

MS/5011.39-55/03

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAD  
- TLEMCCEN -

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

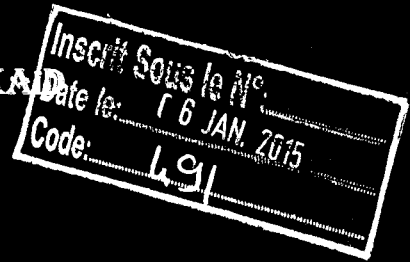
LABORATOIRE DE CATALYSE ET SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE

MEMOIRE DE :

**MASTER**

EN CHIMIE

OPTION : CATALYSE ET CHIMIE VERTE



# *Préparation des matériaux mésoporeux à base de fer via différentes stratégies*

Présenté par:

**BENAISSA SIHEM**



Soutenu le : 29/06/ 2011

devant le jury composé de :

Mr. Abderrahim.Choukchou-Braham: Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Président

Mr. Redouane Bachir: Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Examineur

Mme. Ilhem Rekkab: Maitre de conférences à l'Université A.B de Tlemcen

Examinatrice

Mme. Leïla Chérif: Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Rapporteur



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## CHAPITRE I

### RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

<b>I.1. Généralités sur les solides à porosité ordonnée.....</b>	<b>2</b>
<b>I.2. les matériaux microporeux : Les zéolithes.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2.1. La zéolithe ZSM-5.....</b>	<b>3</b>
<b>I.3. les matériaux mésoporeux .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.1. La silice de type SBA-15 .....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 .....</b>	<b>5</b>
<b>I.4. Les solides poreux à base de fer .....</b>	<b>5</b>
<b>I.4.1. Le fer en catalyse .....</b>	<b>5</b>
<b>I.4.2. Différentes espèces de fer identifiées dans les catalyseurs.....</b>	<b>6</b>
<b>I.5. Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer .....</b>	<b>7</b>
<b>I.5.1. Préparation des ferrisilicate de type Fe-SBA15 .....</b>	<b>8</b>
<b>I.5.1.1. Préparation par synthèse directe .....</b>	<b>8</b>
<b>I.5.1.2. Préparation par post-synthèse .....</b>	<b>9</b>
<b>I.6. Influence de la teneur en métal et du pH sur l'évolution structurale et texturale des matériaux Fe-SBA15 .....</b>	<b>9</b>
<b>I.6. 1. Influence de la teneur en métal .....</b>	<b>9</b>
<b>I.6.2. Influence du pH .....</b>	<b>10</b>
<b>I.7. Préparation des ferrisilicate de type Fe-MFI-SBA-15 (MFS9).....</b>	<b>11</b>
<b>I.8. Applications catalytiques des solides poreux à base de fer .....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.1. Décomposition de N<sub>2</sub>O en phase gaz.....</b>	<b>12</b>
<b>I.8.2. Oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en catalyse hétérogène .....</b>	<b>13</b>
<b>I.8.3. Oxydation catalytique des COV .....</b>	<b>13</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>14</b>



## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

<b>II.1 .Préparation des catalyseurs Fe- SBA15</b> .....	17
<b>II.1.1 .Les réactifs utilisés</b> .....	17
<b>II .1.2. Protocoles de synthèses</b> .....	18
<b>II.2. Préparation des catalyseurs de type Fe-MFI-SBA-15 (MFS9)</b> .....	19
<b>II.3. Techniques de caractérisation</b> .....	20
<b>II.3.1. spectroscopie d'absorption atomique(SAA)</b> .....	20
<b>II.3.2.Diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	21
<b>II.3.3. L'adsorption d'azote(BET)</b> .....	22
<b>II.3.4 .Spectroscopie Ultra violet (UV-VIS)</b> .....	23
<b>II.3.5. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</b> .....	23
<b>II.4. Test catalytique</b> .....	24
<b>II.4.1. Oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène</b> .....	24
<b>II.4.2. Oxydation du cyclohexane par les métaux supportés</b> .....	24
<b>II.4.3. Mode opératoire</b> .....	24
<b>II.4.4. Analyse par Chromatographie en phase gaz</b> .....	25
<b>II.4.4.1. Principe</b> .....	25
<b>II.4.4.2. Conditions d'utilisation de la CPG</b> .....	25
<b>Références bibliographiques</b> .....	27

## CHAPITRE III

# PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX A BASE DE FER

III.1.Introduction .....	28
III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer .....	29
III.2.1. Etude par diffraction des rayons X.....	29
III.2.2. Etude par adsorption d'azote.....	30
III.2.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	32
III.2.4. Etude par absorption atomique.....	33
III.2.5. Caractérisation par spectroscopie UV visible.....	34
III. 3.Oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux à base de fer.....	35
III.3.1 Résultats .....	36
III.3.2 Conclusion .....	36
Références bibliographiques.....	37
Conclusion générale.....	38



La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse, notamment hétérogène ce qui augmente substantiellement la vitesse des transformations chimiques et améliore la sélectivité de la réaction vers le produit recherché.

Les matériaux mésoporeux ont trouvé une large application dans divers procédés industriels, ils 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

A ce titre, les supports mésoporeux organisés présentant une répartition régulière de pores sont essentiellement intéressants pour contrôler la nature des centres actifs et accroître leur dispersion.

Notre travail est une contribution à l'étude des matériaux mésoporeux de type SBA15 à base de fer. A l'aide des techniques physicochimiques (DRX, BET, IR, absorption atomique, UV visible), nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de ce type de matériaux en fonction du rapport Si/Fe et en fonction du mode de préparation.

Les différentes stratégies de synthèse pour l'introduction du fer dans la matrice silicatée SBA15 ont été effectuées selon les protocoles suivants:

- ✓ Voie post-synthétique
- ✓ Voie hydrothermale (synthèse directe)
- ✓ Assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère triblock

(agent structurant utilisé pour la synthèse des matériaux purement silicaté SBA15).

L'oxydation du cyclohexane a été choisie comme réaction modèle pour caractériser les propriétés catalytiques des matériaux préparés.

**Le manuscrit est divisé en trois chapitres, le premier est une revue bibliographique sur les matériaux mésoporeux et sur le rôle du fer en catalyse. Le deuxième chapitre est consacré à la description des protocoles de synthèses et des techniques expérimentales utilisés au cours de l'étude.**

**Dans le troisième chapitre est exposé l'étude structurale et texturale des matériaux mésoporeux à base de fer en fonction du rapport Si/Fe et en fonction de la stratégie de synthèse. L'étude des propriétés catalytiques de ces matériaux en oxydation du cyclohexane est également exposée dans ce troisième chapitre.**



# **CHAPITRE I**

## **RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES**



# Chapitre I. Rappels bibliographiques

## I.1. Généralités sur les solides à porosité ordonnée :

Selon la classification de l'IUPAC [1], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores:

- ✓ Les solides microporeux tels que les zéolithes et solides apparentés (diamètre de pores inférieur à 2 nm)
- ✓ Les solides mésoporeux organisés ou non (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm)
- ✓ les solides macroporeux, tels que les verres poreux (diamètre de pores supérieur à 50 nm)

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

Cependant, les solides macroporeux inorganiques comme les gels et les verres poreux présentent généralement une large distribution en taille de pores (Figure I.1).

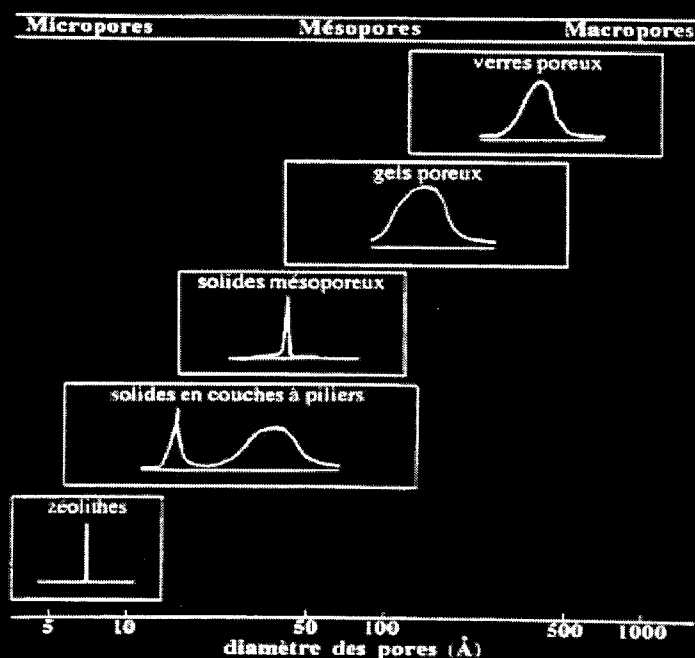


Figure I.1: distribution en taille de pores des solides micro-, méso-, macroporeux d'après Behens [2]

Dans cette partie, on décrit des généralités sur les solides microporeux (La zéolithe ZSM-5) et les solides mésoporeux siliciques (de type SBA-15).

## I.3. les matériaux mésoporeux :

### I.3.1. La silice de type SBA-15 :

Les silices mésoporeuses de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) ont été découvertes en 1998 par l'équipe du Prof. G.D. Stucky de l'Université de Santa Barbara en Californie. Ces silices sont synthétisées par précipitation entre des agrégats de molécules amphiphiles [3] qui sont des copolymères triblocs neutres de formule général  $(\text{PEO})_{20}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{20}$ , dans cette formule, EO désigne des motifs oxyde d'éthylène et PO des motifs oxyde de propylène plus hydrophobes.

Un précurseur de silice est hydrolysé en milieu acide, puis est condensé entre les agrégats, conduisant à la précipitation d'un solide hybride organique-inorganique. Les molécules organiques sont ensuite éliminées, par exemple par calcination et libèrent ainsi des mésopores ordonnés, formant une architecture 2D-hexagonale, dont le diamètre est parfaitement calibré.

### I.3.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 :

Le diamètre des pores peut être modulé en jouant sur les conditions de synthèse, notamment en utilisant des copolymères triblocs de longueurs de chaînes variées, ou en ajoutant des agents de gonflement, ou encore, pour un même tribloc, en faisant subir au solide un traitement hydrothermal avant calcination.

#### Influence de la longueur des chaînes, la concentration du tribloc copolymère :

Il a été montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée [4]. Des auteurs [4] concluent que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15 par contre la longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores.

L'équipe de Choi. [5] a montré l'influence du rapport  $\text{SiO}_2/\text{tribloc}$  (la concentration du tribloc) copolymère sur les propriétés texturales du matériau SBA-15, ils ont constaté que la taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

L'utilisation de copolymères triblocs neutres conduit ainsi à des silices mésoporeuses dont l'épaisseur des parois minérales et le diamètre des pores sont largement plus élevés que ceux de la silice de type MCM-41. La stabilité mécanique résultante des silices SBA-15 est donc supérieure à celles des silices de la famille M41S.

#### 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. [6] 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.



# Chapitre I. Rappels bibliographiques

## Influence de la température :

Lorsque la température augmente, l'hydrophobicité du bloc poly oxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [7] ; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores. Donc un accroissement de la taille des mésopores et une diminution du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores.

## Influence du pH du milieu réactionnel :

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.

La slices SBA-15 est faiblement acide et n'est que très rarement utilisable en tant que telle pour la création de catalyseurs mais elle est particulièrement attractive comme support de catalyseurs ou comme nanoréacteur pour la cristallisation de nanoparticules métalliques ou d'oxydes de taille calibrée [8].

## **I.4. Les solides poreux à base de fer :**

Le fer est un métal de transition, il joue un rôle très important en catalyse homogène et aussi en hétérogène, il peut être supporté sur des solides microporeux ou mésoporeux comme la SBA15 [9-11], MCM-41, MCM-48, et HMS [12,13].

Récemment des auteurs [14] ont synthétisé des matériaux à base de fer supporté sur OMC (ordered mesoporous carbon) par voie directe ; ces matériaux se sont avérés très intéressants dans la réaction d'oxydation du phénol en phase liquide en présence de  $H_2O_2$ .

### **I.4.1. Le fer en catalyse :**

Le fer et ses oxydes sont utilisés industriellement depuis l'origine de la catalyse à la fin du XIXème et au début du XXème siècle. La liste non exhaustive des exemples présentés ci-après est destinée à illustrer l'importance de cette famille de catalyseurs.

