:

III.1.1. Diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X aux grands angles des matériaux Cr-SBA-15(20) préparé par voie post-synthèse et CrSM-n préparé par assemblage sont reportés sur la Figure1.



D'après la figure1 et le tableau 1 on constate la présence d'une seule bande vers 20° ; caractéristique de la silice amorphe et ceci qu'elle que soit la méthode de préparation (assemblage ou post synthèse) et la teneur en chrome.

La diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 10 et 50° des chromosilicates préparés par assemblage (figure1) exclue la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome. Le matériau CrSM-n est donc purement mésoporeux.

Ce résultat obtenu peut être attribué lors de la seconde étape de la synthèse à la forte acidité du milieu laquelle prévient la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome [1,2,3].

La caractérisation de nos matériaux par diffraction des RX aux petits angles est importante pour confirmer que les chromosilicates préparés par assemblage présentent des structures hexagonales.

Tableau 1: Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : CrSM(20,60) et Cr/SBA-15 (20).

Catalyseur	Si/Cr	2θ ($^\circ$)
CrSM	20	22.66
CrSM	60	22.32
Cr/SBA-15	20	20.20

III.1.2. Etude par adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption d'azote des catalyseurs CrSM (20,60) et SBA-15 calcinés sont représentées sur la figure 2 et la figure 3. Ces isothermes sont de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux. Elles présentent aussi les boucles d'hystérésis du type H1. L'hystérésis de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux extrémités et des empilements rigides, ce qui montre que la distribution de pores est bien définie qui est centrée à $15,22 \text{ \AA}$ pour le matériau SBA-15 et $36,08 \text{ \AA}$ pour le matériau CrSM (20) et à $15,37 \text{ \AA}$ pour le matériau CrSM (60) (figure 4).

Tableau 2: Caractérisation des matériaux CrSM (20,60) et SBA-15 :

Catalyseurs	Si/Cr	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (Å)
CrSM	20	380	0.65	36.08
CrSM	60	202	0.44	15.37
SBA-15	/	422	0,39	15,22

On constate d'après le tableau 2 que la surface spécifique des chromosilicates préparés par assemblage est plus faible que celle du matériau mésoporeux SBA-15, cette diminution est d'autant plus importante avec la diminution de la teneur en chrome, on peut expliquer cette diminution par l'obstruction partielle des pores par les espèces du chrome les rendant moins accessibles à l'adsorption de l'azote.

