

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

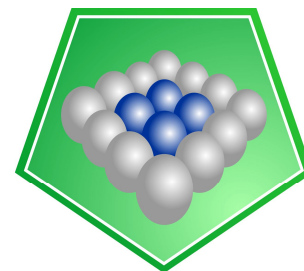
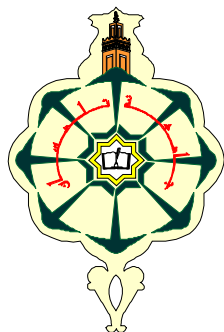
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présenté par :

M^{me} BELDJILALI FATIMA

***Synthèse de catalyseurs à base de cobalt supportés sur carbone
mésoporeux. Application à l'oxydation du cyclohexane.***

Soutenue le 23/06/2015, devant le Jury composé de :

Président :	M ^r Ziani Cherif Chewki	Professeur à l'université de Tlemcen
Encadreur :	M ^{me} Bouri Rokia	Maitre assistante A à l'université de Sidi Bel Abbès
Examineurs :	M ^r Bachir Redouane	Professeur à l'université de Tlemcen
	M ^{me} Rekkab Ilhem	Maitre de conférences A à l'université de Tlemcen

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie dirigé par Monsieur REDOUANE BACHIR. Qu'il reçoive ici l'expression de toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire

Je tiens à remercier Monsieur ABDERRAHIM CHOUKCHOU BRAHAM, Professeur à l'université de Tlemcen, responsable de master de catalyse et chimie fine, de m'avoir permis, de suivre cette formation.

J'aimerais également remercier M^{me} LEILA CHERIF, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueilli dans son équipe.

Mes profonds remerciements vont à M^{me} ROKIA BOURI, Maître assistante A à l'université de Sidi Bel Abbés, d'avoir accepté de m'encadrer pour mon projet Master, ainsi que pour son soutien, ses remarques pertinentes et son encouragement.

Que Madame ILHEM REKKAB, Maître de conférences A, et Messieurs CHEWKI ZIANI CHERIF et REDOUANE BACHIR, Professeurs à l'université de Tlemcen, membres du jury, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à M^{me} KARIMA BENDAHOU, Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, pour l'aide qu'elle m'a apportée.

Un grand merci à M^{elle} FATIMA ZHORA MOKRI, Technicienne au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique, pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse et son aide.

Mes remerciements vont enfin à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.





Dédicace

A mes très chers parents,

Auxquels je dois ce que je suis. Que dieu les garde.

A mon mari,

Grâce à ses tendres encouragements et ses grands sacrifices, il a pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études. Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers lui.

A mes chères enfants,

Je prie le bon Dieu de les bénir et de les protéger.

A mes chers frères et ma chère sœur,

Pour leur amour et leur incontestable appui.

A ma chère amie Souad,

Pour tous les instants inoubliables que j'ai passés avec elle.

A toute ma famille,

Je dédie ce travail à toutes les personnes chères à mon cœur. Qu'elles trouvent ici l'expression de toute ma gratitude et mon amour.

FATIMA

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références	2
Chapitre I: Rappel bibliographique sur les matériaux mésoporeux	
I-Historique des silices mésoporeuses	3
I-1. Matériaux aux tensioactifs structurants	4
I-2. Tensioactif comme structurant mésoporeux	4
I-2-1. Définition d'un tensioactif	4
I-2-2. Agrégation des molécules amphiphiles	5
I-2-3. Rôle des tensioactifs	6
I-2-4. Interactions entre le tensioactif et la phase inorganique	6
II-Matériaux mésoporeux de la famille SBA-n	9
II-1. Synthèse de matériau mésoporeux de type SBA-15	10
II-2. Mécanisme de formation de SBA-15	10
III-Synthèse de matériaux carbonés par réplique de la silice mésoporeuse SBA-15	11
III-1. Principe de la stratégie	11
III-2. Quelques matériaux carbonés synthétisés cités dans la littérature	12
IV-Matériaux mésoporeux à base de cobalt et leurs applications	12
Références	13
Chapitre II : Partie expérimentale et caractérisation	
PARTIE I: PARTIE EXPERIMENTALE	18
I-1. Préparation des supports	18
I-1.1. Préparation des matériaux mésoporeux de type SBA-15	18
I-1.2. Préparation du matériau mésoporeux carboné de type CMK-3	19
I-2. Préparation des matériaux mésoporeux de type Co/SBA-15 et w% Co/CMK-3	19

