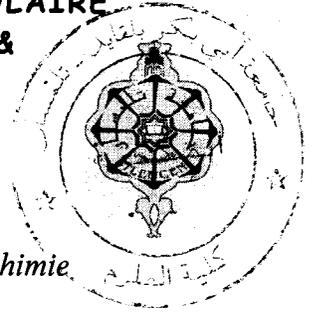


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR &  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABOUBAKR BELKAÏD  
- TLEMCEEN -



*Faculté des Sciences*

*Département de Chimie*

MEMOIRE DE  
**MAGISTER**

*SPECIALITE:*

**Catalyse et Chimie fine**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> BAILICHE Zahra**

APPLICATION EN CATALYSE ACIDE

REARRANGEMENT DE BECKMANN DE LA CYCLOHEXANONE OXIME

**Devant le jury composé de**

<b>Président :</b>	M. Mouhamed Amine. DIDI	Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen
<b>Examineurs :</b>	M. Abdelkader. BENGUEDDACH	Professeur à l'Université d'Oran
	M. Mouhamed. SASSI	Maître de Conférence à l'Université d'Oran
	M <sup>me</sup> . Sumaya. MERAD	Maître de Conférence à l'Université A.B. de Tlemcen
<b>Rapporteur :</b>	M <sup>me</sup> . Leila. CHERIF	Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen



BP 315295

Date: 08 JUL. 2008  
Code: 3895

# DEDICACES

*A la mémoire de mon père et mon grand père*

*A ma très chère mère et ma très chère grand-mère*

*A mes chères frères et oncles*

*A ma chère sœur et à mes chères tantes*

*A mes amies Ouahiba, Mamia, Amina, Amina*

*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 de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie

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

Je tiens également à remercier vivement Mme **Leila CHERIF**, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueillie dans 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.

Je tiens à remercier vivement Monsieur **A. BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université ES-Sénia Oran, pour son aide précieuse à la réalisation de ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur **M.A.DIDI**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur **A. BENGUEDDACH** pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **M.SASSI** Maître de conférence à l'Université d'Oran, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je remercie vivement Madame **S. MERAD** Maître de conférence à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **F.DIRENZO**, Directeur du laboratoire des matériaux et catalyse en chimie organique, à Montpellier, France pour les différentes caractérisations de nos matériaux réalisées au sein de son laboratoire.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **A.MORSLI**, Chargé de cours à l'Université d'Oran pour avoir caractérisé nos échantillons par DRX, BET et UV.

Que Monsieur **B.BENMANSOUR** trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'analyse de mes échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectroscopie de masse. Qu'il soit vivement remercié pour sa patience.

Je ne pourrai oublier d'exprimer ma reconnaissance la plus sincère à chacun des membres de laboratoire **LCSCO** de l'Université de Tlemcen.

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

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE-----2

## CHAPITRE I

### Rappels bibliographiques sur les matériaux mésoporeux

I. INTRODUCTION-----5

II. CHIMIE DES SURFACTANT-----6

    II.1. Effet de la concentration-----6

    II.2. Effet de la contre cation-----7

    II.3. Influence de la longueur de chaîne de surfactant-----7

    II.4. Influence de la température-----7

III. CLASSIFICATION DES MATERIAUX MESOPOREUX-----10

    III.1. Mésophase silicique de type M41S-----10

        III.1.1. Mécanisme proposé-----10

            • III.1.1.1. Mécanisme  $S^+I^-$ -----11

            • III.1.1.2. Mécanisme  $S^-I^+$ -----11

            • III.1.1.3. Mécanisme  $S^+X^- I^+$ -----11

            • III.1.1.4. Mécanisme  $S^- X^+ I^-$ -----12

            • III.1.1.5. Mécanisme  $S^0I^0$ -----12

        III.1.2. Les paramètres influençant la structure des solides mésoporeux-----14

            ▪ III.1.2.1. Influence du rapport tensioactif/SiO<sub>2</sub> -----14

            ▪ III.1.2.2. Influence de la nature du surfactant-----14

            ▪ III.1.2.3. Influence du pH-----17

        III.1.3. Contrôle de la taille des pores-----17

        III.1.4. Contrôle de la taille des murs-----20

<i>IV. Matériaux mésoporeux de type SBA-15</i> -----	21
IV.1. Procédé générale de synthèse-----	21
IV.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 -----	22
• IV.2.1. Les tensions actives utilisées comme surfactant-----	22
• IV.2.2. Influence de la concentration du tribloc copolymère -----	24
• IV.2.3. Influence de la source de la silice-----	24
• IV.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel -----	25
• IV.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique-----	26
• IV.2.6. Influence de la température-----	28
IV.3. Méthodes d'élimination de l'agent structurant-----	29
IV.4. Stabilité Hydrothermique-----	30
V. Insertion d'hétéroéléments dans les matériaux siliciques et applications-----	32
<i>VI. CONCLUSION</i> -----	34
<i>BIBLIOGRAPHIE</i> -----	35

## **CHAPITRE II**

### **Techniques Expérimentales**

I. <i>DIFFRACTION DES RAYONS X</i> -----	40
II. <i>ADSORPTION D'AZOTE</i> -----	41
III. <i>SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (FTIR)</i> -----	45
IV. <i>SPECTROSCOPIE Ultra violet (UV)</i> -----	45
V. <i>CARACTERISATION PAR CHROMATOGRAPHIE PHASE           GAZEUSE(CPG)</i> -----	46
<i>BIBLIOGRAPHIE</i> -----	49

## **CHAPITRE III**

### **Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux de type Fe-SBA-15**

<i>I.</i>	<i>INTRODUCTION</i> -----	51
<i>II.</i>	<i>PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE FeSBA15</i> ----	53
<i>III.</i>	<i>RESULTATS</i> -----	55
	III.1. Etude par diffraction des rayons X-----	55
	III.2. Etude par adsorption d'azote-----	57
	III.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR-----	60
	III.4. Caractérisation par spectroscopie UV-----	63
	<i>IV. CONCLUSION</i> -----	65
	<i>BIBLIOGRAPHIE</i> -----	66

## **CHAPITRE IV**

### **Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux de type Al-SBA-15**

<i>I.</i>	<i>INTRODUCTION</i> -----	69
<i>II.</i>	<i>PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE Al-SBA-15</i> -----	78
<i>III.</i>	<i>RESULTATS</i> -----	78
	III.1. Etude par diffraction des rayons X-----	78
	III.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR-----	82
	<i>IV. CONCLUSION</i> -----	85
	<i>BIBLIOGRAPHIE</i> -----	86

## CHAPITRE V

### Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux de type La-SBA-15

I.	INTRODUCTION	90
II.	PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE La-SBA-15 PREPARE PAR VOIE POST SYNTHETIQUE	91
II.1	RESULTATS	93
	II.1.1. Etude par diffraction des rayons X	93
	II.1.2. Etude par adsorption d'azote	95
	II.1.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR	98
III.	PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE La-SBA-15 PREPARE PAR SYNTHESE HYDROTHERMAL	101
III.1	RESULTATS	101
	III.1.1. Etude par diffraction des rayons X	101
	III.1.2. Etude par adsorption d'azote	104
	III.1.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR	108
IV.	CONCLUSION	111
	BIBLIOGRAPHIE	112

## CHAPITRE VI

### Réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime sur les catalyseurs MeSBA15 (Me :Fe, Al, La)

I.	INTRODUCTION	115
II.	PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE Me-SBA-15 Me : (Fe, Al, La)	120
III.	TEST CATALYTIQUE	120
IV.	RESULTATS	121

IV.1.Rearrangement de cyclohexanone oxime sur les matériaux	
Fe-SBA15-----	121
IV.1.1. Influence du solvant-----	121
IV.2.Rearrangement de cyclohexanone oxime sur les matériaux	
Al-SBA15-----	124
VI.2.1. Influence du rapport Si/Al-----	124
IV.3.Rearrangement de cyclohexanone oxime sur les matériaux	
La-SBA15-----	125
IV.4.Rearrangement de cyclohexanone oxime sur les matériaux	
MeSBA15, Me :( Fe, Al, La) -----	127
VI.4.1. Influence de la nature de métal-----	127
V. CONCLUSION-----	129
BIBLIOGRAPHIE-----	130
CONCLUSION GENERALE-----	133



## *INTRODUCTION GENERALE :*

Une grande révolution dans le domaine de la catalyse et plus particulièrement dans le monde du raffinage du pétrole s'est opérée dans les années 60, lorsque les argiles et aluminosilicates amorphes utilisés dans le craquage de molécules dérivés du pétrole, ont été remplacés par les zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont des catalyseurs très utilisés de nos jours [1,2].

Néanmoins, l'essor de l'application des matériaux zéolithiques est limité par la taille de leurs ouvertures (0.3 à 1.5 nm) ; en effet les molécules encombrantes comme celles rencontrées dans l'industrie du raffinage et en chimie fine ne peuvent s'accommoder dans les ouvertures d'une zéolithe.

Afin de palier cet inconvénient les chercheurs de différents groupes se sont donc attelés à la mise en point de la préparation de matériaux possédant des ouvertures de taille supérieure dans le domaine mésoporeux (classification IUPAC :  $2\text{nm} < \text{diamètre de pores} < 50\text{nm}$ ).

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil présentent une nouvelle famille de composés siliciques et alumino-siliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [3,4]. Ces matériaux résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un agent tensioactif cationique (bromure ou chlorure d'alkyl trimethyl ammonium).

Ces matériaux se distinguent par :

- Une surface spécifique élevée (de l'ordre de  $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ).
- Des canaux silicatés ordonnés,
- Des tailles de pores uniformes et centrées entre 2 et 10nm,
- Des parois de nature amorphe ( $8\text{Å} \leq \text{épaisseur} \leq 10\text{Å}$ ).

Il faut cependant noter que ces matériaux ont une faible stabilité hydrothermique ce qui limite leurs applications comparativement aux zéolithes.

L'utilisation de surfactants polymériques tels que les copolymères tri blocs (polyéthylène-polypropylène-polyéthylène) a donné naissance à une nouvelle famille de matériaux désignée par le générique SBA-15 (Santa Barbara Amorphous).

Ces matériaux présentent des canaux ordonnés hexagonalement et des tailles de pores pouvant atteindre 30 nm.

Ces matériaux ont des parois plus épaisses que celles des matériaux MCM41 (matériaux décrits par une structure hexagonale, la branche la plus importante de la famille des matériaux mésoporeux désigné par le générique M41S) ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique.

Les matériaux Si-SBA15 sont de composition purement silicatée ne présentant pas de sites catalytiquement actifs, hormis les silanols de surface qui ne sont que faiblement acides.

En incorporant des hétéroéléments au sein du réseau silicaté, les matériaux résultants se présenteront comme catalyseurs potentiels.

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

Le premier volet concerne la synthèse par voie hydrothermale des matériaux Me-SBA15 (Me= Fe, Al, La). La synthèse est effectuée en milieu faiblement acide, le pH du milieu réactionnel est ajusté à 6.

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de ces matériaux en fonction du rapport Si/Me.

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en catalyse acide : le réarrangement de Beckman de la cyclohexanone oxime

Ce mémoire est divisé en six chapitres

- Le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux
- Le chapitre II décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Le chapitre III, IV, V concernent respectivement la préparation des matériaux Fe-SBA15, Al-SBA15 et La-SBA15
- Le réarrangement de Beckman de la cyclohexanone oxime sur les matériaux préparés est rapporté dans le chapitre VI.

# CHAPITRE *I*

*Rappels bibliographiques sur les  
matériaux mésopotamiens*

## I. INTRODUCTION :

Les matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparées par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatées en condition hydrothermale (procédé sol gel par exemple).

Néanmoins ces composés ne possèdent pas les propriétés remarquables des zéolithes à savoir une grande surface spécifique, une structure régulière et des tailles de pores uniformes. Toutes ces propriétés sont capitales pour des applications catalytiques.

Il est connu que les surfactants, molécules amphiphiles peuvent s'agglomérer sous forme d'assemblages supramoléculaire (micelle) dont la taille se situe dans la gamme mesométrique. L'idée est d'utiliser ces micelles pour diriger la formation d'un réseau inorganique mésoporeux.

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil ont mis en œuvre cette idée ; une nouvelle famille de composés siliciques et alumino-siliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [3,4]. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques très élevées (de l'ordre de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et des tailles de pores uniformes centrées entre 2 et 10 nm et des canaux ordonnés. Ces propriétés les différencient nettement des matériaux mésoporeux obtenus par le procédé sol gel.

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux.

Toutes ces publications ont pour objectif :

- D'étudier les mécanismes de formation des matériaux
- D'orienter la structure (hexagonale, cubique, lamellaire)
- D'ajuster et d'uniformiser la taille des ouvertures
- De contrôler la morphologie (sphère, cylindre)
- De moduler la composition
- De tester leur stabilité thermique et hydrothermique.

Dans un premier temps, afin de mieux comprendre la chimie des matériaux mésoporeux, nous procéderons à un bref rappel sur la chimie des surfactants et sur la chimie des silicates en solution aqueuse.

## II. La chimie des surfactants :

Un surfactant abréviation provenant de SURFace ACTIVE Agent est une molécule amphiphile, elle est constituée d'une partie hydrophile ou tête polaire , et d'une partie hydrophobe , la tête polaire peut être cationique ,anionique ou neutre et la partie hydrophobe comporte une ,deux ou trois chaînes hydrocarbonées .

### II.1. Effet de la concentration :

En solution aqueuse, pour une concentration limite appelée concentration micellaire critique (CMC), et pour une température donnée, les tensioactifs s'autoassemblent en de petites unités sphériques appelées micelles, 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 notamment de la température et de la présence d'électrolytes dans la solution [5].

Au dessus de la valeur seuil de la CMC, les molécules de surfactants s'organisent en différentes phases en fonction des paramètres de systèmes chimiques : température, concentration,... Lorsque les molécules s'autoassemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, nous pouvons 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" [6]. Parmi les plus étudiées, nous avons les phases hexagonale, cubique et lamellaire dont la représentation est donnée dans la Figure I.1.

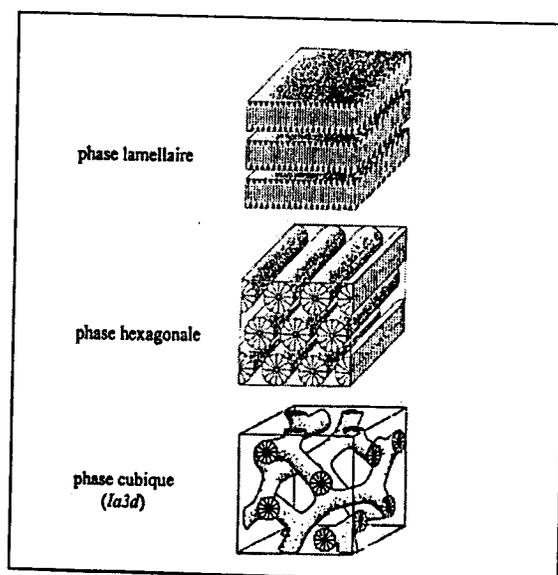


Figure I.1. Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux.

## **II.2. Effet de contre cation :**

Le contre cation joue également un rôle non négligeable dans la formation de ces mésophases (Figure I.2).

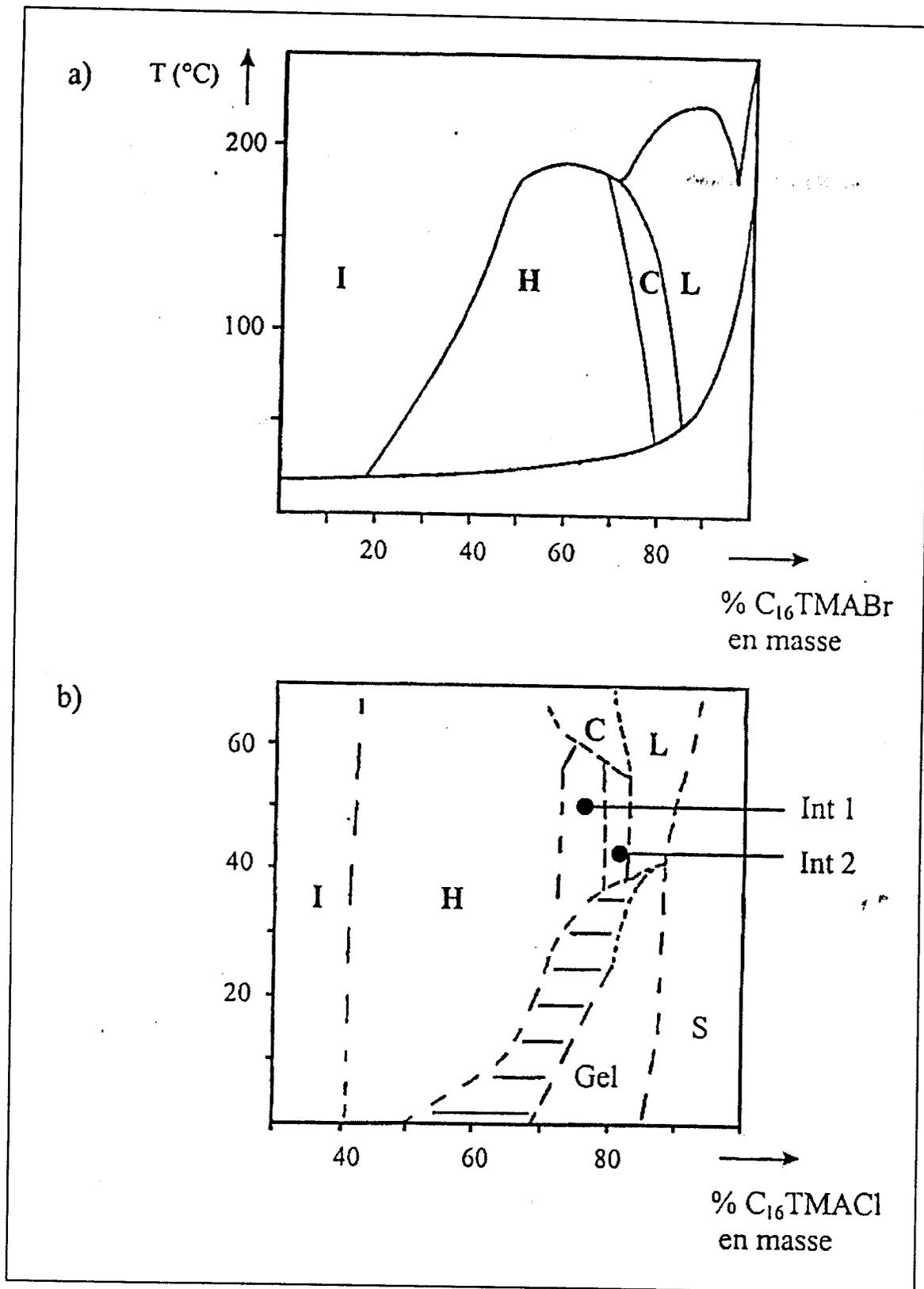
Les travaux de Sepúlveda et al. [7] montrent clairement l'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion  $C_{16}TMA^+X^-$  (avec  $X^- = OH^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$ ). La force relative de la liaison électrostatique de  $X^-$  avec l'ammonium quaternaire est 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.

## **II.3. Influence de la longueur de chaîne du surfactant :**

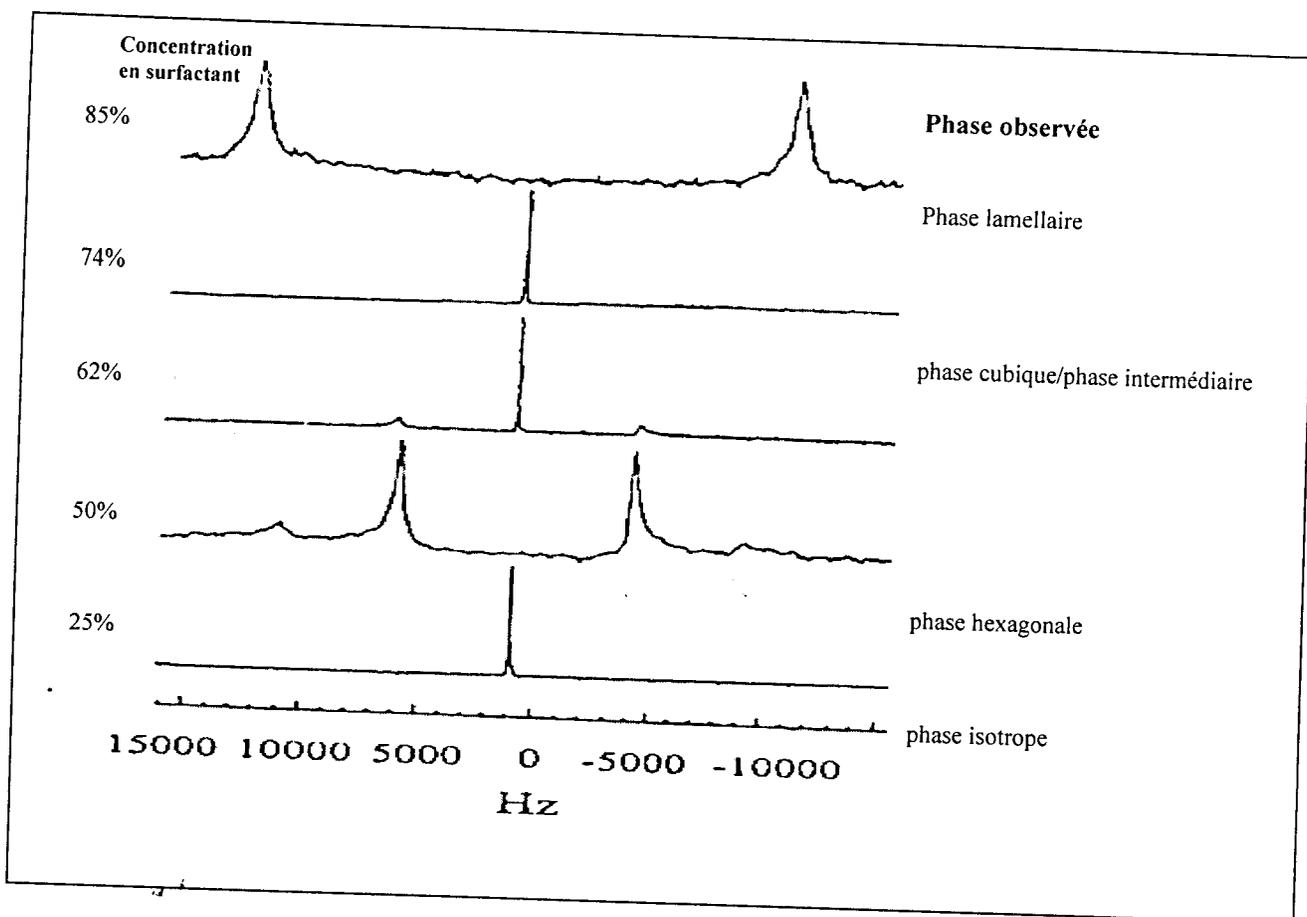
La formation et la stabilité des phases micellaires sont également fortement dépendantes de la longueur de chaîne du surfactant. Ainsi, à la différence de  $C_{16}TMACl$ , le chlorure de dodécyltriméthylammonium,  $C_{12}TMACl$ , ne permet pas la formation de micelles de géométrie tubulaire quelle que soit la concentration [4,8].

## **II.4. Influence de la température :**

La température est également un facteur qui va fortement influencer la stabilité de ces mésophases. Bien que les travaux de Steel et al. [9] aient permis de montrer par RMN de l'azote 14, que l'ensemble des mésophases pouvait être observé à 90°C (Figure I.3), leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [10].



**Figure I.2.** Diagramme de phase de C<sub>16</sub>TMABr (a) et C<sub>16</sub>TMACl (b) en solution aqueuse (d'après [11] et [12]); *I*: phase micellaire isotrope; *H*: phase hexagonale; *C*: phase cubique; *L*: phase lamellaire. Concernant le diagramme de phase de C<sub>16</sub>TMACl, les termes *Int 1*, *Int 2*, et *Gel* correspondant à des phases intermédiaires



**Figure I.3.** Spectre RMN de l'azote 14 du système  $C_{16}TMACl-H_2O$  à  $90^\circ C$  pour différentes concentrations (en pourcentage massique);  $C_{16}TMACl$ : chlo 10 d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Steel et al. [9]).

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

### III. CLASSIFICATION DES MATERIAUX MESOPOREUX

#### III.1 Mésophase silicique de type M41S

##### III.1.1. Mécanisme proposé

Dans ce paragraphe, nous exposerons les mécanismes proposés pour les matériaux mésoporeux M41S et également les mécanismes d'autres matériaux mésoporeux.

Afin de rendre compte des similitudes existant entre les solides obtenus et les mésophases formées dans les systèmes surfactant/eau, les auteurs ont été amenés à considérer un premier mécanisme de structuration dans lequel il existe, avant l'introduction des espèces inorganiques, une phase cristal liquide qui va diriger la condensation de ces dernières (Figure I.4). Cependant ces phases « cristal liquide » dépendent fortement d'un grand nombre de paramètres (force ionique, polarisabilité du contre-ion,...), les auteurs ont alors envisagé un deuxième mécanisme : l'ajout de silicates (de la phase inorganique) provoquerait la formation de « micelles encapsulées » qui se réorganisent pour former une nouvelle mésophase.

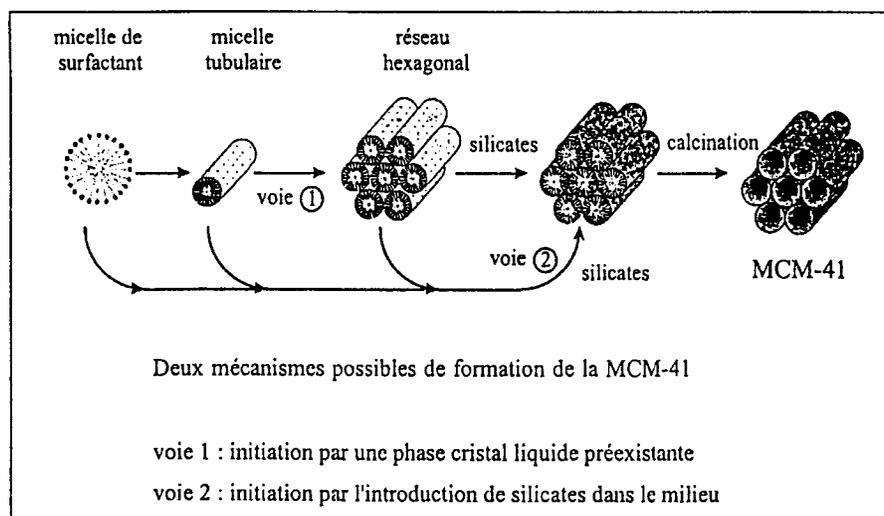


Figure I.4 : Les mécanismes possibles de formation de la MCM41

Plusieurs voies de synthèse, exploitant différents types d'interactions entre le précurseur inorganique et l'agent structurant ont été explorées.

#### III.1.1.1. Mécanisme $S^+I^-$ (voie de synthèse "Mobil")

L'addition d'un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdal, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement ( $I^-$ ) autour des micelles chargées positivement ( $S^+$ ) ou 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 [14]. Outre le mécanisme  $S^+I^-$  correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

#### III.1.1.2. 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 [15, 16,17]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

#### III.1.1.3. 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) [15,18]. La synthèse du matériau MCM41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire  $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$ , n=12, 14, 16,18) dans un milieu très acide (pH<1).

#### III.1.1.4. Mécanisme ( $SX^+I$ )

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  $\equiv Si^+OH_2$ .

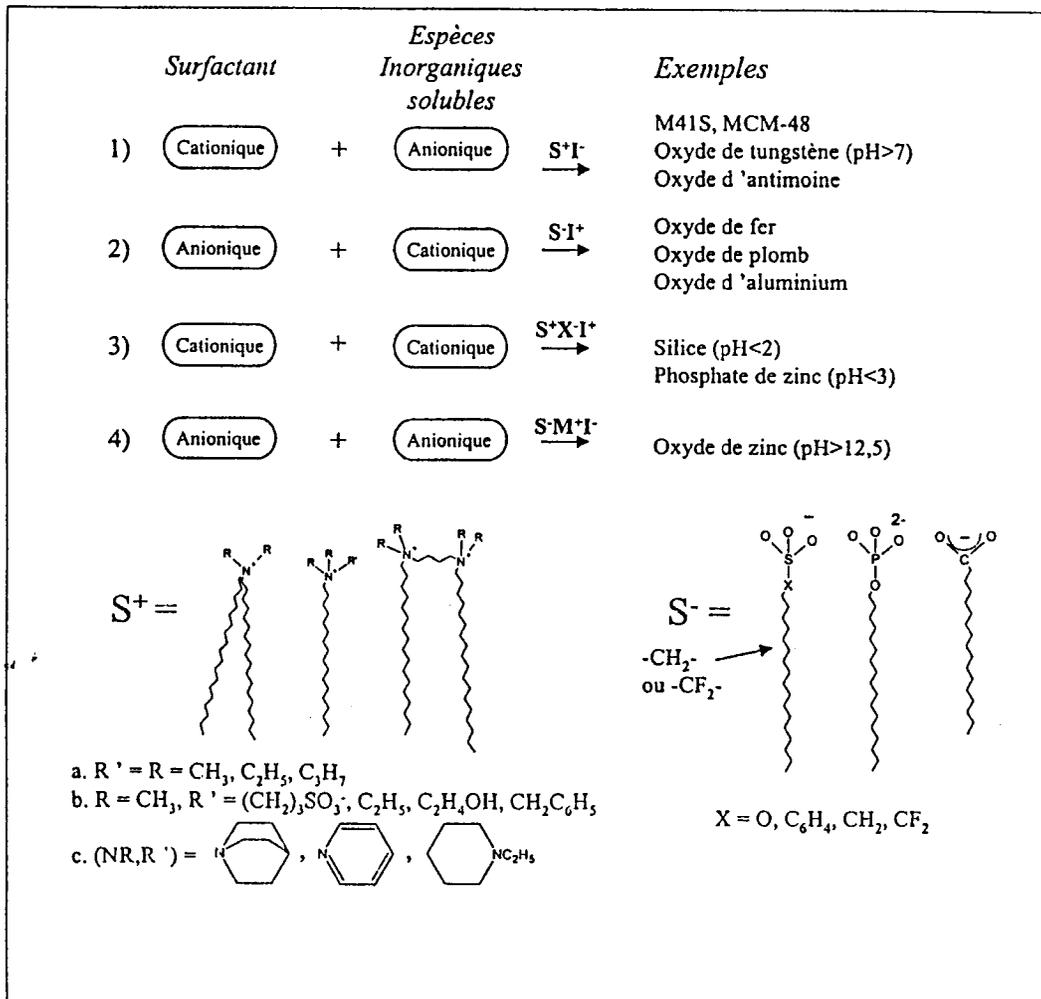
La forte concentration en acide  $HX$  ( $X^- = Cl^-$  ou  $Br^-$ ) entraîne la formation d'une couche  $S^+X^-$  dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique.

Ces interactions électrostatiques ( $S^+X^-$ ) sont les forces dominantes qui initient le processus d'autoassemblage en milieu acide concentré.

#### III.1.1.5. Mécanisme ( $S^0I^0$ )

Tanev et al. [19] ont proposé un autre mode d'interaction moins forte par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Ces auteurs ont montré qu'il était possible de préparer des tamis moléculaires mésoporeux analogues aux MCM41 en milieu neutre. Ces matériaux sont formés par l'assemblage ( $S^0I^0$ ) de micelles neutres  $S^0$  (amines primaires) et d'espèces inorganiques neutres  $I^0$  par des interactions faibles de type liaison hydrogène. Ces matériaux sont dénommés (HMS) (Hexagonal Mesoporous Silicas).

Les matériaux HMS possèdent des murs plus larges et une mésoporosité de texture interparticulaire [19]. Ces propriétés doivent conférer aux matériaux HMS une meilleure stabilité thermique et hydrothermale ainsi qu'une bonne diffusion des molécules à l'intérieur de leurs mésopores. L'extraction des molécules de surfactant par un solvant, l'éthanol est possible et conduit à des matériaux dont les surfaces spécifiques avoisinent celles des matériaux calcinés montrant ainsi que cette extraction est quasiment totale [20].



**Figure I.5 :** L'autoassemblage de différents systèmes surfactant et espèces organiques.

Au fur et à mesure que la polymérisation se produit, les protons associés aux silanols sont exclus pour former  $H^+X^-$  et libérer une mésostructure neutre. A ce stade les paires d'ions  $S^+X^-$  seraient associées aux silanols de surface par l'intermédiaire de liaisons hydrogène :  $Si-OH...X^-S^+$  [15]. La figure I.5 résume l'ensemble des mécanismes

## III.1.2 Les paramètres influençant la structure des solides mésoporeux

### III.1.2.1. Influence du rapport tensioactif/SiO<sub>2</sub>

Dans la famille des tamis moléculaires mésoporeux dénommée M41S, la phase hexagonale MCM41 peut être préparée uniquement avec des rapports tensioactif/SiO<sub>2</sub> inférieurs à 1. En effet quand le rapport est supérieur à 1, c'est le matériau cubique, MCM48 qui est obtenu. De plus hauts rapports tensioactifs/SiO<sub>2</sub> conduisent à la formation de matériaux lamellaires (MCM50) thermiquement instables, ou bien à des espèces moléculaires telle que l'octamère [(CTMA)SiO<sub>2,5</sub>]<sub>8</sub> [21]. La formation d'un matériau de structure plus au moins hexagonale est possible pour un large domaine de concentration (0,0026 < tensioactifs/SiO<sub>2</sub> < 1). Néanmoins, c'est pour un rapport tensioactif/SiO<sub>2</sub> = 0,24 que le matériau possède toutes les caractéristiques d'une MCM41.

