

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

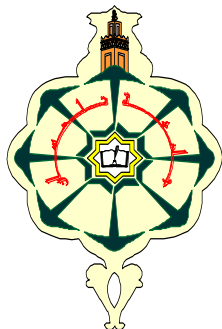
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



MEMOIRE

Pour l'obtention du Diplôme

De **MASTER EN CHIMIE**

Option : **Catalyse et chimie verte**

Présentée par :

SEFRAOUI Mohammed

Sujet

Oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux à base de fer et/ou chrome

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

Président : BENABDELLAH, M, Maitre de conférences (B) à l'Université A.B. de Tlemcer
Encadreur : BANAIH-HAMIDI, Fatiha, Maitre assistante (A) à l'Université A.B. de Tlemcer
Examineurs : MERAD-BEDRANE, Sumeya, Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen
EL KORSO, Sanâa, Maitre de conférences (B) à l'Université A.B. de Tlemcen

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je tiens à remercier vivement le Professeur R. BACHIR, Directeur du laboratoire pour m'avoir accueilli du sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier, Madame BANAI-HAMIDI.F, Maître assistante (A) à l'Université de Tlemcen, pour avoir dirigé ce manuscrite et pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur BENABDELLAH.M, Maître de conférences (B) à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ce travail.

Je remercie également Madame MERAD-BEDRANE, Sumeya, Professeur à l'Université de Tlemcen et EL KORSO, Sanâa, Maître de conférences (B) à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : rappels bibliographiques	
I.1.Introduction	2
I.2. Matériaux mésoporeux.....	2
I.2.1. Matériaux mésoporeux de type M41S.....	2
I.2.1.1. Généralités.....	2
I.2.1.2 Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type MCM-41.....	3
I.2.2. Matériaux mésoporeux de type SBA-15.....	4
I.2.2.1. Procédé général de synthèse.....	4
I.2.2.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15.....	5
I.2.2.2.1. Influence de la longueur des chaînes, la concentration des copolymères triblocs.....	5
I.2.2.2.2. Influence de la source de la silice.....	5
I.2.2.2.3. Influence de la température.....	5
I.2.2.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel.....	5
I.2.3. Matériaux mésoporeux à base du fer et/ou chrome.....	6
I.2.4. Activités catalytiques de matériaux mésoporeux.....	8
Références bibliographiques.....	10
Chapitre II : partie expérimentale	
II.1. Les réactifs utilisés	11
II-2. Préparation des matériaux SBA-15.....	11
II.3. Préparation des matériaux Me /SBA15.....	12
II.3.1. Préparation des matériaux Fe /SBA15.....	12
II.3.2. Préparation des matériaux Cr /SBA15.....	13
II.4. Techniques de caractérisation.....	15
II.4.1. L'adsorption-désorption d'azote (BET).....	15
II.4.1.1. Détermination de la surface spécifique.....	15
II.4.1.2. Détermination du volume poreux.....	16
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	16
II.4.2.1. Principe.....	16
II.4.2.2. Analyse par l'adsorption de la pyridine.....	16
II.4.3. Test catalytique.....	17

II.4.3.1. Mode opératoire.....	18
II.4.4 .Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	18
II.4.4.1. Principe de l'étalonnage.....	19
II.4.5. Dosage iodométrique.....	20
Références bibliographiques.....	21
Chapitre III : caractérisations des matériaux mésoporeux à base de fer et/ou chrome	
III.1. Caractérisations des matériaux Fe/SBA-15.....	22
III.1.1.Etude par adsorption d'azote.....	22
III.1.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
III.1.3. Adsorption de la pyridine : Analyse qualitative.....	26
III.2. Caractérisations des matériaux Cr/SBA-15.....	27
III.2.1.Etude par adsorption d'azote.....	27
III.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR.....	29
III. 3.Oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux à base de fer et de chrome.....	30
III.3.1. Oxydation du cyclohexane sur les matériaux Fe/SBA-15.....	31
III.3.2. Oxydation du cyclohexane sur les matériaux Cr/SBA-15.....	32
III.4. Dosage iodométrique.....	32
III.5.Conclusion.....	33
Références bibliographiques.....	34
Conclusion générale.....	35

Introduction générale

La catalyse par les métaux représente près de 70% de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie et chimie fine), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs à base de métaux (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités.

Les supports mésoporeux organisés présentant une répartition régulière de pores sont essentiellement intéressants pour contrôler la nature des centres actifs et accroître leur dispersion. Ils ont trouvé une large application dans divers procédés industriels.