Des matériaux à base de fer ont permis la fabrication industrielle de l'ammoniac par le procédé **Haber-Bosch** à partir d'hydrogène et de l'azote de l'air (brevet 1910). La synthèse catalytique de l'ammoniac s'est développée jusqu'à devenir l'un des plus importants procédés industriels : 1% environ de la consommation globale d'énergie est actuellement utilisé pour la production d'ammoniac. L'amélioration de ce procédé pourrait donc avoir un impact significatif sur la consommation de carburants fossiles. En conséquence, un effort continu a été fourni pour améliorer à la fois le procédé Haber-Bosch et le catalyseur au fer découvert par Mittasch. Ces efforts sont encore d'actualité de façon à améliorer les performances du catalyseur [2].

**Le procédé d'hydrogénation de Fischer-Tropsch :** Il s'agit d'une transformation catalytique de monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides pour laquelle les catalyseurs les plus courants sont à base de fer et/ou de cobalt. Par ailleurs, le fer sous sa forme oxyde est un catalyseur de fonctionnalisation du benzène [2].

# Chapitre I. Rappels bibliographiques

**L'alkylation de Friedel et Crafts** : est la réaction essentielle en chimie organique permettant d'alkyler un cycle benzénique monochloré. Elle est classiquement catalysée par le chlorure d'aluminium [17] ou de fer [18] dans un procédé de catalyse homogène. Un axe de recherche a été développé afin de tenter de remplacer l'acide de Lewis  $\text{FeCl}_3$  par des catalyseurs de type Fe/MCM-41 [19,20] et zéolithes de type H-FeMFI [21-23]. Il a également été montré que les espèces  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supportées permettaient d'atteindre une bonne activité même en présence de traces d'eau, et que cette réaction procédait par un mécanisme mettant à profit les propriétés redox du fer [24,25].

**Alkylation du phénol** : D'autres réactions de la classe Friedel-Crafts telles que la tertiobutylation ou l'isopropylation du phénol sont actuellement des voies privilégiées de l'utilisation de catalyseurs à base de fer supporté.

**Réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote** : l'utilisation de zéolithes FeZSM-5 a reçu une attention toute particulière en raison d'une activité appréciable pour la réduction des oxydes d'azote ou l'oxydation sélective d'hydrocarbure par l'oxyde nitreux [26,27], des travaux sont encore nécessaires pour déterminer la nature des sites actifs [28-30].

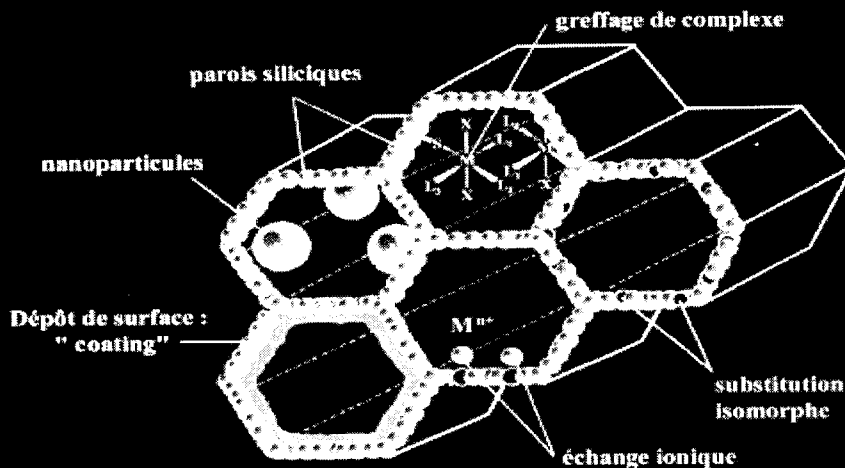
**Activité en Oxydation sélective de  $\text{H}_2\text{S}$**  : L'association d'oxyde de fer et de chrome sur alumine  $\alpha$  [31,32] puis un catalyseur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supporté sur silice [33,34] ont été développés pour l'étape finale du procédé *Super Claus*, ayant pour objectif l'oxydation sélective (sans production d'oxyde de soufre) de  $\text{H}_2\text{S}$  restant (faible concentration) en soufre élémentaire.

Plus récemment, le fer a montré des propriétés catalytiques particulières pour **la production de nanotubes de carbone** à partir de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , de benzène ou de toluène à environ  $650^\circ\text{C}$ . Les nanoparticules métalliques de fer, de nickel ou de fer/cobalt constituent les centres actifs impliqués dans la croissance des nanotubes [35-37].

## ***1.4.2. Différentes espèces de fer identifiées dans les catalyseurs [2]***

Des espèces différentes par leur nature et par leur degré de dispersion avec le support poreux, conditionnant ainsi leur activité catalytique. Un récapitulatif des différentes espèces fer décrites dans la bibliographie est présenté ci-dessous (Figure I.3) :

- ✓ **Les espèces fer de structure** : en position tétraédrique dans la charpente d'une zéolithe ou d'une silice mésoporeuse (substitution isomorphe).
- ✓ **Les espèces fer en position d'échange sous forme monomérique** : Ces espèces sont présentes dans les canaux (micro ou mésoporosité) du support.
- ✓ **Les espèces binucléaires** : fer oxo-hydroxo (dimères) ou polynucléaires (petits oligomères) en interaction forte avec les oxygènes de la structure du support
- ✓ **Le greffage de complexes contenant du fer**: en interaction avec la structure silicique du support (ex. ferrocène, porphyrine...).
- ✓ **Les nanoparticules de fer** : ou d'oxyde de fer de taille variable dans les canaux du support.
- ✓ **Le dépôt en couche d'oxyde de fer** : ("coating") en surface interne des pores du support.



**Figure I.3:**présentation schématique des différentes espèces fer présentes au sein de solides a porosité contrôlée [2]



**Figure I.4:**structure des complexes contenant le fer

## I.5. Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer :

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des catalyseurs contenant du fer, comme la synthèse directe, le dépôt chimique en phase vapeur, l'échange ionique en phase liquide, l'encapsulation ou le greffage de complexes, l'imprégnation,... Ces voies d'élaboration conduisent à une multitude d'espèces fer différentes, en interaction plus ou moins forte avec le support choisi.

Parmi tous les procédés de préparation de silices mésoporeuses au fer décrites dans la bibliographie, nous avons choisi de présenter uniquement deux méthodes de préparation des matériaux de type FeSBA15 , pour lesquels le mode de synthèse développé n'est pas conventionnel.



## *1.5.1. Préparation des ferrisilicate de type Fe-SBA15 :*

L'introduction des atomes métalliques trivalents (le fer dans ce cas) dans les murs des matériaux mésoporeux crée des sites acides de Bronsted et permet la préparation de matériaux avec différentes acidités, ces matériaux ont des propriétés catalytiques et adsorptives différentes [38-40]

Il a été rapporté que les espèces du fer dans les matériaux mésoporeux, MCM-41[41], MCM-48[42], et HMS [43] sont en coordination tétraédrique et sont expulsées facilement du réseau et se transforment en oxyde du fer après calcination à haute température. Ces nanoparticules d'oxyde de fer montrent un comportement optique et magnétique intéressant [44-46], cela a été illustré par A.Mitra et al [47] dans une étude expérimentale sur des matériaux mésoporeux qui contient des SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) a base de fer.

Les matériaux Fe-SBA-15 ont été rapportés par F.Martinez et al. [9]. Ils 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.

### *1.5.1.1. Préparation par synthèse directe :*

Dans ce type de préparation, le cation métallique est présent dans le gel de synthèse. Cette méthode consiste à mélanger tous les ingrédients nécessaires pour la synthèse des matériaux, dans un ordre bien défini et favoriser la croissance cristalline par chauffage hydrothermal .

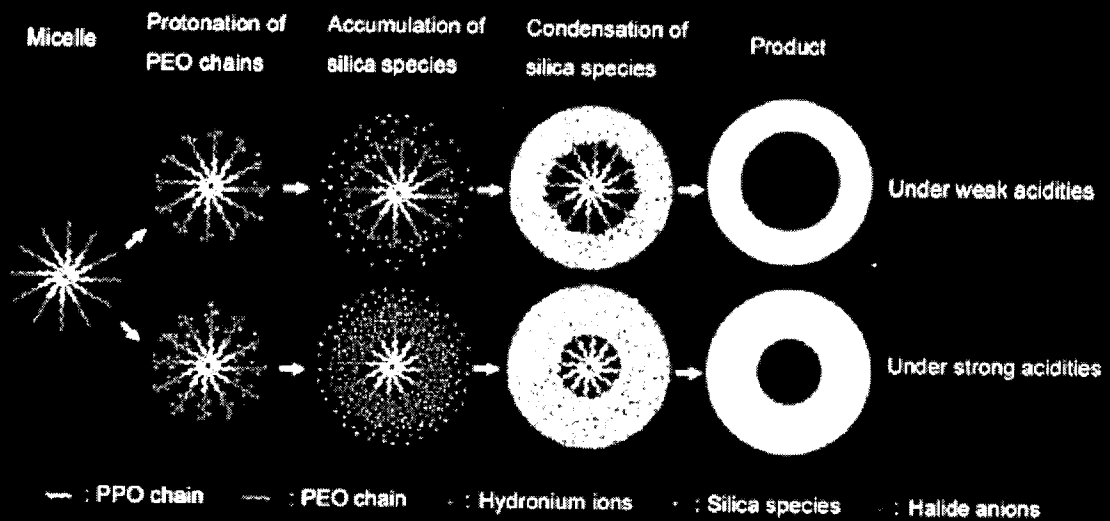
La chimie hydrothermale du fer a été étudiée en détail par Ratnasamy et Kumar [48]. Ceux-ci ont rassemblé toutes les informations existantes concernant la structure en solution aqueuse, l'hydrolyse et la précipitation des ions fer(III) ainsi que les espèces fer-silicates.

Des travaux décrivent la préparation de silices mésoporeuses ,essentiellement les phases MCM-41, MCM-48 et HMS contenant du fer par synthèse directe [12,13]

Li et al. [10] ont préparé les matériaux mésoporeux Fe-SBA15 par synthèse hydrothermale en milieu moyennement acide, ils ont trouvé que la nature des espèces de fer formées dépend sensiblement du pH de la synthèse et également du rapport Si/Fe.

A.Vinu et al. [11] ont utilise le même protocole de synthèse décrit dans la référence [10] avec une légère modification dans la composition chimique, ils remplacent le TMOS par le TEOS. Cette équipe a étudié l'activité, la sélectivité de ce type de catalyseur dans la réaction de la benzylation du benzène, ce matériau a ramené la conversion au maximum (100%) et également la sélectivité en diphénilméthane.

Z.Bailiche [49] a préparé par synthèse hydrothermale les matériaux Fe-SBA15 de différents rapports Si /Fe et ceci en milieu faiblement acide, le protocole de synthèse est différent a celui de Li ,Bailiche a travaillé au départ dans un milieu fortement acide puis elle a ajusté le pH à 6 par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$  , le nitrate de fer est ensuite ajouté (le sel précurseur).Elle a montré qu'après calcination du matériau Fe-SBA15 (Si/Fe =20), une partie du fer extra-réseau s'insère dans la matrice mésoporeuse ce qui est inhabituelle, car généralement les métaux après calcination montre une extraction du métal du réseau. Elle a reliée ce comportement différent au protocole expérimental adopté.



**Figure I.6,** influence de l'acidité du milieu réactionnelle sur le diamètre poreux des matériaux silicique [56]

## I.7. Préparation des ferrisilicate de type Fe-MFI-SBA-15 (MFS9) :

La faible acidité des matériaux mésoporeux limite leurs applications, notamment dans le domaine du craquage catalytique qui nécessite une forte acidité. Par contre, les zéolites constituent une famille de catalyseurs très intéressante dans ce domaine, il faut cependant noter que leur limitation majeure est la taille de leurs pores ( $d < 1,5\text{nm}$ ) qui bloque la diffusion de substrats volumineux vers les sites actifs [57].

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

Y.Han et al. [58] ont reporté la synthèse en milieu fortement acide ( $\text{pH} < 2$ ) d'aluminosilicates mésoporeux (notés MAS-9) par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc  $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20}$ , OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène). Les MAS-9 sont plus stables que les matériaux Al-SBA-15 après un traitement dans l'eau bouillante pendant 120h. De plus, ils sont plus actifs dans le craquage du cumène et du 1, 3,5-triisopropylbenzène.

Y.Han et al. [59] ont réalisé le même protocole pour synthétiser le matériau mésoporeux MFS-9 en milieu fortement acide en utilisant comme précurseur des nano clusters de Fe-MFI autour du copolymère tribloc (Agent structurant de la SBA-15) ; ces matériaux ont présenté une structure cristalline hexagonale, une haute Stabilité hydrothermique, une coordination tétraédrique du Fe et des ouvertures dans la classe des mésoporeux. Les matériaux nommés MFS-9 exhibent une grande activité catalytique en hydroxylation du phénol et également du triméthylphénol.