### III.1.2.2. Influence de la nature du surfactant

Cette influence est largement discutée dans l'article de Huo et al. [22], où 8 types de surfactant cationiques sont étudiés C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> N<sup>+</sup>, X<sup>-</sup> (8 < n < 12, X= OH, Cl, Br). La structure obtenue pour chaque surfactant, est qualitativement prévisible à l'aide du paramètre sans dimension  $g = V/a_0 \cdot l$ , [23,24], où V est le volume total de la chaîne hydrophobe incluant le cosolvant organique, a<sub>0</sub> est l'aire interfaciale du groupe de tête, et l est la longueur cinétique de la chaîne du surfactant (Tableau I.1). La phase finale du produit est déterminée par la valeur de "g" qui dépend, du degré de polymérisation de la silice et des interactions entre le surfactant et la silice. L'utilisation des alkyltriméthylammonium (C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>) n=10, 12, 13, 14, 15, 16,18) comme surfactant entraîne la formation des MCM41. En revanche les surfactants caractérisés par un groupe de tête large (par exemple alkyltriethyl ammonium C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>, n=12, 14, 16, 18) favorise la formation des matériaux dit SBA1 (Santa Barbara) de structure cubique en milieu acide.

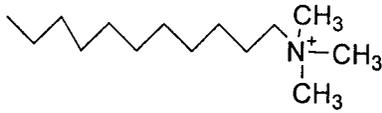
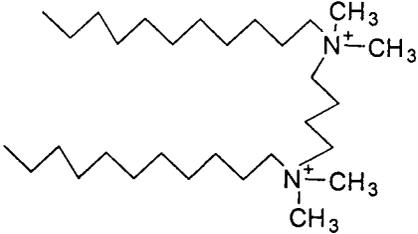
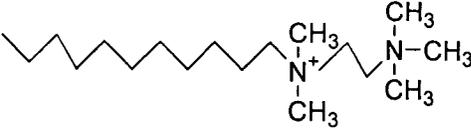
Un autre type de surfactant qui possède deux longues chaînes apolaires, a été utilisé. Ces derniers entraînent la formation des phases lamellaires en milieu acide et basique, ceci est dû à l'augmentation du facteur  $V$  définie plus haut qui entraîne l'augmentation de la valeur de  $g$ .

Pour un même type du surfactant (par exemple  $C_nTMA^+$ ),  $V$  et  $l$  dépendent linéairement du nombre de carbone mais le rapport  $V/l$  reste inchangé [25], ainsi pour une seule chaîne d'alkyle et une seule tête de groupe le rapport  $V/l$  est voisin de  $0,21 \text{ nm}^2$ . Cependant avec  $n > 20$ , la chaîne carbonée peut s'enrouler sur elle même, sans changement du volume de la chaîne d'hydrocarbure, en conséquence  $V/l$  et donc le facteur  $g$  augmente, on obtient alors des phases lamellaires. Il existe d'autres types de surfactants nommés « gemini » de formule  $C_{m-s-m}$  et des surfactants divalent  $C_{n-s-1}$ . Ceux-ci sont caractérisés par une longue chaîne hydrophobe à  $m$  ou  $n$  carbones, deux groupes ioniques  $N^+$  et une tête hydrophobe à  $s$  carbones (voir tableau I.2) [26,27]. Ce type de surfactant est intéressant ; en effet leur structure peut être modifié en jouant sur la longueur et sur la nature de la chaîne et leur symétrie. Ils ont été utilisés pour former différents types de silice. Ainsi  $C_{16-12-16}$  favorise la structure lamellaire MCM50, la variation de  $s$  de 6 à 12 favorise en revanche la formation des MCM41. La fonction OH dans le groupe de tête des surfactants diminue l'hydrophobicité de celui-ci et l'aire interfaciale  $a_0$  de ce groupe. Sa présence favorise l'obtention d'une phase lamellaire.

**Tableau I.1:** Nature de la phase attendue en fonction de la valeur g.

g	Mésophase attendue
1/3	Cubique
1/2	Hexagonale
1/2 à 2/3	cubique
1	lamellaire

**Tableau I.2:** Différents types de surfactants.

Nom	Structure
Alkyl triméthylammonium $C_n\text{TMA} = C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3$ $n = 10, 12-16, 18, 20, 22$	
Ammonium « gemini » $C_{m-s-m}$ $C_m\text{H}_{2m+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$	
Surfactant divalent $C_{n-s-l}$ $C_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s\text{N}(\text{CH}_3)_3$ $N=12, 14, 16, 18, 20, 22; S = 2,3,6$	

### III.1.2.3. Influence du pH

Le pH de la solution permet de contrôler la nature de la phase. Par exemple avec  $C_{20}H_{41}N(CH_3)_3^+$  comme surfactant la phase lamellaire est produite dans un milieu acide, par contre la phase hexagonale est synthétisée entre pH 11 et 12, hors de cet intervalle à pH < 11 le degré de polycondensation de la silice est faible, la structure cristalline est détruite et les matériaux formés sont amorphes après calcination. A pH très acide (pH < 1), on obtient la phase appelée SBA3 [28] qui présente un diffractogramme de rayons X similaire à celui des MCM-41.

La nature des contre ions ( $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ) [29] n'influence pas la porosité du système. La synthèse n'est pas affectée par la nature de la base (NaOH, KOH, TMAOH, TEAOH) en revanche la concentration totale en anions  $OH^-$  est un paramètre important.

Si cette concentration totale est faible, la solubilisation de la silice reste faible, ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur des parois et confèrent ainsi aux solides synthétisés une meilleure stabilité.

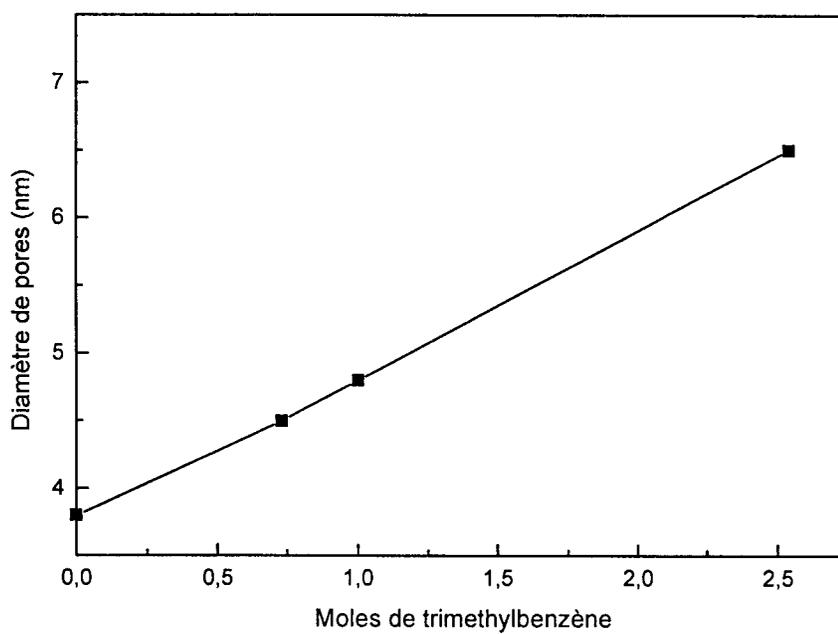
### III.1.3. Contrôle de la taille des pores

De nombreuses équipes ont cherché à faire varier la taille des pores : plusieurs facteurs ont été mis en évidence : la taille de la molécule du surfactant, la modification de la taille des micelles par l'usage d'agents gonflants ou de cosolvant, le pH de synthèse et le mûrissement des gels précurseurs.

Les premiers travaux sur le sujet [30,31] montrent que l'augmentation de la longueur de chaîne de l'ammonium quaternaire entraîne une augmentation du diamètre poreux. La taille des pores des MCM varie de 13 à 35 Å de diamètre lorsque la longueur de la chaîne varie de 8 à 16 atomes de carbone (Tableau I.3). Cette augmentation peut également être obtenue par l'utilisation d'auxiliaires organiques solubilisés à l'intérieur du cœur hydrophobe de la micelle entraînant ainsi son « gonflement ». La figure I.6 montre qu'il existe une relation linéaire entre le diamètre des pores du matériau et le rapport TMB (triméthylbenzène) /  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$  [32]. L'utilisation d'alcane comme agents solubilisants a le même effet. Ainsi, avec le décane et un rapport tensioactif/décane = 1, la taille des pores atteint 66 Å [29].

**Tableau I. 3 :** Effet de la longueur de la chaîne du surfactant ammonium quaternaire sur la taille des pores de phases hexagonales.

Longueur de la chaîne du surfactant $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$	Paramètre de maille de l'unité hexagonale $a_0$ (Å)	Diamètre des pores obtenu par physisorption (Å)
8	31	18
9	32	21
10	33	22
12	33	22
14	38	30
16	40	37



**Figure I.6:** Influence de la quantité de triméthylbenzène incorporée lors de la synthèse sur le diamètre des pores des matériaux [31].

La nature et la concentration d'un cosolvant peuvent également influencer le diamètre de pores. Anderson et al. [33,34] ont étudié l'effet d'alcools, d'éthers, d'acides carboxyliques, de glycols et d'amides sur la structure du matériau final. Pour les MTS41 préparées en milieu H<sub>2</sub>O/MeOH, une diminution du rapport H<sub>2</sub>O/MeOH entraîne une diminution de la surface spécifique et du volume poreux total. L'application de la formule  $4V/S$  montre que le diamètre des pores diminue légèrement de 30 à 25 Å. Ces auteurs ont ainsi conclu que le cosolvant modifie la thermodynamique de la solution, ce qui modifie soit l'empilement soit le nombre de molécules de tensioactif dans la micelle et entraîne un rétrécissement de la taille des pores.

Le contrôle des paramètres de la synthèse (température et temps de mûrissement) permet également de jouer sur le diamètre des pores. Ainsi, Ozin et al. [35] ont montré qu'un mûrissement des produits siliciques mésoporeux dans le mélange initial entraîne une augmentation du diamètre poreux. En effet ce dernier augmente de 43 à 62 Å en variant le temps de traitement de 2 à 6 jours. En milieu basique, il y aurait une destruction locale d'une partie des murs de la structure engendrant des espèces siliciques solubles. Ces dernières seraient responsables de la réorganisation de la mésostructure. Cheng et al. [36]

En jouant sur la température et le temps de synthèse, sont parvenus d'une part, à augmenter de façon significative le diamètre poreux moyen d'environ 10 Å, d'autre part à augmenter l'épaisseur des murs, conférant ainsi aux matériaux de meilleures stabilités hydrothermales. Ainsi lorsque la température varie de 70 à 165°C, on observe un accroissement du paramètre de maille de l'ordre de 50%.

### III.1.4. Contrôle de la taille des murs

Dans le but de disposer de matériaux possédant une grande stabilité thermique, une solution consiste à pouvoir augmenter la taille des murs de la mésostructure. Le calcul de l'épaisseur des parois en supposant que celle-ci est égale à la différence entre le paramètre de maille et le diamètre des pores, montre que cette épaisseur dépend fortement de la température et de la durée de la synthèse. Elle double lorsque la température de la réaction varie de 70 à 165°C. Un quasi doublement est également observé lorsque le temps de la réaction passe de 1h à 48 à 70°C.

Des auteurs [37], en faisant varier le rapport  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ , ont pu faire varier l'épaisseur du mur de 4 à 16 Å. Les épaisseurs du mur obtenues pour des solides synthétisés selon les différents type de mécanisme ( électrostatique ou neutre ) sont données dans le Tableau I.1. Ces données montrent que les matériaux issus de synthèse en milieu neutre selon le mécanisme  $\text{S}^\circ\text{I}^\circ$  possèdent des épaisseurs de mur plus importantes ; en effet, contrairement aux matériaux synthétisés selon des voies électrostatiques, il n'y a pas, de répulsions coulombiennes entre les espèces siliciques intermédiaires :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x$  [19].

**Tableau I.4.** Variation de l'épaisseur de la paroi silicique en fonction du mécanisme de synthèse.

Mécanisme	Epaisseur du mur (Å)	Références
$\text{S}^+\text{T}^-$	8-10	[4,5,26,33]
$\text{S}^+\text{XT}^-$	10-14	[17,41]
$\text{S}^\circ\text{I}^\circ$	17-30	[35]

## IV. Matériaux mésoporeux du type SBA-15

En 1998[38], un groupe des 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.

### IV.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  $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{XI}^+)$  ( $\text{S}^0$  : surfactant neutre,  $\text{X}^-$  :  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ ).

Les matériaux mésoporeux SBA-15 sont décrits par une structure hexagonale et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériaux MCM41 ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique [38].

## IV.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15

### IV.2.1. Les tensioactifs utilisés comme structurant

K. Flodstrom et al. [39] ont étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux obtenus en faisant varier la longueur des chaînes (OP)<sub>y</sub> : (poly-oxyde de propylène) et (OE)<sub>x</sub> : (poly-oxyde d'éthylène). Les données concernant les pluronics sont regroupées dans le tableau I.5 [40] les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau I.6 [40].

Le tableau I.6 montre que l'emploi des pluronics de la série I conduit à des structures lamellaires, hexagonales et cubiques [40].

Zhao et al. [41] ont reporté seulement deux types de mésophases, la mésophase hexagonale correspondant au matériau mésoporeux SBA-15 et une mésophase cubique correspondant au matériau mésoporeux SBA-16.

K. Flodstrom et al. [39] par l'emploi des pluronics de la série II, ont obtenu seulement la mésophase hexagonale avec une surface spécifique entre 840 et 990m<sup>2</sup>/g et des diamètres des pores dans le domaine de 35 à 55 Å (tableau I.6).

Dans la série I, les pluronics L101, P103, P104, P105 et F108 (tableau I.5) avec des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différentes longueurs des blocs OE ont été utilisés comme agents structurants. Il a été montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [40]. En effet l'utilisation du pluronic de type L101 (avec 4 unités de OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis qu'une mesostructure hexagonale (SBA-15) résulte de l'utilisation des pluronics P103, P104, P105 avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités). L'utilisation de longues chaînes OE du Pluronic F108 (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16. Dans la série II, avec les quatre types de pluronics ayant différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), les auteurs ont obtenu une structure hexagonale (SBA-15) [39]. Il a été également montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée [39].

Le tableau I.6 [40] montre que le diamètre des pores varie légèrement avec l'utilisation des pluronics de la série I. Pour la série II, le diamètre des pores augmente allant de la plus faible valeur obtenue avec le pluronic P65 à la valeur la plus élevée obtenue avec le pluronic P123.

Les auteurs de l'étude précédente [39] concluent que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15. La longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores. La longueur totale du copolymère détermine le paramètre de maille.

**Tableau I.5: Données sur les triblocs copolymères [40] :**

Séries	Pluronic	Masse moléculaire (g/mol)	(OP) <sub>y</sub> <sup>(a)</sup>	(OE) <sub>x</sub> <sup>(b)</sup>
I	L101	3800	59	4
	P103	4950	59	17
	P104	5900	61	27
	P105	6500	56	37
	F108	14600	50	132
II	P65	3400	29	19
	P84	4200	43	19
	P103	4950	59	17
	P123	5750	70	20

(a) bloc de poly-oxyde de propylène.

(b) : bloc de poly-oxyde d'éthylène.

**Série I** : la longueur des blocs OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

**Série II** : la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocs PO est variable.

**Tableau I.6:** températures de synthèse et résultats [40].

Pluronic	Température de la synthèse (°C)	Structure	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre des pores (Å)	Épaisseur des murs (Å)
L101	2	Lamellaire	-	-	-
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P104	75	Hexagonale	710	48	58
P105	85	Hexagonale	760	53	62
F108	22	Cubique	-	-	-
P65	75	Hexagonale	920	35	44
P84	75	Hexagonale	840	41	50
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P123	35	Hexagonale	940	55	56

#### ***IV.2.2. Influence de la concentration du tribloc copolymère:***

La concentration du tribloc copolymère dans le mélange réactionnel influe sur les propriétés physico-chimiques des matériaux résultants en effet :

- Une concentration en tribloc copolymère supérieur à 6% entraîne la formation d'un gel silicique ou ne conduit pas à la précipitation de la silice.
- L'équipe de Choi. [42] a montré l'influence du rapport SiO<sub>2</sub>/tribloc copolymère sur les propriétés texturales du matériau SBA-15 ; la taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

#### ***IV.2.3. Influence de la source de la silice :***

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15, parmi ces sources, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), Stucky et al. [41] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

#### ***IV.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel :***

L'équipe de Stucky a rapporté la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 en milieu fortement acide ( $\text{pH} < 1$ ) au dessous du point isoélectrique de la silice [38]. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées HBr, HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 7, il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [41].

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. En milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores. Il est à noter que la synthèse du matériau SBA15 a pu être effectué au dessus du point isoélectrique de la silice ( $\text{pH}=2-5$ ) par Cui et al [43].

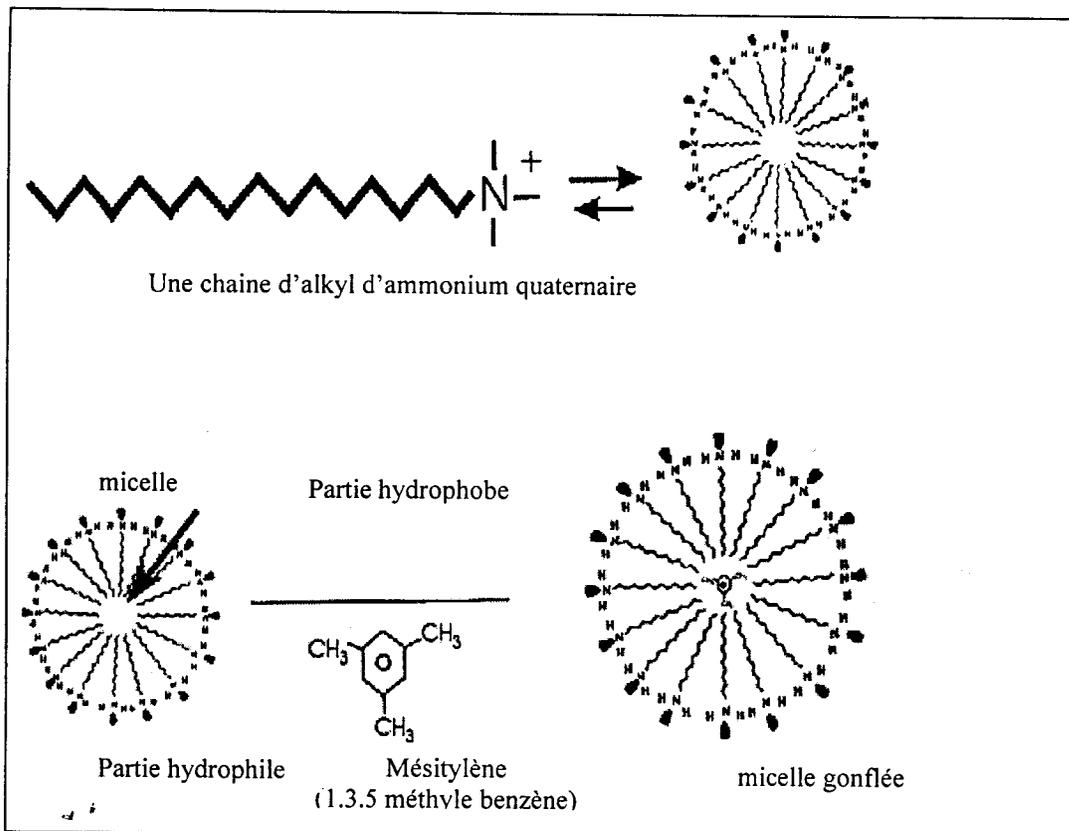
Le matériau SBA15 est préparé par préhydrolyse du précurseur TEOS à  $\text{pH}=2.8$  et assemblage de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH}^+)_x$  et du tribloc copolymère  $(\text{POE})_{20}(\text{POP})_{70}(\text{POE})_{20}$  à  $\text{pH}=2-5$  ; ces auteurs ont trouvé que le paramètre de maille et l'épaisseur des murs croissent quand le pH augmente de 2 à 5 .

D. Choi et al. [42] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le tribloc copolymère et la source de silice , l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. Les résultats de cette étude ont montré que pour un accroissement du pH jusqu'à la valeur de  $\text{pH}=4.54$ , la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude ont expliqué la taille très importante des pores ( $d=200\text{\AA}$ ) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

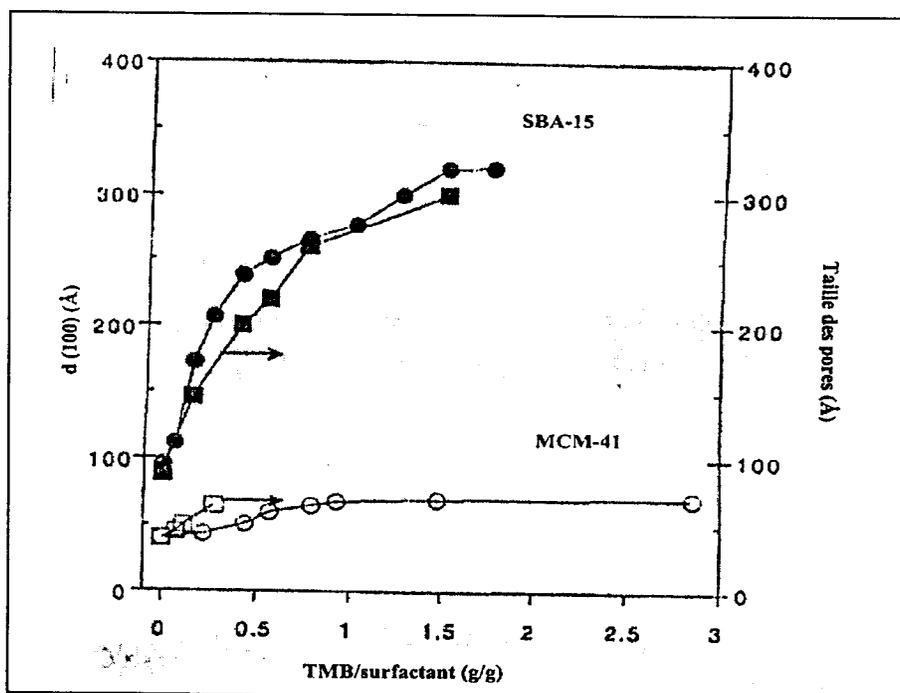
A pH supérieur à 7, la condensation des silicates est plus rapide que leur hydrolyse ce qui fait que les silicates contiennent encore des groupes éthyle conséquence d'une hydrolyse incomplète. Les groupes éthyle résiduels conduisent à des interactions plus faibles entre les silicates et les blocs hydrophiles du copolymère conduisant ainsi à des structures désordonnées. Ces structures étant moins denses que les structures ordonnées, les précurseurs silicates qui n'ont pas réagi peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe entraînant un accroissement de la taille des pores.

#### ***IV.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique :***

L'introduction des auxiliaires organiques tels que : TMB (triméthyl benzène), xylène, butanol, alcanes, durant la synthèse des matériaux mésoporeux est un moyen pour augmenter le volume hydrophobe et par conséquent augmenter la taille des pores (Figure I.7). La taille des pores peut être ajustée en modifiant la variation relative de l'agent gonflant et du tensio-actif. Sur la figure I.8 sont reportées les évolutions des tailles des pores des matériaux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport des masses : Triméthyl benzène/ surfactant [38], cette figure montre que l'accroissement de la taille des pores est plus important dans le cas du matériau SBA-15 ; en effet, en présence du TMB la taille des pores peut être exaltée jusqu'à 300Å pour le matériau SBA-15.



**Figure I.7 :** Formation et gonflement de la micelle, en présence du Mesitylène durant la synthèse du matériau mésoporeux MCM-41[44].



**Figure I.8.** Variation de  $d(100)$  (présentée par le cercle) et la taille des pores (présentée par des carrés) des matériaux mésoporeux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport TMB/surfactant (g/g) [38].

#### IV.2.6. Influence de la température :

Zhao et al. [38] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils obtiennent une silice amorphe. Galarnau et al [45,46] car l'emploi du tribloc copolymère (poly oxyde d'éthylène)<sub>20</sub>(poly oxyde de propylène)<sub>70</sub> (poly oxyde d'éthylène)<sub>20</sub> , a montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ( $d < 1\text{nm}$ ) dans le matériau mésoporeux SBA-15 ; l'accroissement de la température de synthèse , entre 35°C et 130°C, entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C . ces auteurs ont également montré que les matériaux synthétisés, entre 35°C et 60°C, présentent des micropores qui relient entre eux les mésopores ; par contre ceux synthétisés à 130°C montrent la présence de pores secondaires ( $1.5\text{nm} < d < 5\text{nm}$ ) qui relient entre eux les mésopores (Figure I.9).

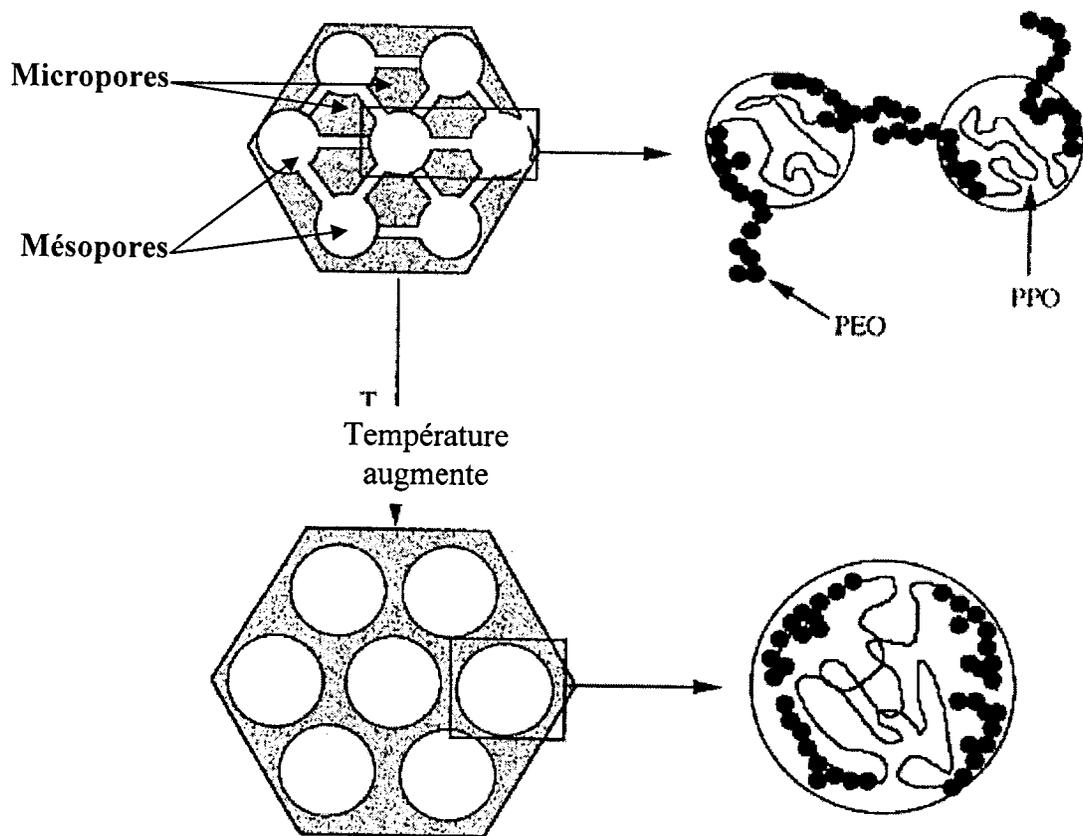
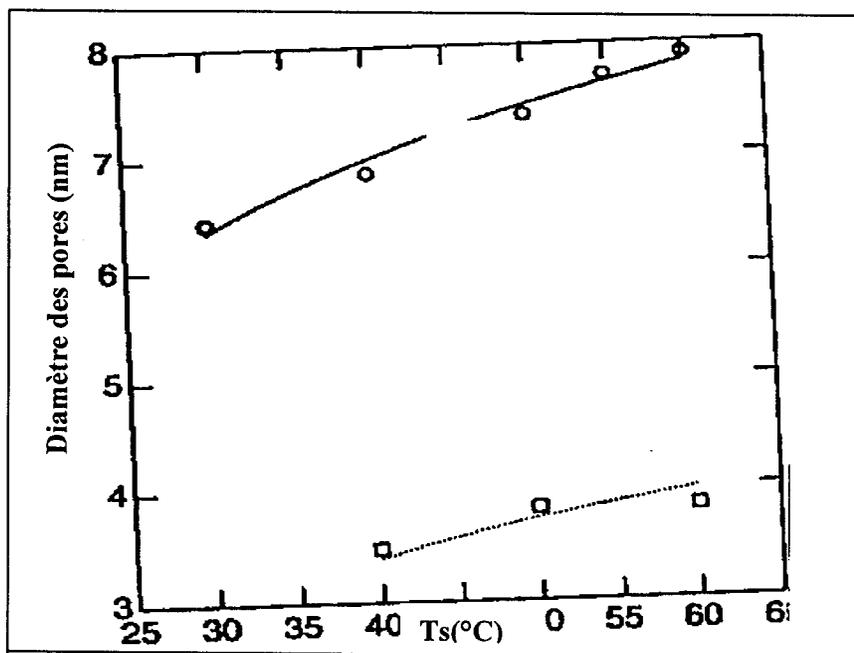


Figure I.9 Représentation schématique de la structure de la SBA-15

Lorsque la température augmente, l'hydrophylité du bloc polyoxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [45]; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores.

Yamada et al. [47] ont étudié l'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des pores dans le cas du matériau mésoporeux SBA-15 et SBA-16 (figure I.10), la figure montre bien que lorsque la température augmente la taille des pores également.



**Figure I.10 :** Variation du diamètre des pores des matériaux mésoporeux SBA-15 (présentée par les cercles) et les matériaux SBA-16 (présentée par des carrés) en fonction de la température de la réaction [47].

#### IV.3. Méthodes d'élimination de l'agent structurant :

La séparation entre les espèces organiques (surfactant) et les espèces inorganiques est une étape nécessaire pour réaliser des structures poreuses. La calcination (773K sous débit d'air, de N<sub>2</sub>, ou de O<sub>2</sub>) est la méthode conventionnelle pour éliminer l'agent structurant et libérer la porosité. En utilisant l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermogravimétrique dérivée, Zhao et al. [38] ont montré que la décomposition du tribloc se fait à 145°C ; la température à laquelle le tribloc copolymère est décomposé est plus faible que celle de décomposition du tribloc copolymère pur et qui est de 250°C.

L'origine de la faible température de décomposition du tribloc copolymère dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse cette décomposition [48]. Les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à des températures élevées allant de 300°C à 550°C [48].

La calcination du matériau mésoporeux SBA-15 entraîne la contraction de la maille hexagonale conséquence de la condensation des groupes silanols [48]. La diminution des groupes silanols entraîne une diminution de la capacité d'échange d'ions. L'élimination du tribloc est également possible par des simples méthodes d'extraction en utilisant l'éthanol comme solvant [49]. L'extraction par solvant n'est cependant pas totale [49]. Afin de libérer complètement la porosité du matériau, une calcination subséquente est donc nécessaire. Bien qu'elles ne conduisent pas au retrait total de l'agent structurant, les méthodes d'extraction sont très attrayantes :

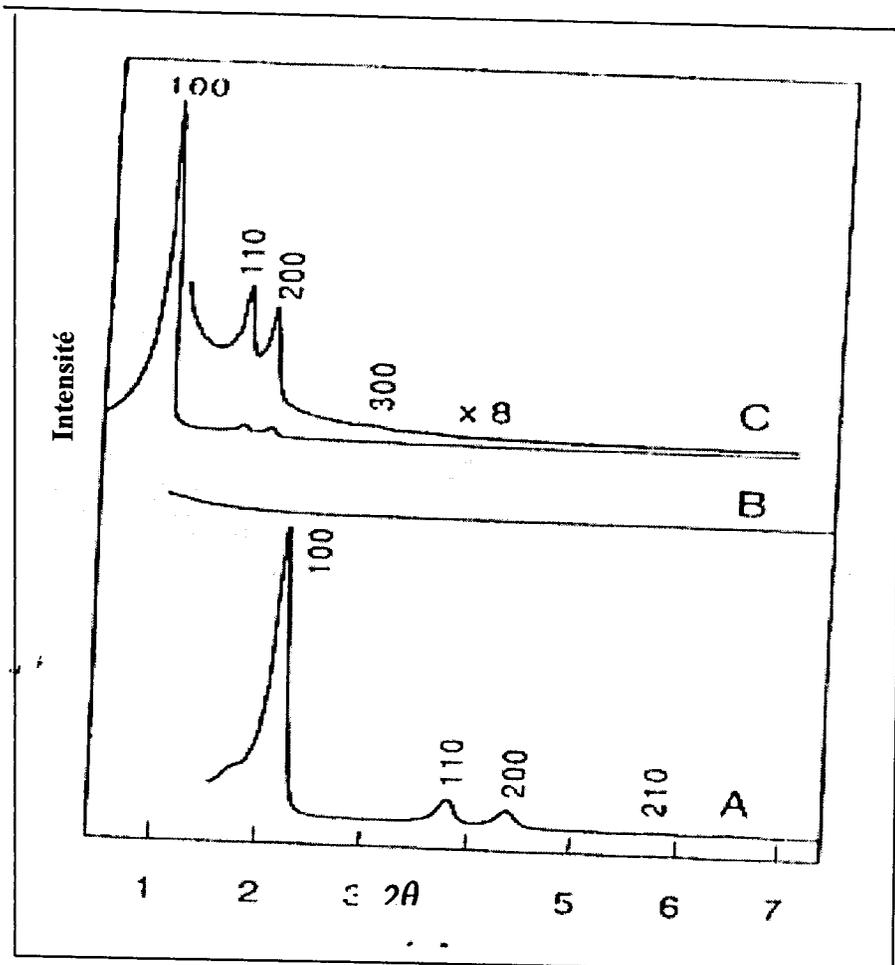
- une partie de l'agent structurant n'est pas détruite et peut être recyclée.
- le traitement est moins nocif pour l'environnement.
- une grande capacité d'échange d'ions [49].