I-2-1. Par Synthèse directe	19
I-2-2. Par post-synthèse	22
PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISÉES	22
II-1. Adsorption-désorption d'azote (BET)	22
II-2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	25
II-3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	25
II.3.1. Principe de la CPG	26
II.3.2. Appareillage de CPG	26
II.3.3. Principe d'étalonnage	26
II.3.4. Dosage iodométrique	26
II.3.5. Calcul de la conversion et de la sélectivité	27
Références	28
Chapitre III : Résultats et discussions	
PARTIE I : CARACTERISATION DES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX PRÉPARÉS... 29	29
I-1. Etude par adsorption-désorption d'azote	29
I-1-1. Matériaux mésoporeux de type SBA-15 et Co/SBA-15 préparés par synthèse directe et post-synthèse	29
I-1-2. Carbone mésoporeux de type CMK-3	32
I-2. Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	32
PARTIE II : TEST CATALYTIQUE	36
II-1. Mode opératoire suivi	36
II-2. Analyse par Chromatographie en phase gaz	36
II-2-1. Effet de l'oxydant	36
II-2-2. Effet de l'incorporation du Cobalt dans le matériau SBA-15	37
II-2-3. Effet du support	38
II-2-4. Effet de pourcentage massique du cobalt	38

Références	40
Conclusion générale	41

INTRODUCTION GENERALE :

Bien que les zéolithes possèdent d'excellentes propriétés catalytiques dues entre autres à leur nature cristalline ainsi qu'à leur structure poreuse unique, leur faible taille de pores limite leur potentiel d'application dans plusieurs domaines tel que l'industrie du raffinage, la chimie fine, etc... Ainsi, un effort considérable de recherche scientifique a été déployé vers l'augmentation de la taille des pores de matériaux aux pores organisés, stimulé notamment par les compagnies pétrolières.

Les matériaux mésoporeux avec des géométries régulières (classification IUPAC : $2\text{nm} < \text{diamètre de pores} < 50\text{nm}$) [1], ont été accordés récemment beaucoup d'attention en raison de ses applications très variées dans des domaines aussi divers que la séparation, le transport de gaz, la catalyse supportée et plus généralement la chimie en milieu confiné ou encore la conception de nanomatériaux [2-5]. Cette attention particulière a permis le large développement de matériaux synthétiques dont la taille et la forme des pores ont pu être précisément définis et contrôlés à tel point que les matériaux mésoporeux se présentent aujourd'hui comme des candidats naturels face aux nombreux challenges environnementaux et énergétiques

L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques. Les agents structurants organiques sont intéressants pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques solubles.

Deux mécanismes de formation ont été proposés [6,7] :

- On parle d'auto-assemblage (« True Liquid Crystal Templating » ou TLCT en anglais) quand la concentration du surfactant est suffisante pour former une phase cristalline liquide lyotropique en absence de silicate.
- On s'orientera vers un mécanisme coopératif quand la phase cristalline liquide lyotropique est formée par co-assemblage de la source de silice et des molécules de surfactant (même faible concentration de ce dernier).

Plus récemment, des carbones mésoporeux ont été mis au point, pour lesquels la stabilité thermique, hydrothermale et la résistance chimique sont supérieures à celles des oxydes. Les carbones mésoporeux, CMK-n ont été élaborée à partir de la notion de «Template » de silices mésoporeuses cubiques ou hexagonales d'où la stratégie hard-template, nanocasting ou nanomoulage.