## I.8. Applications catalytiques des solides poreux à base de fer :

Un grand intérêt est porté aux matériaux micro et mésoporeux échangés au fer en raison de leurs propriétés redox et leur activité inhabituelle en alkylation [19]. Il existe également de nombreuses applications des catalyseurs contenant du fer, comme la décomposition de  $N_2O$  en phase gaz et aussi dans les réactions d'oxydation par  $H_2O_2$  en catalyse homogène et hétérogène.

### I.8.1. Décomposition de $N_2O$ en phase gaz :

L'oxyde nitreux est principalement rejeté dans l'atmosphère en tant qu'effluent gazeux (déchet) des unités de production d'acide nitrique et d'acide adipique [60,61]. Il est donc essentiel de développer des catalyseurs hétérogènes efficaces pour le traitement de ces effluents. Il a ainsi été montré que le fer supporté sur des solides micro- et mésoporeux présente une activité pour la décomposition de ce polluant en phase gaz. La décomposition catalytique de  $N_2O$  en  $N_2$  et  $O_2$  a été étudiée en présence de zéolithes au fer. Centi et al [62] et Pérez-Ramirez et al [60,61] ont montré que ce type de catalyseur présente une très bonne activité et stabilité en décomposition de l'oxyde nitreux en présence d' $O_2$ , d' $H_2O$ , de  $NO$  et de  $SO_2$ . Ces composés sont en effet présents dans les effluents gazeux de  $N_2O$  et peuvent limiter l'efficacité et la durée de vie des catalyseurs.

Les solides mésoporeux constituent également un support intéressant pour la dispersion d'oxydes métalliques, grâce à leur bonne accessibilité, leur taille de pores uniforme et leur grande surface spécifique. Ainsi, des catalyseurs à base de Fe supporté ou introduit par synthèse directe sur silice mésoporeuse de type MCM-41 ont été utilisés pour la décomposition de  $N_2O$  [63]. Toutefois, ces catalyseurs ne développent une activité catalytique qu'à partir de  $500^\circ C$ .

## *1.8.2. Oxydation par $H_2O_2$ en catalyse hétérogène :*

Liu et al. [64] ont proposé d'utiliser la silice de type MCM-41 en tant que support pour le fer, dans la réaction de l'hydroxylation du phénol par le peroxyde d'hydrogène. L'activité de ce catalyseur est deux fois plus importante que celle du complexe non supporté, en raison de la densité importante de sites actifs dans les canaux de la silice mésoporeuse. Le Fe-MCM-41 présente une très bonne stabilité, puisque après 10 tests successifs, la conversion du phénol vaut encore 85 % de la valeur initiale.

Une série de catalyseurs de type Fe-SBA-15 ont été élaborés par l'équipe de Molina [65-67]. Ils ont préparé ces catalyseurs par synthèse directe et les ont testés dans la réaction de photo-oxydation du phénol en présence de  $H_2O_2$ . Ces catalyseurs se sont révélés très prometteurs dans ce type de réaction.

Nguyen Huu et al. [68] ont testé une zéolithe Fe-ZSM-5, synthétisée par cristallisation hydrothermale, dans l'oxydation du phénol par  $H_2O_2$ . Ils ont prouvé que cette zéolithe est active pour cette réaction. K. Fajerweg et H. Debellefontaine [69] ont testé le même catalyseur dans cette réaction. Ils ont montré qu'à pH=3,5, ce catalyseur permet une totale élimination du phénol.

G. Centi et al. [70] ont utilisé la Fe-ZSM-5 pour l'oxydation catalytique par  $H_2O_2$  des acides carboxyliques et ils ont comparé son activité avec celle des ions  $Fe^{3+}$  en milieu homogène dans les mêmes conditions expérimentales. Ils ont trouvé que les catalyseurs hétérogènes avaient une bonne activité et une faible dépendance du pH de la solution comparativement aux catalyseurs homogènes  $Fe^{3+}$  et que leur activité n'était pas due au fer lixivié.

## *1.8.3. Oxydation catalytique des COV :*

La présence d'un catalyseur pour l'oxydation des COV en  $CO_2$  et  $H_2O$  permet de ramener la température de traitement entre 200 et 500°C [71] contre 750-1200°C pour un procédé thermique. Cette technique est intéressante puisqu'elle entraîne une diminution de la consommation du combustible d'où une économie d'énergie. La combustion totale des COV nécessite une teneur en oxygène suffisante et un catalyseur adapté afin d'éviter la formation de composés imbrûlés et/ou intermédiaires (CO, composés oxygénés).

Récemment, des catalyseurs de type Fe-KIT-6 ont été préparés et testés en oxydation de l'acétone et du méthanol [72], ces catalyseurs se sont avérés très actifs (100% de conversion à une température de 204°C<sup>0</sup>, concentration en VOC = 1000 ppm,  $VOC/O_2 = 1/20$ ).



# Chapitre I. Rappels bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1]: K.S.W.Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T.Siemieniewska, *Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [2] : A .CHARMOT, thèse de doctorat en Chimie Appliquée, Université de POITIERS (2006).
- [3] : D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.
- [4]: K. Flodstrom and V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.* **59**, (2003) 167.
- [5]: D. -G. Choi and S. -M. Yang, *J. Colloid. Interface. Science.* **261**, (2003) 127.
- [6]: D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B. F.Chmelka and G. D.Stucky. *J. Am.Chem.Soc.*, **120**, (1998) 6024.
- [7]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo and F. Fajula, *Langmuir.*, **17**, (2001) 8328.
- [8] : N .CROWTHER, thèse de doctorat en Chimie, Université de Lyon (2007).
- [9]:F.Martinez, Y.Hun, G.Stuky, J.Stotelo, G.Ovejero, J.Melero, *Stud.Suf.Sci.Catal.* **142**, (2002) 1109.
- [10] : Y.Li, Z.Feng, Y.Lian, K.Sun, L.Zhang, G.Jia, Q.Yang, *Microporous and Mesoporous Materials C.Li* **84**, (2005) 41-49.
- [11]: A. Vinu, Dhanshri P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann, and M. Nomura (2005), *17*, 5339-5345
- [12]: S. Gontier, A. Tuel, *Stud. Surf.Sci. Catal.*, **105**, (1997) 29.
- [13]: J.W. Kriesel, M.S. Sander, T.D. Tilley, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3554
- [14]: J. Li, J. Gu, H. Li, Y. Liang, Y. Hao, X. Sun, L. Wang, **128** (2010) 144–149
- [17]: G.A. Olah, *Friedel-Crafts and Related Reaction*, Wiley Interscience, New-York, (1963).
- [18] : R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervenal, *Brevet Européen no 0422 986*, (1991).
- [19]: J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998) 461.
- [20]: N. He, S. Bao, Q. Xu, *Appl. Catal. A*, **169** (1998) 29.
- [21]: V.R. Choudhary, S.K. Jana, B.P. Kiran, *Catal. Lett.* **59** (1999) 217.
- [22] : S.K. Jana, B.P. Kiran, V.R. Choudhary dans : V. Murugesan, B. Arabindoo, M. Palanichamy (Eds.), *Recent Trends in Catalysis*, Narosa Publishing House, New Delhi (1999) 106.
- [23]: Vasant R. Choudhary, Suman K. Jana, Ajit S. Mamman, *Microp. Mesop. Mater.* **56** (2002) 65.
- [24]: T. Cseri, S. Bekassy, S. Figueras, S. Rizner, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **98** (1995) 101.
- [25]: K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, and F. Figueras, *J. Catal.*, **221** (2004) 55.



## Chapitre I. Rappels bibliographiques

- [26]: G. I. Panov, A. K. Uriaete, M. A. Rodkim, V. I. Sobolov, *Catal. Today*, 41 (1998) 365.
- [27]: V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna, G. I. Panov, *Catal. Today*, 24 (1995) 251.
- [28]: L. J. Lobree, I.-C. Hwang, J. A. Reimer, A. T. J. Bell, *J. Catal.*, 186 (1999) 242.
- [29]: P. Marturano, L. Drozdova, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.* 192 (2000) 236.
- [30]: R. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 5963.
- [31]: P.H. Berben, thèse de doctorat, Université d'Utrecht, Pays-bas (1992).
- [32]: P.H. Berben and J. W. Geus, brevet européen no. 0242920 (1987) brevet U.S. no. 4818740 (1989).
- [33]: P. J. Van den Brink, thèse de doctorat, Université d'Utrecht Nederlands (1992).
- [34]: P. J. Van den Brink, brevet européen no. 0409353 assigné à VEG Gasinstituut NV and Comprimo BV, (1991).
- [35]: D. Pradhan, M. Sharon, *Materials Science and Engineering B*, 96, 1 (2002) 24.
- [36]: A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, E.I. Kauppinen, *Carbon*, 43, 11 (2005) 2251.
- [37]: S.K. Srivastava, V.D. Vankar, V. Kumar, *Thin Solid Films*, sous presse.
- [38]: V. Umamaheshwari, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Catal.* 210, (2002) 367
- [39]: V. Parvulescu, B.-L. Su, *Catal. Today*. 69, (2001) 315.
- [40]: C. Nozaki, Claus G. Lugmair, Alexis T. Bell, and T. Don Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, (2002) 13194.
- [41]: N.-Y. He, S.-L. Bao, Q.-H. CSU, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, (1997) 85.
- [42]: S. K. Mohapatra, B. Sahoo, W. Keune and P. Selvam, *Chem. Commun.*, (2002) 1466.
- [43]: H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke, *Micropor. Mater.* 9, (1997) 13.
- [44]: M. Iwamoto, T. Abe, Y. Tachibana, *J. Mol. Catal. A.*, 155, (2000) 143.
- [45]: L. Zhang, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, *J. Phys. Chem. B.*, 105, (2001) 7414.
- [46]: K. Bachari, A. Touileb, 11 (2009) 1549–1555.
- [47]: Atanu Mitra, Carlos Vázquez-Vázquez, M. Arturo López-Quintela, Bidyut K. Paul, Asim Bhaumik, *Microporous and Mesoporous Materials* 131 (2010) 373–377.
- [48]: P. Ratnasamy, R. Kumar, *Catal. Today*, 9 (1991) 329.
- [49]: Z. BAILICHE, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2008).
- [50]: E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Fuel* 82, *Advanced Materials* (2003) 1571-1577.
- [51]: T. Tsonchevaa, J. Roggenbuckb, D. Panevac, M. Dimitrova, I. Mitovc, M. Fröbab *Microp. Mesop. Mater.* 257 (2010) 523–530.

## Chapitre I. Rappels bibliographiques

- [52] : Tanya Tsoncheva, Jan Roggenbuck, Michael Tiemann, Lyubomira Ivanova, Daniela Paneva, Ivan Mitov, Christo Minchev *Microp. Mesop. Mater.* 110 (2008) 339–346.
- [53] : F.HAMIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2005).
- [54] : S.W. Yu Han, Y.-C. Zou, J.-W. Song, L. Zhao, Y. Di, S.-Z. Liu et F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 486.
- [55] : G. Calleja, J.A. Melero, F. Martı́nez, R. Molina, *Water Res.*, 39 (2005) 1741.
- [56] : Jinjun Li, Qin Hu, Hua Tian, Chunyan Ma, Landong Li, Jie Cheng, Zhengping Hao, Shizhang Qiao *Chem.Mater* (2009) 160–167.
- [57] : H.AZZI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2009).
- [58] : Y.Han, S.Wu, Y.Sun, D.Li, F.S.Xiao, J.Liu, X.Zhang ; *Chem.Mater.*, 14(2002)1144-1148.
- [59] : Y.Han, X.Meng, H.Guan, Y.Yu, L.Zhao, X.Xu, X.Yang, S.Wu, N.Li, F.S.Xiao; *Microporous.Mesoporous. Mater.*, 57 (2003) 191-198.
- [60] : J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, *Chem. Commun.*, (2001) 693.
- [61] : J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, G. Mul, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, 35 (2002) 227.
- [62] : G. Centi, S. Perathoner, F. Vanazza, M. Marella, M. Tomaselli, M. Mantegazza, *Adv. Environ. Res.* 4(2000) 325.
- [63] : G. Grubert, M. J. Hudson, R. W. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Catal.*, 196 (2000) 126.
- [64] : C. Liu, Y. Shan, X. Yang, X. Ye, Y. Wu, *J. Catal.*, 168 (1997) 35.
- [65] : R. Molina, F. Martínez, J. A. Melero, D. H. Bremner et A.G. Chakinala, *Appl. Catal. B*, 66, 3-4 (2006) 198.
- [66] : J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez et R. Molina, *Catal. Commun.* 7, 7 (2006) 478.
- [67] : F. Martínez, G. Calleja, J.A. Melero et R. Molina, *Appl. Catal. B: Environmental*, sous presse (2006).
- [68] : N. Huu Phu, T. Thi Mik Hoa, N. Van Tan, H. Vinh Thang, P. Le Ha, *Appl. Catal. B : Environ.*, 34 (2001) 267.
- [69] : K. Fajerwerg, H. Debellefontaine, *Appl. Catal. B*, 10 (1996) 229.
- [70] : G. Centi, S. Perathoner, T. Torre, G. Verduna, *Catal. Today*, 55(2000) 61.
- [71] : J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, (1987) 2165.
- [72] : Yunsheng Xia, Hongxing Dai, Haiyan Jiang, Lei Zhang, Jiguang Deng, Yuxi Liu 186, *Chem.Mater* (2011) 84–91.



## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

## II.1 .Préparation des catalyseurs Fe- SBA15

### II.1.1 .Les réactifs utilisés:

Réactifs	Rôle	Quantité utilisée			
		Synthèse directe [1]		Post-synthèse [2]	
		Si/Fe=20	Si/Fe=60	Si/Fe=20	Si/Fe=60
$\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Source de fer	0.2264 g	0.074g	0.355g	0.094g
$\text{H}_2\text{O}$ bi distillé	Solvant	10 ml	10 ml	120ml	120ml
Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	Source de silicium	2.5 ml	2.5 ml	9.15ml	9.15mL
$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (Pluronic P123)	Agent structurant des mésoporeux	2 g	2 g	4g	4g
HCl	L'acidité du milieu	40ml [2M] [pH=2.2]	40ml [2M] [pH=2.2]	7.5ml [0.97%, [pH=0.83]	7.5ml [0.97%, [pH=0.83]

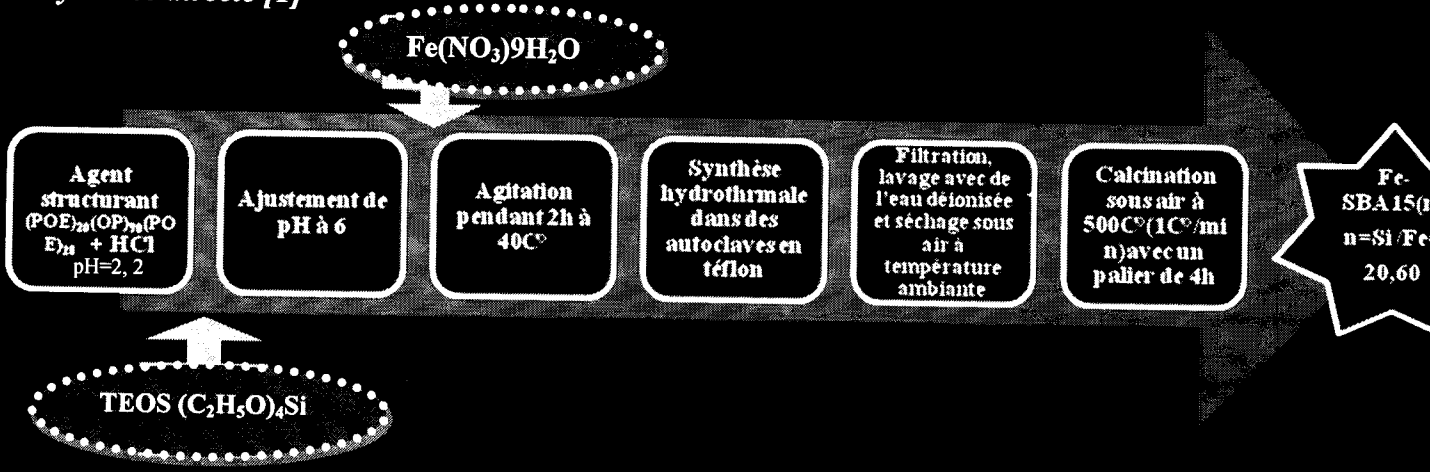
### II .1.2. Protocoles de synthèses :

Les catalyseurs FeSBA15 ont été préparés selon deux voies de synthèse (schémas II.1) :

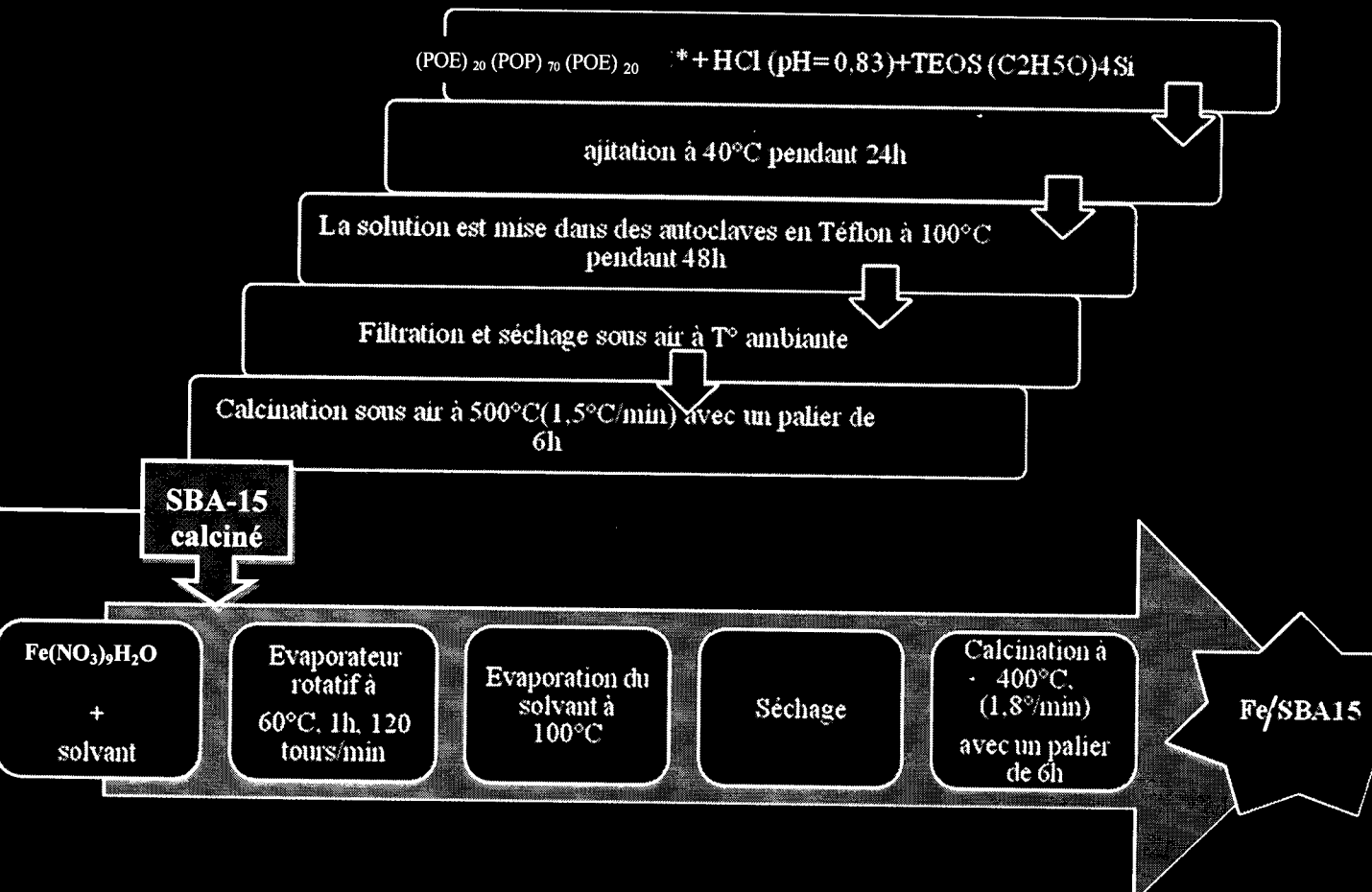
- ✓ Voie hydrothermale (synthèse directe)
- ✓ Voie post-synthétique

Dans la synthèse hydrothermale, nous avons préparés divers échantillons Fe-SBA15 en fonction de l'ajustement du pH (pH =3,5,3, 7).

## a. Synthèse directe [1]



## b. Post-synthèse [2]

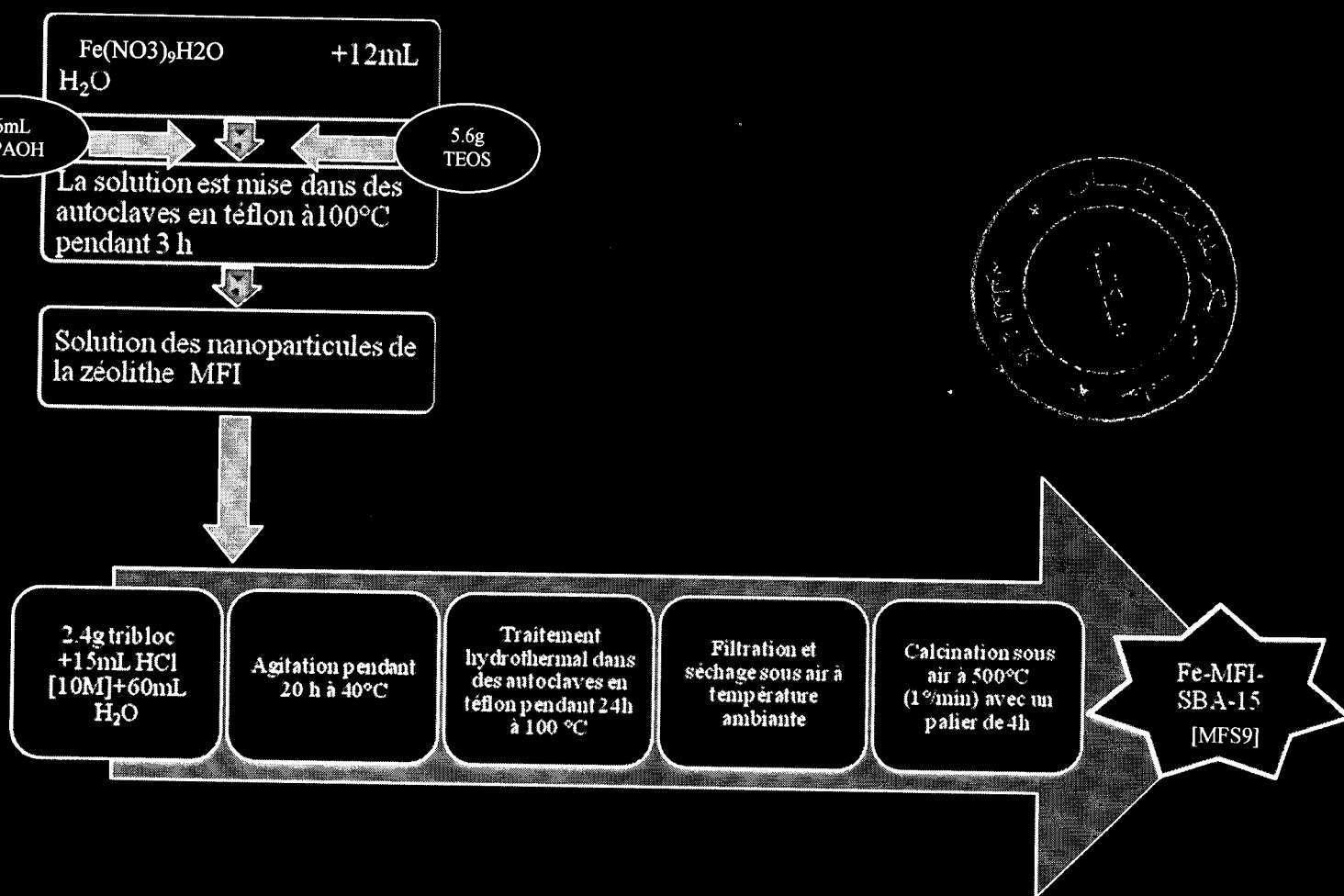


\*= tribloc, agent structurant utilisé pour la synthèse des matériaux purement silicaté SBA15 (OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

**Schémas II.1 protocoles de synthèse des matériaux Fe-SBA15**

## II.2. Préparation des catalyseurs de type Fe-MFI-SBA-15 (MFS9)

Les matériaux Fe-MFI-SBA-15 désignées MFS-9, ont été préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe MFI autour du copolymère tribloc (Agent structurant de la SBA-15) en milieu acide, selon le protocole ci-dessous [3]. La quantité de précurseur  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a été calculée de manière à obtenir un rapport  $\text{Si}/\text{Fe} = 20$  et 60.