L'agent structurant peut également être éliminé sous micro-onde [50]. Cette méthode présente beaucoup d'avantages :

- la rapidité de l'opération.
- la concentration en groupes silanol élevée.
- la contraction de la maille est minimale.
- la surface spécifique et le volume poreux sont importants.

#### **IV.4. Stabilité hydrothermique**

Le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante (figureI.11.C). À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné (figureI.11.A) est complètement détruit après 6h dans les mêmes conditions (figureI.11, B) [38]. Les matériaux du type SBA-15 possèdent des épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64Å ; celles des matériaux du type MCM-41 sont comprises entre 8 et 10 Å. L'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 lui confère une meilleure stabilité hydrothermique comparativement à celle du matériau MCM-41.



**Figure I.11** : Spectres de diffraction des rayons X des matériaux [38]:

A : MCM-41 calciné ; B : MCM-41 calciné après 6h de chauffage dans l'eau bouillante,

C : SBA-15 calciné après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante

La deshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$  a été étudiée[55] ; les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus avec les catalyseurs  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 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 .

Les premiers composés siliciques mésoporeux modifiés par insertion du titane ont été décrits dans un brevet américain de la firme Mobil [56]. Ils ont mis en oeuvre une synthèse hydrothermale avec un mécanisme de structuration  $\text{S}^+\text{T}^-$  .La synthèse hydrothermale sous micro-onde d'un composé mésoporeux  $\text{TiSBA15}$  a été décrite par Newaikar et al. [57] ; pour des rapports molaires Si/Ti supérieurs à 20 le titane se substitue au silicium ; pour des taux de Ti plus élevés , les espèces extra-réseau de Ti commence à apparaître. Afin de remédier à ce problème, Zhang et al. [58] ont inséré le Ti en présence de  $\text{NH}_4\text{F}$  qui accélère l'hydrolyse de la source de silice (tétramétoxyasilane). Le catalyseur  $\text{TiO}_2/\text{SBA15}$  est deux à trois fois plus actif que le catalyseur massif dans la réaction d'oxydation du métoxytoluène en phase gazeuse à  $623\text{K}^\circ$ .

Y.M.Liu et al. [59] ont comparé les catalyseurs VSBA15, VMCM41 et  $\text{VSiO}_2$  en deshydrogénation oxydante du propane. Les résultats de cette étude ont montré que le catalyseur VSBA15 est plus actif et plus sélectif en propène. La grande dispersion des espèces de vanadium, la taille plus large des pores et la faible acidité sont considérés comme responsables des meilleures performances du catalyseur VSBA15 en deshydrogénation oxydante du propane.

Concernant l'application des matériaux mésoporeux dans le réarrangement de Beckman de la cyclohexanone oxime, elle sera décrite au chapitre VI.

El Berichi et al. [62,63] ont reporté l'insertion et le greffage du gallium sur le matériau mésoporeux SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel Crafts.

Nous n'allons pas ici nous étendre sur les applications des matériaux mésoporeux en catalyse, s'il le désire le lecteur pourra se reporter à la revue de A.Corma paru en 1998[60]. et celle de A.Tagushi paru en 2005[61].

## **Conclusion :**

En raison de leurs larges pores, leur grande stabilité hydrothermique et leur préparation facile, nous nous sommes intéressés dans cette étude à la modification au cours de la synthèses du matériaux mésoporeux SBA 15 ; cette modification se fait par incorporation d'hétéroelements (Fe, Al, La) et ceci en vue d'obtenir des catalyseurs potentiels en catalyse acide.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : CATALYSEURS : Un marche multiforme en pleine évolution, dans informations Chimie, P.62, (1995).
- [2]: T.E.Whyte, J and R.A.dallabetta, Catal. rev. Sci. Eng., **24**, 4, 567,(1982).
- [3]: C.T.Kresge , M .E.Leonowickz ,W. J. Roth , J.C. Vartuli and J.S.Beck, Nature., **359** , 710, (1992).
- [4]: J.S.Beck , J.C. Vartuli , W. J. Roth , M .E.Leonowickz , C.T.Kresge , K.D . Schmitt, C.T.W.Chu , D.H.Olson ,E.W.Sheppard, S.B.McCullen, J.B. Higgins and J.Lshlenker, J .Am .Chem .Soc., **114** ,10834, (1992).
- [5]: P. Mukerjee and K. J. Mysels, Rapport du National Bureau of Standart, NSRDS-NSR36, (1971).
- [6]: M. J. Lawrence, Chem. Soc. Rev., 417-424 ,(1994).
- [7]: L. Sepúlveda and J. Cortés, J. Phys. Chem., **89**, 5322-5324 ,(1985).
- [8]: Q. Huo, D. I.Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth and G. D. Stucky, Chem. Mater., **6**, 1176, (1994).
- [9]: A. Steel, S. W. Carr and M. W. Anderson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1571-1572, (1994).
- [10]: C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li and M. E. Davis, Microporous Mater., **2**, 27, (1993).
- [11]: U. Henriksson, E. S. Blackmore, G. J. T. Tiddy and O. Söderman, J. Phys. Chem., **96**, 3894-3902, (1992).
- [12]: T. Wolff, G. V. Büнау and B. Bunsenges. Phys. Chem., **88**, 1098-1101,(1984).
- [13]:T.Martin,A.Galarneau,F.Di renzo,F.Fajula,D.Plee,Angew.Chem.Int.Ed., **14**,41,(2002).
- [14]: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**,1190,(1994).
- [15]: C.Y.Chen, H.X.Li, M.E.Davis, MicroporousMater.,**2** ,17,(1993).
- [16]: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,Nature,**368**,420,(1994).
- [17]:U.Ciesla,D.Demuth,R.Leon,P.Petroff,G.Stucky,K.Unger,F.Schuth,J.Chem.Soc,Chem. Commun,1387;(1994).

- [18]: 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**, 317, (1994).
- [19]: P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, *Science*, **267**, 865, (1995).
- [20]: P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321, (1994).
- [21]: R.K. Harris, C.T.G. Knight, *J. Mol. Struct.*, **78**, 273, (1982).
- [22]: Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1147, (1996).
- [23]: J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans 2*, **72**, 1525, (1976).
- [24]: J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *Biochim. Biophys. Acta.*, **470**, 185, (1977).
- [25]: C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3020, (1972).
- [26]: J.M. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley, New York, 108, (1989).
- [27]: E. Alami, H. Levy, R. Zana, *Langmir*, **9**, 940, (1993).
- [28]: Q. Huo, R. Leon, P.M. Petroff, G.D. Stucky, *SCIENCE*, **268**, 1324, (1995).
- [29]: C.T. Kresge, *Brevet U.S.* **510**, 2643, (1992).
- [30]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359**, 718, (1992).
- [31]: J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mccullen, J.B. Higgins et J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10844, (1992).
- [32]: A. Galarnau, *Letters des sciences chimiques*, **62**, 21, (1997).
- [33]: M.T. Anderson, J.E. Martin, J.G. Odink, P.P. Newconner, *Chem. Mater.*, **10**, 1490, (1998).
- [34]: M.T. Anderson, J.E. Martin, J.G. Odink, P.P. Newconner, *Chem. Mater.*, **10**, 1430., (1998).
- [35]: D. Khushalani, A. Kupperman, G.A. Ozin, K. Tanaka, J. Garcés, M. Molken, N. Coombs, *Adv. Mater.*; **7**, 842, (1995).
- [36]: C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 247, (1996).
- [37]: N. Coustel, F. D. Renzo and F. Fajula, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 967-968, (1994).

- [38]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*, **279**, 548, (1998).
- [39]: K. Flodstrom and V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater*, **59**,167.,(2003).
- [40] : P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson and K. Flodstrom, *Langmuir*,**17**, 5398,(2001).
- ✓ [41] D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B. F.Chmelka and G. D.Stucky. *J. Am.Chem.Soc*, **120**, 6024.,(1998).
- ✓ [42]: D. -G. Choi and S. -M. Yang, *J. Colloid. Interface. Science*, **261**, 127,(2003).
- [43]: X.Cui,W.C.Zin,W.J.Cho and C.S.Hu.*Mater.lett.***59**,2257,(2005).
- [44]: J. C. Vartuli, W. J.Roth, J. S.Beck , S. B. McCullen and C. T. Kresge, Springer-Verlag: Berlin., **1**, 97,(1998).
- ✓ [45]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo and F. Fajula, *Langmuir*, **17** , 8328.,(2001) .
- [46]: H. C. Galarneau, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F.Fajula, *New. J. Chem*, **2**, 73, (2003) .
- [47]: T. Yamada, H. Zhou, K. Asai and I. Honma, *Materials. Letters*, **56**, 93,(2002).
- [48]: F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schuth, *Micro. Meso. Materials*, **95**, 44, (2001).
- [49]: F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials.*, **65**,1,(2003).
- [50]: B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.*, 1186 ,(2002).
- [51]: A.Corma, *Chem.Rev.***97**,2373,(1997).
- [52]:D.TrongO,D.DesplantierGiscard,C.Danumah,S.Kalliaguine,*Appl.Catal.A : Gen*,**253**,545,(2003).
- [53]: L.Vradman, M.V.Landam, M.Herskowitz, V.Ezersky, M.Talianker, S.Nikitenko, Y.Kolthypin, A.Gedanken ; *J.Catal.*, **213**,163, (2003).
- [54]: A.Sayari, *Chem.Mater.***8**, 1840,(1996).
- [55]: X.Zhang, Y.Yue, Z.Gao; *Catal.Lett.*, **83**,19, (2002).
- [56]: C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.W. Roth, J.C. Vartili; *Brevet, US 5250* ,282, (1993).
- [57]: B.L.Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni; *Chem. Mater.*, **13**,552, (2001).

- [58]: W.H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. li, J. Xiu, P. Ying, C. Li; Chem. Mater., **14**,3413, (2002)
- [59]: Y .Liu, Y.Cao, N.Yi, W.L.Feng, W..L.Dai, S.R.Yan, H.Y.He, K.N.Fan ; J.Catal., **224**,417, (2004).
- [60]: A.Corma, D.Kumar; Stud.Surf.Science.Catal., **117**,201, (1998).
- [61]: A.Taguchi, F.Schuth ; Micropor.Mesopor.Mater., **77**,1, (2005) .
- [62]: Z.EL Berrichi, L.Cherif, O.Orsen, J.Fraissard, J.P.Tessonnier, E.Vanhaecke, B.Louis, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu; Appl.Catal.A, **298**,194, (2006).
- [63]: Z.EL Berrichi, B.Louis, O.Orsen, J.P.Tessonnier, L.Cherif, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu; Appl.Catal.A, **316**,219, (2007).

## I. Diffraction des rayons X

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

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

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

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

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

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

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

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

Les échantillons du type SBA-15 calciné et Fe-SBA-15 synthétisés ont été analysés à l'aide d'un diffractomètre du type Simens D500 équipé d'une anticathode du type  $K\alpha$  de cuivre ( $\lambda = 1.5406\text{Å}$ ) sous atmosphère ambiante. Le matériau mésoporeux SBA-15 cristallise dans le système hexagonal du groupe spatial  $p6mm$  [1].

Les échantillons de type SBA-15, Fe-SBA-15, Al-SBA-15 et La-SBA-15 synthétisés ont été analysés à l'aide d'un diffractogramme X de type PHILIPS contrôlé par un microprocesseur PW3710 et équipé d'une anticathode du type  $K\alpha$  de cuivre ( $\lambda = 1.5406\text{Å}$ ) sous atmosphère ambiante. Les enregistrements sont réalisés dans un domaine angulaire  $2\theta$  variant de 0.5 à 10 degrés par pas de 0.06 degrés avec un temps de comptage de 8seconde par pas.

**CHAPITRE II**

*Techniques Expérimentales*

## II. 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) [2] a été reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC [3] qui a rajouté le cas des isothermes à marche (figure II.1). Les isothermes du type I correspondent à des échantillons microporeux ou ne présentant aucune porosité. 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 [2]. Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure II.2). 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.

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 [4] :

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

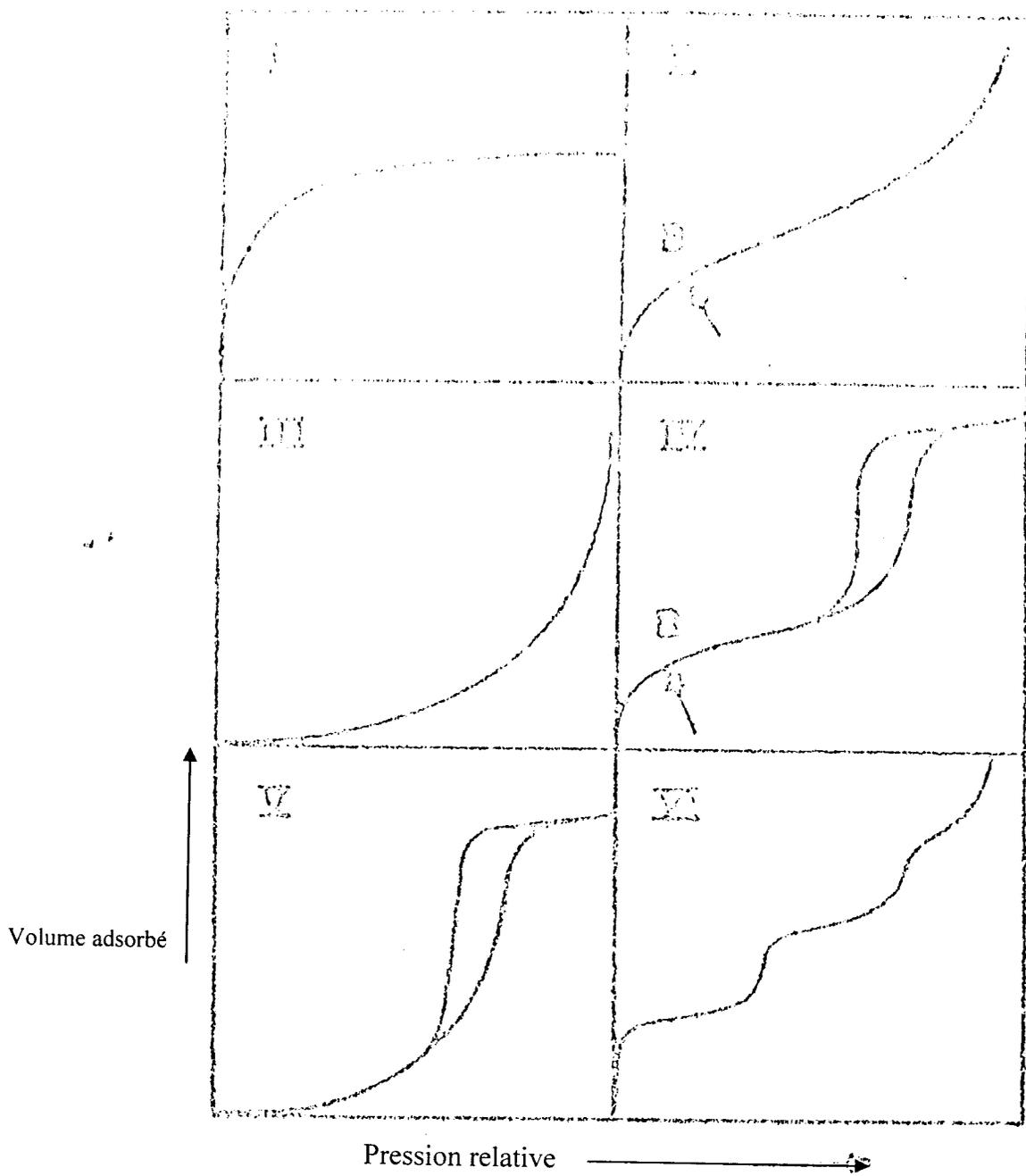
Tel que :  $\sigma$  : est la tension superficielle du condensât

$V_M$  : 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.



**Figure II.1** : les six types d'isotherme d'adsorption selon la classification de L'I.U.P.A.C. [3].

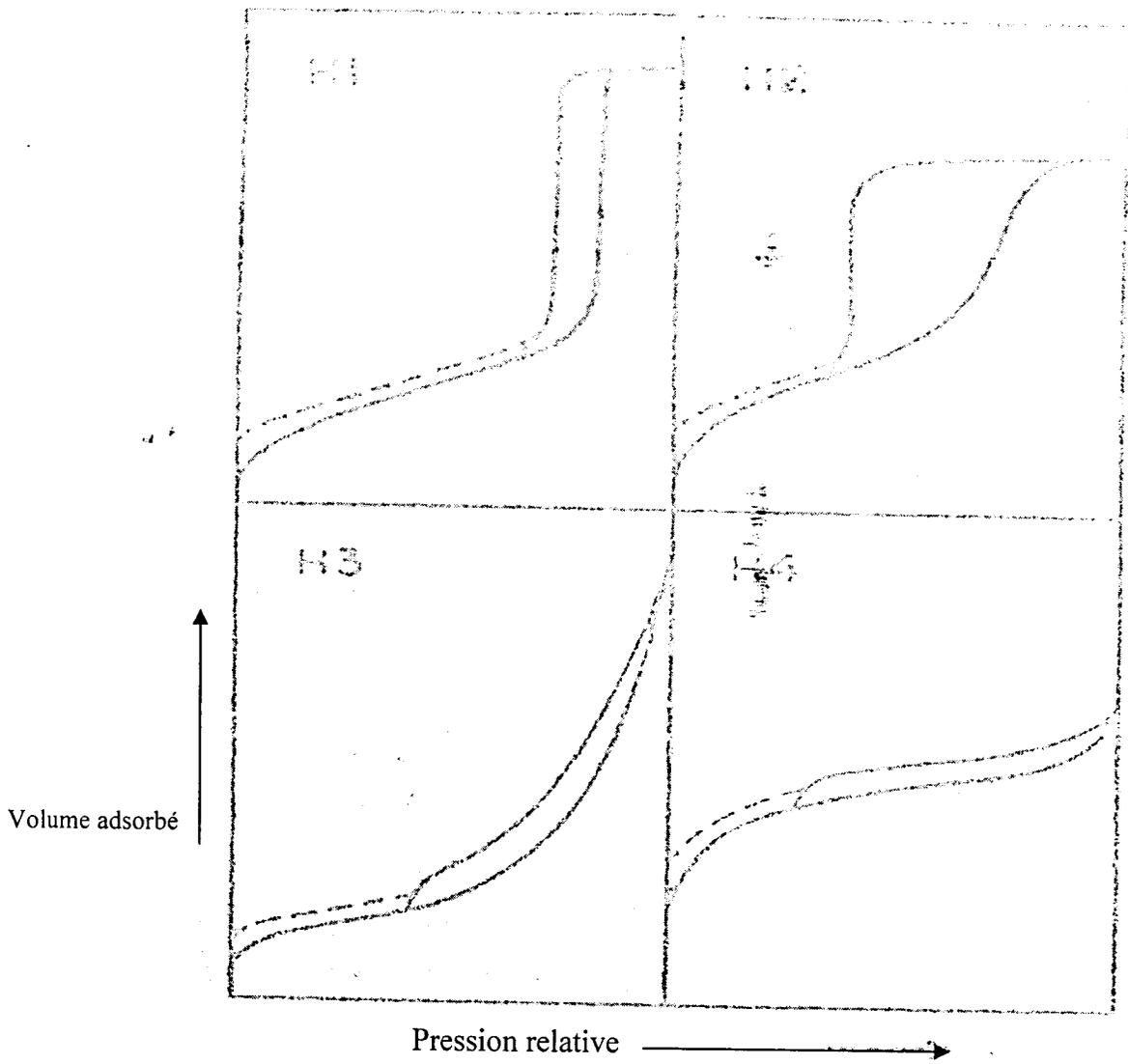


Figure II.2 : les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de L'I.U.P.A.C. [3].

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 [7], 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'adsorbât en équilibre avec la phase gazeuse est liée à l'adsorbant par deux mécanismes :
  - a) l'adsorption physique sur les murs des pores
  - b) la condensation capillaire (éq. de Kelvin)

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

### III. Spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier (FTIR)

La caractérisation des bandes de vibrations Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier (FTIR). Les spectres ont été enregistrés entre  $1400-500\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre modèle de type spectrophotomètre IR-FT, AVATAR 320 FT-IR, THERMO- NICOLET.

### IV. Spectroscopie Ultra violet

L'analyse spectrophotométrique, fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, permet de calculer la concentration d'un constituant. Celle-ci est calculée en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse, non destructive, permet de travailler sur de faibles quantités de substances et peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides ou gazeux.

#### **Principe :**

Lorsque la lumière, constituée d'ondes électromagnétiques, arrive sur un milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchiée, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis. Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la valeur de la longueur d'onde reçue. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou diffractant (réseau). Le faisceau est ensuite dédoublé. Un des faisceaux traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission puis l'information est traitée de façon à donner l'absorption. Il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate pour obtenir un spectre électronique. Les spectres UV ont été réalisés par un appareil de type spectromètre UV/Vis de type Perking Elmer-Lamba 14 du laboratoire de matériaux et catalyse en chimie organique, à Montpellier, France.

## V. Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gaz est une méthode analytique qui permet la séparation de mélanges réactionnels.

Les produits de la réaction de réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime ont été analysés en CPG à l'aide d'un chromatographe couplé à la spectroscopie de masse de type CLARUS 500 PE couplée à une colonne capillaire ELITE 5 MS (longueur 60m, diamètre 0.25)

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- température : four=100°C.  
Injecteur= 250°C.  
Détecteur = 220°C.
- Gaze vecteur He un débit de 1ml/mn

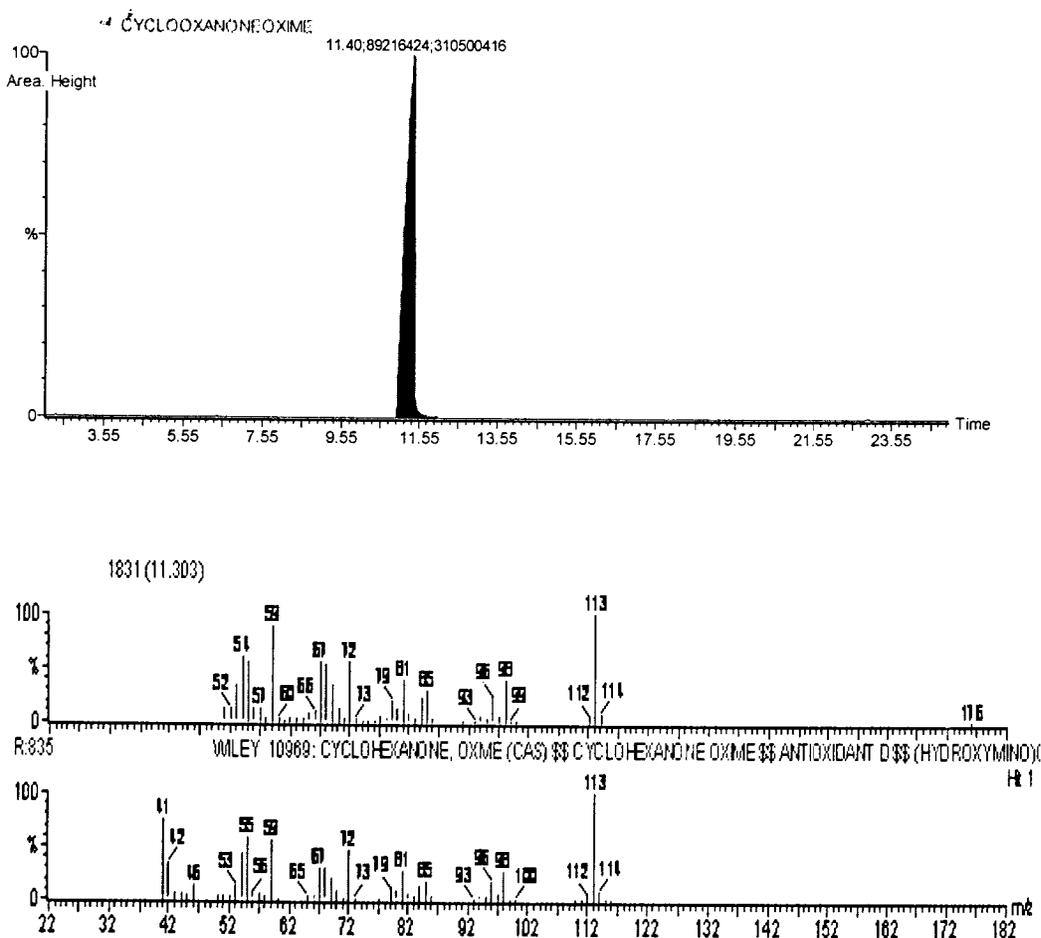
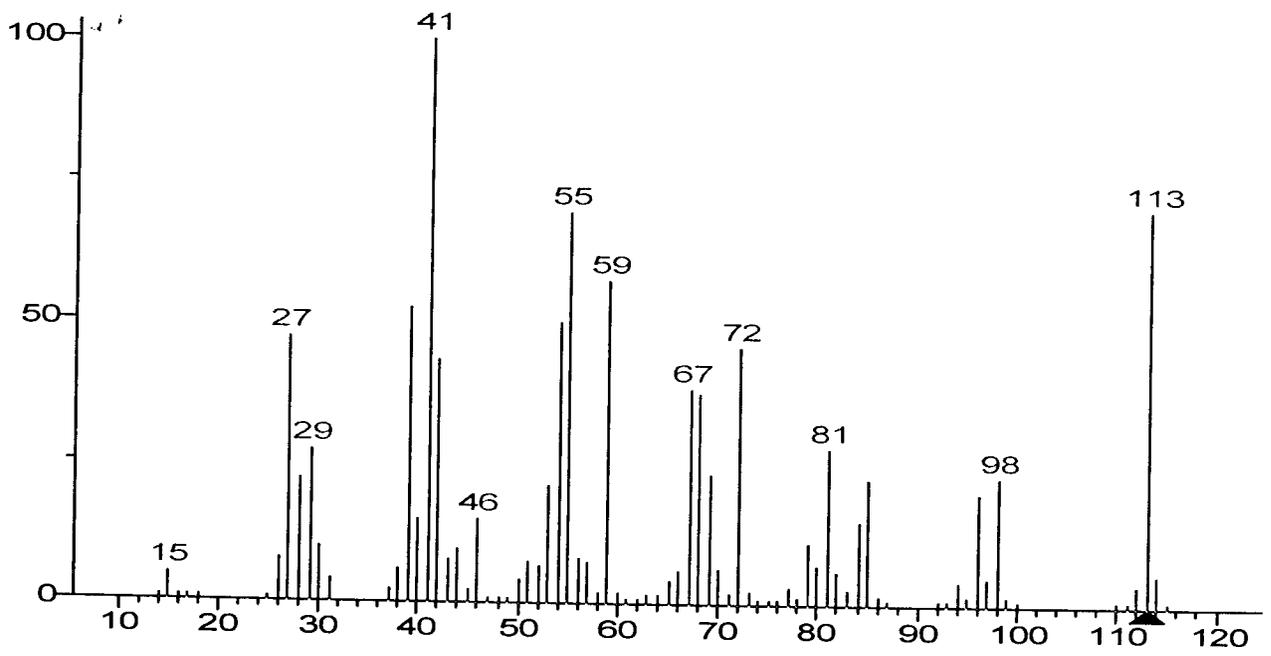
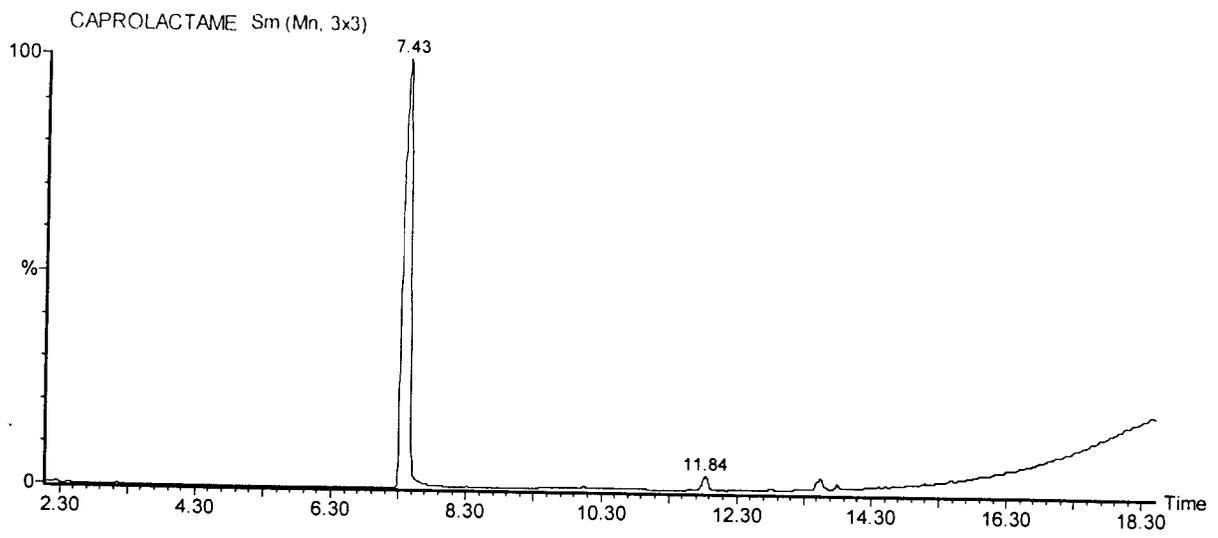
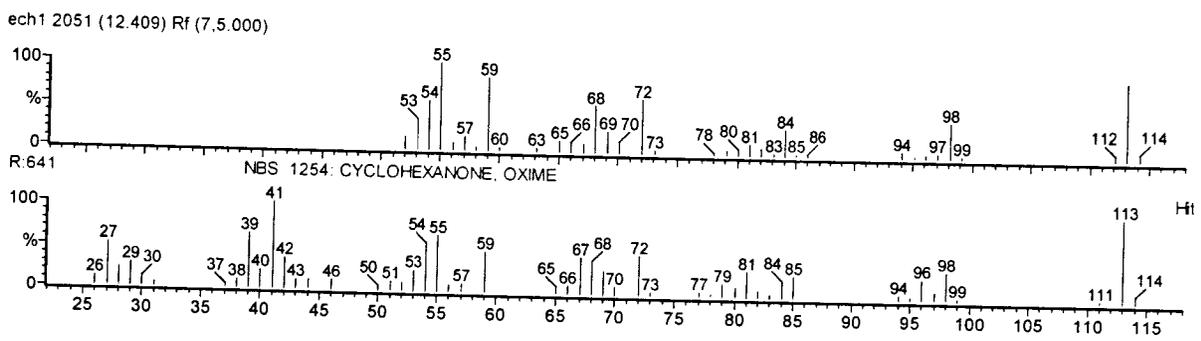
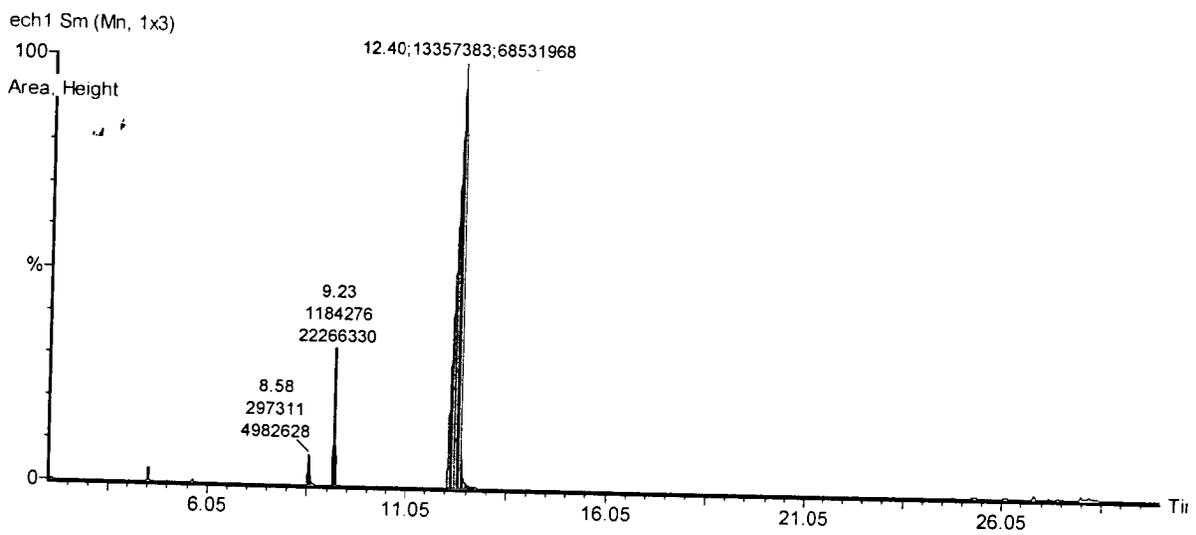
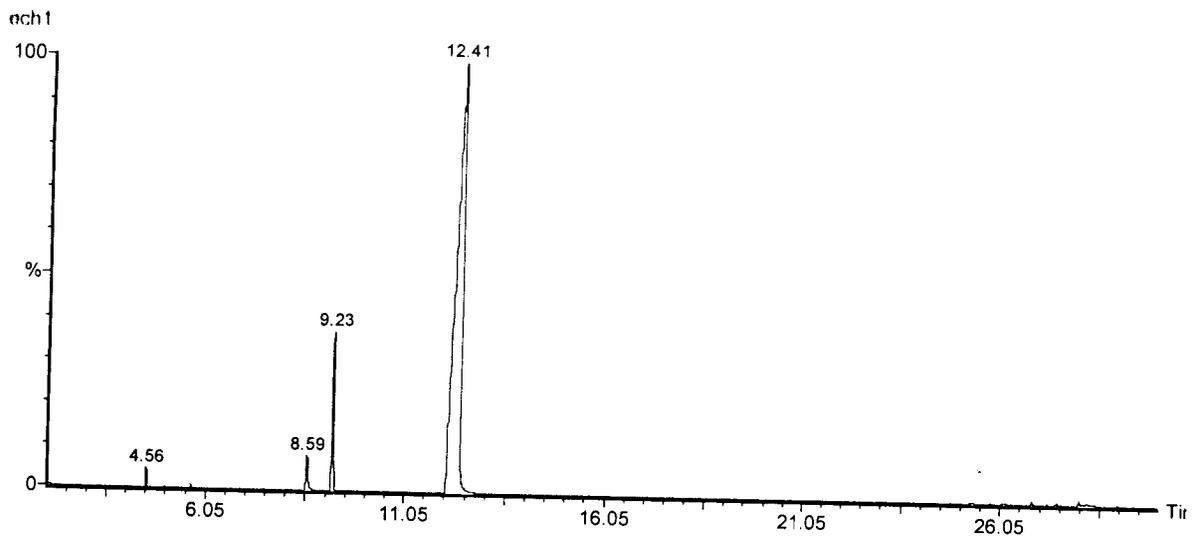


Figure II.3 : Chromatogramme de la Cyclohexanone oxime



**Figure II.4** : Chromatogramme du Caprolactame



**Figure II.5** : exemple d'un Chromatogramme de la réaction du réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science.*, **279**, 548 (1998)
- [2] : S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [3] : 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**, 2633(1999). *Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [4]: 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)
- [5] : E. P. Barrett, L G. Joyner and P. P. Halende, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373 (1951)
- [6]: C. Y.Chen, S. Q. Xiao and M. E. Davis, *Micro. Mater*, **4**, 1 (1995).
- [7]: G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 470 (1983).