Les objectifs de notre travail sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux à base de fer et de chrome par voie post synthèse et l'étude à l'aide des techniques d'adsorption d'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de leur évolution structurale et texturale en fonction de la teneur en métal du support.

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

Ce mémoire est divisé en trois chapitres, le premier est une revue bibliographique sur les matériaux mésoporeux et sur le rôle du fer et le chrome 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 on présente l'étude structurale et texturale des matériaux mésoporeux à base de fer et de chrome en fonction du rapport Si/Me (Me=Fe, Cr) et l'étude des performances catalytiques de ces matériaux en oxydation du cyclohexane en phase liquide.

CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1.Introduction :

Les matériaux poreux naturels ou synthétiques ont trouvé une large application dans divers procédés industriels.

En 1972, l'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux ^[1]. Ces derniers sont classés suivant la taille de leurs pores comme suit :

1. Les matériaux microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
2. Les matériaux mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
3. Les matériaux macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

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

I.2. Matériaux mésoporeux :

I.2.1. : Matériaux mésoporeux de type M41S :

I.2.1.1. Généralités :

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 dans le domaine de la chimie, la physique et la technologie.

En 1990, les travaux de Yanagizawa et al. ^[2] font état de la formation d'un nouveau matériau mésoporeux. À partir de la kanémitte, composé polysilicique lamellaire de formule $(\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O})$, un échange cationique des ions Na^+ , situés entre les feuillets, par les ions alkyle triméthylammonium engendre après calcination un solide mésoporeux silicique avec un diamètre moyen entre 2 et 4 nm.

En 1992, les chercheurs de la compagnie pétrolière Mobil Oil ont réalisé une avancée majeure dans ce domaine en réussissant à synthétiser des réseaux silicatés cristallins organisés autour des micelles de tensioactif cationiques ^[3]. Cette nouvelle famille de matériaux mésoporeux, notée M41S possèdent de très grandes surfaces spécifiques (de l'ordre de 1000 m^2/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100Å.

Ces matériaux résultent de l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique de micelles de tensioactifs. la taille finale des pores peut être modifiée à loisir en changeant la longueur de la chaîne des tensioactifs utilisés ^[3a] et/ou en ajoutant des molécules organiques auxiliaires permettant de gonfler les micelles ^[4]. Selon le pH de la solution, le rapport minérale/organique, on peut obtenir différentes phases des matériaux mésoporeux (figure I.1) : hexagonale (MCM-41), cubique (MCM-48) ou lamellaire (MCM-50).

Compte tenu des difficultés d'obtention et/ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires, la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale (MCM-41).

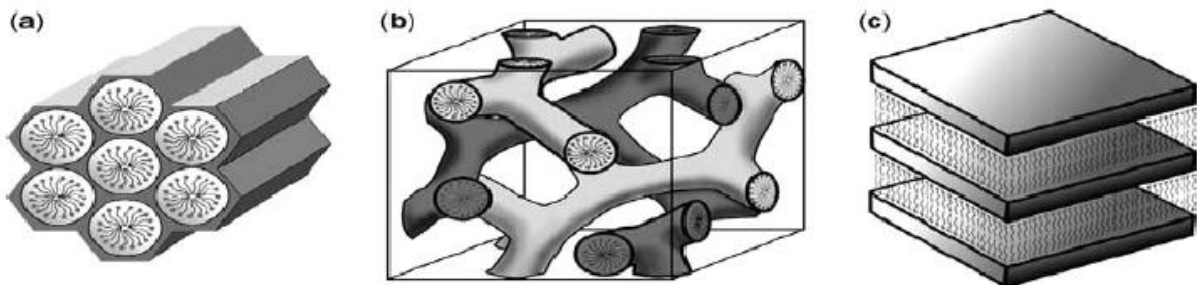


Figure .I.1. Famille de matériaux M41S : a : MCM-41 ; b : MCM-48 ; c : MCM-50

I.2.1.2 Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type MCM-41 :

Après addition du précurseur silicique, les espèces siliciques chargées négativement (Γ) se condensent et se polymérisent à la surface des micelles chargées positivement (S^+) donnant lieu au complexe hexagonal organic-inorganic ($S^+\Gamma$) ; la calcination de ce complexe révèle une charpente solide hexagonale de ce tamis moléculaire mésoporeux noté MCM-41 (figure.2).