Schémas II.2 protocole de synthèse des matériaux MFS9

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. spectroscopie d'absorption atomique(SAA) [2]

##### II.3.1.1. Principe

La méthode repose sur une mesure effectuée à l'état atomique libre des éléments, pour cela l'échantillon qui doit être en solution aqueuse est nébulisé, puis porté à une température de plusieurs milliers de degrés, à l'aide d'un dispositif thermique qui est constitué d'un brûleur alimenté par un mélange comburant. Les éléments présents dans l'échantillon passent à l'état atomique sous forme de gaz ; un parcours optique traverse la flamme qui crée un petit nuage d'atomes de l'élément à analyser .L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$\text{Log } I_0/I = K L C$$

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente.

$L$  : longueur du chemin optique.

$I$  : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

$C$  : Concentration de l'élément.

Cette technique permet donc de déterminer la concentration de l'élément analysé et de calculer la teneur en espèce active dans le cas des métaux supportés.

##### II.3.1.2. Protocole de dosage

- ✓ choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer
- ✓ sélectionner la longueur d'onde du monochromateur et régler le zéro du détecteur en absence de radiation
- ✓ mesurer l'absorbance des standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser
- ✓ tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration,
- ✓ passer les échantillons à doser et déduire leurs concentrations à partir de la courbe d'étalonnage

#### II.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

##### III.3.2.1. Principe

Cette technique est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon à analyser .Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X émis par une source fixe sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support (figure II.3). Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de  $2\theta$  avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg [4]:

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

$\theta$  ( $^\circ$ ) : angle de diffraction

$\lambda$  (nm) : longueur d'onde du faisceau de rayons X

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

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



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

Dans le cas des matériaux mésoporeux, les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles, le balayage de  $(2\theta)$  s'effectue en allant de  $0^\circ$  à  $6^\circ$  degrés. Tandis que dans le cas des grands angles, le domaine angulaire de  $(2\theta)$  balayé varie de  $20^\circ$  à  $50^\circ$  [5].

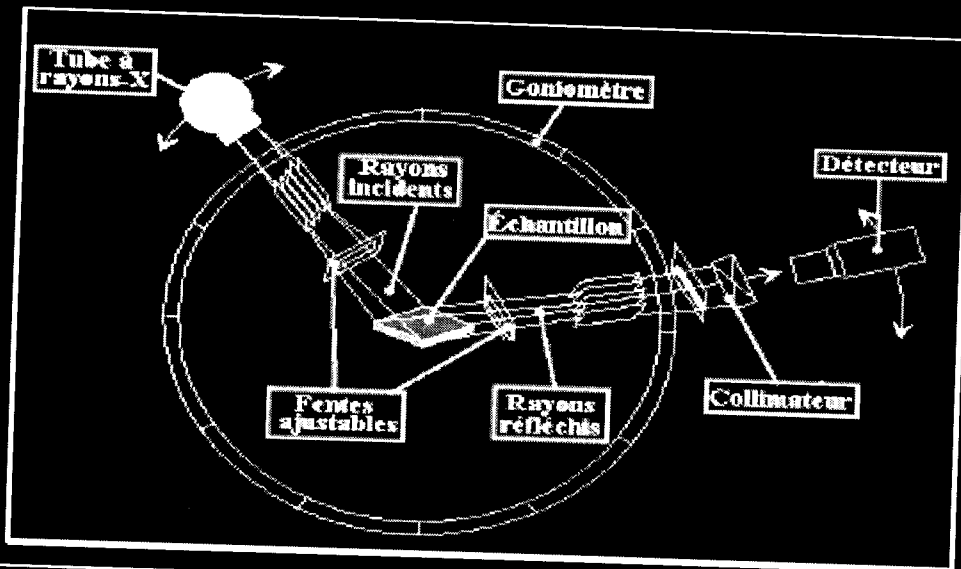


Figure II.3 : Schéma de l'installation de l'appareillage DR-X [6]

### II.3.3. L'adsorption d'azote (BET)

L'adsorption-désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. La connaissance de ces caractéristiques est d'autant plus importante que les propriétés catalytiques sont définies par la surface accessible, l'adsorption ainsi que les ouvertures permettant l'accès aux sites actifs de réactifs ou de produits.

La quantité d'azote physisorbée à température constante ( $-196^\circ\text{C}$ ) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité.

#### II.3.3.1. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET) [7]

Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux, Le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m \cdot C)} + \frac{(C-1)}{(V_m \cdot C)} \frac{P}{P_0}$$



## Chapitre II .Partie Expérimentale

**P** : Pression d'équilibre

**P<sub>0</sub>** : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat a la température de la mesure

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

**V<sub>m</sub>** : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat

**C** : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de  $P/[V(P_0-P)]$  en fonction de  $P/P_0$  nous donne une droite de pente  $\alpha$  ( $\alpha = (C-1) / (V_m \cdot C)$ ), et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  ( $\beta = 1 / V_m \cdot C$ ).

Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de  $V_m = 1/(\alpha+\beta)$ . Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

**M** : masse de la solide analysée

**A** : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N<sub>2</sub>)

**N** : nombre d'Avogadro

**V<sub>M</sub>** : volume molaire 22414 cm<sup>3</sup>/mol

Dans le cas de l'azote, l'équation précédente devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m$$

### II.3.3.2. Détermination du volume poreux : [5]

Le volume poreux total d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à  $p/p_0 = 0,97$  (exprimée en cm<sup>3</sup>.STP.g<sup>-1</sup>) en cm<sup>3</sup>.liquide<sup>-1</sup> à l'aide de l'équation suivante :

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

**P** : masse volumique de l'azote à l'état physique mentionné en indice

**V<sub>ads</sub>** : volume d'azote en cm<sup>3</sup> STP.g<sup>-1</sup>

**V<sub>liq</sub>** : volume d'azote en cm<sup>3</sup> liquide.g<sup>-1</sup>

### II.3.4 .Spectroscopie Ultra violet (UV-VIS)

L'absorption dans les régions visible (400 - 800 nm) et ultraviolet (200 - 400 nm) est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des matériaux, elle permet de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs [6] ainsi que la forme et le domaine de la taille des oxydes de métaux. Dans le cas de composés propres aux métaux de transition, le passage d'un niveau fondamental à un niveau excité d'une orbitale 3d incomplète est alors observable, de même les transferts de charge métal-oxygène sont mis en évidence lorsque ces composés sont des oxydes [8].

Cette méthode d'analyse a comme avantages : l'utilisation de faibles quantités de substances a analysé et peut s'appliquer à des échantillons solides, liquides ou gazeux.



### II.3.4.1. Principe :

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. Dans le cas des solides poudreux ou de pâteux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

#### Réflexion diffuse : [6]

Lorsque la lumière constituée d'ondes électromagnétiques arrive sur un milieu homogène, une partie de celle-ci est réfléchie, une autre est absorbée par le milieu et le reste est transmis (Figure II.4). La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire ( $R_s$ ) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse ( $R_d$ ) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

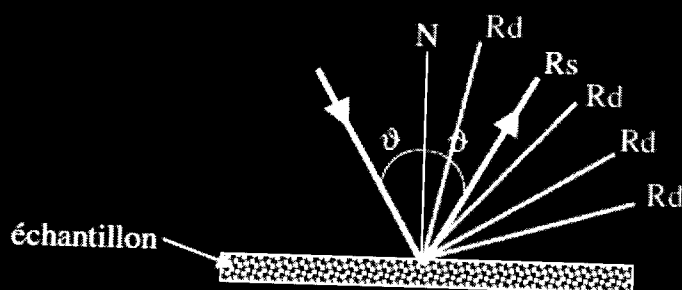


Figure II.4 les deux composantes de réflexion : spéculaire ( $R_s$ ) et diffuse ( $R_d$ )

### II.3.5. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

#### II.3.5.1. Principe

Le principe de la spectroscopie *infra-rouge* consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules.

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

### II.4. Test catalytique:

Les processus d'oxydation des alcanes en phase liquide ont un rôle important dans l'industrie pétrochimique moderne. Parmi ceux-ci on notera l'oxydation du cyclohexane qui est choisie dans notre étude comme réaction modèle pour caractériser les matériaux mésoporeux à base de fer que nous avons synthétisés.

Le cyclohexane est un grand intermédiaire organique utilisé essentiellement dans la fabrication des nylons 6 et 6,6. Sa consommation a passé de 3 Mt en 1985 à 5 Mt en 2005. La demande en cyclohexane a atteint 6 Mt en 2010 grâce à la forte croissance économique de la Chine. Exxon Mobil et Chevron Phillips, sont les plus grands producteurs de cette matière [9].

Vue la croissance exponentielle dans la consommation du cyclohexane, l'oxydation de ce produit a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années. Différents systèmes ont été développés afin de convertir le cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone, et cela en utilisant la catalyse hétérogène ou homogène avec différents oxydants.

#### II.4.1. Oxydation du cyclohexane en milieu hétérogène:

Les catalyseurs solides présentent moins de pollution et possèdent l'avantage d'être recyclés et la facilité de séparer le catalyseur du mélange réactionnel. Ainsi, le développement des systèmes performant de recyclage des catalyseurs peut leur donner des avantages [10]. La recherche et l'optimisation des catalyseurs solides pour l'oxydation sélective des hydrocarbures présentent un défi pour les chercheurs [11]. Généralement, les catalyseurs utilisés dans le processus d'oxydation du cyclohexane sont les titanino-silicate (TS1), les métaux de transition (Sn, Zn, Cr, Fe et Cu) incorporés dans les zéolites et dans des supports mésoporeux [12-16].

#### II.4.2. Oxydation du cyclohexane par les métaux supportés:

Dans ce type de matériaux, généralement la phase active est le métal supporté soit sur un oxyde simple, soit sur un oxyde mixte ou sur des zéolites. Les supports les plus utilisés sont l'alumine ( $Al_2O_3$ ), la silice ( $SiO_2$ ), l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ), l'oxyde de cérium ( $CeO_2$ ).

#### II.4.3. Mode opératoire : [6]

D'après les études cinétiques faites sur la réaction d'oxydation du cyclohexane avec le TBHP (70%) et le  $H_2O_2$  (30%), des chercheurs ont trouvé que l'eau présente dans ces oxydant est inhibitrice, il est donc impératif d'extraire cette eau. Pour cela il faut mélanger le cyclohexane avec une quantité appropriée de TBHP pendant 24h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique. Les rapports volumiques acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement 10 :2 :7,9.

#### Dosage iodométrique:

Cette méthode nous a permis de connaître la quantité d'oxydant ainsi que sa concentration dans la phase organique, pour cela on prélève 1 mL de cette phase ou de la phase aqueuse, on complète jusqu'à 10 mL avec l'eau distillée, on acidifié le milieu par 0.5 mL d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 95 – 97 %) dilué dans 10 mL d'eau distillée. Ce mélange est ensuite versé sur 1 g d'iodure de potassium (KI). On agite pendant 30 min à  $40^{\circ}C$  puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ( $Na_2S_2O_3$ ) 0,1 M.

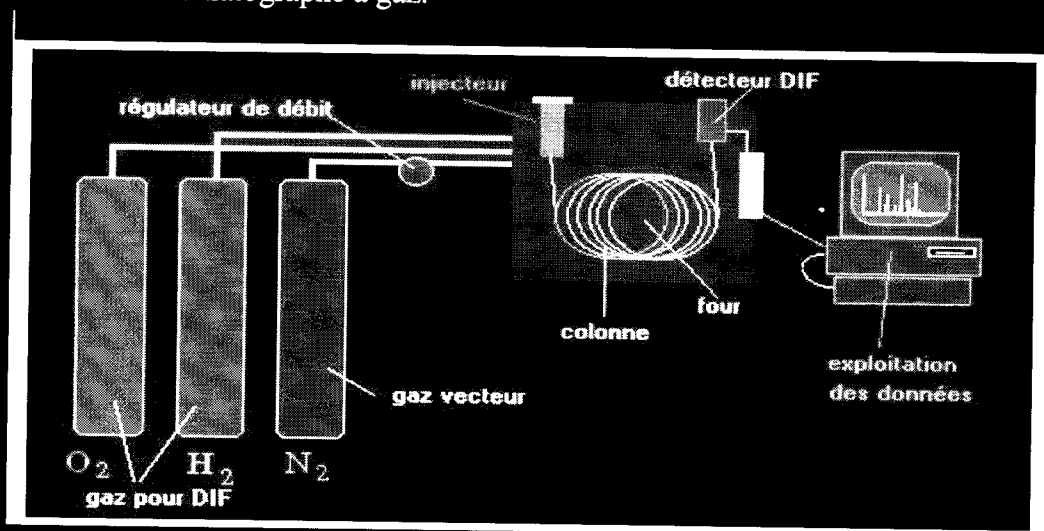
A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium ( $V_a$ ) qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction à l'instant t et celui qui passe dans le cyclohexane.