# CHAPITRE *III*

*Préparation et caractérisation des  
matériaux mésoporeux de type Fe-SBA-15*

## I. Introduction :

L'incorporation du fer dans les zéolithes et dans les matériaux mésoporeux a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés catalytiques intéressantes telles que l'oxydation des hydrocarbures, décomposition de  $N_2O$  et réduction sélective de  $NO$  et  $N_2O$  en présence d'hydrocarbure ou d'ammoniac [1-3].

Peu de travaux ont été reportés sur l'incorporation du fer dans le matériau mésoporeux SBA-15 par synthèse hydrothermale en milieu acide [4,5] par contre la synthèse en milieu basique de Fe zéolithe et Fe-MCM41 a été largement exploitée [6-10].

Il a été reporté que les espèces de fer dans la charpente des matériaux mésoporeux MCM41 [11], MCM48 [12] et HMS [10] sont en coordination tétraédrique et sont facilement expulsées du réseau et se transforment en oxyde de fer après calcination à haute température pour l'élimination de l'agent structurant.

Les ions métalliques sont généralement sous forme isolée en solution acide par contre en milieu basique ils précipitent facilement pour former les oxydes de métaux ; ainsi les ions métalliques seraient mieux dispersés dans les matériaux mésoporeux préparés en milieu acide.

La majorité des travaux reportant la synthèse de matériau FeSBA-15 concerne l'incorporation du fer par voie post-synthétique. Bell et al [13] ont reporté la présence d'espèces de fer isolées dans le matériau Fe/SBA15 ; ces sites isolés montrent une activité élevée en oxydation sélective. Xiao et al [14] ont reporté la synthèse du matériau mésoporeux FeMFS-9 en milieu fortement acide en utilisant comme précurseur des nanoclusters de FeMFI. L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux siliciques de type SBA-15 a été rapportée par F..Martinez et al. [15] ; 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 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(O-CH_2CH_3)_3$ ), 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 [16-20].

Y.Sun et al [20] 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 (313K°) ; il est connu que les catalyseurs solides à base de fer ne peuvent initier la réaction à une température aussi basse [21] ce qui indique que les nanoclusters d'oxyde de fer sont très actifs dans cette réaction .

E.Byambajav et Y.Ohtsuba[22] 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 [4] 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.

Il nous a paru intéressant de préparer par synthèse hydrothermale les matériaux FeSBA-15 de différents rapports Si /Fe et ceci en milieu faiblement acide en optant pour un protocole différent de celui de Li ; la synthèse de nos matériaux est effectuée au départ en milieu fortement acide, le pH du milieu est ensuite ajusté à 6 par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ; le sel précurseur, le nitrate de fer est ensuite ajouté.

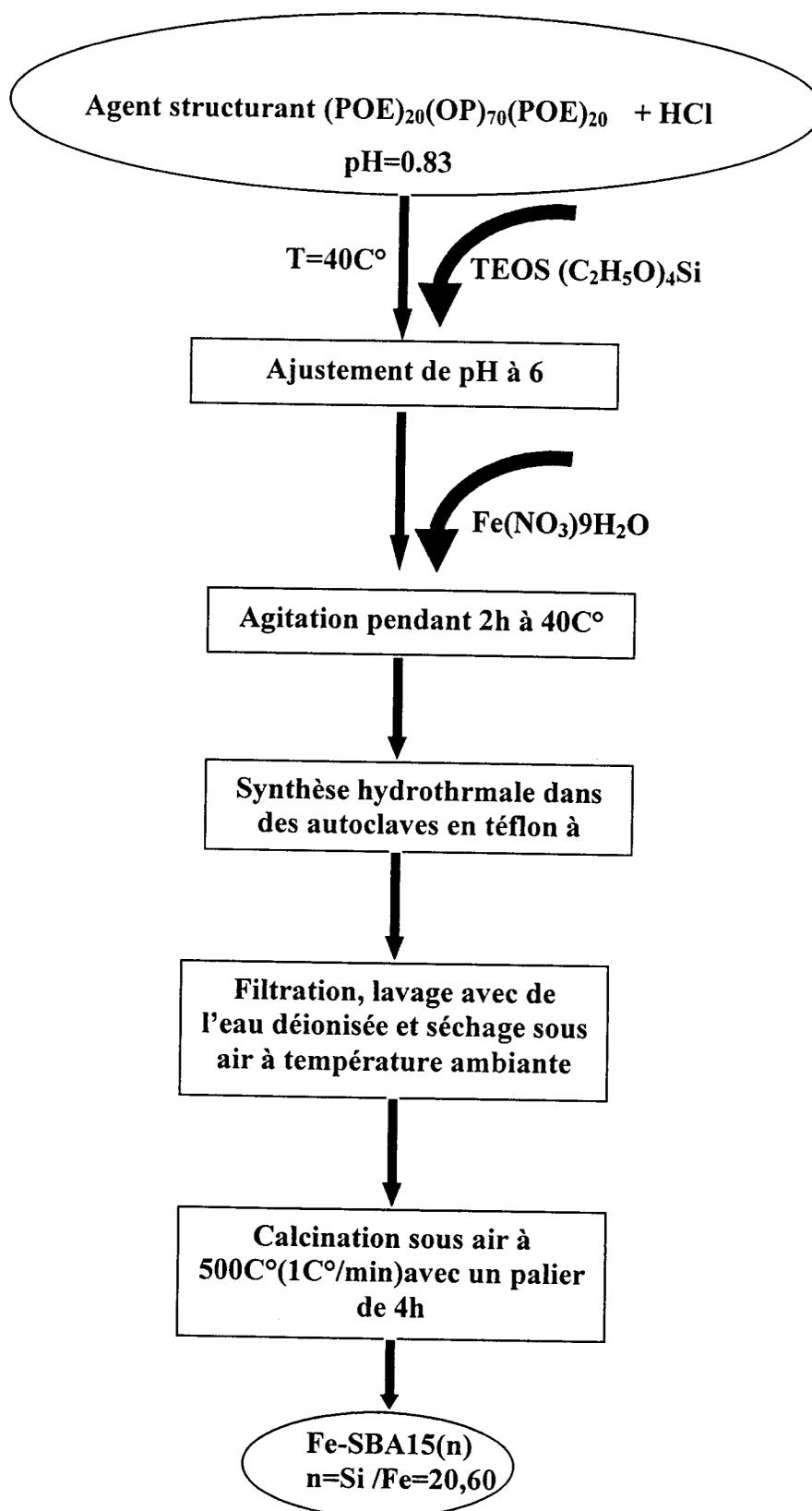
A l'aide des techniques, diffraction des rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie Infra-rouge, et UV visible nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux FeSBA15 de rapports Si/Fe=20 et 60 préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide et en utilisant comme sel précurseur le nitrate de fer.

## **II. Préparation des matériaux mésoporeux de type Fe-SBA-15 en milieu acide**

Les matériaux FeSBA15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide (la figure III.1) en utilisant la composition molaire suivante :

0.97% de HCl / 0.031% de TEOS,  $5.2 \times 10^{-4}$ % de pluronic 123

La quantité de nitrate de fer a été choisie de façon à obtenir les rapports Si/Fe =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement FeSBA15 (20) et FeSBA15 (60).



***Figure III.1 : Protocole de synthèse des matériaux FeSBA15***

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

### III .Résultats :

#### III.1. Etude par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux SBA15 et FeSBA15 de rapports Si/Fe=20 et 60 sont représentés sur la figure III.2.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{200}$ ) sont toujours présentes après insertion du fer dans le matériau mésoporeux SBA15 ce qui montre que la modification par voie directe par le fer n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA15.

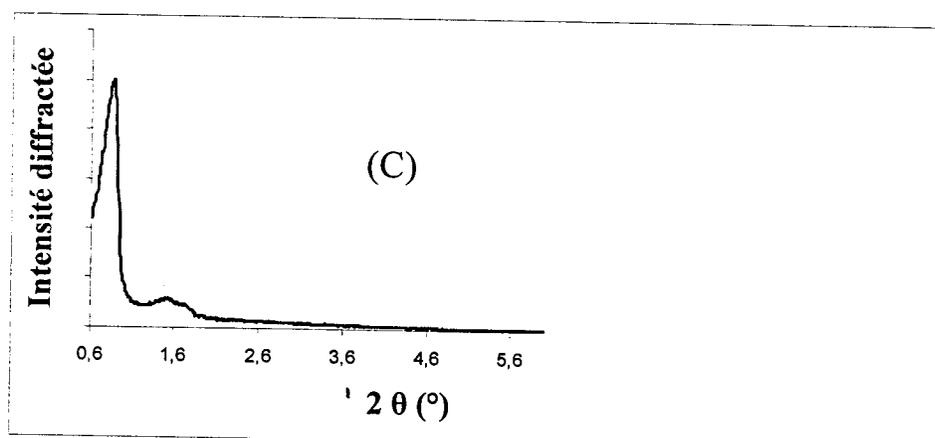
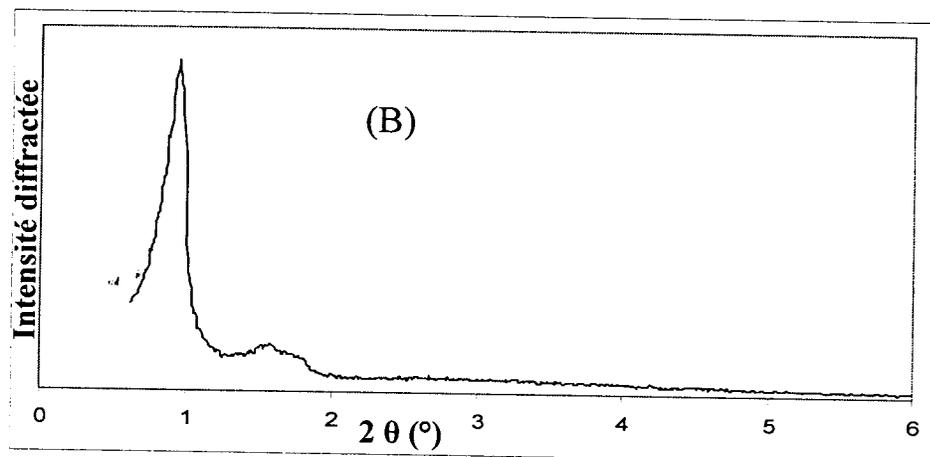
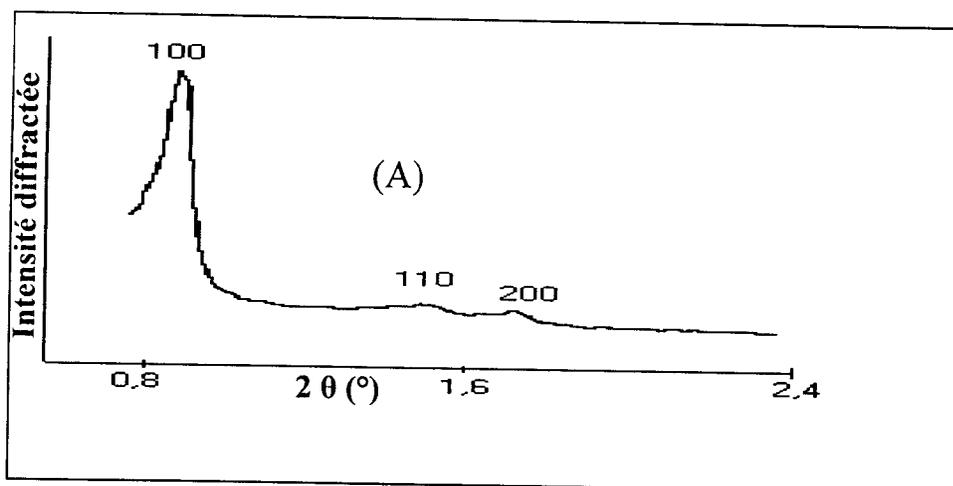
Il faut cependant noter que les réflexions 110 et 200 sont présentes sous forme d'une seule bande large donc moins bien résolues que dans le cas du matériau SBA15 purement silicique.

Ceci peut s'expliquer par la distorsion du réseau après insertion d'un hétéroélément.

La réflexion 100 provient de la répétition régulière de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 sont indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux ; l'absence de ces réflexions secondaires indique un réseau désordonné de canaux.

**Tableau III.1** : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15, FeSBA15 (60) et FeSBA15 (20).

matériaux	SBA-15	Fe-SBA-15	
		60	20
Si/Fe	/	60	20
$d_{100}$ (Å)	96	101.5	91.9
$a$ (Å)	110.8	117.2	106.1



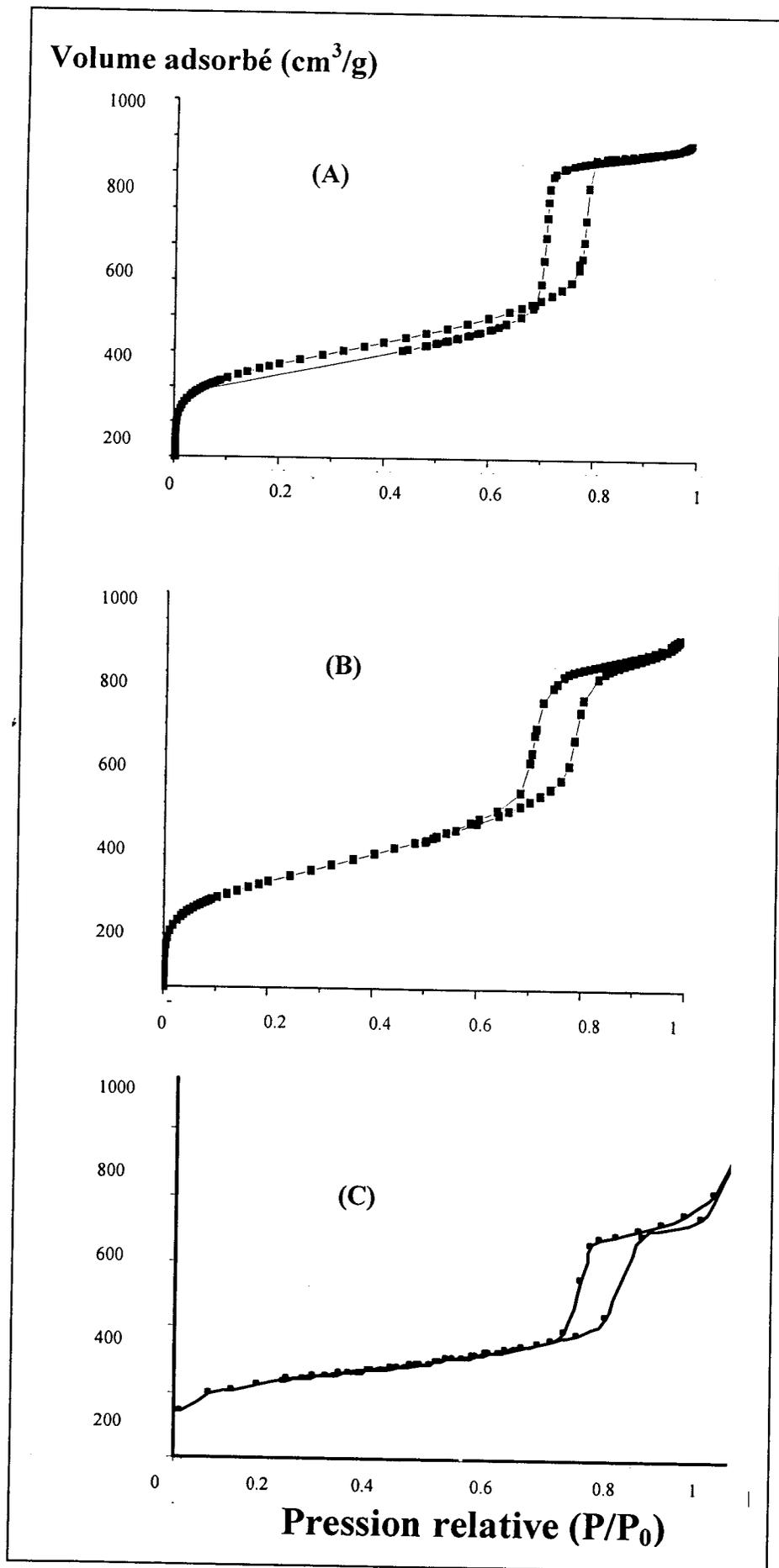
**Figure III.2 :** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) : SBA-15, (B) : Fe-SBA-15(20), (C) : Fe-SBA-15(60)

D'autre part le tableau III.1 montre pour le matériau FeSBA15 (60) un paramètre de maille plus élevé que celui du matériau purement silicique SBA15 ; ceci s'explique par le fait que les cation Fe(III) plus larges (rayon ionique 0.63Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV)(rayon ionique 0.40 Å).

A l'inverse pour le rapport Si/Fe=20 c'est-à-dire à teneur plus élevée en fer, on constate une diminution du paramètre de maille ; ce résultat peut s'expliquer par une condensation plus difficile des ferrosilicates à teneur élevée en fer .un résultat analogue a été observée par El Berrichi et al [23] pour GaSBA15 et par Cheng et al.[24] pour GaMCM41.

### **III.2. Etude par adsorption d'azote:**

Les isothermes d'adsorption désorption d'azote du matériau SBA15 ainsi que celles des matériau mésoporeux FeSBA-15 (20) et Fe/SBA15 (20) préparés respectivement par synthèse hydrothermale et par voie post synthétique sont représentées sur la figure III.3



**Figure III.3:** Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : (A): SBA-15 calciné; (B): Fe/SBA-15 (20) post synthèse [25]; (C): FeSBA-15(20) synthèse hydrothermale

En accord avec la nomenclature définie par l' IUPAC [25], les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux .

Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type H1 qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.

L'inflexion entre les pressions relatives  $P/P_0 = 0,65$  et  $0,85$  correspond à la condensation capillaire. Le saut de condensation capillaire se déplace vers les pressions relatives croissantes quand on passe de la SBA15 à FeSBA15 (20) et à Fe/SBA15 (20) ; ce qui indique que le diamètre poreux augmente après incorporation du fer montrant l'insertion du fer dans la charpente du matériau SBA15 ; ceci montre que la diminution du paramètre de maille

( $a = t+d$ ) du matériau FeSBA15 (20) préparé par synthèse hydrothermale est due à une plus faible condensation des ferrosilicates (épaisseur des murs  $t$  plus faible).

**Tableau III.2** : caractérisations des matériaux mésoporeux SBA-15, Fe/SBA15 (20), FeSBA15 (20).

Matériaux	SBA-15	Fe/SBA-15(a)	FeSBA-15(b)
Si/Fe	/	20	20
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	1011	732	858
Volume poreux (BJH désorption)) ( $cm^3/g$ )	1.22	0.92	1.95

(a) : préparation par voie post-synthétique.

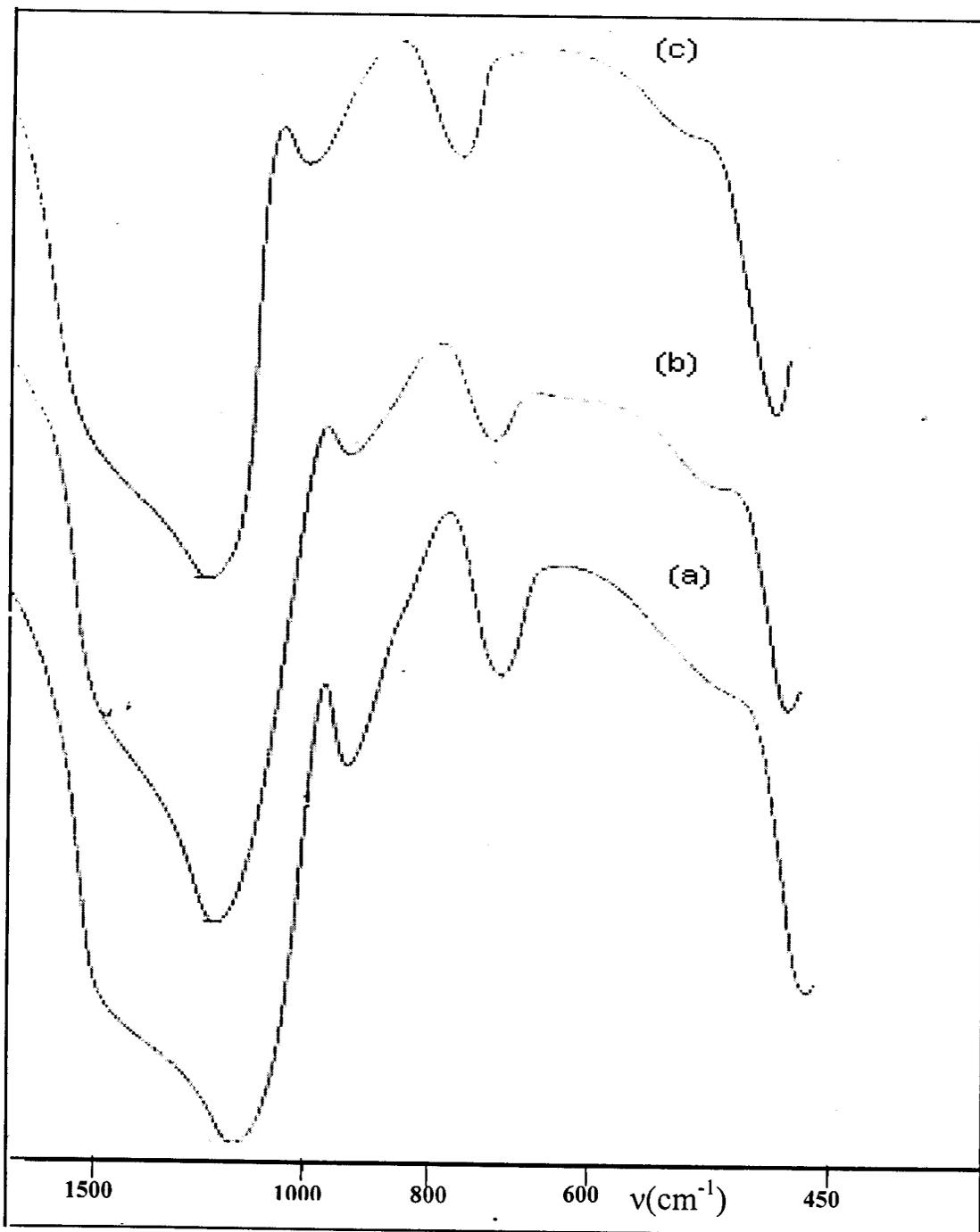
(b) : préparation par synthèse hydrothermale.

D'autre part le tableau III.2 montre que la surface spécifique et le volume poreux du matériau FeSBA15(20), préparé par synthèse hydrothermale, sont plus importants que ceux du matériau Fe /SBA15(20) préparé par voie post-synthétique. La diminution importante de la surface spécifique et du volume poreux du matériau Fe /SBA15 (20) peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de fer les rendant moins accessibles à l'adsorption de l'azote.

La figure III.3 montre pour le matériau FeSBA15 (20) préparé par synthèse hydrothermale, la présence d'une deuxième boucle d'hystérésis aux pressions relatives élevées ce qui peut s'expliquer par une porosité secondaire ou interparticulaire comme cela a été observé par Z. Y. Yuan et al [26] dans le cas du matériau Ga/MCM41.

### **III.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR**

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux FeSBA-15, on ne peut cependant pas conclure si le fer est incorporé dans le réseau ou s'il est extra-réseau. La liaison Fe-O (0.197nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l'échange de Si par Fe doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence assymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles, comme cela a été trouvé dans le cas des matériaux Fe, Al et Ga-MCM-41 [27].



**Figure III.4.** : Caractérisation par spectroscopie FTIR du :  
(a). matériau SBA15 calciné.  
(b). matériau FeSBA15 (60).  
(c). matériau FeSBA15 (20).

Dans notre cas, la bande de vibrations asymétrique Si-O-Si est déplacée vers des nombres d'ondes plus élevés après incorporation du fer. Le comportement opposé observé avec le matériau SBA-15 reste pour le moment sans explication. Pour tous les échantillons, la bande autour de  $960\text{cm}^{-1}$  est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques ; il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné ; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau MCM-41 purement silicique [28].

Le déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés après incorporation du fer peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à la l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs [23].

**Tableau III.3 :** Bandes d'adsorption des matériaux SBA-15 calciné et Fe-SBA-15 (Si/Fe= 20et 60).

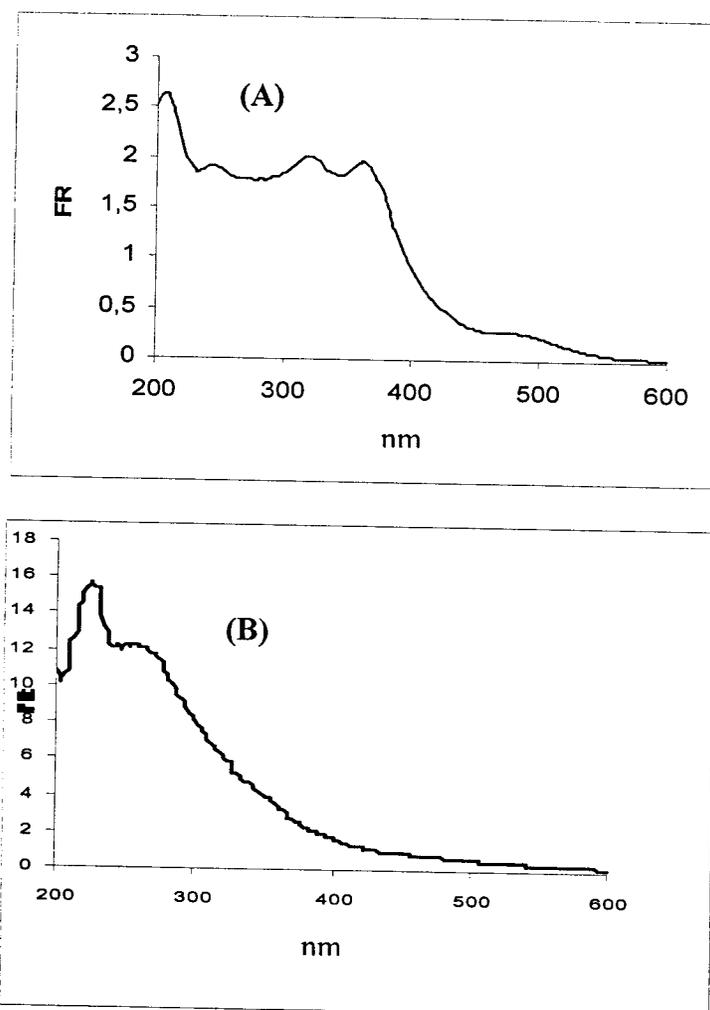
Echantillon	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	SBA-15	Fe-SBA-15	
Si/Fe	/	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1082	1086.85	1086.95
Bande de vibration Si-OH	963	967.05	965.08
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	799	798.8	795.09
Bande de déformation Si-O-Si	471	465.9	460.78

Le tableau III.3 montre le déplacement de la bande de vibration SiOH vers des nombres d'ondes plus élevés après incorporation du fer. Le déplacement de cette bande de  $960\text{cm}^{-1}$ (MCM41 purement silicique) à  $970\text{cm}^{-1}$  pour le matériau LaMCM41 a été attribué à l'insertion du La dans le matériau MCM41 [29].

Le déplacement de la bande SiOH vers des nombres d'ondes plus élevés peut donc être attribué à l'insertion du fer dans le matériau SBA15.

### III.4. Caractérisation par spectroscopie UV visible

Il nous a paru intéressant d'étudier à l'aide de la réflexion diffuse UV-visible la nature des espèces de fer dans le matériau mésoporeux FeSBA15 de rapport Si/Fe=20 avant et après calcination.



**Figure III.5 :** Caractérisation par spectroscopie UV de :  
Fe-SBA15(20)  
(A) : FeSBA15(20) non calciné  
(B) : FeSBA15(20) calciné

Le spectre de FeSBA15 (20) non calciné (figure III.5) montre deux bandes au dessous de 250nm (204nm, 245nm) deux bandes entre 300 et 400 nm. Les bandes au dessous de 250 nm sont attribuées aux ions  $Fe^{3+}$  isolés en coordination tétraédrique et celles entre 300 et 400nm sont attribuées aux nanoclusters d'oxyde de fer ( $Fe_xO_y$ ) [ 1, 30-34].

La bande entre 400 et 600nm attribuée aux grosses particules  $Fe_2O_3$  est absente. Les deux bandes (< 250nm) attribuée aux ions  $Fe^{3+}$  isolés en coordination tétraédrique correspondent au fer du réseau et l'autre probablement à une phase isolée . En utilisant la MET couplée à l'analyse élémentaire par rayons X émis, Kloestra et al [35] ont mis en évidence, pour le matériau AIMCM41 la ségrégation de l'aluminium en phase isolée dans laquelle ce dernier était en coordination tétraédrique. La RMN n'étant pas capable de distinguer l'aluminium en coordination tétraédrique inséré dans la charpente mésoporeux de celui d'une phase annexe extra-reseau.

La figure III.5.B montre après calcination l'exaltation de la bande attribuée aux ions  $Fe^{3+}$  en coordination tétraédrique (<250nm), disparition des bandes attribuées aux nanoclusters d'oxyde de fer (300-400nm) et apparition d'une bande à 258nm (<300nm) attribuée aux ions  $Fe^{3+}$  en coordination octaédrique.

Après calcination, on assiste donc à la redispersion du fer et à son insertion partielle dans le réseau. Rappelons que le matériau FeSBA15 (20) a été préparé en milieu faiblement acide (pH=6) en ajustant le pH par ajout de  $NH_4OH$  ; lors de la calcination, il y'a dégagement de  $NH_3$  ce qui pourrait expliquer l'insertion du fer dans le réseau ; pour les zéolithes desaluminées, en milieu alcalin, il y'a insertion de l'aluminium extra réseau.