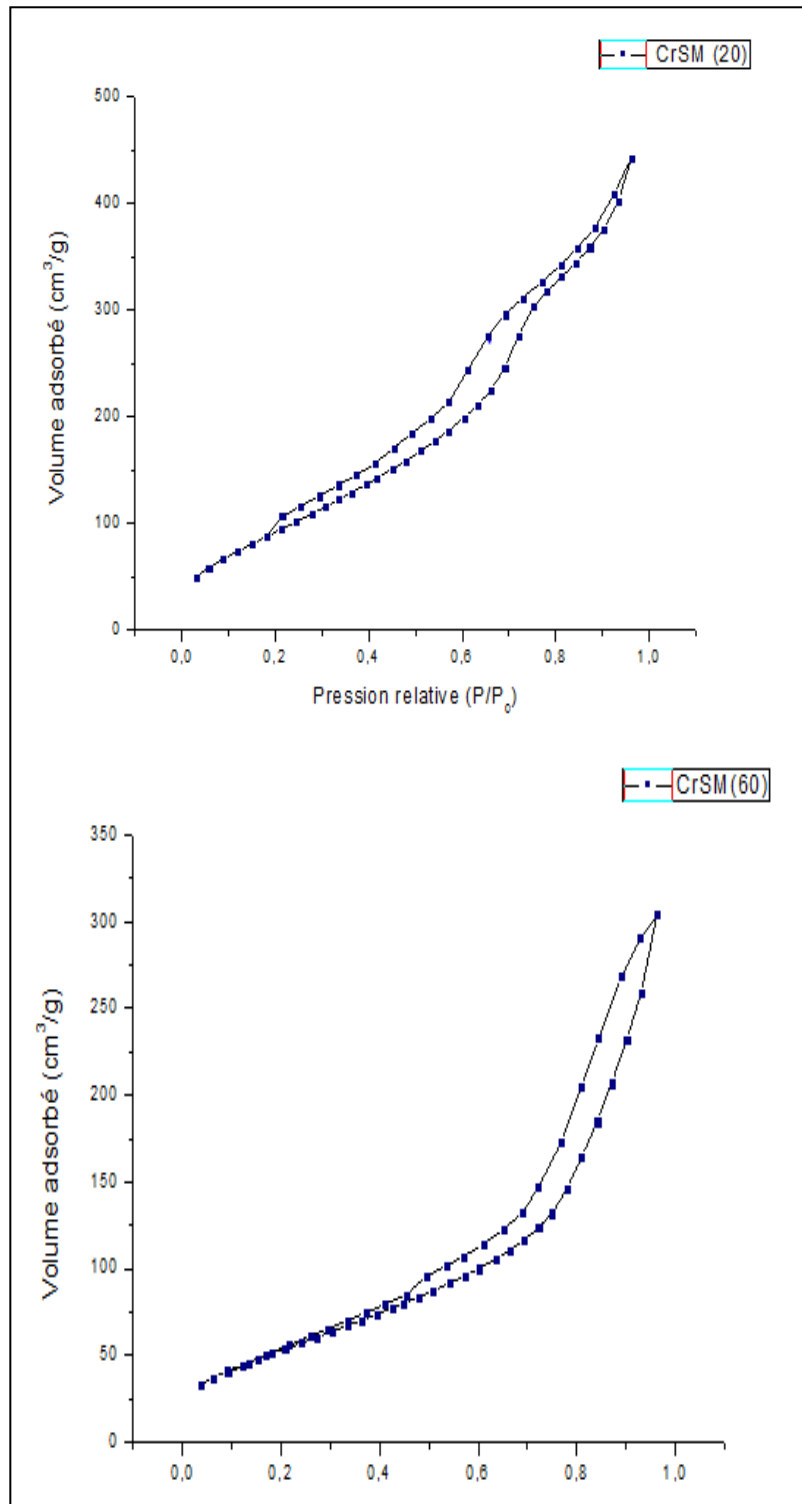


Figure 2: Isothermes d'adsorption des matériaux : CrSM (20,60) préparés par assemblage.