### II.4.4. Analyse par Chromatographie en phase gaz : [6]

#### II.4.4.1. Principe :

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

En chromatographie en phase gazeuse, nous avons une alimentation d'un gaz vecteur qui doit être chimiquement inerte, généralement l'azote, l'hélium ou l'argon. Lorsque l'échantillon à analyser est injecté dans la colonne, il est vaporisé puis ses constituants sont entraînés à des vitesses différentes par le gaz vecteur. A la sortie de la colonne se trouve un détecteur relié à un enregistreur, lorsqu'un constituant du mélange la traverse, un pic apparaît sur l'enregistreur. La figure II.5 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.



**Figure II.5 Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz [6]**

#### II.4.4.2. Conditions d'utilisation de la CPG :

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC 14-B, équipé d'une colonne capillaire « Carbowax solgel » avec une phase stationnaire de polyéthylène glycol et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Pressions :  $P(N_2) = 20 \text{ KPa}$ ,  $P(O_2) = 40 \text{ KPa}$ ,  $P(H_2) = 40 \text{ KPa}$

Température du four : de  $80^\circ\text{C}$  à  $120^\circ\text{C}$  par une montée de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Les concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel sont calculées par la relation suivante :

$$C_i/C_{et} = (A_i/A_{et}) / (\lambda_i/\lambda_{et}) \quad (*)$$

Où :

$C_i$  : la concentration du produit  $i$

$A_i$  : la surface du produit  $i$

$C_{et}$  : la concentration de l'étalon.

$A_{et}$  : la surface de l'étalon

$\lambda_i$  : le coefficient de réponse du produit  $i$

$\lambda_{et}$  : le coefficient de réponse de l'étalon.

Afin de déterminer les coefficients de réponse, un étalonnage a été effectué.

### Principe de l'étalonnage : [2]

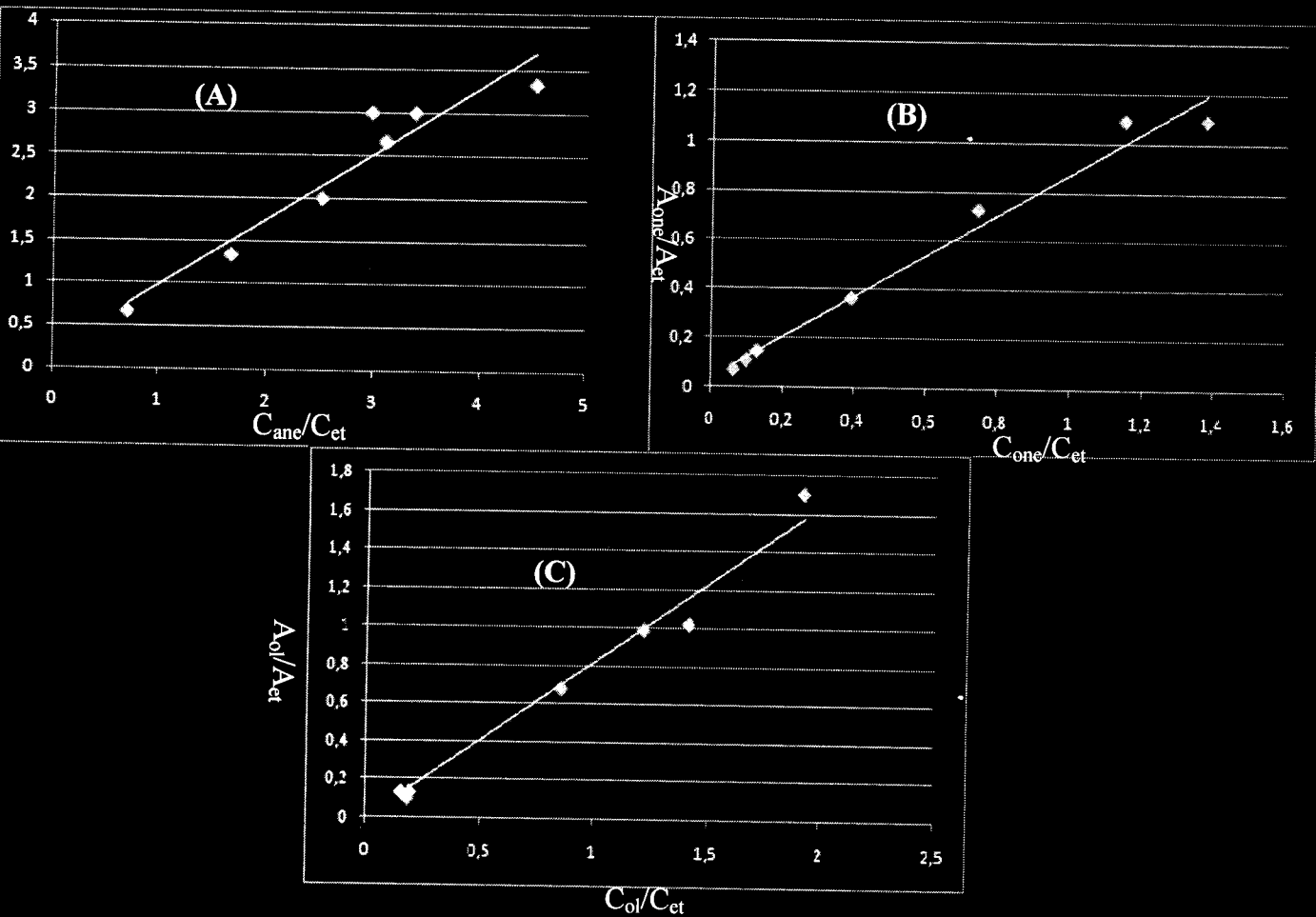
L'étalonnage est effectué en deux étapes :

- la première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants.

Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

En traçant les graphes  $A_i/A_{et} = f(C_i/C_{et})$  de chaque constituant (Figure II-6), nous pouvons ainsi déduire le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif, et par la suite on peut calculer la concentration  $C_i$  par la relation (\*).

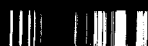
### Courbes d'étalonnage :



**Figure II.6. Courbes d'étalonnage du :**  
**(A): cyclohexane, (B): cyclohexanol, (C): cyclohexanone**

### Références

- [1] : Z. BAILICHE, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEN (2008).
- [2] : F.HAMIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEN (2005).
- [3]:Y.Han,X.Meng,H.Guan,Y.Yu,L.Zhao,X.Xu,X.Yang,S.Wu,N.Li,F.S.Xiao;Microporous.Mesoporous. Mater., 57 (2003) 191-198.
- [4]: J.P.Eberhart, "Analyse Structurale et chimique des Matériaux", Ed Dunod (1989).
- [5] : M.S. EL-OUCHDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEN (2010).
- [6] : N. BELAIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEN (2010).
- [7]: S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Teller, J. Amer. Soc. 60 (1938) 309.
- [8] : K .BENDAHOU, thèse de doctorat en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEN (2008).
- [9]:S. Davis, SRI Consulting, Chem. Ind. Newslett, September (2006) 56.
- [10]:P.Tian, Y.Liu, et al., Catalysis Today 735-742, (2004), 93-95.
- [11]:U.Schuchardt, D.Cardoso, et al., Journal of Catalysis.345-351, (1999), 185.
- [12]:A.Bellifa, D.Lahcen, et al., Applied Ccatalyses A General, 1-6, (2006), 305 .
- [13]:M.M.Q.Simoes, C.M.M.Conceicao, et al, Journal of Molecular Catalysis a Chemical, 461-468, (1999) .144
- [14]:T.Sooknoi, J.Limtrakul, Applied CatalysisA General.227-237. (2002), 233
- [15]:U.Schuchardt, R.Pereira, et al., Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 257-262. (1998).135.
- [16]:E.L.Pires, Arnold, et al., Journal of Molecular Catalysis A, Chemecal, 157-161. (2001), 169



## **CHAPITRE III**

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX A BASE DE FER**



# Chapitre III. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer

## III.1.Introduction :

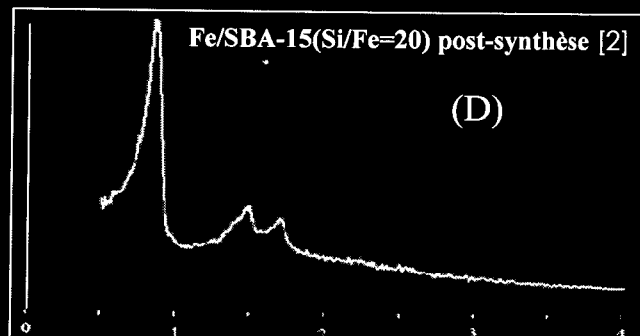
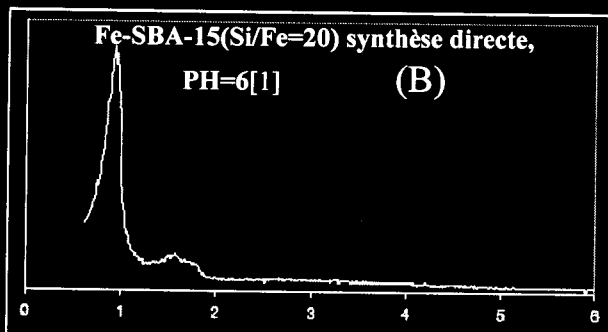
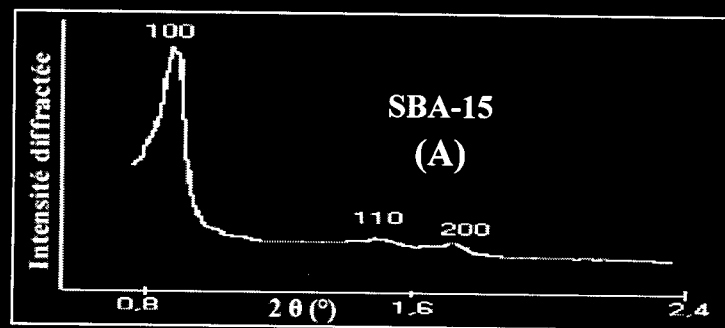
A l'aide des techniques physicochimiques (DRX, BET, IR, absorption atomique, UV visible), nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux à base de fer en fonction du rapport Si/Fe et de la stratégie de synthèse.

L'oxydation du cyclohexane a été choisie comme réaction modèle pour caractériser les propriétés catalytiques des matériaux préparés.

## III.2. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer :

### III.2.1. Etude par diffraction des rayons X :

Les échantillons du type SBA-15 et FeSBA-15 préparés par voie directe et par voie post-synthétique ont été caractérisés après calcination à l'aide d'un diffractomètre du type Siemens D500 équipé d'une anticathode du type K $\alpha$  de cuivre ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) sous atmosphère ambiante.



Intensité diffractée

Intensité diffractée

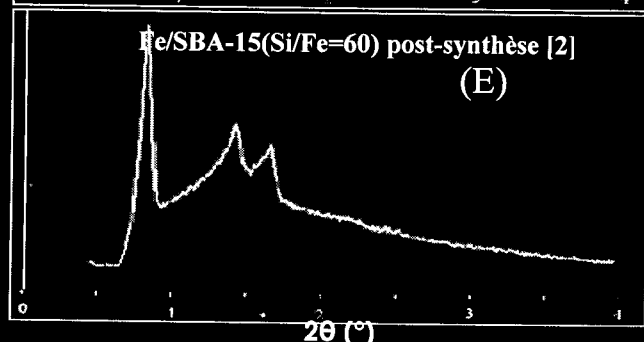
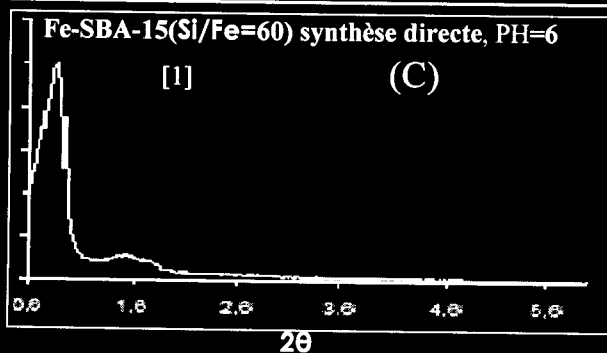


Figure.III.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux à base de fer



## III.2.2. Etude par adsorption d'azote:

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC, les isothermes représentées dans la figure III.4 sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux.