Les auteurs ont été amenés à considérer un mécanisme de structuration dans lequel, il existe avant l'introduction des espèces inorganiques une phase cristal liquide qui en quelque sorte va diriger la migration et la polymérisation de ces dernières (figure. I.2, voie1). Selon un deuxième mécanisme (figure. I.2, voie2), les interactions entre les anions silicates et les cations du surfactant en solution provoquent la formation des « micelles encapsulées » qui s'ordonnent pour former la mésophase.

Chen et al.^[5], en utilisant la RMN de l'azote 14 in situ sur des échantillons purement siliciques, ont exclu la formation d'une phase cristal liquide qui guiderait la condensation des silicates (figure.2, voie1) ; à aucun moment de la synthèse, une mésophase hexagonale n'est observée ; d'autre part, ces mêmes auteurs remarquent que la concentration en surfactant dans les systèmes est bien en dessous de celle qui serait nécessaire à la formation d'une telle phase.

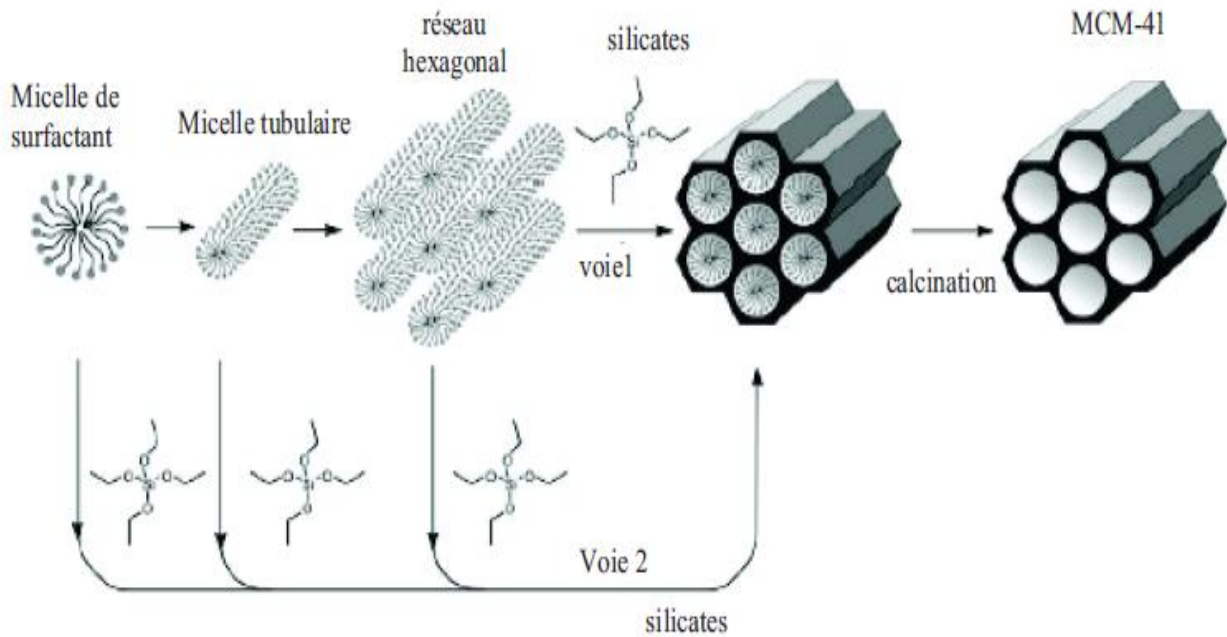


Figure I. 2 : Deux mécanismes possibles de formation de la MCM-41 selon Beck et al ^[3].
 Voie-1- : initiation par une phase cristal liquide préexistante
 Voie-2- : initiation par l'introduction de silicates dans le milieu

I.2.2. : Matériaux mésoporeux de type SBA-15 :

Zhao ^[6], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes polyoxydes d'alkylènes, a synthétisé en milieu acide de nouveaux matériaux silicieux notés SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) ; ces matériaux sont similaires aux matériaux MCM-41 mais avec des murs plus épais ce qui a pour conséquence une stabilité thermique et hydrothermique plus élevées que celle du matériau MCM-41 ^[6].

I.2.2.1. Procédé général de synthèse :

Dans une préparation typique, le copolymère tribloc neutre le Pluronic (P123) de formule $(\text{PEO})_{20}-(\text{PPO})_{70}-(\text{PEO})_{20}$ (PEO : Poly oxyde d'éthylène , PPO : Poly oxyde de propylène) 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°C sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que Si-OH_2^+ ; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}^+)$ (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-).