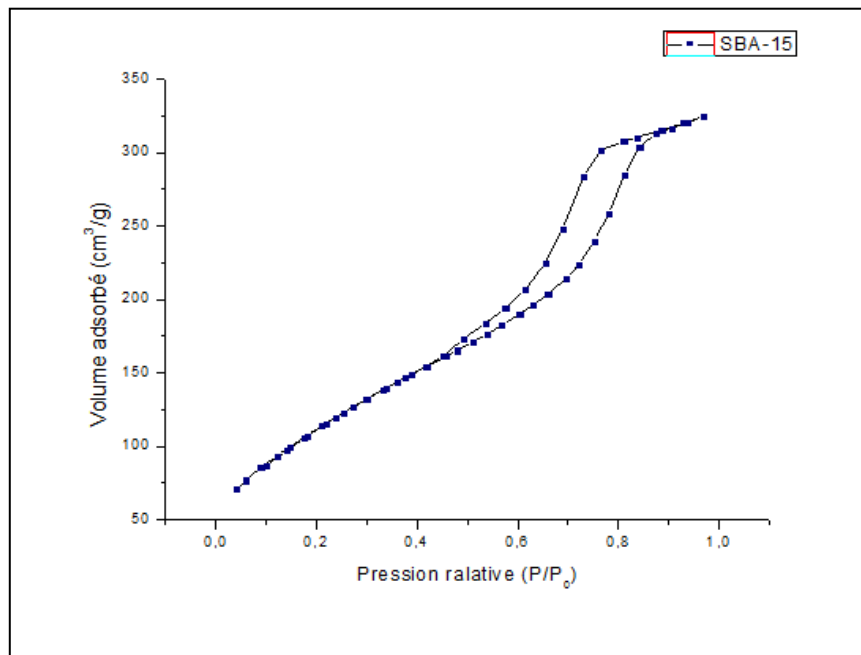


Figure 3: Isotherme d'adsorption du matériau : SBA-15

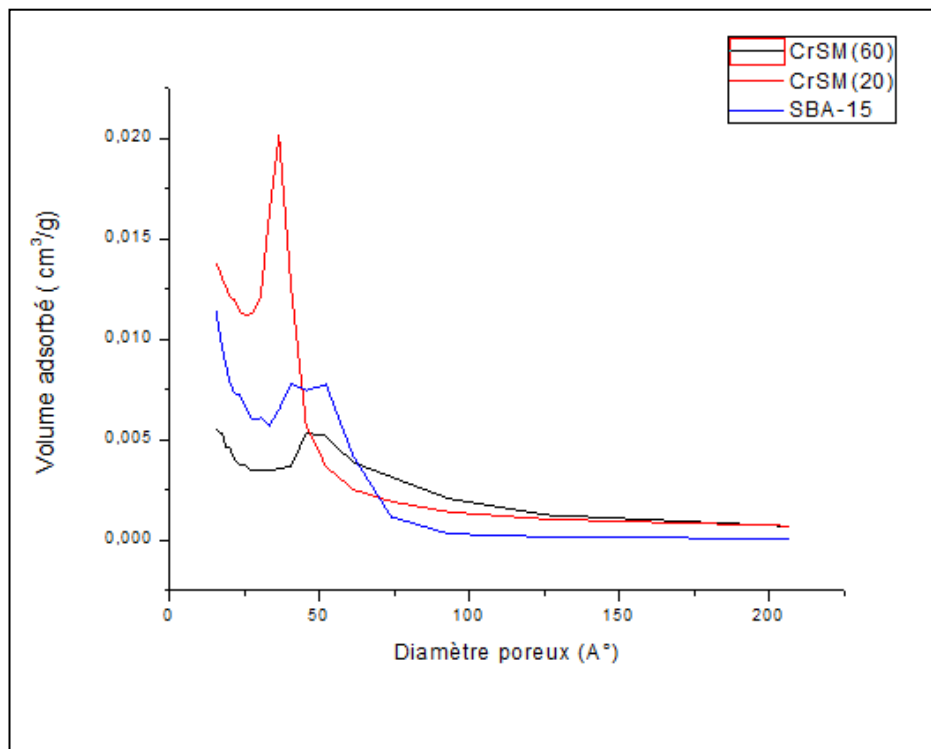


Figure 4: Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux : CrSM (20,60) et SBA-15.

III.1.3 : Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres IR des matériaux CrSM préparés par assemblage et Cr/SBA-15 préparé par post-synthèse de différents rapports Si/Cr=20,60 sont représentés sur la figure 5. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont regroupés dans le tableau 3.

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans les matériaux CrSM et les matériaux Cr/SBA-15 de différents rapports Si/Cr.

La liaison Cr-O (0.19nm) est plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l'échange de Si par Cr entraîne un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles.

Pour tous les échantillons, on observe une bande autour de 960 cm^{-1} et qui est attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence des ions du chrome (ou autres ions de la charpente) [4].

Tableau 3: Bandes d'absorption des matériaux CrSM-n et Cr/SBA-15-n (n=20,60).