Les isothermes montrent clairement des boucles d'hystérésis du type H1 pour les matériaux SBA-15, Fe/SBA-15(20,60) préparés par post synthèse et également Fe-SBA-15 préparé par synthèse hydrothermale à pH=6.

L'hystérèse de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités et des empilements rigides.

Le matériau FeSBA15 (20) préparé par synthèse hydrothermale à pH=6 (Figure III.4.D) présente une deuxième boucle d'hystérésis aux pressions relatives élevées ce qui peut s'expliquer par une porosité secondaire comme il a été observé par Z. Y. Yuan et al. [7] dans le cas du matériau Ga/MCM41. Janssen et al [8] et Vander Voort et al.[9] ont expliqué ce résultat dans le cas des particules d'or ou de zirconite insérées dans la SBA-15 (Figure III.3) par un bouchage de la mésoporosité après insertion de l'espèce active, ce phénomène conduit à une évaporation capillaire (la désorption) en deux étapes : (évaporation capillaire dans les mésopores non bouchés puis une évaporation capillaire dans les mésopores bouchés).

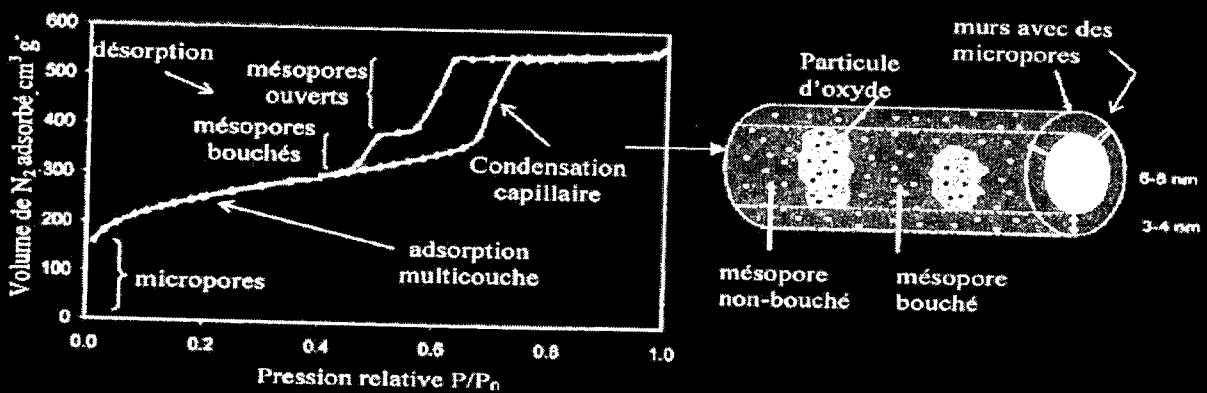
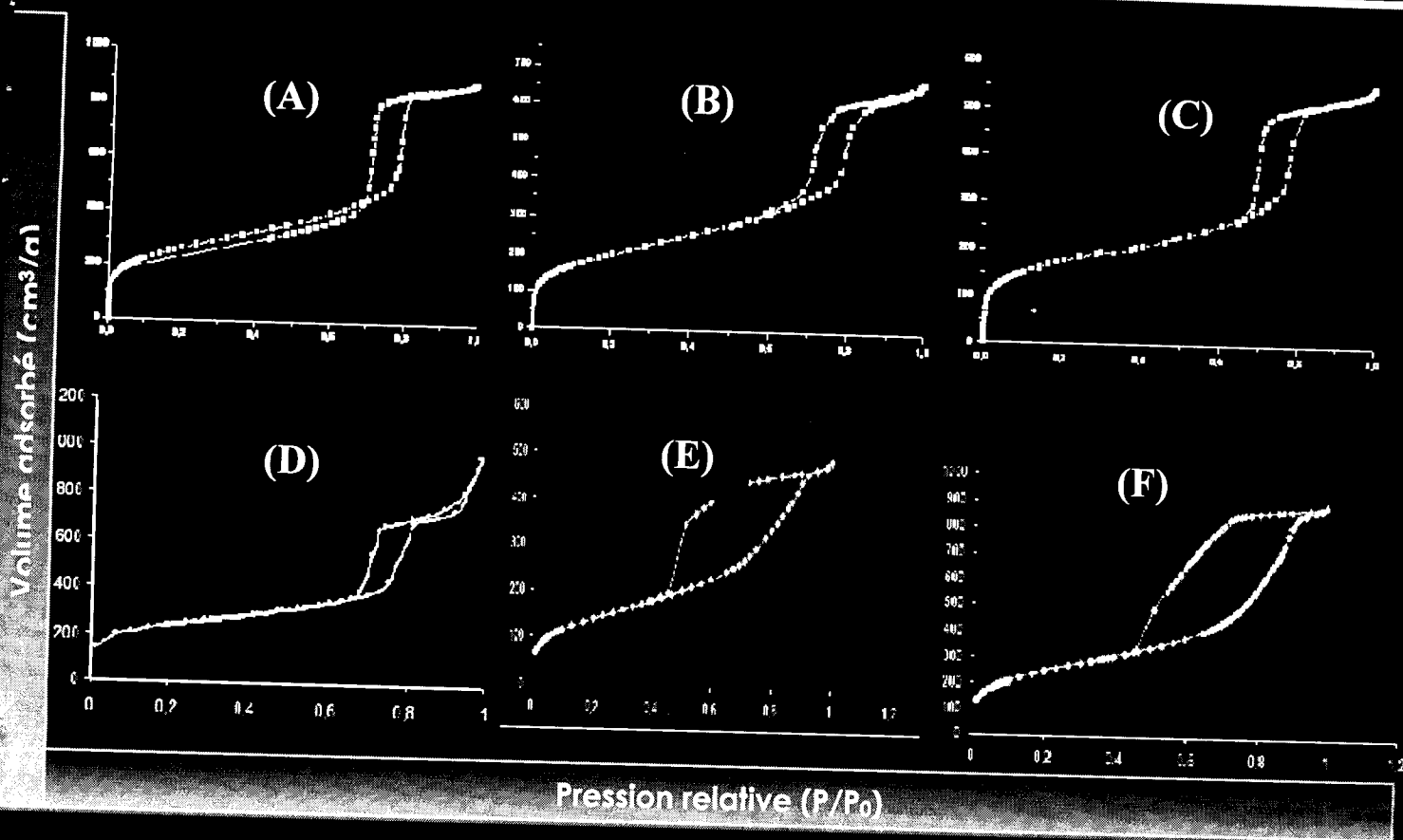


Figure III.3 : Effet sur la forme de l'hystérèse d'un bouchage de pores du solide Au-SBA-15, selon Janssen et al [10]

Pour les matériaux FeSBA15 (20,60) préparés par synthèse hydrothermale à pH=3 (figure III.4.E et III.4.F), les boucles d'hystérésis sont de type H2, ce type résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» (ink-bottle) ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.



**Figure III.4:** Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : (A): SBA-15; (B): Fe-SBA-15 (20) post synthèse[2]; (C): Fe/SBA-15 (60) post synthèse[2], (D): Fe-SBA-15(20) synthèse hydrothermale, PH=6[1], (E): Fe-SBA-15(20) synthèse hydrothermale, PH=3, (F): Fe-SBA-15(60) synthèse hydrothermale, PH=3.

**Tableau III.2. Résultats obtenue par BET:**

matériaux	SBA-15	Fe-SBA-15[synthèse directe]			Fe/SBA-15[post-synthèse]	
		PH=6	PH=3	PH=3	20	60
Si/Fe		20	20	60	20	60
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1011	858	503	895	732	647
Volume poreux (BJH désorption)) (cm <sup>3</sup> /g)	1.22	1.95	/	1,42	0.92	0.76

D'autre part le tableau III.2 montre que la surface spécifique diminue après introduction du fer et ceci quel que soit le mode de synthèse, cette diminution est plus marquée dans le cas du matériau Fe-SBA15(20) préparé par synthèse directe à pH=3. La diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de fer les rendant moins accessibles à l'adsorption de l'azote.

## Chapitre III. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer

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 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 [11]. Dans notre cas, la bande de vibrations asymétrique Si-O-Si est déplacée vers des nombres d'ondes plus élevés après incorporation du fer, cela peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à la l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément [12].

Le déplacement de la bande Si-OH vers des nombres d'ondes plus élevés peut être attribué à l'insertion du fer dans le matériau SBA15 [13].

La caractérisation par spectroscopie infrarouge nous a permis de montrer que la modification post-synthèse et synthèse hydrothermale par le fer n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15.

### III.2.4. Etude par absorption atomique:

Les échantillons Fe-SBA-15 et MFS9 ont été analysées par la spectroscopie d'absorption atomique du type Perkin Elmer Aanalyst 300 utilisant une lampe du fer (=271.9 nm).

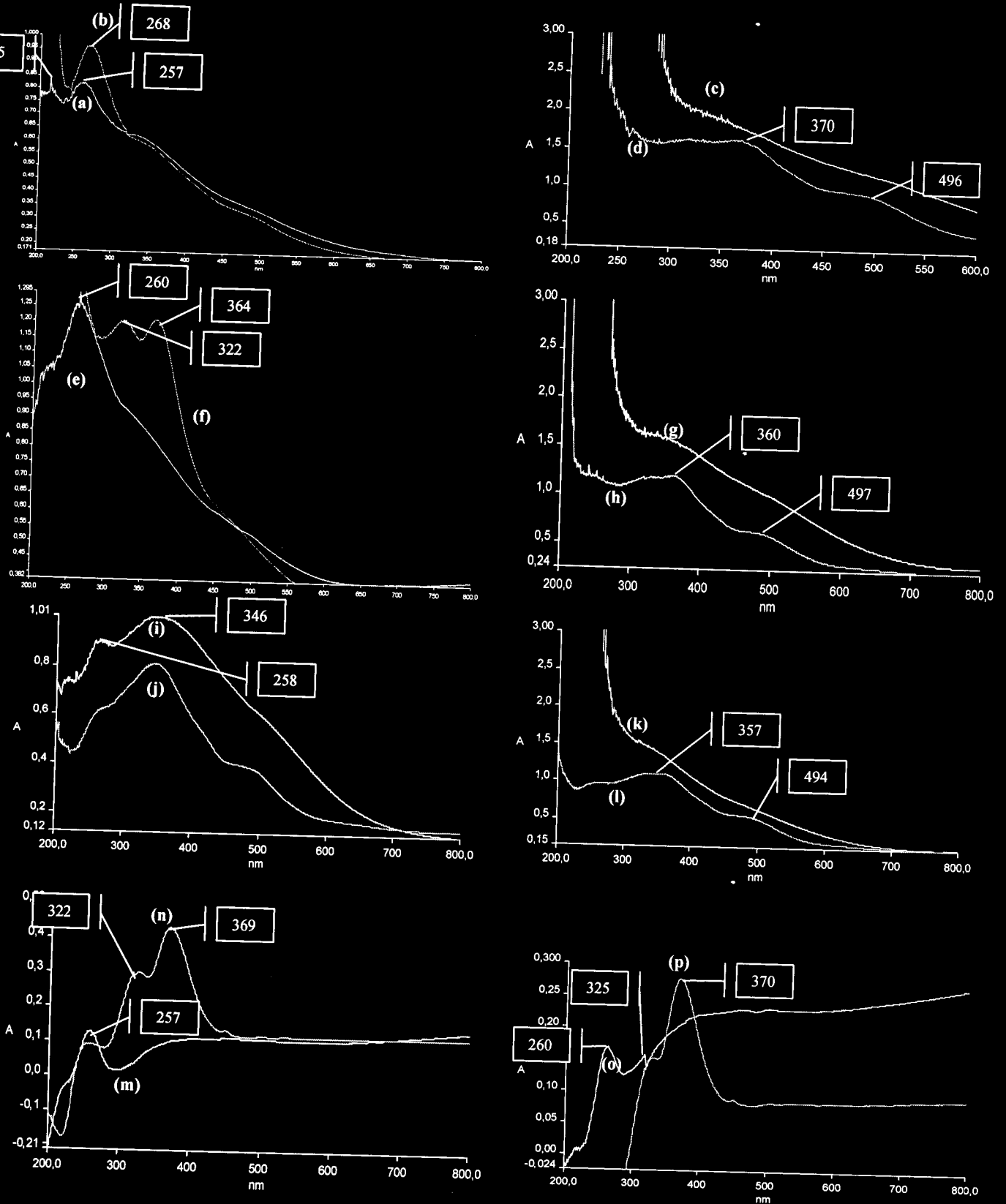
**Tableau III.4.** Caractérisation par absorption atomique des matériaux Fe-SBA-15

Catalyseurs	Si/Fe [molaire] dans le gel de synthèse	Fe% [massique] dans le gel de synthèse	Fe% [massique] déterminé par absorption atomique
Fe/SBA-15 post synthèse	20	4,67	4,02
Fe/SBA-15 post synthèse	60	1,28	1,14
Fe-SBA-15synthèse hydrothermale, pH=7	60	0,43	0,38
Fe-SBA-15synthèse hydrothermale, pH=7	20	8,83	2,51
Fe-SBA-15synthèse hydrothermale, pH=5,6	20	8,83	0,58
Fe-SBA-15synthèse hydrothermale, pH=3	20	8,83	0,56
MFS9	20	8,82	2,77
MFS9	60	3,13	2,76

La comparaison des pourcentages de Fe dans le gel de synthèse et ceux déterminés par absorption atomique après incorporation du fer montre que ce dernier est presque totalement incorporé dans le matériau SBA-15 pour les matériaux préparés par post-synthèse .Pour des faibles quantités en précurseur métallique, l'incorporation du fer par synthèse directe en une seule étape (Fe-SBA-15(60)) et en deux étapes (MFS9(60)) est presque totale. A l'inverse pour une teneur en fer plus élevée dans le gel de synthèse ( Si/Fe =20), l'introduction du fer est plus faible ceci est dû à la condensation plus difficile des ferrisilicates à teneur élevée en fer comme cela a été observée dans le cas des galliosilicates (GaSBA15) [5].