Cette efficace et simple méthode repose sur trois étapes essentielles qui sont : infiltration de la source de carbone (la plus utilisée : sucrose) dans les pores de la silice mésoporeuse utilisée, carbonisation et enfin élimination de l'agent structurant avec une solution d'acide fluorhydrique ou de soude [8-10].

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

➤ Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux tels que, SBA-15 et CMK-3. L'incorporation du Cobalt via différentes stratégies à savoir la synthèse directe avec ajustement de pH et la post-synthèse est ensuite abordée en fonction du rapport Si/Co ou le pourcentage du cobalt en masse. Afin d'étudier l'évolution structurale et texturale des matériaux en fonction du rapport Si/Co et la méthode suivie, les matériaux obtenus sont caractérisés par spectroscopie IRTF et adsorption-désorption d'azote (BET).

Introduction Générale

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en oxydation du cyclohexane.

Références :

- [1] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem* 57 (1985) 603-619.
- [2] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angewandte Chemie International Edition* 38 (1999) 56-77.
- [3] R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A. Martens, *Chemical Communications* (2007) 1375-1377.
- [4] E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant, *Langmuir* 21 (2005) 2447-2453.
- [5] H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, *Journal of Colloid and Interface Science* 337 (2009) 420-426.
- [6] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angewandte Chemie International Edition* 45 (2006) 3216-3251.
- [7] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* 378(6555), (1995) 366-368.
- [8] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 7743-7746.
- [9] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 10712-10713.
- [10] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 478-486.

CONCLUSION GENERALE :

Cette étude avait pour but de synthétiser des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et CMK-3. Ces deux derniers ont été préparés par traitement hydrothermale et par réplique de SBA-15, respectivement. Dans un deuxième temps, ces deux matériaux ont subi des modifications par l'incorporation du cobalt via deux différentes stratégies: synthèse directe en milieu faiblement et fortement acide et par post-synthèse.

La caractérisation de ces matériaux a été faite par deux techniques à savoir l'adsorption-désorption d'azote et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier. Leurs activités catalytiques ont été évaluées dans la réaction d'oxydation du cyclohexane effectuée à 70°C pendant 3h.

Les principaux résultats issus de ce modeste travail sont les suivants :

- ✓ La synthèse de CMK-3 en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux de surface spécifique bien inférieure à celle de la SBA-15. Cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à la diminution de la microporosité par rapport à la SBA-15,
- ✓ la surface spécifique diminue de façon importante quand le rapport Si/Co augmente, c'est-à-dire, quand la teneur en cobalt diminue, quelque soit la stratégie suivie. Cette diminution est due à la forte densité des atomes de Co introduits,
- ✓ la meilleure conversion est obtenue lorsque le TBHP est utilisé comme oxydant
- ✓ l'introduction du cobalt dans les matériaux SBA-15 améliore la conversion du cyclohexane par rapport au matériau mésoporeux SBA-15 ; ce qui prouve l'activité qu'apporte cet élément vis-à-vis ce type de réaction,
- ✓ les catalyseurs Co/SBA-15 avec des rapports Si/Co important (=20) sont plus sélectifs en cyclohexanone par rapport à leurs analogues de rapport Si/Co (=60) moins importants, et ceci quelque soit la méthode utilisée,
- ✓ la conversion catalytique des catalyseurs w% Co/CMK-3 augmente avec le pourcentage massique en cobalt,

Afin de confirmer et renforcer les résultats obtenus, une analyse par diffraction des rayons X paraît importante pour voir si l'introduction du cobalt n'altère pas la mésostructure des matériaux parents. D'autre part, les rapports Si/Co restent des rapports théoriques ; une analyse élémentaire peut nous fournir les quantités réellement introduites.