L'insertion du fer dans le réseau après calcination du matériau FeSBA15 est en contradiction avec ce qui est observé habituellement avec les matériaux mésoporeux échangés par des métaux où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau.

#### IV. Conclusion

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du fer dans le matériau mésoporeux SBA15 par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide n'entraîne pas de modification structurale du matériaux SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier pour les rapports Si/Fe utilisés (Si/Fe=20 et 60).

Notons qu'à teneur élevée en fer dans le gel de synthèse (Si/Fe=20), la condensation des ferrosilicates est plus faible. Contrairement au matériau Fe/SBA15 (20) préparé par voie post-synthétique, le matériau FeSBA15 (20) préparé par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide présente une porosité secondaire ou interparticulaire.

Il est à noter qu'après calcination du matériau FeSBA15 (20), on assiste à la redispersion du fer et à son insertion partielle dans le réseau.

L'insertion du fer dans le réseau après calcination est en contradiction avec ce qui est habituellement observé avec les métaux où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau.

Ce comportement différent est probablement dû au protocole expérimental que nous avons adopté. L'extraction du métal après calcination des matériaux mésoporeux est un problème majeur car les performances du catalyseur sont souvent attribuées aux sites actifs du réseau.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : S.Bordiga, R.Buzzoni, F.Geobaldo, C.Lamberti, E.Giamello, A.Zecchina, G.Petrini, G.Tozzola, G.Vlaic, *J. Catal.* **158**, 486, (1996).
- [2] : (a) E.Hessen, Q.Zhu, M.Hendrix, A.Overweg, P.Kooyma, M.Sychev, R.Santen, *J. Catal.* **221**-260, (2004) ;  
(b) Q.Zhu, R.Teeffelen, R.Santen, E.Hessen, *J. Catal.* **221**, 575, (2004) ;  
(c) J.Pérez-Ramirez, M.Kumar, A.Brucker, *J. Catal.* **223**, 13, (2004).
- [3] : G.Grubert, M.Hudson, R.Joyner, M.Stockenhuber, *J. Catal.* **196**, 126, (2000).
- [4] : Y.Li, Z.Feng, Y.Lian, K.Sun, L.Zhang, G.Jia, Q.Yang, C.Li **84**, 41-49, (2005).
- [5] : F.Martinez, Y.Hun, G.Stucky, J.Stotelo, G.Ovejero, J.Melero, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **142**, 1109, (2002).
- [6] : Y.Wang, Q.Zhang, T.Shishido, K.Takchira, *J. Catal.* **209**, 186, (2002).
- [7] : N.He, J.Cao, S.Bao, Q.Xu, *Mater.Lett.* **31**, 133, (1997).
- [8] : S.Samanta, S.Giri, P.Sastry, N.Mal, A.Bhaumik, *Ind.Eng.Chem.Res.* **42**, 3012, (2003).
- [9] : A.Tuel, I.Arcon, J.Millet, *J.Chem.Soc.FaradayTrans.* **94**, 3501, (1998).
- [10] : H.Kosslick, G.Lischke, G.Walther, W.Storek, A.Martin, R.Fricke, *Micropor.Mater.* **9**, 13, (1997).
- [11] : N.-Y.He, S.-L.Bao, Q.-H.Xu, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **105**, 85, (1997).
- [12] : B.Echchahed, A.Moen, D.Nicholson, L.Bonneviot, *Chem.Mater.* **9**, 1716, (1997).
- [13] : C.Nozaki, C.Langmair, A.T.Bell, T.D.Tilley, *J.Am.Chem.Soc.* **124**, 13194, (2002).
- [14] : Y.Han, X.Meng, H.Guan, Y.Yu, L.Zhao, X.Xu, X.Yang, S.Wu, N.Li, F.Xiao, *Micropor.Mesopopor..Mater.* **57**, 191, (2003).
- [15] : F..Martinez, Yong-Jin Han, Galen Stucky, J.L Sotelo, G. Ovejero and J.A. Melero, *Stud. Surf. Science. Catal.*, **142**, 1119, (2002).
- [16] : E.Byambajav, Y.Ohtsuka, *Fuel* **82**, 1571, (2002).
- [17] : E.Byambajav, Y.Ohtsuka, *APPL.Catal.A:General* **252**, 193, (2003).
- [18] : Y.M.Wang, Z.Y.Wu, J.H.Zhu, *J.SolidState Chem.* **177**, 3815, (2004).
- [19] : X.Wang, Q.Zhang, Q.Guo, Y.Lou, L.Yang, Y.Wang, *Chem.Commun*, 1396, (2004).
- [20] : Y.Sun, S.Walspurger, J-P.Tessonier, B.Louis, J.Sommer, *Applid Catalysis , A :Generral* , **300**, 1-17, (2006).
- [21] : B.L.Newalkar, J.Olanrewaju, S.Komrneni, *Chem.Mater.* **13**, 552, (2001).

- [22] :E.Byambajav,Y.Ohtsuka,Fuel **82**,1571-1577, (2003).
- [23] : Z.EL Berrichi, L.Cherif, O.Orsen, J.Fraissard, J.P.Tessonier, E.Vanhaecke, B.Louis, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu; Appl.Catal.A, **298**,194, (2006).
- [24] :C.F.Cheng,M.D.Albo,J.Klouski..Chem.Pyhys.Lett.,**250**,328,(1996).
- [25] : F.Hamidi,Mémoire de Magister, Université de Tlemcen(2005).
- [26] : 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**, 153 ,(2000).
- [27] : H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, Micro. Mater., **9**, 133,(1997).
- [28] : S. Schwarz, D. R. Corbin, A.J.Vega, Mater. Research. Soc. Symp. Procc, R. F. Lobo, J. S. Beck, S. L .Suib, D. R. Corbin, M. E.Davis , L. E. Iton, S. I. Zones, Eds: Mater. Research. Soc. Pittsburgh, PA, **421**, 137 ,(1996).
- [29] : A. S. Araujo and M. Jaroniec, J. Coll. Inter. Scien., **218**, 462 ,(1999)
- [30] :A.Řibera,IWC.E.Arends,S.de Vries,J.Pérez-Ramirez,R.Sheldon,J.Catal.**195**,287,(2000).
- [31] :Z.Sobalik,V.Vondrova,Z.Tvaruzkova,B.Wichterlova,Catal.Today**75**,347,(2002).
- [32] : J.Pérez- Ramirez,F.Kapteijn,J.C.Groen,A.Doménech,G.Mul,J.A.Moulijn, J.Catal.**214**,33,(2003).
- [33] :G.Lehmann,Z.Phys.Chem.Neue Folge**72**,279,(1970).
- [34] :H.H.Tippins,Phys.Rev.B,**1**,126,(1969).
- [35] :K.R.Klostra,H.W.Zandbergen et H.Van Bebbum,Catal.Letters,**33**,157,(1995).

# CHAPITRE *IV*

*Préparation et caractérisation des matériaux  
mésoporeux de type Al-SBA-15*

## I. Introduction:

Afin de conférer aux MTS des propriétés catalytiques acides, de nombreux auteurs ont cherché à substituer d'une façon isomorphe du silicium de la structure par de l'aluminium. En 1992, Beck et al. [1] ont été les premiers à élaborer des silicoaluminates de type Al-MCM41 par synthèse directe en utilisant de l'aluminate de sodium comme source d'aluminium. L'incorporation de celui-ci en coordination tétraédrique, dans les tamis moléculaires mésoporeux, dépend fortement de la nature de la source d'aluminium (Tableau IV.1).

Il est communément admis que les atomes d'aluminium adaptant une configuration octaédrique correspondent à de l'aluminium extra-réseau tandis que les espèces tétraédriques seraient en revanche insérées dans la matrice [2,3-10]. Par analogie avec les zéolithes, les termes intra et extra-réseau sont utilisés bien que les murs des matériaux mésoporeux ne soient pas parfaitement cristallisés. Cependant, certains travaux font état d'espèce hexacoordinées qui seraient intra-réseau [5] ou partiellement connectées à la matrice [10].

L'utilisation de sources polymériques comme la pseudoboehmite conduit à la formation partielle d'espèces aluminiques octaédriques quel que soit le rapport Si/Al [11-13]. En revanche, l'utilisation des précurseurs monomériques, possédant une meilleure solubilité permet une meilleure incorporation de l'aluminium. En effet l'aluminate de sodium ou le sulfate d'aluminium permet d'incorporer ce dernier sous la forme tétraédrique en quantité plus importante, ainsi Borade et Clearfield [14] obtiennent des aluminosilicates Al-MCM41 avec un rapport Si/Al=2 sans observer d'aluminium octaédrique. Schmidt et al. [15] ont synthétisé un aluminosilicate structuré Al-MCM41 avec un rapport Si/Al=8,5. D'après Janicke et al. [12] l'utilisation de l'isopropoxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OiPr})_3$  permet de contrôler l'incorporation de l'aluminium dans la charpente de la silice MCM41, de conserver la « cristallinité » du matériau AlMCM-41, d'obtenir des surfaces spécifiques et des diamètres de pores élevés, et d'avoir l'aluminium sous forme tétraédrique, même à de faibles rapports Si/Al.

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

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

<sup>a</sup> rapport obtenu après calcination

<sup>b</sup> déterminé par RMN RAM <sup>27</sup>Al après calcination ; T : coordination tétraédrique,

O : coordination octaédrique

<sup>c</sup> les auteurs ne précisent pas s'il s'agit du rapport avant ou après traitement thermique

<sup>d</sup> calciné après une extraction préalable (EtOH + NaCl)

Janicke et al [12], et Reddy et Song [17] ont reporté que l'aluminium isopropoxide est une meilleure source d'aluminium comparativement au sulfate d'aluminium et à la pseudobohmite. A l'inverse Luan et al. [8] affirment que la meilleure source d'aluminium est le sulfate d'aluminium tandis que Borade et Clearfield [10], Occelli et al [18], Badamali et al. [19], Sakthivel et al. [20] affirment que c'est l'aluminate de sodium qui permet une meilleure incorporation de l'aluminium dans le réseau. De plus l'aluminate de sodium comme source d'aluminium permet d'obtenir des matériaux avec une densité et force de sites acides plus élevées comparativement à d'autres sources d'aluminium.

En procédant par ajustement de pH répété, avec l'aluminate de sodium comme source d'aluminium, Ryoo et al. [21] ont obtenus des Al-MCM41 avec une excellente uniformité de structure et un rapport Si / Al = 39. Sun et al. [22] avec de l'aluminate de sodium ou du sulfate d'aluminium comme source d'aluminium ont pu obtenir des rapports de 32 et de 14. Biz et al. [23] ont tenté d'utiliser Al(OH)<sub>3</sub> ou NaAlO<sub>2</sub> comme source d'aluminium. La synthèse a été effectuée en milieu basique à 110°C pendant une semaine.

La RMN <sup>27</sup>Al montre que, les espèces d'aluminium sont en coordination tétraédrique ; après la calcination les espèces en coordination octaédrique apparaissent.

La calcination étape permettant la libération de la porosité du matériau, est souvent responsable d'une désalumination du matériau. La vapeur d'eau générée durant la combustion des molécules organiques sous air produit une désalumination partielle de l'échantillon [11]. Ce phénomène peut être atténué à l'aide de deux méthodes; la première méthode consiste à traiter le matériau en atmosphère anhydre d'azote [24], ce traitement entraîne la décomposition du structurant en deux étapes catalysées par les groupes Si-OH et les atomes d'aluminium tétraédriques. Une deuxième méthode proposée par Schmidt et al. [25] consiste à avoir recours aux techniques d'extraction en utilisant le système heptane/éthanol/HNO<sub>3</sub> comme solvant, Elle permet d'éliminer les molécules organiques associées aux Si-OH sans éliminer toutes celles qui sont associées aux ions aluminium, ceci montre que l'interaction template-aluminium est plus forte que celle template Si-OH.

Les composées silicoaluminiques mésoporeux que l'on vient de décrire peuvent également être obtenus en utilisant des surfactants neutres. Bagshaw et al. [26] ont synthétisé ces matériaux à l'aide de polyoxydes d'éthylène non ioniques (N<sup>o</sup>I<sup>o</sup>) comme agent structurant. L'utilisation d'amines primaires (S<sup>o</sup>I<sup>o</sup>) a permis à Tuel et al. [27] d'obtenir des solides mésoporeux après traitement thermique avec un rapport Si/Al = 38 sans que l'aluminium hexacoordinné ne soit détecté.

Ces auteurs ont éliminé l'agent structurant par des méthodes d'extraction (Ethanol + NaCl), ou par une combinaison de ces dernières avec des traitements thermiques subséquents. Cependant, la présence d'aluminium tétracoordinné dans la matrice implique qu'une partie des amines soit protonée afin de maintenir l'électroneutralité du matériau.

De ce fait, l'extraction des ions ammonium résultants, n'est possible que si des cations compensateurs sont présents dans le milieu. L'examen des spectres RMN de <sup>27</sup>Al de l'échantillon natif, calciné, extrait, ou extrait suivi d'une calcination, de matériaux synthétisés selon la voie S<sup>o</sup>I<sup>o</sup>, (rapport Si/Al=21) montre que le pic caractéristique de l'aluminium extra réseau n'apparaît que pour le produit calciné.

Ces résultats sont très intéressants dans la mesure où ils permettent d'éviter les étapes de traitement thermique qui sont généralement responsables d'une désalumination mais également d'une déshydroxylation. Cette dernière peut être responsable d'une augmentation relative de la population de sites acides de Lewis au détriment des sites acides de Bronsted [10,21-25]. Rappelons qu'afin de générer de l'acidité, les ions compensateurs du solide Na<sup>+</sup>-Al-MCM41 sont échangés avec NH<sub>4</sub>Cl; la calcination conduit aux échantillons [H<sup>+</sup>]-Al-MCM-41 acides. L'aluminium structural dans le matériau Al-MCM41 est instable et est facilement converti en Al non structural, car les cations H<sup>+</sup> ne sont pas capables de contrebalancer la charge négative de cette structure [28].

O'Neil et al. [29] ont synthétisé les matériaux Al-MCM41 par post-synthèse en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium et CO<sub>2</sub> supercritique comme solvant; ce dernier est caractérisé par une faible viscosité et une bonne diffusion [46,47] ce qui facilite l'incorporation dans les pores et une bonne dispersion de l'aluminium. Après calcination de ces matériaux à 900°C pendant 4 h sous flux d'azote saturé de vapeur d'eau, les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sur ces échantillons conservent leur allure originelle avec une diminution de la surface spécifique et du volume poreux limitée à 15%. Cette stabilité a été confirmée par les diffractogrammes X. En revanche, cette stabilité n'a pas été observée pour des matériaux préparés par greffage en milieu anhydre (hexane) avec l'isopropoxyde d'aluminium comme source d'aluminium [48] et pour des rapports Si/Al < 10.

Ces résultats confirment les travaux de Mokaya et al. [48] qui montrent que la surface spécifique et le volume poreux des matériaux Al-MCM41 préparés par greffage dans l'hexane diminuent de 24 et 42% respectivement pour un rapport Si/Al=10. Zhao et al. [30] ont immobilisé AlCl<sub>3</sub> sur des silices MCM41 (avec et sans silylation) dans le benzène. Ces auteurs ont étudié la stabilité de ces matériaux dans le cadre de l'isopropylation du naphthalène en phase liquide à 200°C, au cours de tests réactionnels successifs, le catalyseur étant régénéré par calcination à 400°C. Pour les matériaux Al-MCM41 silylés la conversion se conserve d'un test à l'autre, en revanche pour des silices Al-MCM41 (non silylées) la conversion chute de 85 à 33%. Les spectres RMN de <sup>27</sup>Al pour des matériaux Al-MCM41 silylés avant et après la réaction sont identiques, en revanche, pour leurs homologues non silylés le spectre RMN de <sup>27</sup>Al après la réaction est moins résolu et présente un rapport signal/bruit faible indiquant un lessivage de l'aluminium qui se produit pendant la réaction. On peut donc conclure que les matériaux Al-MCM41 silylés sont stables et sont réutilisables car la silylation rend ces matériaux plus hydrophobes.

Shen et Kawi [31] ont étudié la stabilité des silices Al-MCM41 lors de traitements dans l'eau bouillante pendant différentes périodes (24h, une semaine, un mois). Après traitement hydrothermal pendant 24h la surface spécifique de la silice pure MCM41 chute de 1294 à 215 m<sup>2</sup>/g, tandis que pour les matériaux Al-MCM41 (surface au voisinage de 1000 m<sup>2</sup>/g) elle reste toujours élevée (900 m<sup>2</sup>/g) même après le traitement hydrothermal pendant une semaine. Dans le cas d'un traitement pendant un mois la surface spécifique chute à 538, 669, 629 m<sup>2</sup>/g respectivement pour des rapports Si/Al = 50, 25, 10. Les isothermes d'adsorption-desorption montrent la disparition de l'étape de la condensation capillaire prouvant l'effondrement de la structure mésoporeuse

Par greffage d'aluminium sur une silice MCM41 dans l'hexane sec en utilisant l'isopropoxyde d'aluminium comme précurseur d'aluminium, Mokaya et Jones [47] ont obtenu un matériaux Al-MCM41 avec différents rapports (Si/Al=38,5 ; 20 ; 11 ; 2,6 ; 1) gardant toutes les caractéristiques texturales d'une MCM41 pure. La RMN <sup>27</sup>Al montre que la majeure partie de l'aluminium est en coordination tétraédrique pour les faibles teneurs en aluminium. Lorsque cette dernière devient importante la concentration en aluminium octaédrique devient non négligeable.

Y. Oumi et al.[32] ont préparé le silicoaluminate Al-MCM41 par post-synthèse dans le toluène sec en utilisant des concentrations variables de trimethylaluminium (TMA).

Ces matériaux sont caractérisés avant calcination par DRX et RMN  $^{27}\text{Al}$ . Ces techniques montrent qu'ils possèdent la structure hexagonale du matériau de départ, et que l'aluminium est en coordination tétraédrique jusqu'à un rapport Si/Al=4. Cependant une calcination à trop haute température  $> 800^\circ\text{C}$  provoque un abaissement de la symétrie du matériau.

Par ailleurs Ryoo et al.[33] ont greffé l'aluminium sur la surface des silices MCM41 et MCM48 dans l'éthanol en utilisant  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  comme précurseurs. Contrairement à ce qui a été observé précédemment, la RMN de  $^{27}\text{Al}$  montre que la calcination à  $550^\circ\text{C}$  favorise la formation d'aluminium tétraédrique au détriment de l'aluminium octaédrique.

L'incorporation d'aluminium dans les SBA-15 a été réalisée en premier lieu par greffage [34]. Après traitement préalable pour éliminer l'eau adsorbée, les silices SBA-15 sont mises en contact avec du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) dans le chloroforme.

Différents rapport Si/Al ont été obtenus (Si/Al=17 jusqu'au Si/Al= 242). Dans tous les cas on note la présence d'aluminium en coordination tétraédrique et octaédrique. Le choix du précurseur aluminique semble être de première importance. L'utilisation de précurseurs monomériques comme l'aluminate de sodium permet d'obtenir une meilleure incorporation de l'aluminium (site tétraédrique). Avec ce dernier précurseur, un rapport Si/Al=20 peut être ainsi atteint sans que l'aluminium extra-réseau puisse être détecté [35].

Les auteurs en déduisent que la présence de cations  $\text{Na}^+$ , favorise l'alumination dans le réseau de silice. Ces cations équilibrent la charge négative associée aux aluminiums du réseau. L'activité catalytique du matériau AISBA-15 dans le craquage du cumène est supérieure à celle d'une AIMCM-41 [36].

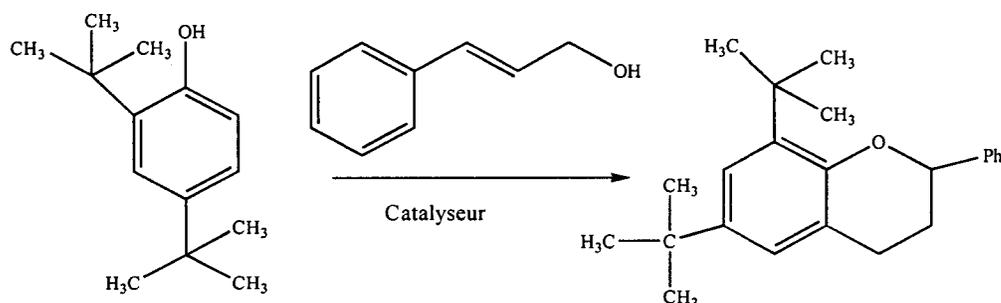
Luan et al. [35] ont introduit l'aluminium dans le matériau SBA-15 calciné via trois procédures de post-synthèse ; en faisant réagir le matériau SBA-15 avec  $\text{AlCl}_3$  dans l'éthanol sec (1<sup>ère</sup> voie), avec l'isopropoxyde d'aluminium dans l'hexane sec (2<sup>ème</sup> voie), et avec une solution aqueuse d'aluminate de sodium (3<sup>ème</sup> voie) ; Ils ont montré que :

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

Zeng et al. [37] ont synthétisé le matériau Al-SBA15 avec différent rapport Si /Al par voie post synthétique en utilisant  $\text{AlCl}_3$  comme source d'aluminium et on opérant en présence du tetramethylammonium hydroxide (TMA OH). Ils ont montré que la composition de la solution joue un rôle majeur sur le rapport Si/Al du produit final ; l'augmentation du rapport  $[\text{TMAOH}] / [\text{Al}]$  ou de la concentration d'aluminium conduit à l'accroissement de la quantité d'aluminium insérée dans la charpente.

W.Hu et al [38] ont étudié la nature et la densité des sites acides dans les matériaux Al-SBA15 de différents rapports Si/Al en utilisant les technique RMN  $\text{Al}^{27}$ ,  $\text{Si}^{29}$ ,  $\text{H}^1$ ,  $\text{P}^{31}$ ,  $\text{C}^{13}$ . Après adsorption de molécules basiques telles que l'oxyde de tetramethylphosphine , le tetramethylphosphine et l'acétone , des signaux de ces molécules sondes adsorbées sur les sites acides de bronsted ont été observés sur les spectres RMN de  $\text{C}^{13}$ ,  $\text{P}^{31}$ . Ces sites acides sont attribués aux groupes silanols. Ces auteurs ont montré que ces matériaux sont démunis de sites acides de lewis.

Du point de vue de la catalyse, ces matériaux présentent tous une acidité plus au moins prononcée permettant des réactions de craquage ou d'alkylation. Leur large porosité permet ce type de réaction avec de grosses molécules comme la réaction de type Friedel-Craft entre le 2,4-di-tert-butylphénol avec l'alcool cinnamique (Figure IV.1) [39]. Comparativement, l'emploi d'une zéolithe Y acide ne permet pas d'obtenir de conversion significative. Ce résultat montre l'intérêt des matériaux mésoporeux structurés pour la réactivité des substrats encombrants.



**Figure IV.1:** Alkylation type Friedel-Crafts de 2,4-di-tert-butylphénol.

Le matériau SBA-15 est une silice synthétisée dans un milieu fortement acide dans lequel la plupart des sources aluminiques se dissolvent, il semble à priori que la synthèse directe du matériau Al-SBA-15 (par l'ajout du précurseur d'aluminium dans le gel avant la synthèse hydrothermale) est peu probable. La synthèse directe de matériaux Al-SBA15 est beaucoup plus difficile à réaliser. Cependant Yue et al. [40] ont réussi pour la première fois une synthèse de ce type à pH=1,5 en utilisant le tri-tert(butoxyde) d'aluminium comme source d'aluminium, suivi par un traitement hydrothermal à 100°C pendant 48h. Le matériau formé, AlSBA15 garde les mêmes propriétés structurales que la SBA15 pure et la majeure partie d'aluminium incorporé se trouve sous forme tétraédrique. La faible quantité d'aluminium extra réseau peut être éliminée par lavage au chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl). En plus de présenter des caractéristiques structurales meilleures que les silices Al-SBA15 préparées par greffage le catalyseur Al-SBA15 obtenu par synthèse directe a une activité supérieure dans la réaction de craquage du cumène à température identique.

A. Vinu et al. [41] ont également préparé les matériaux AISBA15 ( $7 < \text{Si}/\text{Al} < 2.5$ ) par synthèse hydrothermale ; ils ont montré d'une part que la structure est maintenue même pour un faible rapport Si/Al et d'autre part que les propriétés texturales varient avec l'accroissement de la quantité d'aluminium insérée. Il est à noter qu'à l'exception du matériau AISBA15 de rapport Si/Al =7, l'aluminium est exclusivement en coordination tétraédrique. Ces auteurs ont rapporté que ces matériaux AISBA15 sont très actifs dans la butylation du phénol en phase vapeur en utilisant comme agent d'alkylation le butanol tertiaire. Il est à noter que le rapport Si/Al dans le gel de synthèse et dans le produit final sont très différents ; à titre d'exemple pour un rapport Si/Al=27 dans le gel de synthèse, le rapport Si/Al est égal à 215 dans le produit final ; ceci met bien en évidence la difficulté d'insérer dans la charpente l'aluminium en milieu fortement acide.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de synthétiser les matériaux AISBA15 en milieu faiblement acide, en ajustant le pH à 6.

## **II. Préparation des matériaux mésoporeux de type Al-SBA-15 en milieu acide**

La préparation des matériaux Al-SBA15 par synthèse hydrothermale a été effectuée en utilisant la composition molaire :

0.97% de HCl, 0.031% de TEOS,  $5.2 \times 10^{-4}$ % de pluronic 123

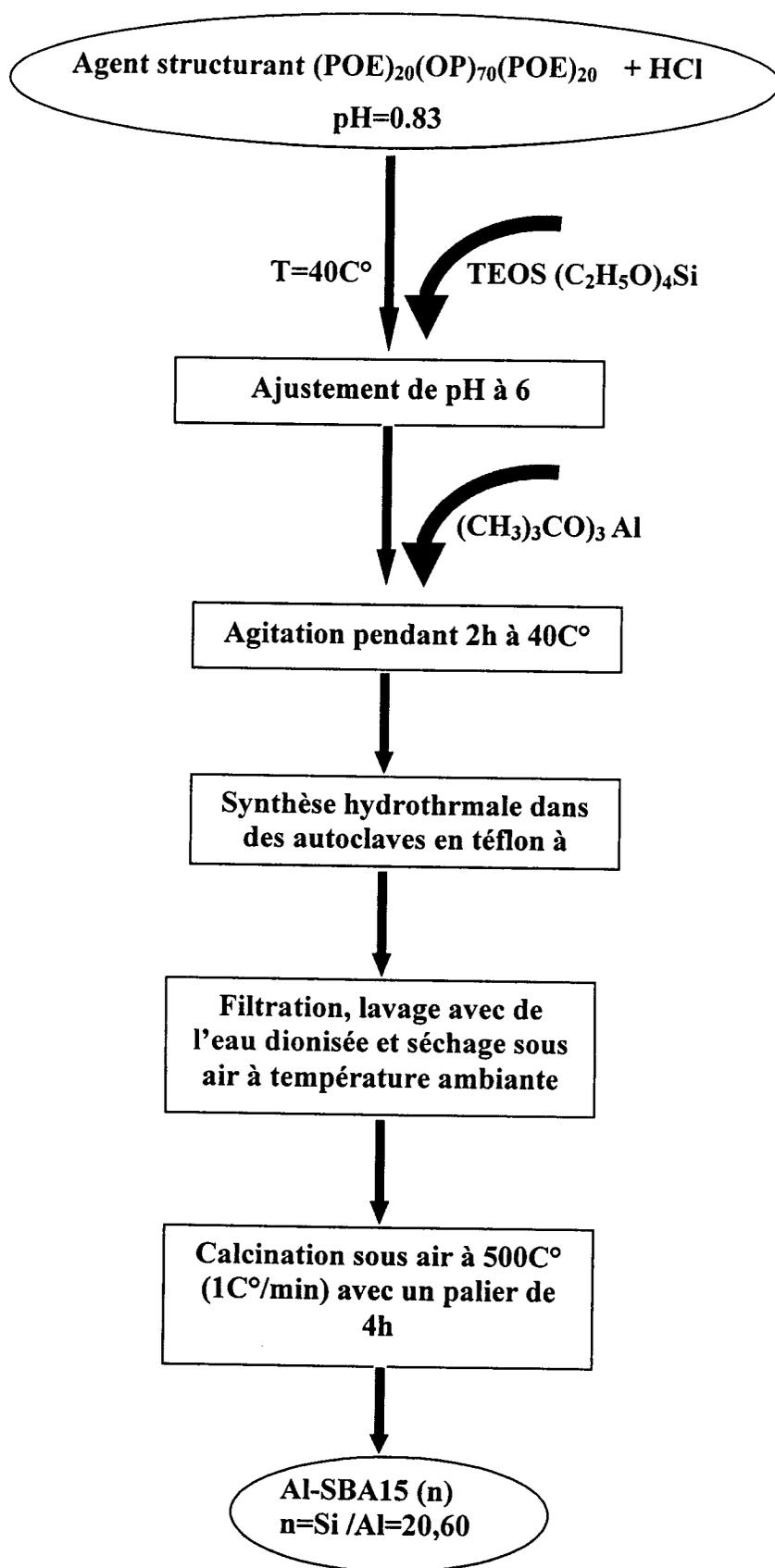
et en opérant selon le protocole de la figure IV.2.

La quantité d'aluminium triterbutoxide est choisie de façon à avoir les rapports Si/Al=20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement AlSBA15 (20) et AlSBA15 (60).

### **III. RESULTAS :**

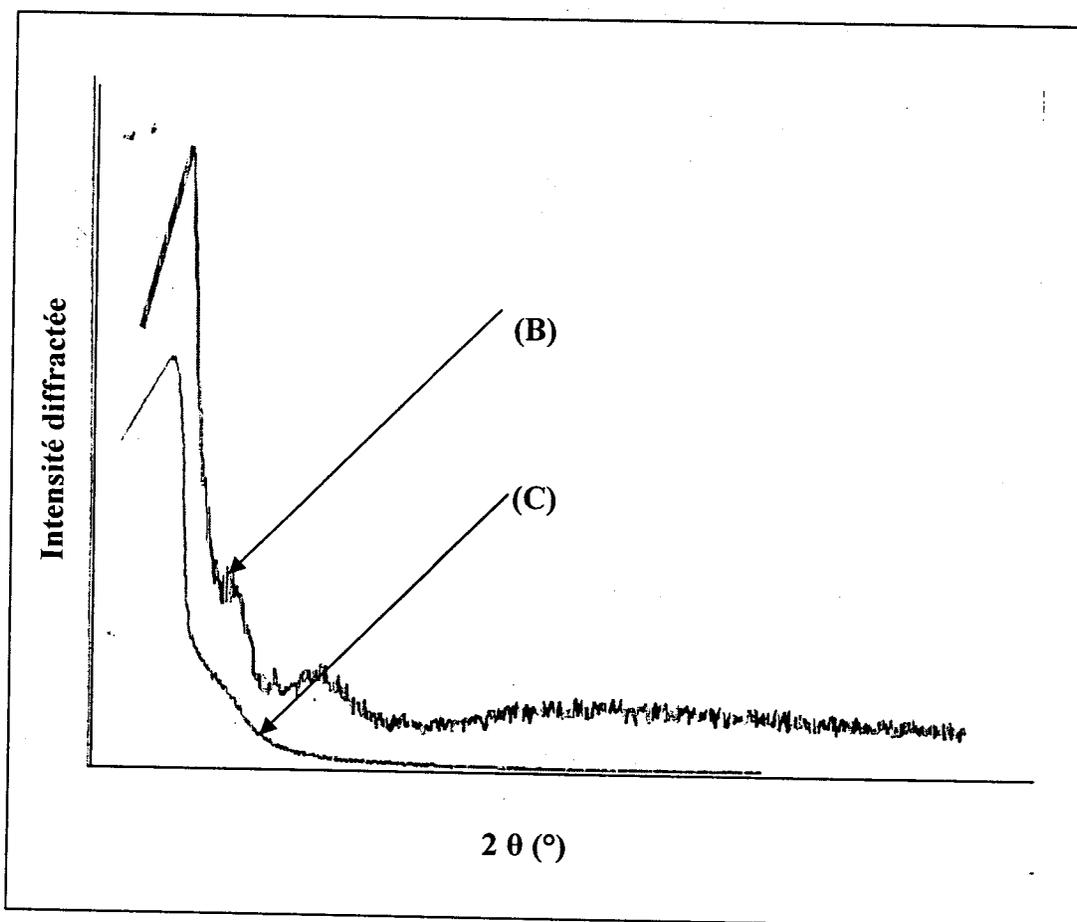
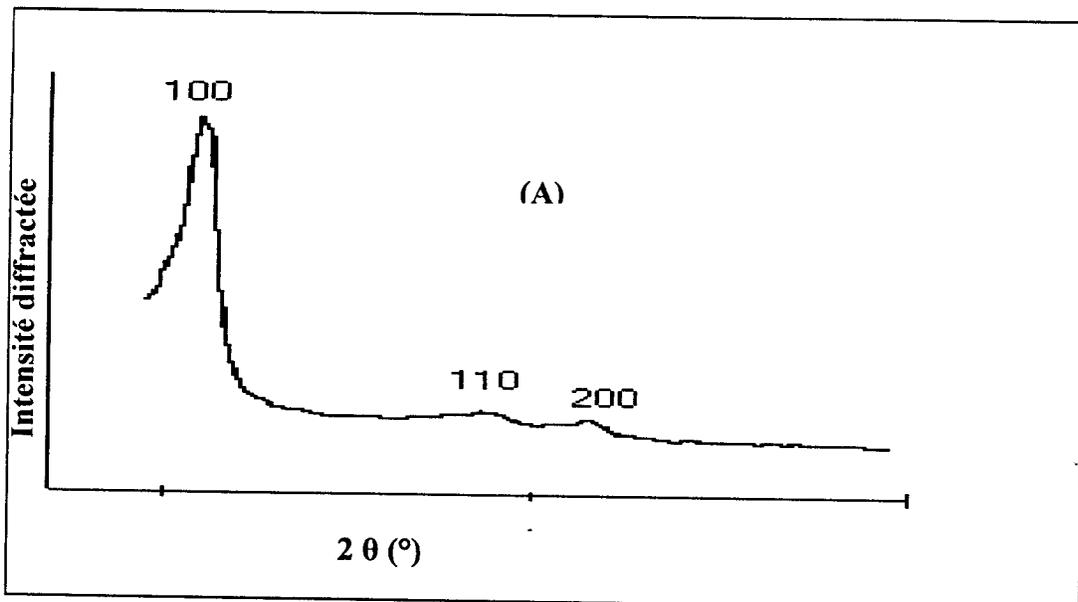
#### **III .1. Étude par diffraction des rayons X :**

Nous avons étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux SBA-15 et AlSBA15 de rapport Si/Al = 20 et 60. Les spectres de diffraction des rayons X de ces matériaux sont reportés sur la figure IV.3.