I.2.2.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 :

Le diamètre des pores peut être moduler 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.

I.2.2.2.1. Influence de la longueur des chaînes, la concentration des copolymères triblocs:

Il a été montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée ^[7]. Des auteurs ^[7] 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. ^[8] a montré l'influence du rapport SiO₂/tribloc (la concentration du copolymère tribloc) 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 élevé 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.

I.2.2.2.2. 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. ^[9] ont montré que dans les conditions de synthèse ou l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

I.2.2.2.3. Influence de la température :

Lorsque la température augmente, l'hydrophilicité du bloc poly oxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe ^[10] ; 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.

I.2.2.2.4. 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.

I.2.3. Matériaux mésoporeux à base du fer et/ou chrome :

Les matériaux mésoporeux purement siliciques tels que les matériaux MCM-41 et SBA-15 présentent une charpente électriquement neutre et par conséquent absence de sites catalytiquement actifs.

La taille des pores (15-300Å) des matériaux mésoporeux du type MCM-41 et SBA-15 facilite la diffusion des grosses molécules. L'uniformité des mésopores fait que ces matériaux sont de meilleurs supports que la silice amorphe ceci a ouvert la voie à la préparation de nouveaux matériaux mésoporeux modifiés par des hétéroatomes tels que Fe, Cr, Al, Ti, Cu et V ; dans le but de créer des sites acides et/ou redox , une capacité d'échange ionique et par conséquent une activité catalytique ^[11]. Sun et al.^[12] ont montré que l'incorporation des métaux tel que le fer, chrome et l'aluminium dans la charpente de SBA-15 a créé des sites acide de Bronsted. Il y'a deux différentes méthodes pour la création des sites actifs dans le système mésoporeux ^[13]:

- voie hydrothermale (synthèse directe)
- voie post-synthétique.

L'inconvénient de la première méthode est l'obtention des matériaux moins ordonnés du à la distorsion des cristaux liquides par les ions métalliques au cours de la synthèse, et l'avantage du traitement post-synthétique est que l'incorporation se fait dans un matériau mésoporeux ordonné avec une surface spécifique très élevée.

Toutefois, il est très difficile d'introduire des ions métalliques directement dans la charpente silicique de la SBA-15 due à la dissociation facile de la liaison Métal-O-Si sous des conditions hydrothermales fortement acides. La substitution isomorphe des hétéroatomes dans le matériau mésoporeux SBA-15 pourrait conduire à un catalyseur efficace pour les réactions impliquant des molécules plus volumineuses.

L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux silicique de type SBA-15 a été rapportée par F.Martinez et al. ^[14]; L'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 a été étudiée en fonction des conditions de synthèse à savoir : la méthode d'introduction du fer (synthèse directe ou post- synthèse), la source du fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), la méthode d'élimination de l'agent structurant (calcination ou extraction) et la température de la synthèse. Les différentes techniques spectroscopiques utilisées ont montré que les espèces de fer se substituent partiellement ou se greffent à la surface du matériau ; la présence de clusters d'oxydes de fer « extra-réseau » a également été montrée. Ces matériaux Fe-SBA-15 présentent une surface spécifique élevée, des dimensions de pores bien définies et

une stabilité hydrothermique remarquable qui sont des caractéristiques intéressantes dans les processus d'oxydation catalytique.

K. Lázár et al. ^[15] ont étudié l'introduction du fer dans la charpente de la SBA-15 à différentes valeurs du pH et par voie post synthèse, ils ont rapporté que les matériaux résultants présentent des structures différentes et une activité remarquable pour l'oxydation du phénol.

F. Hamidi ^[16] a synthétisé les matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 de différents rapports Si/Fe préparés par voie post-synthèse en utilisant comme sel précurseur $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'évolution structurale et texturale de ces matériaux a été suivie à l'aide des techniques d'absorption atomique, diffraction des rayons X, adsorption d'azote et spectroscopie infrarouge; les résultats obtenus montrent que l'introduction du fer par voie post-synthèse dans le matériau SBA-15 est quasi-totale, elle n'entraîne pas de modification structurale et maintient la structure mésoscopique de ce matériau et le fer est en grande partie en coordination tétraédrique dans le réseau silicaté; il coexiste à côté du fer tétraédrique (fer du réseau), le fer extra-réseau et/ ou la présence de clusters d'oxyde de fer .