Le tableau III.4.montre que l'introduction du fer est très faible à pH acide pH=3 ; ceci est dû à la solubilisation des espèces métalliques.

## III.2.5. Caractérisation par spectroscopie UV visible:



**Figure III.6:** Caractérisation par spectroscopie UV de : (a): Fe/SBA-15 (60)post-synthèse calcine; (b): Fe/SBA-15 (60)post-synthèse non calcine; (c): Fe/SBA-15 (20)post-synthèse calcine, (d): Fe/SBA-15 (60)post-synthèse non calcine, (e): Fe-SBA-15(60)synthèse hydrothermale,pH=7,22 calcine ,(f): Fe-SBA-15(60)synthèse hydrothermale,pH=7,22 non calcine ,(g): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=7 non calcine ,(h): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=7 calcine ,(i): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=3 calcine ,(j): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=3 non calcine ,(k): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=5,6 calcine ,(l): Fe-SBA-15(20)synthèse hydrothermale,pH=5,6 non calcine ,(m): MFS9 (20)calcine,(n): MFS9 (20)non calcine ,(o): MFS9 (60)calcine ,(p): MFS9 (60)non calcine

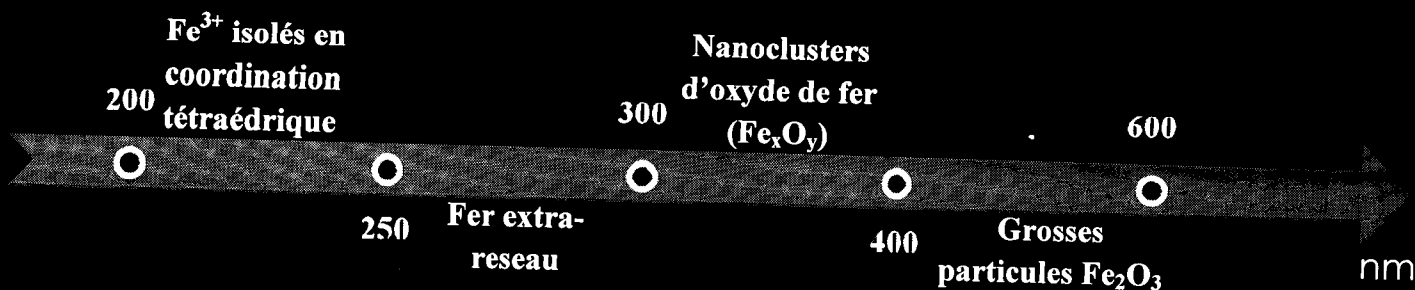


Figure III.7: présentation des domaines de la longueur d'onde pour les différentes espèces de fer détecté par UV-VIS [14-17]

La figure III.6 montre après calcination l'exaltation des bandes attribuée aux ions Fe<sup>3+</sup> en coordination tétraédrique (<260nm), et une disparition des bandes attribuées aux nanoclusters d'oxyde de fer (300-400nm), et également des bandes (<300nm) attribuée aux ions Fe<sup>3+</sup> en coordination octaédrique.

On assiste donc à la redispersion du fer et à son insertion partielle dans le réseau après calcination ; rappelons que ceci est à l'opposé avec ce qui est observé habituellement dans le cas des matériaux mésoporeux échangés par des métaux où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau. Notons qu'à l'exception du matériau Fe-SBA-15(20) synthétisé à pH=3 on assiste après calcination à une exaltation de la bande attribuée au nanoclusters d'oxyde de fer ; il est également à noter que la bande est plus large après calcination ce qui montre la présence de nanoclusters d'oxyde de fer de différentes tailles.

### III. 3.Oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux à base de fer:

La préparation des matériaux mésoporeux à base de fer via différentes stratégies et le protocole de l'oxydation du cyclohexane sur ces matériaux ont été décrits respectivement dans le chapitre II.§1.2 et II.§4.3. Nous avons étudié les performances de trois types de catalyseurs à base de fer (Fe-SBA-15 préparés par voie directe, par post-synthèse et par assemblage de nanoparticules (MFS9).

HAMIDI [2] en travaillant en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a montré que la conversion et la sélectivité en cyclohexanone sont optimales à 80°C et pour une durée de 8h de réaction.

L'activité et la sélectivité de nos matériaux en oxydation du cyclohexane ont été évaluées en utilisant les conditions opératoires suivantes:

- ✓ Masse de catalyseur : 100 mg
- ✓ solvant: 10 ml d'acétonitrile ; BELAIDI [18] a montré que l'utilisation de ce solvant conduit à une sélectivité presque totale vers la formation de la cyclohexanone qui peut être dû à l'effet aprotique du solvant, cette quantité augmente avec l'augmentation de la quantité de TBHP.
- ✓ oxydant: TBHP
- ✓ température : 80°C
- ✓ temps de réaction : 8h

# Chapitre III. Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de fer

## III.3.1 Résultats :

Le tableau III.5. montre que parmi les catalyseurs étudiés ,le catalyseur MFS9 (Si/Fe=20 dans le gel de synthèse) est le plus actif et le plus sélectif en cyclohexanone et ceci en dépit d'une quantité de fer introduite presque 2 fois plus faible que celle du catalyseur Fe/SBA15 (Si/Fe=20 dans le gel de synthèse) préparé par voie post-synthétique et équivalente à celle du catalyseur FeSBA15 (Si/Fe=20 dans le gel de synthèse) préparé par synthèse directe à pH=7 .Les meilleurs performances du catalyseur MFS9 peuvent être expliquées par une meilleure accessibilité des sites actifs dans ce catalyseur.

Tableau III.5.

catalyseurs	Teneur en fer incorporé (%)	TBHP/C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	TBHP consommé (mmol)	Conversion (%)	Sélectivité (%)	
					Ol	One
Fe/SBA15 (20) post synthèse	4,02	3	54,4	15,35	34,41	54,87
FeSBA15 (20) synthèse hydrothermale	2,51	3	54,8	24,57	29,24	62,18
MFS9 (20)	2,77	3	55,09	31,97	26,65	67,09

$C_6H_{12} = 2 \text{ mL (18,4mmol)}$ ,  $m_{cata} = 0,1 \text{ g}$ ,  $T = 100^\circ\text{C}$ , Solvant= acétonitrile

## III.4 Conclusion :

- ✓ Les résultats présentés dans ce chapitre ont montré que la mésostructure de la SBA 15 est préservée après introduction du fer.
- ✓ 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.
- ✓ Le matériau MFS9 préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc s'est avéré plus performant dans la réaction d'oxydation du cyclohexane ce qui montre que le choix de la stratégie de synthèse est important et a des conséquences directes sur les propriétés catalytiques des matériaux préparés.

## Références

- [1] : Z. BAILICHE, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2008).
- [2] : F.HAMIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2005).
- [3] : L.A. Rios, P. Weckes, H. Schuster, W.F. Hoelderich, *J. Catal.*, 232 (2005) 19.
- [4] : G.Grubert, M.Hudson, R.Joyner, M.Stockenhuber, *J.Catal.* 196, (2000)126.
- [5] : 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, (2006) 194.
- [6] : C.F.Cheng, M.D.Albo, J.Klouski.*Chem.Pyphys.Lett.*, 250, (1996) 328.
- [7] : Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang and H. X. Li, *J. Chem. Soc., Chem.Commun.*, 673 (1995); S. K. Badamali, A. Sakthivel and P. Selvam, *Catal. Lett.* , 65,(2000).153
- [8]:A.H.Janssen; C.M.Yang.F.Schueth; A.J.Koster.B.107. *J.Catal.* (2003)10552.
- [9]:P.Van Der Voort.PI.Ravikovitch .KP De Jong . *J.Catal.*B106 (2002)5873.
- [10]: A.CHARMOT, thèse de doctorat en chimie Appliquée, Université de POITIER (2006).
- [11] : S. Schwarz, D. R. Corbin, A.J.Vega, *Mater. Research. Soc. Symp. Procc*, R. F. LJ. S. Beck, S. L .Suib, D. R. Corbin, M. E.Davis, L. E. Iton, S. I. Zones, Eds: *Mater.Research. Soc. Pittsburgh, PA*, 421, ,(1996)137.
- [12] : A. S. Araujo and M. Jaroniec, *J. Coll. Inter. Scien.*, 218, (1999) 462
- [13] :A.Ribera, IWC.E.Arends, S.de Vries, J.Pérez-Ramirez, R.Sheldon, *J.Catal.*195, (2000) 287.
- [14] :Z.Sobalik, V.Vondrova, Z.Tvaruzkova, B.Wichterlova, *Catal.Today*75, (2002) 347
- [15] : J.Pérez- Ramirez, F.Kapteijn, J.C.Groen, A.Doménech, G.Mul, J.A.Moulijn, *J.Catal.*214, 33, (2003).
- [16] :G.Lehmann, *Z.Phys.Chem.Neue Folge*72, (1970) 279.
- [17] :H.H.Tippins, *Phys.Rev.B*, 1, (1969) 126.
- [18] : N. BELAIDI, mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, Université de TLEMCEM (2010).

## Conclusion générale

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote, de spectroscopie infrarouge, d'absorption atomique et de spectroscopie UV visible nous avons montré que :

- ✓ La mésostructure de la SBA-15 est préservée après introduction du fer et ceci quels que soient le mode de synthèse et le rapport Si/Fe utilisés dans ce travail. Il est à noter que pour les matériaux Fe-SBA15 préparés par synthèse directe de rapport (Si/Fe=20), la condensation des ferrisilicates est plus difficile. Il est également à noter que les matériaux préparés par voie post-synthétique sont mieux ordonnés que ceux préparés par synthèse directe.
- ✓ la surface spécifique des matériaux mésoporeux diminue après introduction du fer et ceci quel que soit le mode de synthèse; ceci peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de fer.
- ✓ Le pH de la synthèse hydrothermale des matériaux mésoporeux Fe-SBA15 a une influence sur la texture des matériaux préparés. En effet lorsque le pH passe de 3 à 6 la surface spécifique passe de 503 à 858 m<sup>2</sup>/g. Il faut également noter que la teneur en fer introduite dans la matrice est nettement plus importante à pH neutre.
- ✓ A l'exception du matériau Fe-SBA15 (20) synthétisé à pH=3, on assiste à l'insertion du fer dans le réseau après calcination ce qui est en contradiction avec ce qui est habituellement observé avec les métaux où on assiste après calcination à l'extraction du métal du réseau. 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.
- ✓ Le matériau MFS9 préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithe ZSM-5 autour du copolymère tribloc s'est avéré plus performant dans la réaction d'oxydation du cyclohexane ce qui montre que le choix de la stratégie de synthèse est important et a des conséquences directes sur les propriétés catalytiques des matériaux préparés.
- ✓ Ce travail ouvre un grand champ d'investigation ; en effet il serait intéressant d'utiliser le protocole adopté pour la MFS9 pour l'introduction d'autres métaux en vue de les utiliser dans diverses réactions catalytiques.