***Figure IV.2 : Protocole de synthèse des matériaux AlSBA15***

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



**Figure IV.3.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux :  
 (A) : SBA15, (B) : AISBA15(20), (C) : AISBA15(60)

On voit que l'incorporation de l'aluminium entraîne un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles et donc vers les distances interréticulaires plus élevées donnant des paramètres de maille plus élevés que celui du matériau SBA15 purement silicaté (Tableau IV.2).

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

Échantillons	Rapport Si/Al	$d_{100}$ (Å)	a (Å)
SBA15	/	96	110.8
Al-SBA15	60	137.5	159
Al-SBA15	20	144.7	167
Al/SBA15 (60)*	60	105	121
Al/SBA15 (20)*	20	99.5	115

\* ces matériaux ont été préparés par voie post-synthétique en utilisant comme source d'aluminium l'aluminate de sodium [49].

La substitution de Si par Al entraîne une augmentation du paramètre de maille car la liaison AlO(1.75 Å) est plus longue que celle de SiO(1.60 Å)[ 14].

Il est à noter que pour un même rapport Si/Al dans le gel de synthèse, les matériaux AlSBA15, préparés par synthèse hydrothermale par ajustement de pH à 6, ont un paramètre de maille nettement plus élevé que ceux préparés par voie post synthétique et ceci quelque soit le rapport Si/Al (tableau IV.2).

Vinu et al. [41] ont reporté la synthèse de matériaux AlSBA15 en milieu fortement acide ; pour un rapport Si/Al=14 dans le gel de synthèse (teneur en Al plus élevée que celles que nous avons utilisées pour la synthèse de nos matériaux) le paramètre de maille est de 102.3 Å donc beaucoup plus faible que les paramètres de maille des matériaux que nous avons préparés en milieu faiblement acide.

Ces résultats mettent bien en évidence que l'incorporation de l'aluminium est meilleure par synthèse hydrothermale en ajustant le pH à 6.

### III.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR

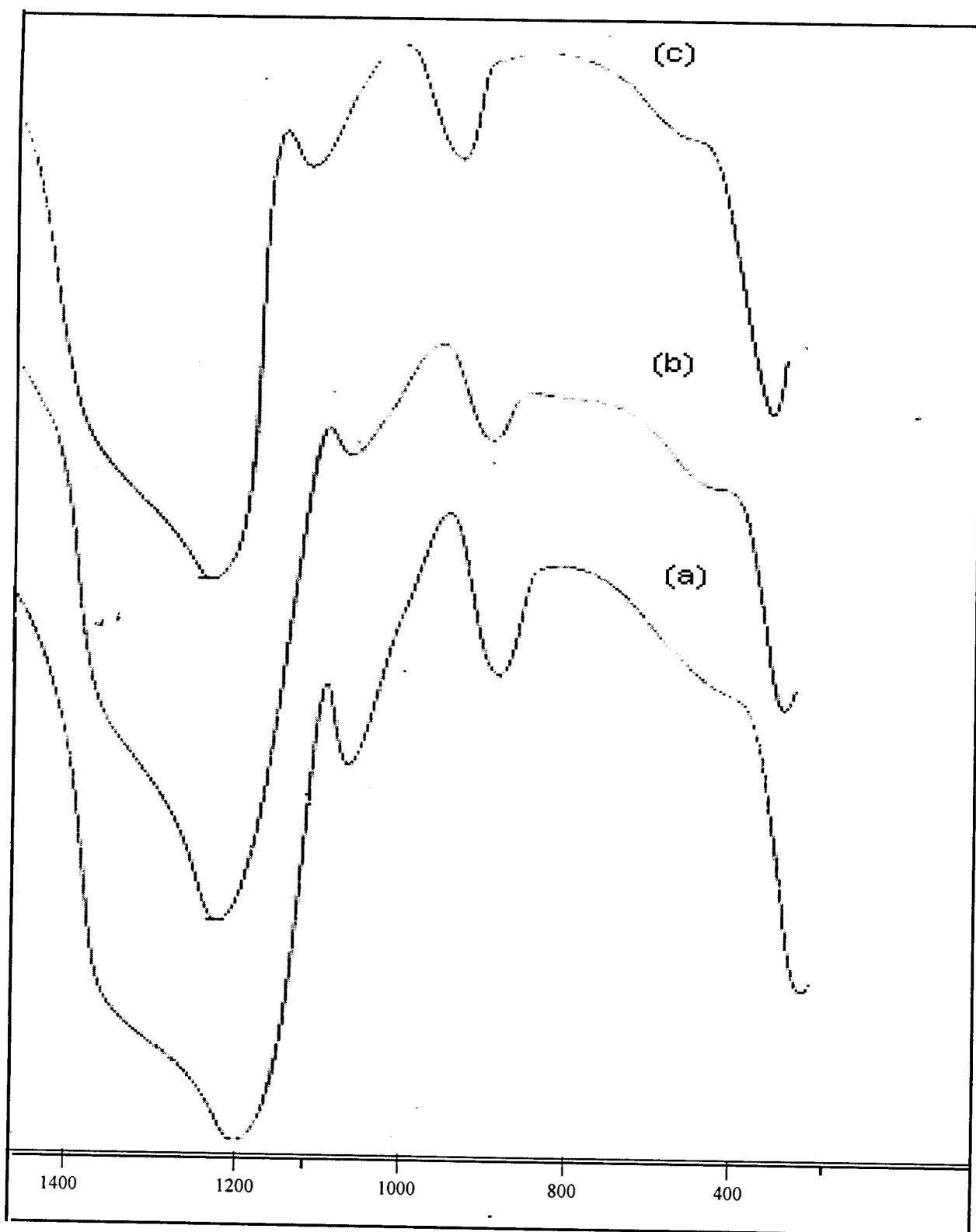
Les spectres IR du matériau SBA-15 calciné et ceux des matériaux Al-SBA-15 de rapports Si/Al=20 et 60 sont représentés dans la Figure IV.4. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3** : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 calciné et Al-SBA-15 (Si/Al= 20et 60).

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	SBA-15	Al-SBA-15	
Si/Al	/	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1083	1097.82	1086.95
Bande de vibration Si-OH	963	969.12	956.86
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	799	801.88	796.74
Bande de déformation Si-O-Si	471	467.11	471.56

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux AISBA-15, on ne peut cependant pas conclure si l'aluminium est incorporé dans le réseau ou s'il est extra-réseau. La liaison Al-O (1.75 Å) étant plus longue que la liaison Si-O (1.60 Å), l'échange de Si par Al doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles, comme cela a été trouvé dans le cas des matériaux Fe, Al et Ga-MCM-41 [42]. Dans notre cas, la bande de vibrations asymétrique Si-O-Si est déplacée vers des nombres d'ondes plus élevés après incorporation de l'aluminium. Pour tous les échantillons, la bande autour de  $960\text{cm}^{-1}$  est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques ; il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné ; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau MCM-41 purement silicique [43].

Le déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés après incorporation de Al peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à la l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs [44].



**Figure IV.4.** : Caractérisation par spectroscopie FTIR du :  
(a). matériau SBA-15 calciné.  
(b). matériau AISBA15 (60).  
(c). matériau AISBA15 (20).

#### IV. Conclusion

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction de l'aluminium dans le matériau SBA15 par synthèse hydrothermale, en milieu faiblement acide par ajustement de PH à 6, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quelque soit le rapport Si/Al utilisé dans le gel de synthèse.

Il est à noter que l'incorporation de l'aluminium par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide est meilleure que celle obtenue en milieu fortement acide et également par voie post-synthétique.

Il est cependant impératif de caractériser par RMN  $Al^{27}$  les matériaux Al-SBA15 préparés en milieu faiblement acide pour déterminer si l'aluminium est intra ou extra-reseau, information très importante notamment en catalyse acide.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowiz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mccullen, J.B. Higgins et J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834,(1992).
- [2] C. Y. Chem, H. -X. Li and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **2**, 17-26, (1993).
- [3] : W. Kolodziejski, A. Corma, M. -T. Navarro and J. P. Pariente, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2**, 253, (1993).
- [4] : J. Chen, Q. Li, R. Xu and F. Xiao, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2694 ,(1995).
- [5]: M. Janicke, D. Kumar, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art (1994)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. H<sup>2</sup>lderich, Elsevier., **84**, 243, (1994).
- [6]: E. Schmidt, D. Akporiaye, M. St<sup>2</sup>cker and O. H. Ellestad, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1493, (1994).
- [7]: M. Busio, J. J<sup>2</sup>nchen and J. H. C. Van Hoof, *Microporous Mater.*, **5**, 211, (1995)
- [8]: Z. Luan, C. -F. Cheng, W. Zhou and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1018, (1995)
- [9]: R. Schmidt, D. Akporiaye, M. St<sup>2</sup>cker and O. H. Ellestad, *Zeolites and Related Microporous Materials, State of the Art (1994)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds: J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. H. Alderich, Elsevier., **84**, 61, (1994).
- [10]: R. B. Borade and A. Clearfield, *Catal. Letters.*, **31**, 267, (1995).
- [11] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **148**, 549,(1994).
- [12] M. Janicke, D. Kumar, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 248,(1994).
- [13] Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys .Chem.*, 1118,(1995).
- [14] : R.B. Borade, A. Clearfield, *Microporous Mater*,**6**,216,(1996).
- [15] : R. Schmidt, D. Akporiaye, M. stocker, O.H. Ellestad, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 1493,(1994).
- [16] : A. Tuel and S. Gontier, *Chem. Mater.*, **8**, 114, (1996).

- [17] :K.M.Reddy,C.Song,Catal.Lett.**36**,103,(1996);  
K.M.Reddy,C.Song,Catal.Today **31**.137,(1996).
- [18] :M.L.Occelli,S.Biz,A.Auroux,G.J.Ray,Micropor.Mesopor.Mater.**26**,195,(1998).
- [19] :S.K.Badamali,A.Sakthivel,P.Selvam,Catal.Today **63**.291,(2000).
- [20] :A.Sakthivel,S.E.Dapurkar,N.M.Gupta,S.K.Kulshreshtha,P.Selvam,Microporous and Mesoporous Materials **65**,177-187,(2003).
- [21] : J.M. Kim, J. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, J. Phys. Chem., **99**, 167-472,(1995).
- [22] Y. Sun, Y. Yue, Z. Gao, Appl. Catal. A, **161**, 121,(1997).
- [23] S. Biz, M.G. White, Microporous Misoporous Mater., **40**, 159,(2000).
- [24] : M. Busio, J. Janchen, J.H.C. Van Hooff, Microporous Mater., **9**, 271,(1996).
- [25] : R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O.H. Ellestad, Stud. Surf. Sci. Catal., **84**,261,(1994).
- [26] : S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, Science, 269, 1242,(1995).
- [27] :A. Tuel, S. Gontier, Chem. Mater., **8**, 174,(1996).
- [28] : Z. Luan, H. He, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Chem. Soc, Faraday. Trans, **91**, 2955,(1995).
- [29] : A.S. O'Neil, R. Mokaya, M. Poliakoff, J. Am. Chem. Soc., 124, 10636,(2002).
- [30] : X.S. Zhao, M.G.Q. Lu, C. Song, J. Mol. Catal. A, **191**, 67,(2003).
- [31] : S.C. Shen, S. Kawi, Langmuir, **18**, 4720,(2002).
- [32] : Y. Oumi, H. Takagi, S. Sumiya, R. Mizuno, T.Uozumi, T. Sano, Microporous Misoporous Mater., **267**, 44-45, (2001).
- [33] : R. Ryoo, S. Jun, J.M. Kim, M.J. Kom, Chem. Commun., 2225,(1997).
- [34] : M.Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komastu, T. Yashima; Chem.Lett., 131,(1999).
- [35] : Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan; Chem. Mater., **11** ,1621,(1999).
- [36] : Y. Yue, A. Gedeon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. d'Espinose, J. Fraissard; Chem.ommun., 1997, (1999).

- [37] :S.Zeng,J.Blanchard,M.Breyse,Y.Shi,X.Shu,H.Nie,D.Li,Microporous and Mesoporous Materials,**85**,297-304,(2005).
- [38]:W.Hu,Q.Luo,Y.Su,L.Chen,Y.Yue,C.Ye,F.Deng,Microporous and Mesoporous Materials xxx,22-30,(2006).
- [39] : E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M.T. Navarro, J. Chem. Soc, Chem. Commun., 519,(1995).
- [40]: Y. Yue, A. Gedeon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. d'Espinose, J. Fraissard, Chem. Commun., 1967,(1999).
- [41]: A.Vinu,B M.Devassy,S.B.Halligudi,W.Bohlmann,M.Hartmann,Applied Catalysis A:General **281**,207-213,(2005).
- [42]: H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, Micro. Mater., **9**, 13,(1997).
- [43]:S. Schwarz, D. R. Corbin, A.J.Vega, Mater. Research . Soc. Symp. Procc, R. F. Lobo, J. S. Beck, S. L .Suib, D. R. Corbin, M. E.Davis , L. E. Iton, S. I. Zones, Eds: Mater. Research. Soc. Pittsburgh, PA, **421**, 137, (1996).
- [44]: F.Z.ELBerichi,Thèse de Doctorat,Université de Tlemcen,(2006).
- [45]: A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro and J. P. Pariente, J. Catal., **574**, 148, (1994).
- [45]: Supercritical Fluids, R. Noyori, Ed. Chem. Rev, 1999, 99, Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, P.G. Jessop, W. Leitner, Eds Wiley-VCH, (1999).
- [45]: J.J. Watkins, T.J. McCarthy, Chem. Mater., **1995**, 7, (1991).
- [46]: Supercritical Fluids, R. Noyori, Ed. Chem. Rev, 1999, 99, Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, P.G. Jessop, W. Leitner, Eds Wiley-VCH,(1999).
- [47]: R. Mokya, W. Jones, Chem. Commun., 2185, (1997).
- [48]: R. Mokaya, Chem. Phys. Chem. B,**3**,360,( 2002).
- [49]:R.Bouri. mémoire de magister, université de Tlemcen (2002).

# CHAPITRE *V*

*Préparation et caractérisation des matériaux  
mésoporeux de type Ia-SBA-15*

## I. Introduction :

La plupart des catalyseurs de craquage sont des zéolithes HY échangées aux cations de terres rares [1,2]. Les terres rares les plus utilisées sont le lanthane et le cérium.

L'échange des zéolithes par les cations de terres rares (Ce, La) affecte non seulement leur activité et leur sélectivité mais améliore aussi leur stabilité [3,4] : alors que la zéolithe NaY est détruite par traitement hydrothermique à 800°C, les zéolithes échangées aux cations de terres rares sont stables au dessus de 1000°C, cette stabilité est due à la formation de complexes stables entre les cations  $\text{La}^{3+}$  et les oxygènes du réseau [5,6]. Les sites acides de Bronsted de la zéolithe LaHY sont plus forts que ceux de la zéolithe HY[7] ; ce résultat a été confirmé par la comparaison de leur réactivité en craquage du n heptane, du n hexane , du 2,4 dimethyl butane et du 2,2,4 triméthylpentane.

Cherif et al. [8] ont montré que l'introduction du lanthane améliore la stabilité chimique de la zéolithe Y désaluminée vis-à-vis des traitements acido-basiques.

Peu de travaux ont été reportés concernant l'incorporation du lanthane dans les matériaux mésoporeux.

A.S.Araujo et M.jaroniec[9] ont étudié l'incorporation du lanthane et du cerium dans la MCM41 où la caractérisation par l'adsorption d'azote montre que la surface spécifique de CeMCM41 est supérieur à celle de LaMCM41 ; le lanthane dans la MCM41 est à l'état d'oxydation (III) tandis que Ce est à l'état d'oxydation (IV). Jang et al. [10] ont incorporé par voie post synthétique du lanthane à différentes teneurs dans le matériau SBA15. Les matériaux LaSBA15 ont été testés dans l'adsorption de l'arsenate de sodium.

Les résultats de cette étude ont montré que jusqu'à 80% d'échange, l'oxyde de lanthane est dispersé de façon homogène dans les mésopores de la SBA15 ; la structure est préservée au-delà de 80% d'échange. La préservation de la structure au-delà de 80% d'échange est due à l'échange partiel du silicium par le lanthane dans le matériau mésoporeux SBA15.

Les auteurs de cette étude ont également montré que le matériau LaSBA15, échangé à 50%, présente la meilleure capacité d'adsorption de l'arsenate.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux LaSBA15 et étudier leur évolution structurale et texturale en fonction du rapport Si/La et en fonction du mode de préparation : Imprégnation par voie post-synthétique et synthèse directe en milieu faiblement acide.

A notre connaissance aucune étude n'a été reportée concernant l'incorporation du lanthane dans le matériau SBA15 par synthèse directe (synthèse hydrothermale).

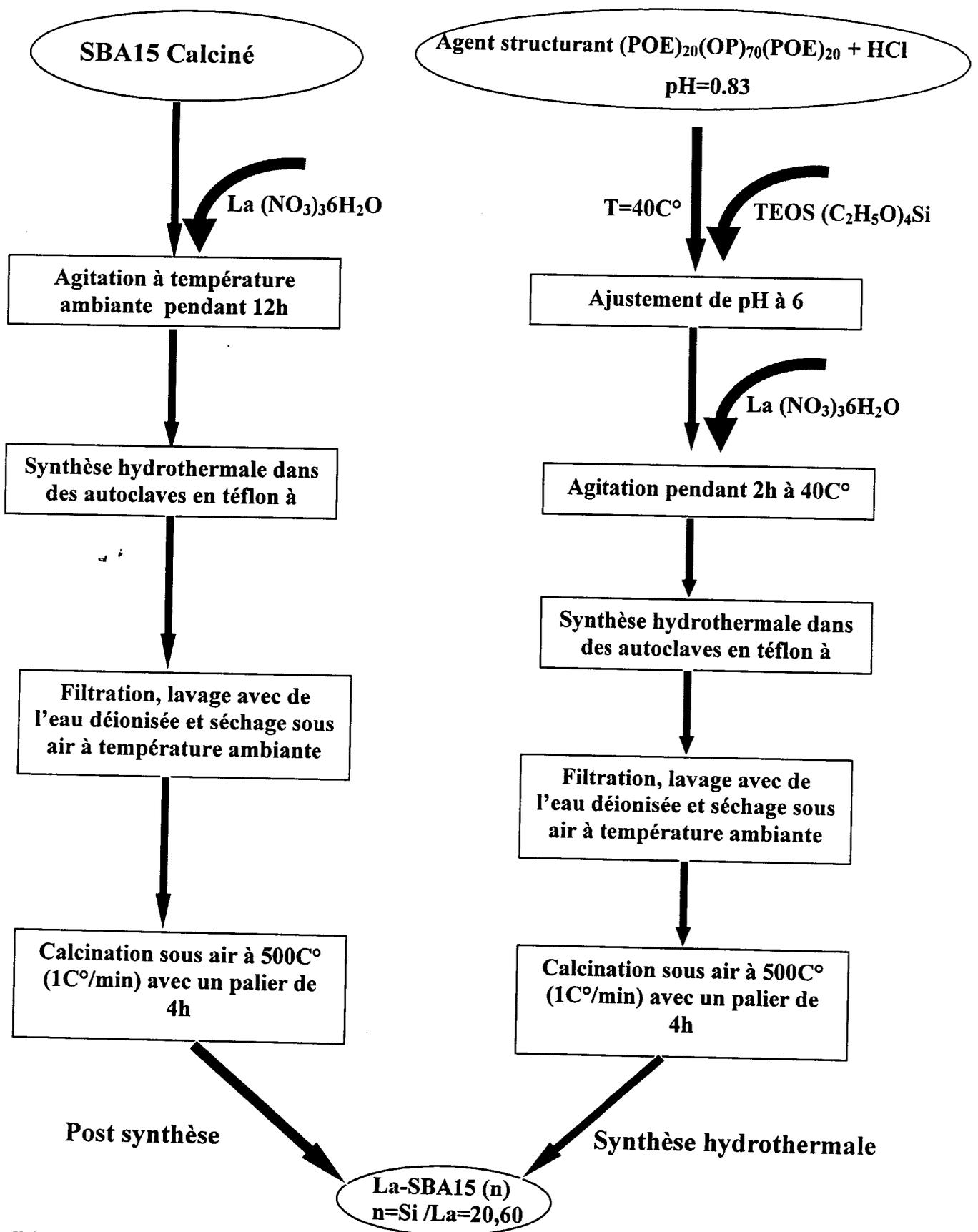
## **II: Préparation des matériaux mésoporeux de type La SBA15**

Les matériaux LaSBA15 ont été préparés selon deux protocoles (figure V.1), voie post synthétique et voie directe.

Pour la synthèse directe, nous avons utilisé la composition molaire suivante : 0.97% de HCl, 0.031% de TEOS,  $5.2 \times 10^{-4}$ % de pluronic 123

La quantité de nitrate de lanthane a été choisie de façon à obtenir les rapports Si/La =20 et 60.

Les matériaux synthétisés sont nommés La/SBA15 (n) (n=Si/La=20,60) pour la voie post synthétique et LaSBA15 pour la voie directe.



**Figure V.1. Protocole de synthèse des matériaux LaSBA15**

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

## II.1 .Résultats :

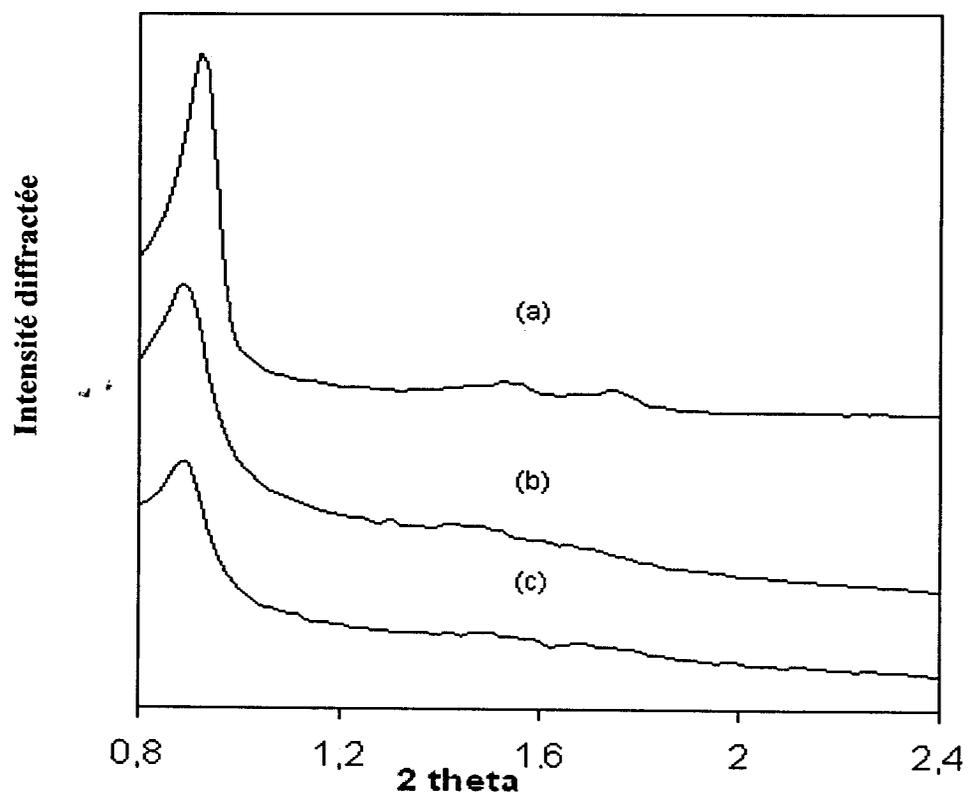
### II.1. 1.Etude par diffraction des rayons X

La comparaison des diffractogrammes des matériaux SBA15 et La/SBA15 à différents rapports Si/La (figure V.2) fait apparaître un meilleur état d'organisation pour le matériau SBA15 puisque les réflexions de Bragg d'ordre supérieur ( $d_{110}$  et  $d_{200}$ ) sont absentes pour les matériaux LaSBA15. La présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée. Toutefois Pinnavaia et al. [12] ont montré que la présence d'un seul pic peut être relié soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique. Il est à noter que l'intensité de la raie 100 diminue après incorporation du lanthane et ceci d'autant plus que la teneur en lanthane est élevé ( $Si/La=20$ ) ; ceci peut s'expliquer par l'absorption partielle des rayons X par les espèces de lanthane comme cela a été observé dans les matériaux VSBA15, GaMCM41 et GaSBA15 [13-15].

D'autre part la figure V.2 montre pour les matériaux LaSBA15 un déplacement du pic  $d_{100}$  vers les petits angles donc vers les distances interréticulaires plus élevées donnant des paramètres de mailles plus élevés.

(Tableau V.1) ; ceci s'explique par le fait que la liaison LaO (0.25nm) est plus longue que la liaison SiO(0.16nm) [16] .

Il faut également noter que la diffraction des rayons X pour des valeurs  $2\theta$  comprise entre 10 et 60 ° ne montrent pas des raies correspondantes à  $La_2O_3$  ce qui indique que de telles espèces , si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase amorphe .



**Figure V.2.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux :  
(a): SBA15, (b): La/SBA15(60), et (c): La/SBA15(20)[11].

**Tableau V.1** : Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau SBA-15, La/SBA15 (60) et La/SBA15 (20).

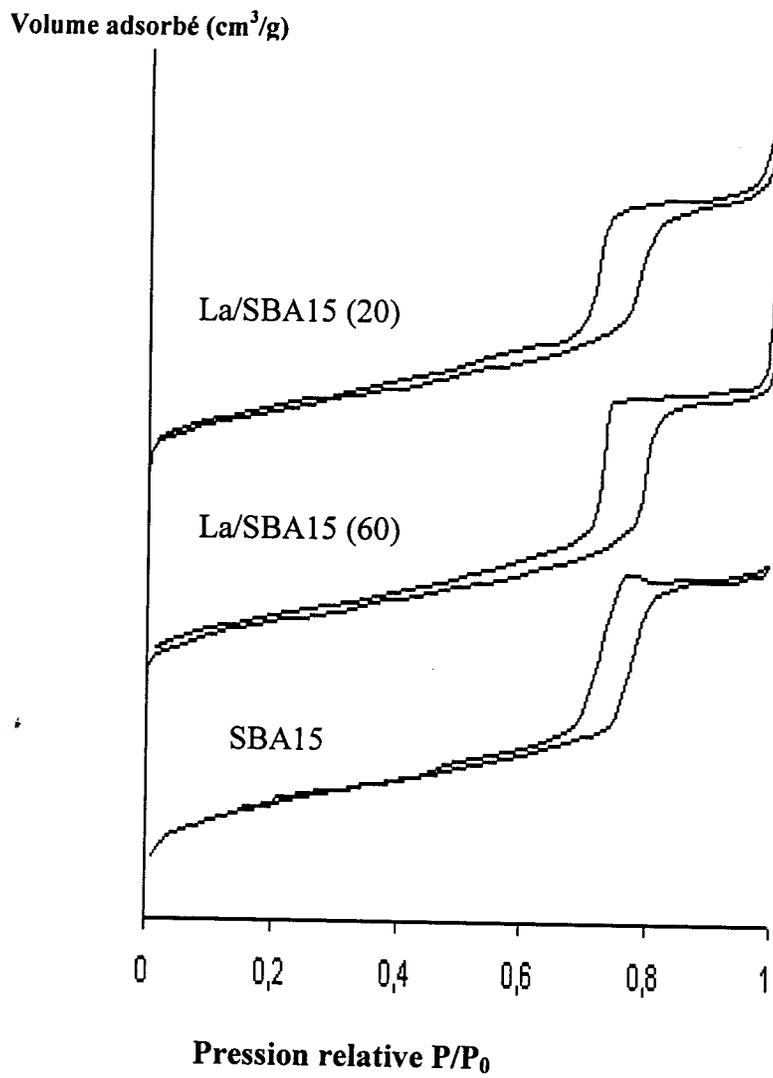
matériaux	SBA15	La/SBA15	
		60	20
Si/La	/	60	20
$d_{100}$ (Å)	96	98	103
a (Å)	110.8	113.1	115.8

### II.1.2. Etude par adsorption d'azote:

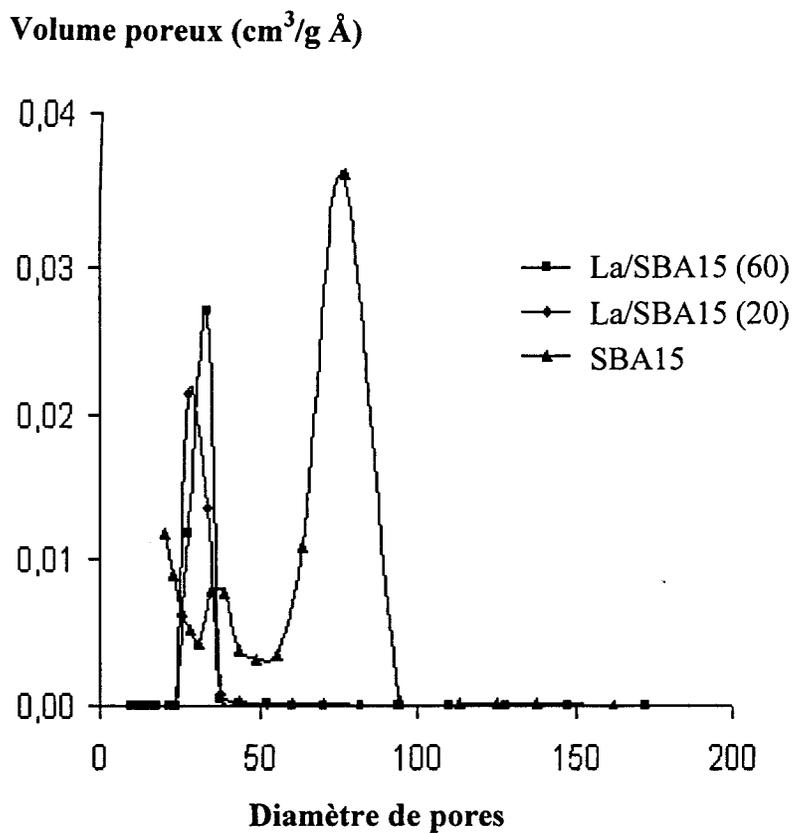
Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote du matériau SBA15 et La/SBA15 de différents rapports Si/La sont représentées dans la figure V.3.

Les matériaux SBA15 et LaSBA15 présentent des isothermes de type IV en accord avec la nomenclature de IUPAC [17]. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis de type H1, ce qui est souvent obtenue avec des emplacements régide de particules sphériques de taille uniforme qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores qui est centrée à 7,6nm pour le matériau SBA15 et à 3,4nm et 2,8nm respectivement pour les matériaux LaSBA15 de rapport 20 et 60 (figure V.4).

La figure V2 montre pour le matériaux La/SBA15 (Si/La =20 et 60) la présence d'une deuxième boucle d'hystérésis aux pressions relatives élevées ce qui peut s'expliquer par une porosité secondaire ou interparticulaire comme cela a été observé par d'autres auteurs[18] . Notons que la présence de porosité secondaire ou interparticulaire a également été observé dans le cas du matériau FeSBA15 à teneur élevée en fer (chapitre III).



**Figure V.3:** Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :  
SBA15 et La/SBA15 (20 et 60).



**Figure V.4 :** Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux SBA15 et La/SBA15 (20 et 60).

**Tableau V.2.** Caractéristiques texturales du matériau SBA15 et La/SBA15-n (n = 20 et 60)

échantillon	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre de pore (nm)
SBA15	883	1.01	5.9
La/SBA15 (60)	542	0.95	3.4
La/SBA15 (20)	545	0.89	3.3

Le tableau V.2 montre que la surface spécifique et le volume poreux ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA15 par le nitrate de lanthane ce qui confirme l'incorporation du lanthane dans ce matériau. En effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de lanthane les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote.