Matériaux	Nombre d'onde (cm^{-1})			
	CrSM		Cr/SBA-15	
Si/Cr	20	60	20	60
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1080	1080	1080	1080
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	802	802	802	802
Bande de déformation Si-O-Si	462	462	462	462

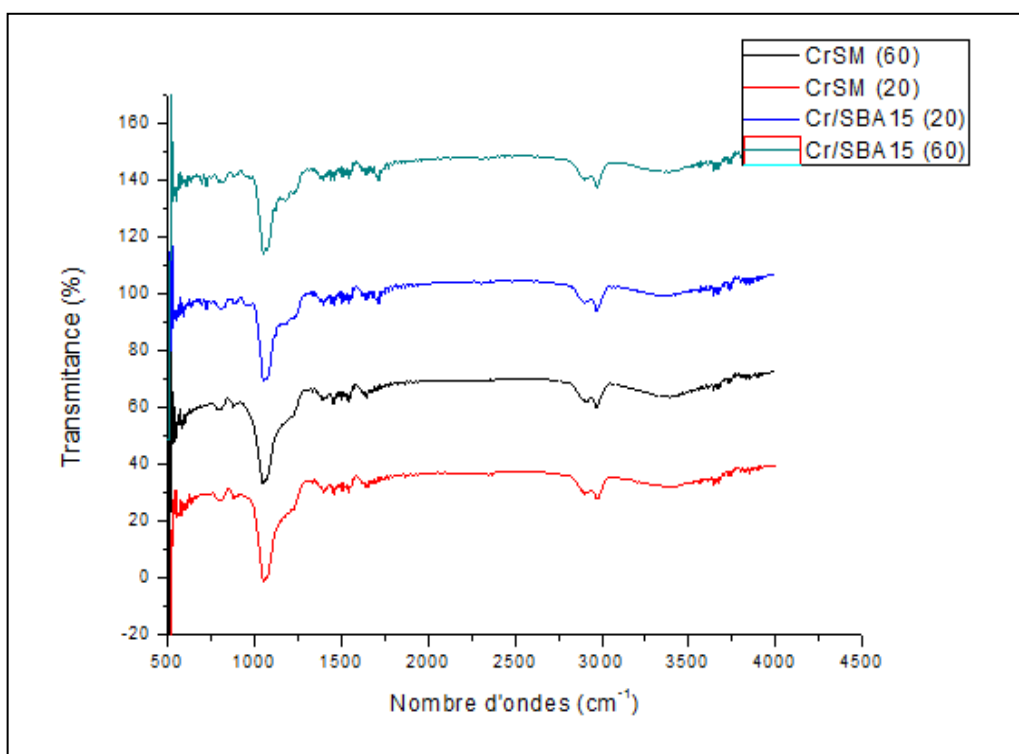


Figure 5: Caractérisation par spectroscopie IR des matériaux : CrSM (20,60) préparés par assemblage, Cr/SBA-15(20,60) préparés par voie post synthèse

III.1.4 : Résultats du test catalytique :

Nous avons testés nos catalyseurs préparés via différentes stratégies de synthèse de rapport Si/Cr=20 et 60 dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4 :

Tableau 4: Oxydation du cyclohexène en présence des catalyseurs préparés

Catalyseurs	Conversion en %	Sélectivité						
		Epoxyde	one	ol	enone	enol	Cis-diol	Trans-diol
CrSM(20)	54	10	9	7	42	32	/	/
CrSM(60)	44	5	12	7	38	38	/	/
Cr/SBA-15(20)	84	0	15	10	52	23	/	3
Cr/SBA-15(60)	66	11	14	1	50	24	/	16
SBA-15	27	4	6	3	50	37	/	/

Conditions opératoires : 5,5 ml TBHP, 3ml cyclohexène, 15ml acétonitrile, $m_{\text{cata}}=100$ mg, $T=70^{\circ}\text{C}$.

Le tableau 4 montre que tous les catalyseurs sont actifs dans l'oxydation du cyclohexène en phase liquide.

D'après le tableau 4, on constate que les matériaux mésoporeux Cr/SBA-15-n sont plus actifs que les chromosilicates mésoporeux CrSM-n et ceci quel que soit la teneur en chrome, en effet, pour une même teneur en chrome (Si/Cr=20), le Cr/SBA-15-20 présente une conversion plus importante (84%) que celle de CrSM -20 (54%). Pour une teneur plus faible en chrome (Si/Cr=60), les matériaux Cr/SBA-15-60 présentent également une conversion plus importante (66%) que celle de CrSM-60 (44%).