Araujo et al [9] ont reporté que la surface spécifique des matériaux LaMCM41 et CeMCM41 est plus faible que celle du matériau MCM41 purement silicique. Il faut également noter que l'imprégnation conduit aussi à une faible diminution de la concentration du support, l'effet de la dilution peut aussi contribuer à la diminution de la surface de catalyseur [19].

D'autre part, la caractérisation par diffraction des RX a montré que les catalyseurs La/SBA15 sont moins bien ordonnés ce qui peut également expliquer la diminution de la surface de ces matériaux suite à un effondrement partiel de la structure expliquant ainsi la diminution de la taille des pores (tableau V.2) .

Des résultats similaires ont été reportés sur les matériaux Ga /SBA15 [20].

### **II.1.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR**

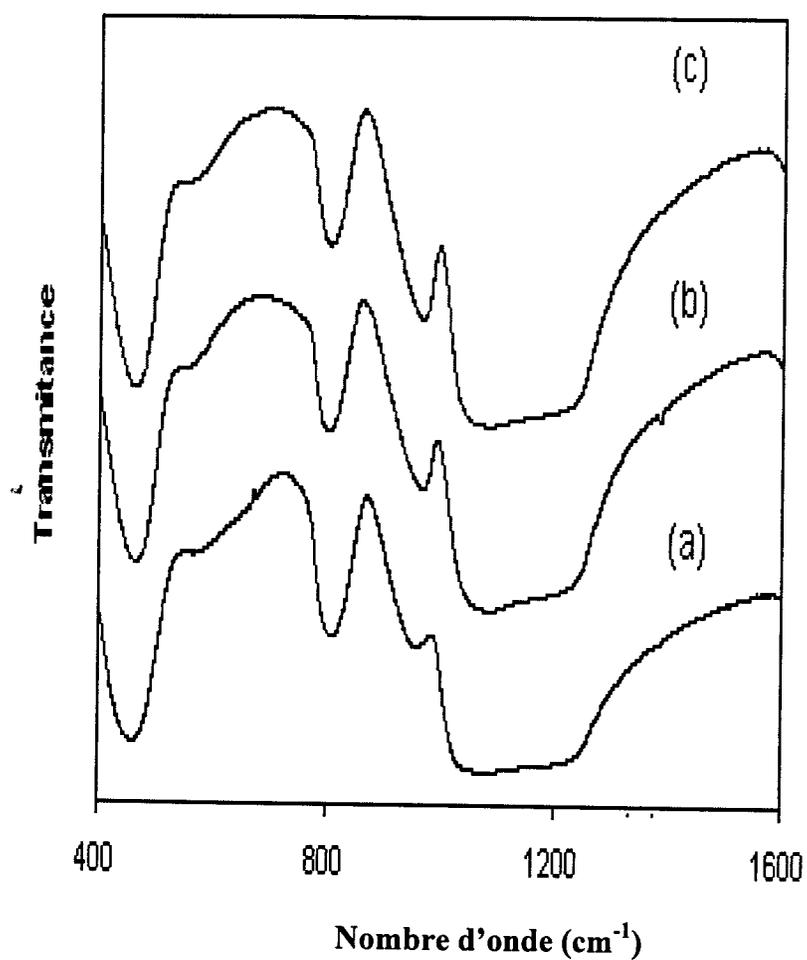
Les spectres IR du matériau SBA-15 calciné et ceux des matériaux La/SBA-15 de rapports Si/La=20 et 60 sont représentés dans la FigureV.5. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3. :** Bandes d'absorption des matériaux SBA15 calciné et La/SBA15  
(Si/La= 20et 60).

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	SBA15	La/SBA15	
	Si/La	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1083	1084.2	1085.9
Bande de vibration Si-OH	954.8	963.4	964.7
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	807.2	800.2	801.5
Bande de déformation Si-O-Si	471	467.2	460.7

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux La/SBA-15. Pour tous les échantillons, la bande autour de 960cm<sup>-1</sup> est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques ; il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné ; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau MCM-41 purement silicique [21].

Le déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'ondes plus élevés après incorporation du lanthane peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à la l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs [15].



**Figure V.5.** Caractérisation par FTIR des matériaux :  
(a) : SBA15, (b) : La/SBA15(60), et (c) : La/SBA15(20).

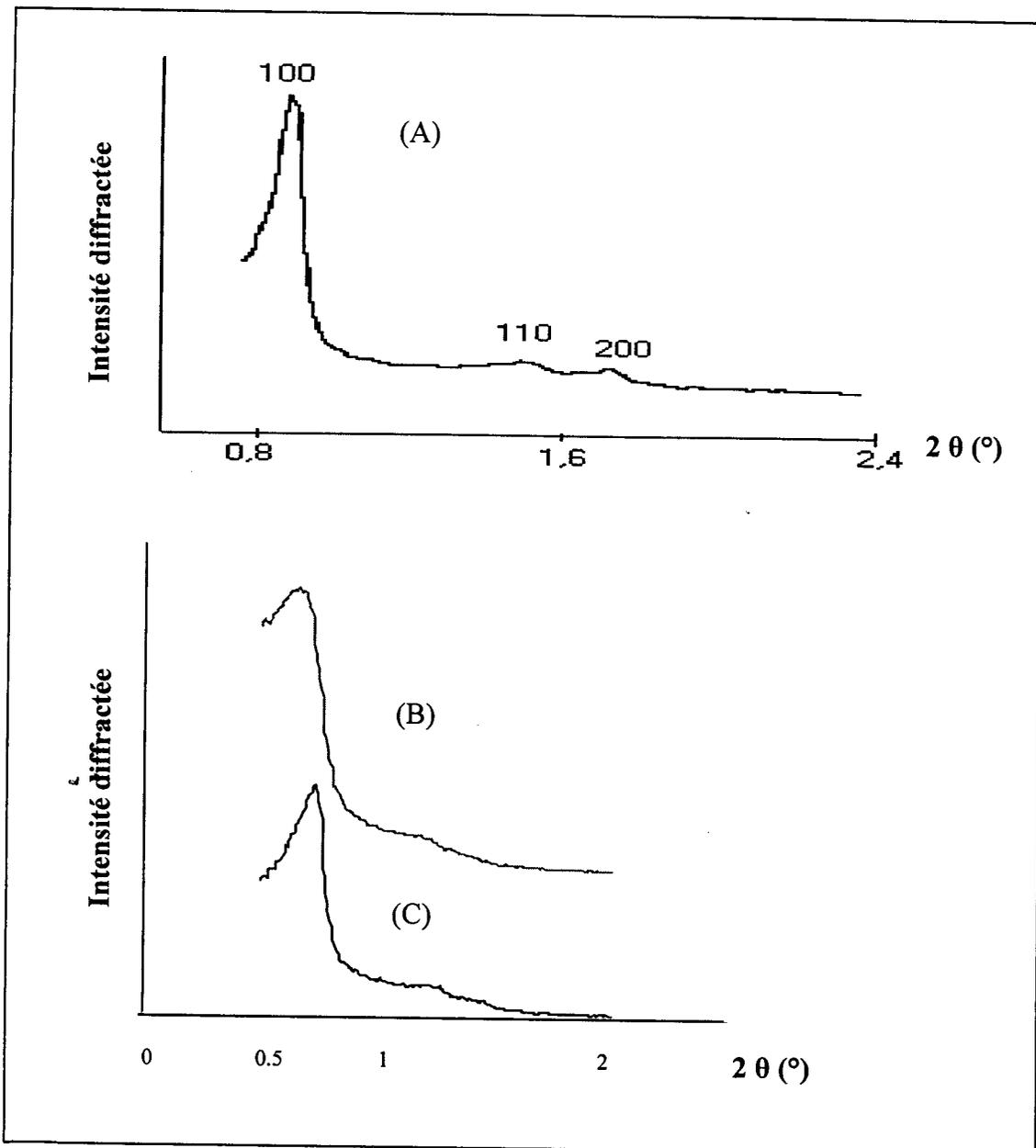
### **III. Etude des matériaux La-SBA-15 préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide**

#### **III.1 .Résultats :**

##### **III.1.1. Etude par diffraction des rayons X**

Nous avons étudié l'évolution structurale des matériaux La-SBA-15 de rapport Si/La = 20, et 60. Les spectres de diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et La-SBA-15 de rapport Si/La = 20 et 60 sont reportés sur la Figure V.6.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$ ,  $d_{200}$ ) sont toujours présentes après insertion du lanthane dans le matériau mésoporeux SBA15 ce qui montre que la modification par voie directe par le lanthane en milieu faiblement acide n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15. Il faut cependant remarquer que les réflexions 110 et 200 sont présentes sous forme d'une seule bande large et de faible intensité ; ceci peut s'expliquer par la distorsion du réseau silicaté après insertion d'un hétéroélément comme cela a été observé dans le cas des FeSBA15 (Si/Fe=20,60) préparés dans les mêmes conditions.



**Figure V.6.** Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux (A) :SBA15, (B) : LaSBA15 (60), et (C) : LaSBA15 (20).

**Tableau V.4 :** Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau SBA-15, LaSBA15 (60) et LaSBA15 (20).

matériaux	SBA15	LaSBA15	
		60	20
Si/La	/	60	20
$d_{100}$ (Å)	96	74.6	100.3
a (Å)	110.8	115.8	86.1

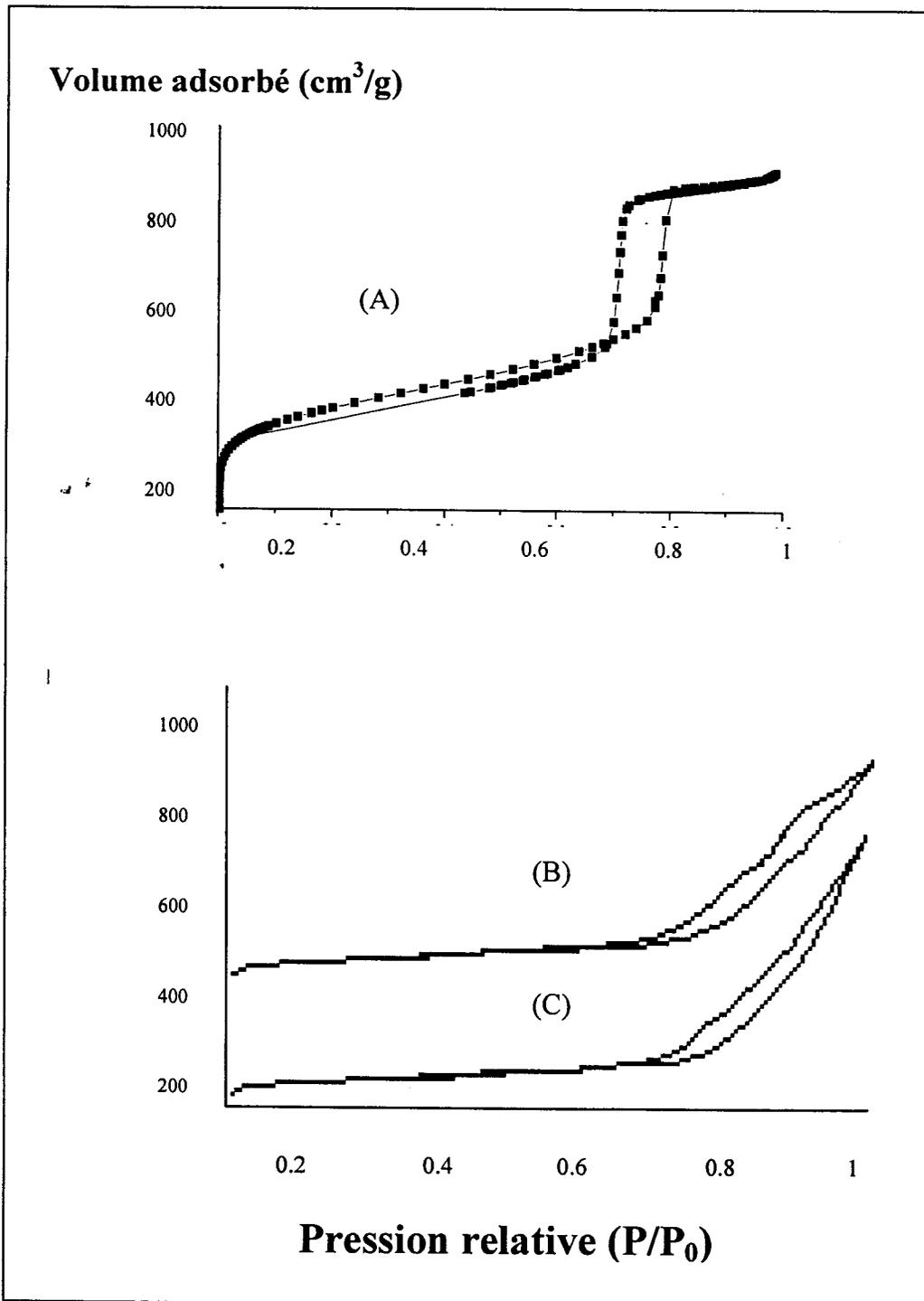
D'autre part, le tableau V.4 montre pour le matériau LaSBA15 (60) un paramètre de maille plus élevé que celui du matériau purement silicique SBA15 ; ceci peut s'expliquer par le fait que la liaison LaO (0.25 nm) est plus large que la liaison SiO(0.16nm)[16].

A l'inverse pour le rapport Si/La=20, c'est-à-dire à teneur élevée en lanthane, on constate une diminution du paramètre de maille ; ce résultat peut s'expliquer par une condensation plus difficile des lanthanosilicates à teneur élevée en La.

Un résultat analogue a été observé par El Berrichi et al. [15] pour GaSBA15 et par Cheng et al. [22] pour GaMCM41.

### III.1.2. Etude par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau SBA15 ainsi que celles des matériaux LaSBA15 (60), et LaSBA15 (20) sont représentées sur la figure V.7



**Figure V.7.** Caractérisation par adsorption-désorption des matériaux : (A) :SBA15, (B) : LaSBA15 (60), et (C) : LaSBA15 (20)

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [17] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux .

Il faut cependant noter que contrairement au matériau SBA15 et La/SBA15 (60) qui présentent une boucle d'hystérésis de type H1, les matériaux LaSBA15 présentent des boucles d'hystérésis de type H3, boucles obtenues avec des pores en fente ou dans le cas des particules sous forme de feuillets.

Ce résultat laisse suggérer que le mode de structuration des matériaux LaSBA15 est différent de celui de la SBA15 ; le mécanisme de structuration de la SBA15 est de type  $S^0I^+(X^-)H^+$  ( $S^0$  : surfactant neutre , I : source inorganique(TEOS) ,  $X^-$ :  $Cl^-$ ) , celui des LaSBA15 que nous proposons est de type  $S^0(La^{3+} + H^+)$ ,  $H^+$  étant produit par l'hydrolyse de  $La^{3+}$  dans l'eau ; rappelons que les matériaux LaSBA15(20) et LaSBA15 (60) ont été synthétisés en ajustant le pH à 6 par l'ajout de l'ammoniaque. Le même type de mécanisme que celui que nous proposons a été proposé par Y.Li et al. [23] dans la synthèse directe en milieu neutre du matériau FeSBA15; les auteurs ont trouvé que la morphologie de ces derniers matériaux est différente de celle du matériau SBA15 synthétisé dans les mêmes conditions.

**Tableau V.5.** Caractéristiques texturales du matériau SBA-15 et La-SBA-15-n  
(n = 20 et 60)

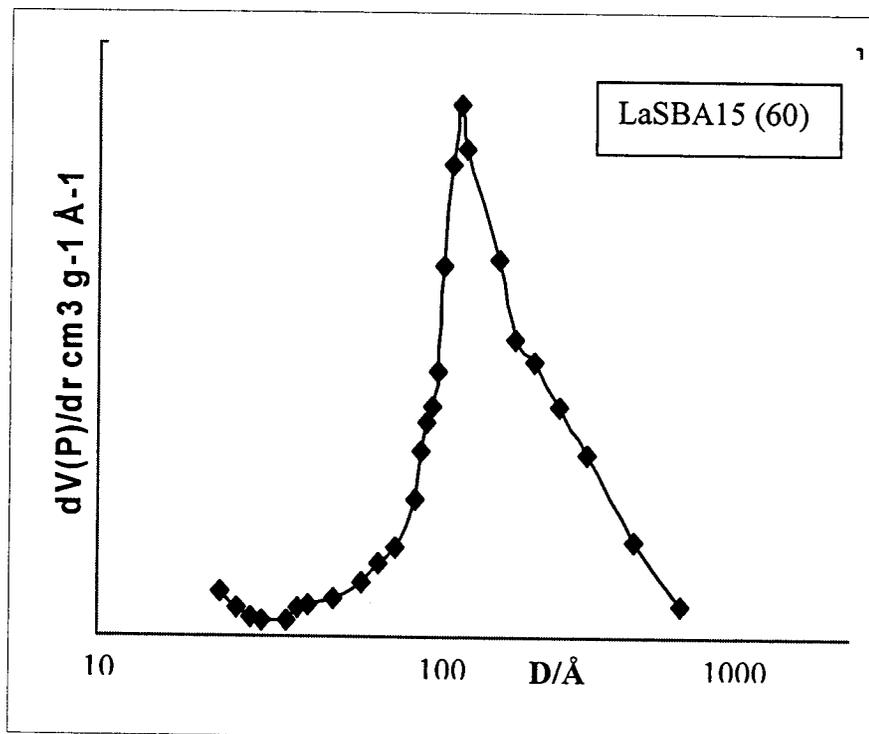
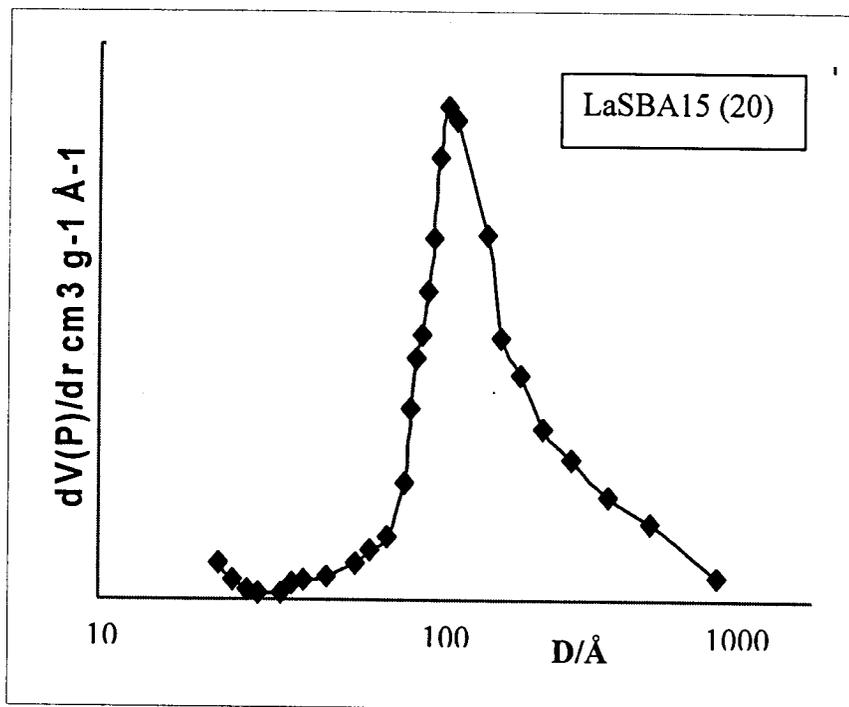
échantillon	Surface spécifique ( $m^2/g$ )		Volume poreux ( $cm^3/g$ )	
	SBA15	883		1.01
LaSBA15 (20)	309 <sup>a</sup>	542 <sup>b</sup>	0.66 <sup>a</sup>	0.95 <sup>b</sup>
LaSBA15 (60)	287 <sup>a</sup>	545 <sup>b</sup>	0.71 <sup>a</sup>	0.89 <sup>b</sup>

a : synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide.

b : post synthèse .

Le tableau V.5 montre également que la surface spécifique et le volume poreux des matériaux LaSBA15 préparés en milieu faiblement acide diminue de façon drastique comparativement aux matériaux SBA15 et La/SBA15 préparés par voie post-synthétique. Ce résultat peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure, les rayons X ayant montré que les catalyseurs LaSBA15 sont moins bien ordonnés. Cette diminution importante de la surface spécifique et du volume poreux peut également s'expliquer par une obstruction plus importante des pores comparativement aux matériaux préparés par voie post-synthétique.

D'autre part la figure V.8 montre que la distribution poreuse des matériaux LaSBA15 préparés par synthèse hydrothermale est plus large que celle des matériaux SBA15 et La/SBA15 préparés par voie post-synthétique.



**Figure V.8.** Courbe de distribution poreuse (méthode de BJH) des matériaux :  
LaSBA15(60), et LaSBA15(20).

### III.1.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR

Les spectres IR du matériau SBA15 calciné et ceux des matériaux LaSBA15 de rapports Si/La=20 et 60 sont représentés dans la Figure V.9. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau V.6.

**Tableau V6 :** Bandes d'absorption des matériaux SBA15 calciné et LaSBA15 (Si/La= 20et 60).

Echantillon	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )		
	SBA15	LaSBA-15	
Si/La	/	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1083	1097.82	1083.9
Bande de vibration Si-OH	954.8	978.4	963.07
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	807.2	805.8	809.2
Bande de déformation Si-O-Si	471	471.5	462.1

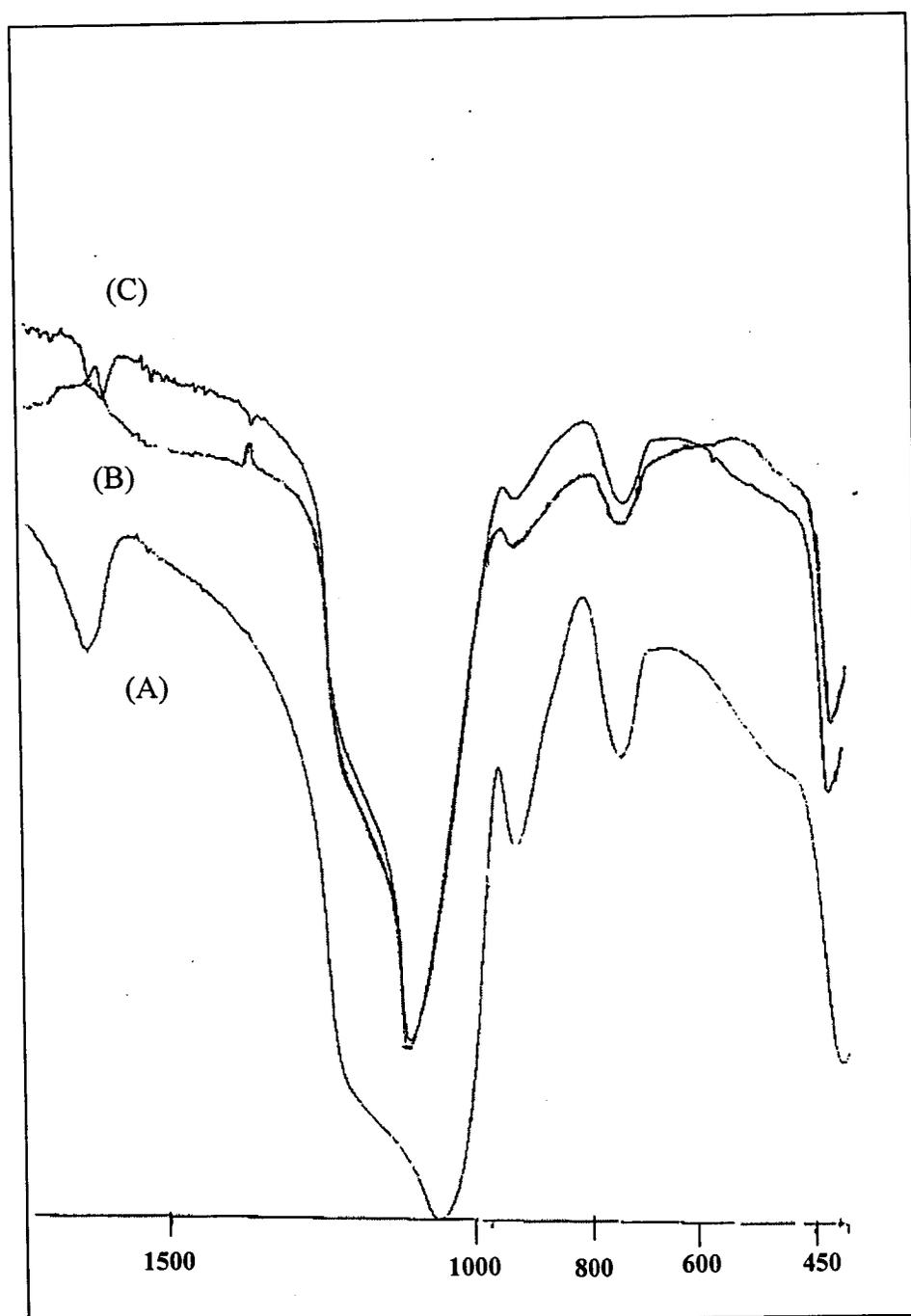
On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA15 et les matériaux LaSBA15. La caractérisation par spectroscopie infrarouge nous a permis de montrer que la modification par synthèse directe par le lanthane n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15.

La liaison LaO(0.25nm) étant plus longue que la liaison SiO(0.16 nm), l'échange de Si par La doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique SiOSi vers des nombres d'ondes plus faibles comme cela a été trouvé dans le cas des matériaux Fe,Al, et GaMCM41[24].

Le déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique SiOSi de nos échantillons LaSBA15(20) et LaSBA15(20) vers des nombres d'ondes plus élevés peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs [15].

Le tableau V.6 montre le déplacement de la bande de vibration SiOH vers des nombres d'onde plus élevés après incorporation du lanthane; le déplacement de cette bande de  $960\text{cm}^{-1}$  (MCM41 purement silicique) à  $970\text{cm}^{-1}$  pour le matériau LaMCM41 a été attribué à l'insertion du La dans le matériau MCM41[25].

Le déplacement de la bande SiOH vers des nombres d'ondes plus élevés peut donc être attribué à l'insertion du lanthane dans le matériau SBA15.



**Figure V.9.** Caractérisation par FTIR des matériaux :  
(A): SBA15, (B): LaSBA15(60), et (C): LaSBA15(20)

#### IV .Conclusion :

Les différentes techniques de caractérisation mettent bien en évidence l'insertion du lanthane dans la matrice mésoporeuse SBA15 et ceci quel que soit le mode de synthèse.

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du lanthane dans le matériau mésoporeux SBA15 par voie post synthétique n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier quelque soit le rapport Si/La.

A l'inverse, la synthèse des matériaux LaSBA15 en milieu faiblement acide engendre un mode de structuration différent de celui du matériau SBA15 purement silicique.

Il faut cependant noter que le caractère mésoporeux est maintenu et qu'à teneur élevée (Si/La faible) en lanthane, la condensation des lanthanosilicates est plus difficile.

Il serait intéressant de caractériser par microscopie électronique à balayage les matériaux LaSBA15 obtenus par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide ainsi que le matériau SBA15 synthétisé dans les mêmes conditions afin de comparer leurs morphologies. Les paramètres de la synthèse hydrothermale des matériaux LaSBA15 restent à optimiser, notamment à teneur élevée en lanthane, pour améliorer la condensation des lanthanosilicates.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] :D.Decroocq,catalytic cracking of heavy petroleum Fraction , Gulf Pub.Co;Houston,(1984).
- [2] : B.Wojciechowsky and A.Corma , Catalytic cracking , Marcel Debbei , New york ,(1986).
- [3] : H.W.Hayns.Catal.Rev.Sci.Eng. **17(2)**, 273, (1978).
- [4] :A.PBolton, Experimental Methods in ctalytic Research. vol II, Academic Press, New york.p.1, (1976).
- [5] : Y.Li and L.V.Rees,Zeolithes , **6**,60, (1986).
- [6] :B.Herreris , P.P.Mann , J.M.Mauoli , J.Fraisard , J.Chem.Soc ., Chem.Comm., 464, (1992).
- [7] : M.Kein , G.Giannetto and M.Guisnet , Appl.Catal.,**39** ,227, (1988).
- [8] : L.Cherif, F..Z EL Berrichi, A.Bengueddach, P.Tougne, J.Fraissard; Proc. 14<sup>th</sup> Intern. Conf. on zeolite, Cape Town, South Africa (E.van Steen et al. Eds),1418, (2004)
- [9] : A.S.Araujo,M.Jaroniec,Thermochimica Acta **345** 173-177, (2000).
- [10] :M.Jang , J.Park ,E.W.Shin, Microporous and Mesoporous Materials **75**, 159-168, (2004).
- [11] : K.Bendahou ,L.Cherif ,A.Aboukais,S.Siffert A paraître.
- [12] : S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnaia ; Science, **269**, 1242, (1995).
- [13] : W.Zhang, C.I.Ratcliffe, I.L.Moudrakovski, J.S.Tse, C.Y.Mou, J.A.Ripmeester ; Micropor.Mesopor., **79**,195, (2005).
- [14] : Y.M.Liu, Y.Cao, N.Yi, W.L.Feng,W.L.Dai, S.R.Yan,H.He, K.N.Fan ; J.Catal., **224** 417, (2004).
- [15] : Z.EL Berrichi, L.Cherif, O.Orsen, J.Fraissard, J.P.Tessonnier, E.Vanhaecke, B.Louis, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu; Appl.Catal.A, **298** , 194, (2006).
- [16] : Y. Kuang, N. He, J. wang, P. Xiao, C. Yuan, and Z. Lu, Colloids and Surfaces, A. Phys. Chem.Eng. Asp., **179**, 177 , (2001).
- [17] : 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**, 2633, (1999). Chem., **57**, 603, (1985).

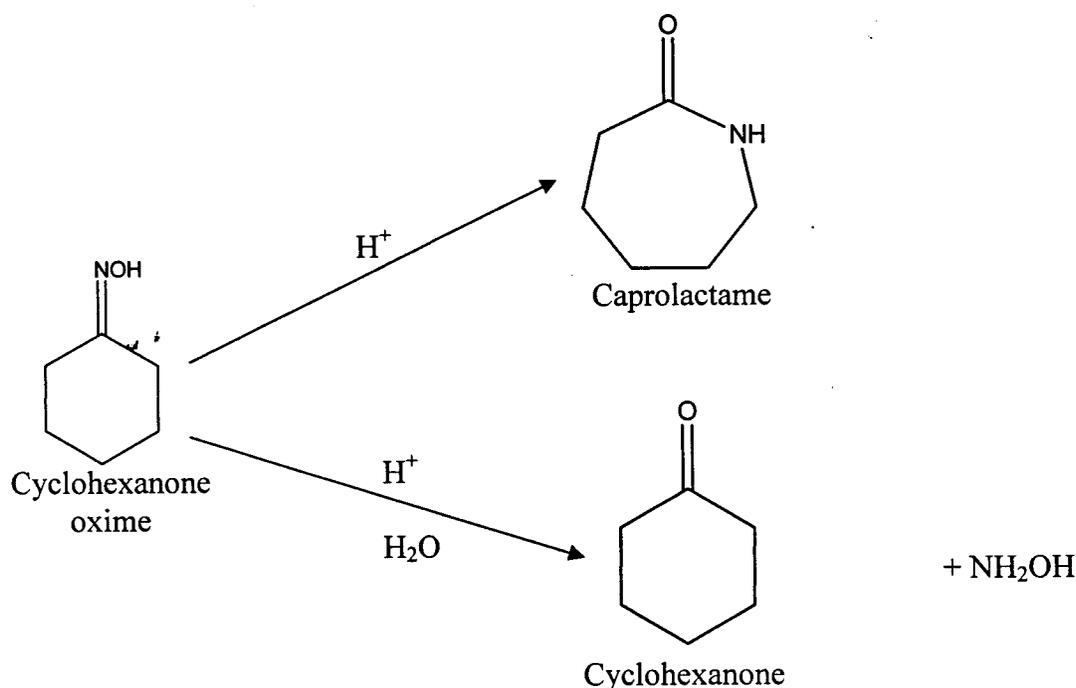
- [18] : Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang and H. X. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 673, (1995); S. K. Badamali, A. Sakthivel and P. Selvam, *Catal. Lett.*, 65, 153, (2000).
- [19] : A. Khodakov, A. G. Constant, R. Bechara and V. L. Zholobenko, *J. Catal.*, 206, 230, (2002).
- [20] : Z.EL Berrichi, B.Louis, O.Orsen, J.P.Tessonnier, L.Cherif, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu; *Appl.Catal.A*, 316, 219, (2007).
- [21] : S. Schwarz, D. R. Corbin, A.J.Vega, *Mater. Research. Soc. Symp. Procc*, R. F. Lobo, J. S. Beck, S. L. Suib, D. R. Corbin, M. E.Davis, L. E. Iton, S. I. Zones, Eds: *Mater. Research. Soc. Pittsburgh, PA*, 421, 137, (1996).
- [22] : C.F.Cheng, M.D.Albo, J.Klouski. *Chem.Pyhys.Lett.*, 250, 328, (1996).
- [23] : Y.Li, Z.Feng, Y.Lian, K.Sun, L.Zhang, G.Jia, Q.Yang, C.Li 84, 41-49, (2005).
- [24] : H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, *Micro. Mater.*, 9, 13, (1997).
- [25] : A. S. Araujo and M. Jaroniec, *J. Coll. Inter. Scien.*, 218, 462, (1999).

*CHAPITRE VI*



## I. Introduction :

Le réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime est un important procédé pour la production du caprolactame (schéma 1), réactif de départ pour la synthèse du nylon-6. Le procédé industriel utilise l'acide sulfurique comme catalyseur ; de grandes quantités de sulfate d'ammonium sont produites suite à la neutralisation de l'acide. Il est clair que ce procédé est non écologique. Pour résoudre ce problème un grand nombre de catalyseurs acides zéolithiques ont été développés et appliqués en phase vapeur [1-9].



**Schéma 1** : Réarrangement de Beckman et hydrolyse de la cyclohexanone oxime respectivement en caprolactame et cyclohexanone oxime.

Aucejo et al [1] ont reporté que ce sont les sites acides forts de Bronsted de la zéolithe qui sont responsables de la formation du caprolactame. Il faut cependant noter que la majorité des chercheurs ont suggéré que ce sont les sites faiblement ou moyennement acides [2-5] ou même les groupes silanols neutres présents à la surface externe de la zéolithe [6] qui sont actifs pour le réarrangement de la cyclohexanone oxime tandis que les sites fortement acides accélèrent la formation des produits secondaires [7,8].

Sumitomo chemical a récemment industrialisé le réarrangement de Beckman en phase vapeur utilisant comme catalyseur la silicalite1.

Pour résoudre le problème de la désactivation du catalyseur, un système en lit fluidisé est employé ; une autre solution à ce problème est de réaliser le réarrangement de Beckmann en phase liquide à basse température.

Les performances catalytiques des zéolithes dans le réarrangement de Beckmann en phase liquide ont été reportées par Corma et al. [10] ; ils ont trouvé que le chlorure de benzène est un bon solvant lorsque la réaction est réalisée à 132°C; Sous des conditions similaires, Comblor et al. [11] , ont reporté que sur la zéolithe  $\beta$ , les nitriles, sous produits habituellement observés en phase vapeur , ne sont pas détectés en phase liquide et que le réarrangement d'oximes volumineuses telle que l'acétophénone oxime est plus favorable que celui de la cyclohexanone oxime. De plus, les résultats ont montré que les sites acides de Bronsted présents dans le catalyseur sont responsables de la grande activité et de la sélectivité élevée en lactame .Les groupes silanols non acides quant à eux sont responsables de la formation des produits d'hydrolyse.

Dai et al. [12] ont testé les matériaux mésoporeux H- $\text{AlMCM41}$  de rapport  $\text{Si/Al}=38$  dans le réarrangement de Beckmann en phase vapeur de la cyclohexanone oxime. Ce matériau exhibe une grande activité, une grande stabilité et une grande sélectivité en caprolactame quand le 1-hexanol est utilisé comme diluant. Il est important de noter que les sites faiblement acides et ou les groupes silanol de surface de ce matériau mésoporeux jouent un rôle important dans la formation sélective du caprolactame. Sur ce même type de matériau Chaudhari et al. [13] ont reporté que l'activité et la sélectivité en caprolactame sont exaltées quand la teneur en aluminium augmente ; un rendement maximal en caprolactame est obtenu à la température de 360°C. Ko et al. [14] ont étudié l'influence du solvant (benzène, éthanol) sur l'activité et la sélectivité en caprolactame du catalyseur  $\text{AlMCM41}$  ; les performances catalytiques sont meilleures en présence d'éthanol et sont atteintes à 400°C° sous pression atmosphérique.

Chawalit et al. [15] sont les premiers à avoir reporté le réarrangement de Beckmann en phase liquide de la cyclohexanone oxime sur les matériaux mésoporeux . Ils ont étudié l'influence du solvant, du rapport  $\text{Si/Al}$ , de la méthode d'incorporation de l'aluminium dans la structure mésoporeuse et de la structure poreuse; les résultats de cette étude ont montré que les meilleures performances catalytiques sont obtenues :

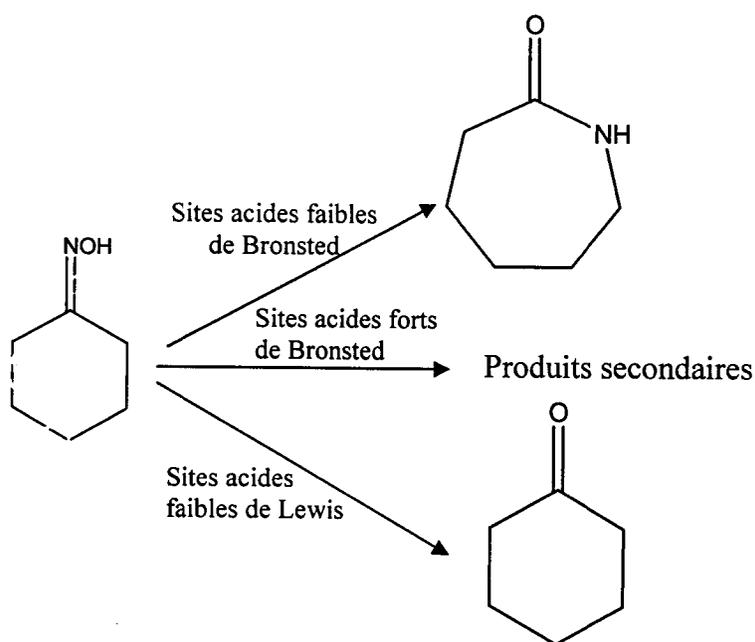
- En présence du benzonitrile comme solvant.
- En incorporant l'aluminium par voie post synthétique utilisant  $\text{AlCl}_3$  comme source d'aluminium.

En présence de AlMCM41 ; en effet les performances catalytiques de ce matériau sont supérieures à celle de la zéolithe béta et d'autres matériaux mésoporeux AISBA1 et AISBA15.

Par ailleurs ces auteurs ont montré que l'incorporation de l'aluminium dans la structure mésoporeuse améliore de façon remarquable l'activité et la sélectivité en caprolactame.

Récemment Chawalit et al. [16] ont étudié l'influence du traitement acide sur les performances catalytiques de la zéolithe Y ultrastable dans le réarrangement de Beckmann en phase liquide de la cyclohexanone oxime. Un traitement acide modéré exalte l'activité en raison de l'accroissement des sites acides de Bronsted ; parallèlement une quantité importante d'aluminium extra réseau (sites acides de Lewis) subsiste ce qui entraîne une baisse rapide de la sélectivité en caprolactame.

Par ailleurs un traitement acide sévère élimine une quantité importante de sites acides de Lewis améliorant ainsi la sélectivité en caprolactame. Parallèlement une baisse de la conversion de l'oxime est observée conséquence de l'extraction de l'aluminium du réseau. Ces auteurs ont suggéré que ce sont les sites acides faibles de Bronsted qui sont les sites actifs pour le réarrangement de Beckmann par contre les sites acides faibles de Lewis sont responsables de la formation de la cyclohexanone, produit secondaire résultant de l'hydrolyse de la cyclohexanone oxime.

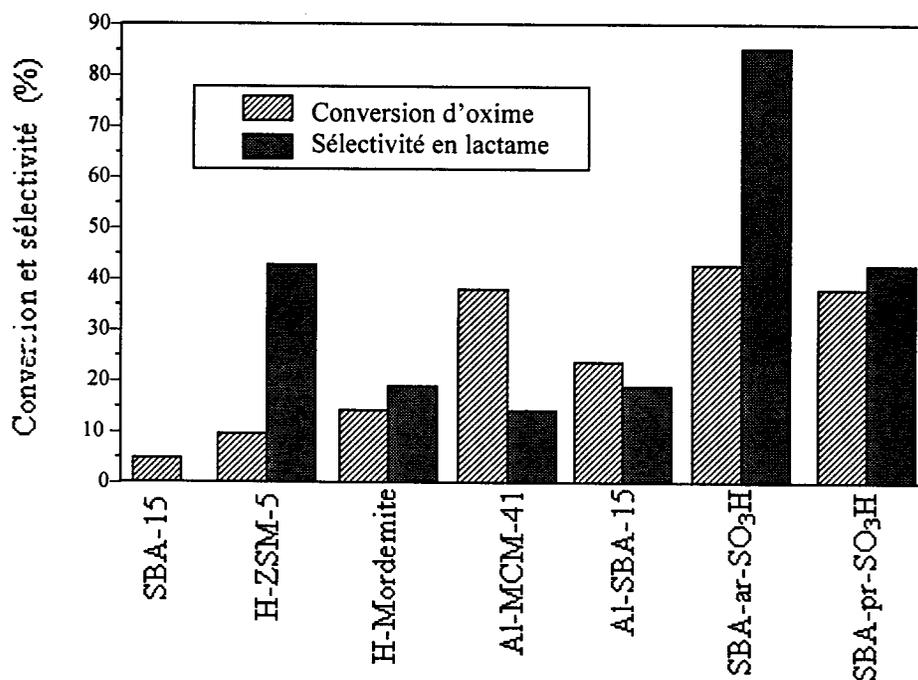


**Schéma 2** : sites actifs proposés pour la réaction de la cyclohexanone oxime sur le catalyseur zéolithe Y ultrastable en présence du benzonitrile comme solvant [16].

Dai et al. [17] ont montré que l'utilisation du 1hexanol comme solvant entraîne la formation de produits secondaires ainsi que la désactivation du catalyseur conséquence de l'interaction sélective du 1hexanol avec les sites acides de la zéolithe Y ultrastable.

Le réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime en phase liquide a été étudié sur la catalyseur SBA15 fonctionnalisé par un acide arenesulfonique (SBA15-ar.SO<sub>3</sub>H) ; ce catalyseur a été préparé par co-condensation du 2-(4 chlorosulfonylphenyl) ethyl triméthoxysilane et de l'orthosilicate en présence du tribloc copolymère le pluronic 123[21] . Il a été trouvé que la conversion de l'oxime et la sélectivité en caprolactame sont exaltées avec l'accroissement de la teneur en groupes arène SO<sub>3</sub>H.

Les auteurs de cette étude ont proposé que le réarrangement de Beckmann et la réaction d'hydrolyse de l'oxime sont catalysés respectivement par les sites SO<sub>3</sub>H et SiOH. Ces mêmes auteurs ont comparé les performances catalytiques du catalyseur SBA15-ar-SO<sub>3</sub>H à d'autres catalyseurs.



**Schéma 3** : conversion de l'oxime et sélectivité en lactame en présence du chlorobenzène comme solvant sur des catalyseurs acides poreux.

Conditions de la réaction : masse de catalyseur 0.2g, 2 mmol de cyclohexanone, 10ml de chlorobenzène, température de réaction 130C° et temps de réaction 24h.

SBA15-pr-SO<sub>3</sub>H : SBA15 fonctionnalisé par l'acide propylenesulfonique.

Comme le montre le schéma 3, les meilleures performances sont obtenues avec le catalyseur SBA15- $\alpha_1$ ·SO<sub>3</sub>H.

Selon Nguyen et al. [18,19], le réarrangement de l'oxime est initié par l'attaque de l'atome de l'azote de l'oxime par le proton du site acide de Bronsted ; cette attaque est suivie par le transfert du proton de l'atome d'azote à l'atome d'oxygène. La migration de l'alkyl survient ensuite simultanément avec l'élimination du groupe hydroxyl protoné. La protonation de l'oxygène de l'oxime est l'étape déterminante dans le réarrangement de Beckmann de l'oxime. Il a été suggéré que le solvant ayant une grande affinité pour le proton induirait un effet positif dans le réarrangement de Beckmann [20,21]. Dans les solvants protiques, la grande quantité d'eau adsorbée facilite l'hydrolyse de l'oxime pour former la cétone au lieu du réarrangement pour donner le lactame.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de tester les catalyseurs FeSBA15, AlSBA15 et LaSBA15 dans réarrangement de Beckman en phase liquide de la cyclohexanone oxime ; l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs ont été étudiées en fonction

- De la nature de solvant
- Du rapport Si/Me (Me : Fe, Al, La)
- De la nature du métal

A notre connaissance, aucun travail n'a été reporté sur l'application des matériaux FeSBA15 et LaSBA15 dans le réarrangement de Beckmann en phase liquide de la cyclohexanone oxime.

## II .Préparation des matériaux mésoporeux Me SBA15 (Me : Fe, Al, La)

Les matériaux Me SBA15 Me : (Fe, Al, La) de rapport Si/Me=20 et 60 ont été préparés selon les protocoles décrits respectivement dans les chapitres III, IV et V.

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

### III. Test catalytique

Selon le protocole décrit par Chawalit et al. [15], le catalyseur calciné (100mg) est prétraités à 200C° sous reflux dans un ballon tricol pendant 2H. Un mélange de cyclohexanone oxime (100mg), n décane (50mg) comme étalon interne et le solvant (20ml) est introduit dans le ballon tricol. La réaction est réalisée sous azote à 130C° sous agitation magnétique.

Nous avons étudié l'influence des solvants suivants :

- Le benzonitrile
- L'acétonitrile

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse de type CLARUS 500 PE (cf chapitre II).

## IV. Résultats

### IV.1. Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux FeSBA15

#### IV.1.1. Influence du solvant

Nous avons étudié le réarrangement de la cyclohexanone oxime sur le matériau mésoporeux Fe-SBA-15 préparé par synthèse directe en milieu faiblement acide. La réaction a été réalisée à une température de 130°C, à un temps de réaction de 5 heures, pour un rapport Si/Fe : 20 et en présence de deux solvants : acétonitrile et benzonitrile. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI.1.

**Tableau VI.1:** Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux  
FeSBA15 : Influence du solvant

Catalyseur	solvant	$\epsilon^a$	Conversion %	Produits obtenus
Fe SBA-15	acétonitrile	37.5	85	Cyclohexanone, caprolactame, traces de produits secondaires
	benzonitrile	25.2	98	Cyclohexanone, traces de produits secondaires

a : constante diélectrique

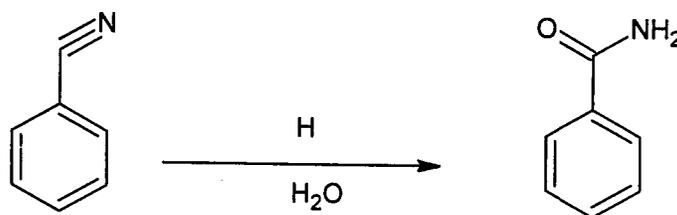
Le tableau VI.1 montre que la conversion est plus faible en présence d'acétonitrile comme solvant; la conversion diminue quand la constante diélectrique du solvant augmente. La force d'adsorption du solvant sur le catalyseur augmente avec sa polarité [15] ce qui décroît l'accessibilité de la cyclohexanone oxime aux sites actifs et par conséquent une diminution de l'activité.

Chung et al. [22] ont montré que le réarrangement de la cyclohexanone oxime en phase liquide sur zéolithe  $\beta$  ne s'effectue pas en présence de solvant polaire protique ; la réaction progresse considérablement en présence de solvant polaire aprotique ou non polaire. En effet les auteurs ont réalisé l'adsorption compétitive de la cyclohexanone oxime en présence de différents solvants ; ils ont mis en évidence que l'adsorption compétitive entre le réactif et le solvant est un des facteurs majeurs affectant l'activité catalytique ; par exemple, le méthanol solvant polaire protique s'adsorbe de façon prédominante sur la zéolithe rendant les sites actifs inaccessibles à la cyclohexanone oxime et par conséquent une inhibition totale du catalyseur est observée.

D'autre part, sur notre catalyseur Fe SBA-15, en présence d'acétonitrile il y'a formation de la cyclohexanone et du caprolactame (shéma.1) par contre en présence de benzonitrile, nous constatons l'absence du caprolactame.

A l'inverse N.Chawalit et al. [15] ont trouvé que les catalyseurs Al MCM41 et AlSBA15, en présence de benzonitrile, sont très sélectifs en caprolactame. Cette différence de comportement peut être expliquée par la nature des catalyseurs mis en jeu.

L'absence de caprolactame sur notre catalyseur Fe SBA-15, en présence de benzonitrile, peut s'expliquer ainsi : les sites acides de Bronsted catalysent le réarrangement de la cyclohexanone oxime (shéma.1) [1,10,11] et l'hydrolyse du benzonitrile en benzamide (Schéma 4.)[23].



**Schéma 4 : hydrolyse du benzonitrile en benzamide**

Il faut cependant noter que ces sites acides sont plus actifs dans l'hydrolyse du benzonitrile. Les molécules de benzamide formées s'adsorbent très fortement sur les sites acides de Bronsted [15], ce qui entraîne une désactivation de ces derniers ; la réaction procède alors majoritairement sur les sites de Lewis qui sont favorables à l'hydrolyse de la cyclohexanone oxime en cyclohexanone.

## IV.2. Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux AISBA15

### IV.2.1. Influence du rapport Si/Al

Nous avons étudié le réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux mésoporeux Al-SBA-15 préparés par synthèse directe en milieu faiblement acide. La réaction a été réalisée à une température de 130°C, à un temps de réaction de 5 heures, pour deux rapports Si/Al : 20 et 60 et en présence de benzonitrile comme solvant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2.

**Tableau VI.2:** Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux  
AISBA15 : Influence du rapport Si/Al

catalyseur	rapport	Conversion%	Produits obtenus
Al-SBA-15	20	99	Cyclohexanone, caprolactame, traces de produits secondaires
	60	98	caprolactame, traces de produits secondaires

Le tableau VI.2 montre que la conversion de la cyclohexanone oxime sur les catalyseurs AISBA-15 est presque totale (98-99%) et ceci quel que soit le rapport Si/Al. Un résultat analogue a été observé par Chaudhari et al. [13] sur les catalyseurs AlMCM41. Notons que sur le catalyseur AISBA-15 de rapport Si/Al=20, il y'a formation du caprolactame et de la cyclohexanone. Par contre, pour un rapport Si/Al=60, seul le caprolactame est formé; on conclue que la sélectivité en caprolactame augmente quand le rapport Si/Al augmente donc quand la teneur en aluminium diminue. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par d'autres auteurs sur une zéolithe MFI [24]. A l'inverse Chaudhari et al. [13] et Dai et al. [12] ont trouvé que la sélectivité en caprolactame augmente quand la teneur en aluminium augmente respectivement sur les catalyseurs mésoporeux AlMCM41 et HFSM. Comparativement à ces derniers catalyseurs, l'évolution différente de la sélectivité en caprolactame, en fonction du rapport Si/Al, sur les catalyseurs AISBA-15 peut s'expliquer par la différence de la nature et la force des sites acides dans ces catalyseurs.

### IV.3. Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux LaSBA15

Nous avons étudié le réarrangement de la cyclohexanone oxime sur le matériau mésoporeux LaSBA-15 préparé par synthèse directe en milieu faiblement acide. la réaction a été réalisée à une température de 130°C, à un temps de réaction de 5 heures et pour un rapport Si/La : 20 et 60 respectivement en présence d'acétonitrile et de benzonitrile.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau VI.3.

**Tableau VI.3 :** Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les catalyseurs LaSBA-15

catalyseur	rapport Si/La	solvant	Conversion%	Produits btenus
LaSBA-15	60	Benzonitrile	99	Cyclohexanone, Caprolactame, traces de produits secondaires
	20	Acétonitrile	59	Caprolactame, traces de produits secondaires

Le tableau VI.3 montre que l'incorporation du lanthane engendre des sites acides puisque nous constatons une conversion importante de la cyclohexanone oxime en particulier en présence de benzonitrile. L'incorporation du lanthane dans les zéolithes exalte non seulement l'acidité de Bronsted mais également l'acidité de Lewis [25-27]. L'incorporation du lanthane dans le matériau SBA15 engendre des sites acides de Bronsted sous forme Si(OHLa) associé à la charpente comme dans le cas de l'aluminium Si(OHAl)[28] ; ceci explique l'activité catalytique observée sur les catalyseurs LaSBA15.

Notons qu'avec une teneur en lanthane plus élevée, le catalyseur LaSBA15 de rapport Si/La=20, a en présence d'acétonitrile une activité bien inférieure à celle du catalyseur LaSBA15 de rapport Si/La=60 en présence de benzonitrile ; ceci montre que l'accroissement de teneur en métal ne compense pas l'effet inhibiteur de l'acétonitrile, solvant plus polaire que le benzonitrile et donc plus fortement adsorbé sur les sites actifs comme nous l'avons déjà expliqué au paragraphe VI.1. Il faut également noter que sur le catalyseur LaSBA15, en présence de benzonitrile, il y'a formation du caprolactame et de la cyclohexanone.

Par contre en présence d'acétonitrile, il y'a formation seulement du caprolactame.

La baisse de sélectivité en caprolactame en présence de benzonitrile est due à la forte adsorption des molécules de benzamide sur les sites acides de Bronsted qui sont également les sites actifs du réarrangement de la cyclohexanone oxime en caprolactame (cf. paragraphe VI.1).

## IV.4. Réarrangement de la cyclohexanone oxime sur les matériaux MeSBA15 (Me :Fe, Al, La)

### IV.4.1. Influence de la nature du métal

Tableau VI.4 : Influence de la nature du métal

catalyseur	Si/Me (Me :Fe, Al, La)	solvant	Conversion %	Produits obtenus
AlSBA15	20	benzonitrile	99	Caprolactame, Cyclohexanone et traces de produits secondaires
FeSBA15	20	benzonitrile	98	Cyclohexanone et traces de produits secondaires
FeSBA15	20	acétonitrile	85	Caprolactame, Cyclohexanone et traces de produits secondaires
LaSBA15	20	acétonitrile	59	Caprolactame et traces de produits secondaires

Le tableau VI.4 montre que pour un même rapport Si/Me =20, les catalyseurs AlSBA15 et FeSBA15 montrent en présence de benzonitrile une même activité. Il faut cependant remarquer que sur les catalyseurs AlSBA15, il y'a formation du caprolactame et de la cyclohexanone ; par contre sur le catalyseur FeSBA15, seule la cyclohexanone est formée.

Sur le catalyseur FeSBA15, les sites acides de Bronsted catalysant le réarrangement de la cyclohexanone oxime en caprolactame sont totalement désactivés par adsorption des molécules de benzamide produites par hydrolyse du benzonitrile. Sur le catalyseur AlSBA15, la désactivation des sites de Bronsted n'est que partielle puisqu'il y'a formation de la cyclohexanone et du caprolactame.

Ce résultat montre que l'hydrolyse du benzonitrile en benzamide est favorisée sur le catalyseur FeSBA15 en présence de benzonitrile.

Ce résultat montre que l'hydrolyse du benzonitrile en benzamide est favorisée sur le catalyseur FeSBA15 en présence de benzonitrile.

Le tableau VI.4 montre également que pour un même rapport Si/Me=20 et en présence d'acétonitrile, le catalyseur FeSBA15 est beaucoup plus actif que le catalyseur LaSBA15 mais moins sélectif en caprolactame.

Ces différences d'activité et de sélectivité des catalyseurs LaSBA15 et FeSBA15 sont probablement dues à la nature du métal introduit, à la densité et la force des sites acides engendrés par l'incorporation du lanthane ou du fer.

Une caractérisation approfondie de l'acidité des deux catalyseurs est nécessaire pour interpréter de façon plus approfondie le comportement des deux catalyseurs dans la conversion de la cyclohexanone oxime.

## V. Conclusion

Le réarrangement de la cyclohexanone oxime sur matériaux MeSBA15 (Fe, Al, La) a montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

- De la nature de solvant :

Les catalyseurs FeSBA15 et LaSBA15 sont plus actifs en présence de benzonitrile .

L'acétonitrile étant plus polaire que le benzonitrile, il s'adsorbe plus fortement sur les sites actifs réduisant ainsi l'accès de la cyclohexanone oxime aux sites actifs ce qui explique l'activité plus faible observée en présence d'acétonitrile.

Il faut également souligner que la sélectivité en caprolactame est plus faible en présence de benzonitrile, conséquence de la forte adsorption de la benzamide produite par hydrolyse du benzonitrile sur les sites acides de Bronsted qui catalysent également le réarrangement de la cyclohexanone oxime en caprolactame.

- Du rapport Si/Me :

Les catalyseurs AlSBA15 sont très actifs quel que soit le rapport Si/Al. Il faut cependant remarquer que la sélectivité en caprolactame augmente quand la teneur en aluminium diminue.

Sur les catalyseurs LaSBA15, la diminution du rapport Si/La et donc l'augmentation de la teneur en lanthane ne permet pas de compenser l'effet inhibiteur de l'acétonitrile.

- De la nature du métal :

Pour un même rapport Si/Me=20, les catalyseurs AlSBA15 et FeSBA15 montrent en présence de benzonitrile une même activité. Il faut cependant noter que les catalyseurs AlSBA15 sont plus sélectifs en caprolactame.

Notons également que pour un même rapport Si/Me=20, et en présence d'acétonitrile, le catalyseur FeSBA15 est beaucoup plus actif que le catalyseur LaSBA15 mais moins sélectif en caprolactame.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : A.Aucejo, M.C.Burguet, A.Corma and V.Fornes, *Appl.Catal.* **22**, 187, (1986)
- [2] : T.Yashima, K.Miura and T.Komatsu, *Stud. Surf.Sci.Catal.* **84**, 1897, (1994).
- [3] : T.Curtin, J.P.McMonagle and B.K.Hodnett, *Appl.Catal.* **A93**, 75, (1992).
- [4] : T.Curtin, J.P.McMonagle and B.K.Hodnett, *Appl.Catal.* **A93**, 91 (1992).
- [5] : P.S.Singh, R.Bandyopadhyay, S.G.Hegde and B.S.Rao, *Appl.Catal.* **A136**, 249 (1996).
- [6] : H.Sato, K.Hirose, M.Kitamura and Y.Nakamura, *Stud.Surf.Sci.Catal.* **49**, 1213 (1989).
- [7] : T.Ushikubo and K.Wada, *J.Catal.* **148**, 138 (1994).
- [8] : S.Sato, S.Hasebe, H.Sakurai, K.Urabe and Y.Izumi, *Appl.Catal.* **29**, 107 (1987).
- [9] : L.-X.Dai, R.Hayasaka, Y.Iwaki, K.A.Koyano and T.Tatsumi, *J.Chem.Soc.Commun.* 1071 (1996).
- [10] : A.Corma, H.Garcia, J.Primo, *Zeolite* **11**, 593 (1991).
- [11] : M.A.Cambor, A.Corma, H.Garcia, V.Semmer-Herlédan, S.Valencia, *J.Catal.* **177**, 267, (1998).
- [12] : L.-X.Dai, K.Koyama and T.Tatsumi, *Catalysis Letters* **53**, 211-214 (1998).
- [13] : K.Chaudhari, R.Bal, A.J.Chandwadkar, S.Sivasanker, *J.Molecular Catalysis, A:Chemical* **177**, 247-253, (2002).
- [14] : A.-N.Ko, C.-C.Hung, C.-W.Chen and K.-H.Ouyang, *Catalysis Letters* **Vol71**, No.3-4, (2001).
- [15] : N.Chawalit, P.Wu, T.Tatsumi, *J.Catal* **227**, 448-458, (2004).
- [16] : N.Chawalit, P.Wu, T.Tatsumi, *J.Catal* **235**, 139-149, (2005).
- [17] : L.X.Dai, K.Koyama, T.Tatsumi, *Appl.Catal.* **A189**, 237, (1999).
- [18] : M.T.Nguyen, L.G.Vanquickenborne, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.* **2**, 1969, (1993).
- [19] : M.T.Nguyen, G.T.Raspoet, L.G. Vanquickenborne, *J.Chem.Soc., Perkin Trans.* **2**, 1791, (1995).
- [20] : M.T.Nguyen, G.T.Raspoet, L.G. Vanquickenborne, *J.Am.Chem.Soc.* **19**, 2552, (1997).
- [21] : X.Wang, C.-C.Chen, S.-Y.Chen, Y.Mou, S.Cheng, *ApplCatal A: General* **281**, 47- 54, (2005).
- [22] : Y.-M.Chung, H.-K.Rhee, *journal of molecular Catalysis A:Chemical* **175**, 249- 257, (2001).

- [23]: M.Lasperas, P.Graffin, P.Geneste, J.Catal. **139**, 362, (1993).
- [24]: A.Thangaraj, S.Sivasanker, P.Ratnasamy, J.Catal.**137**, 252, (1992).
- [25]: G.V.Antoshin, E.S.Shpiro, O.P.Tkachenko, S.B. Nikishenko, U.I.Avaec,  
M.A.Ryashenzeva, K.M.Minachev, inProc.7th Intern.Congr.Catalysis, Tokyo (1981),  
Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam, p.302, (1981).
- [26]: E.S.Shpiro, R.W.Joyner, K.M.Minachev, P.D.A.Pudney, J.Catal. **127**, 366, (1991).
- [27]: O.V.Bragin, E.S.Shpiro, A.V.Preobrazhensky, S.A.Isaev, T.V.Vasina, B.B.Dyusenbina,  
G.V.Antoshin, K.M.Minachev, Appl.Catal.**27**, 219, (1986).
- [28]: R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan, M. D. Alba and J. Klinowski, Catal. Lett., **37**,  
113, (1996).

## *Conclusion Générale*

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

Le premier volet concerne la synthèse par voie hydrothermale des matériaux Me-SBA15 (Me= Fe, Al, La). La synthèse est effectuée en milieu faiblement acide, le pH du milieu réactionnel est ajusté à 6.

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

- L'introduction du fer et de l'aluminium dans le matériau mésoporeux SBA15 par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide n'entraîne pas de modification structurale du matériaux SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier pour les rapports Si/Me utilisés (Si/Me=20 et 60). A l'inverse, la synthèse des matériaux LaSBA15 en milieu faiblement acide engendre un mode de structuration différent de celui du matériau SBA15 purement silicique. Il faut cependant noter que le caractère mésoporeux est maintenu et qu'à teneur élevée en lanthane (Si/La=20) la condensation des lanthanosilicate est plus difficile.
- A teneur élevée en fer dans le gel de synthèse (Si/Fe=20), la condensation des ferrosilicates est plus faible et le matériau présente une porosité secondaire ou interparticulaire contrairement au matériau Fe/SBA15 de même rapport et préparé par voie post synthétique. Après calcination du matériau FeSBA15(20), on assiste à la redispersion du fer et à son insertion partielle dans le réseau contrairement à ce qui est habituellement observé où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau. L'insertion du fer dans le réseau après calcination est un résultat très intéressant car les performances du catalyseur sont souvent attribuées aux sites actifs du réseau.
- L'incorporation de l'aluminium par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide est meilleure que celle obtenue en milieu fortement acide et également par voie post-synthétique.

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en catalyse acide : le réarrangement de Beckmann de la cyclohexanone oxime.

Les principaux résultats de cette partie ont montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

- De la nature du solvant :

Les catalyseurs FeSBA15 et LaSBA15 sont plus actifs en présence de benzonitrile mais plus sélectifs en caprolactame en présence d'acétonitrile.

- Du rapport Si/Me :

Les catalyseurs AlSBA15 sont très actifs quel que soit le rapport Si/Al. Il faut cependant remarquer que la sélectivité en caprolactame augmente quand la teneur en aluminium diminue.

Sur les catalyseurs LaSBA15, la diminution du rapport Si/La et donc l'augmentation de la teneur en lanthane ne permet pas de compenser l'effet inhibiteur de l'acétonitrile.

- De la nature du métal :

Pour un même rapport Si/Me=20, les catalyseurs AlSBA15 et FeSBA15 montrent en présence de benzonitrile une même activité. Il faut cependant noter que les catalyseurs AlSBA15 sont plus sélectifs en caprolactame.

Notons également que pour un même rapport Si/Me=20, et en présence d'acétonitrile, le catalyseur FeSBA15 est beaucoup plus actif que le catalyseur LaSBA15 mais moins sélectif en caprolactame.

Il serait intéressant par la suite de cette étude de préparer des alumunosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithe autour des surfactants utilisés pour la synthèse des matériaux mésoporeux. Réussir à synthétiser des matériaux qui associent l'acidité des zéolithes et des 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 zéolithe microporeuse.

Cette étude a fait l'objet des communications suivantes :

❖ Z.BAILICHE, L. CHERIF, K. BENDAHOU, F.HAMIDI, R.BOURI.

Deuxièmes journées de la physique et de ses applications, Université Ibn Khaldoun, Tiaret : du 06 au 08 Mai 2007.

❖ Z.BAILICHE, L. CHERIF, F.HAMIDI, A. BENGUEDDACH.

Les 10 émes Journées Algériennes de la catalyse « JAC », Université de Tlemcen : du 14 au 15 Mai 2007.

❖ Z.BAILICHE, L. CHERIF, K. BENDAHOU, R.BOURI.

International Meeting on Materials for Electronic Application «IMMEA-2007».  
Université de Marrakech : du 30 avril au 02 Mai 2007

❖ Z.BAILICHE, L. CHERIF, K. BENDAHOU, F.HAMIDI, A.

BENGUEDDACH. GECat 2007

❖ Z.BAILICHE, L. CHERIF, K. BENDAHOU, F.HAMIDI, A.

BENGUEDDACH. Journées Maghrébines sur les sciences des Matériaux,  
JMSM2008