Le tableau 4 montre que l'activité des catalyseurs est exaltée lorsque la teneur en chrome augmente, un résultat analogue a été reporté par Bendahou dans l'oxydation du toluène en phase liquide sur les chromosilicates CrSM [6], lorsque le rapport Si/Cr varie de 20 à 60, la conversion diminue et passe de 54% à 44% pour le matériau CrSM et de 84% à 66% pour le matériau Cr/SBA-15, donc pour des teneurs élevées en chrome (Si/Cr=20) la conversion est importante.

L'activité catalytique des chromosilicates CrSM est corrélée à la surface spécifique, en effet, le CrSM-20 ayant une surface spécifique plus élevée ($380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que celle de CrSM-60 ($202 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), présente une conversion plus importante (54%) que celle de CrSM-60 (44%).

Les produits majoritaires de la réaction dans ce travail étaient les produits de l'oxydation allyliques (cyclohexenone et cyclohexenol) et ceci qu'elle que soit le catalyseur utilisé ; La distribution des produits est influencée par le solvant utilisé , en effet nous avons utilisé l'acétonitrile comme solvant (un solvant polaire protique) qui diminue la sélectivité en époxyde, on peut expliquer ce résultat par l'interaction forte entre l'acétonitrile et le TBHP qui conduit à la formation des peracides (peroxyacétique) qui favorisent la réaction d'oxydation.

On constate que quelle que soit la teneur en chrome, lors de l'oxydation du cyclohexène 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 par Mme HAMIDI lors de l'oxydation du cyclohexane sur les chromosilicates [7]

Références bibliographiques:

- [1]: Y.Han, et al, Chem. Mater 14 (2002) 1144.
- [2]:Y. Han, X. Meng, et al, Microporous and Mesoporous Materials, 57 (2003) 191.
- [3]: F. Benais-Hamidi, L. Chérif-Aouali, S. Siffert ,R.Cousin, A, Bengueddach, Int. J. Environment and Pollution, Vol. 58, No. 3, (2015).
- [4] :F.Hamidi, mémoire de magister, option catalyse, université de Tlemcen(2005).
- [5] :** K.Bendahou Saïdi, F.Hamidi, L.Chérif Aouali, S. Siffert, A. Bengueddach, A.Aissat, F.Cazierand A. Aboukaïs, J. Chem. Chem. Eng. 5 (2011) 177.
- [6] : K.Bendahou, Thèse de doctorat d'état, option catalyse, université de Tlemcen(2008).
- [7]: F.HAMIDI, Thèse de doctorat d'état, option catalyse, université de Tlemcen(2016).

Conclusion générale

Ce travail est divisé en deux volets. Le premier volet concerne la préparation des matériaux mésoporeux à base de chrome par assemblage de nanoparticule de zéolithe et par voie post-synthèse. A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote, spectroscopie infrarouge, nous avons montré que :

- La mésostructure des matériaux SBA-15 est préservée après introduction du chrome
- La synthèse des chromosilicates (CrSM-n) par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI et avec différentes teneurs en chrome (Si/Cr=20,60) autour du surfactant neutre le copolymère tribloc conduit à des matériaux purement mésoporeux.
- la surface spécifique des matériaux préparés diminue après introduction du chrome, ceci peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de chrome.
- L'introduction de chrome crée des sites redox en rendant les catalyseurs actifs.

Le deuxième volet de ce travail est l'étude de l'oxydation du cyclohexène sur les catalyseurs CrSM-n et Cr/SBA-15-n (n=20,60) ; les principaux résultats de cette étude ont montré que :

- Les catalyseurs CrSM-n et Cr/SBA-15-n (n=20,60) sont actifs et sélectifs en cyclohexenone et cyclohexenol.
- L'activité des matériaux CrSM et Cr/SBA-15 augmente avec l'accroissement de la teneur en chrome.
- l'activité catalytique des chromosilicates CrSM est corrélée à la surface spécifique.