Z. Bailiche ^[17] a incorporé le fer dans la SBA-15 par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide et elle a montré que la synthèse n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier pour les rapports Si/Fe utilisés (Si/Fe=20 et 60).

En revanche, Le chrome est un métal intéressant pour leur propriété catalytique redox, les catalyseurs à base de chrome supportés sur les matériaux mésoporeux de type M41S et SBA-15 sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques.

La synthèse par voie directe des matériaux CrAlSBA-15 a été rapportée pour la première fois par Aguado et al. ^[18] ; il a été trouvé que le taux d'incorporation du chrome et de l'aluminium est exalté lorsque le pH augmente de 0 à 3. Ces matériaux sont plus actifs dans la polymérisation de l'éthylène que ceux préparés par voie post-synthétique.

F. Hamidi^[16] a préparé le Cr/SBA-15 de différents rapports Si/Cr, elle a rapporté que le matériau est de couleur vert qui vire au jaune après calcination, le vert est dû à la présence de chrome (III) et le jaune provient de la présence des ions chromates et/ou polychromates. Les propriétés structurales n'ont pas changé et restent les mêmes pour une teneur élevée en chrome.

K. Bendahou ^[19] a étudié les matériaux mésoporeux à base du chrome (Cr-SBA-15) préparés par différentes voies de synthèse ,Cette étude a clairement montré que l'introduction du chrome dans le matériau mésoporeux SBA-15 par les deux voies de synthèse, post-synthèse et synthèse hydrothermale en milieu acide, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et

maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Cr utilisé dans le gel de synthèse.

Parmi les procédés de préparation des silices mésoporeuses type Fe-SBA15 et Cr-SBA-15 décrits dans la bibliographie, nous avons choisi de présenter uniquement la méthode post synthétique par imprégnation par voie humide ; cette technique conduit à une incorporation plus élevée, mais exige beaucoup de précautions dans la préparation sinon la structure peut être affectée^[13].

I.2.4. Activités catalytiques de matériaux mésoporeux :

Les chercheurs se sont intéressés aux matériaux mésoporeux depuis 1992, et plus particulièrement à la maîtrise de leurs textures (épaisseur des murs, taille des pores, surface spécifique), au mécanisme de synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leurs états de surfaces et leurs modifications.

Cette meilleure compréhension permettra de mieux appréhender l'application des solides mésoporeux dans les différents domaines : catalyse, échange ionique, adsorption et séparation^[20], chromatographie^[21], sorption du méthane et de l'hydrogène.

Depuis plusieurs années ; L'équipe dirigée par le professeur L. Chérif s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts^[22]; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/Bsic ; ce matériau étant performant dans la benzoylation du benzène^[23]. cette équipe a reporté les performances catalytique des matériaux mésoporeux de type SBA-15 modifiés par différents hétéroatomes (Al, Ga, La, Fe, Cr, Zn, Co, V) via différentes stratégies de préparation dans plusieurs réactions en phase liquide tel que : l'oxydation du cyclohexane, A.Zioueche a montré que l'activité catalytique des catalyseurs MeSM augmente avec l'accroissement de la teneur en Me (Me=Co, V) et le catalyseur VSM est beaucoup plus actif et sélectif en cyclohexanone que le catalyseur CoSM. H.Fatiha a montré aussi que les catalyseurs Me-SBA-15 (Fe,Cr,Zn) sont très sélectifs en cyclohexanone et présentent une activité remarquable.

La même équipe a reporté que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil model^[24]. Cette même équipe a également reporté le succès de la synthèse de chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc P123 ; ces chromosilicates mésoporeux sont performant dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H₂O₂ comme

oxydant ^[25], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction^[26].

Références bibliographiques :

- [1] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer and J. C. Vartuli, *Chemistry of materials* 1999, *11*, 2633-2656.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1990, *63*, 988-992.
- [3] a) C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *nature* 1992, *359*, 710-712; b) J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson and E. Sheppard, *Journal of the American Chemical Society* 1992, *114*, 10834-10843.
- [4] a) S. Namba and A. Mochizuki, *Research on chemical intermediates* 1998, *24*, 561-570; b) A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre and F. Di Renzo, *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, *27*, 297-308.
- [5] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li and M. E. Davis, *Microporous Materials* 1993, *2*, 27-34.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* 1998, *279*, 548-552.
- [7] K. Flodström and V. Alfredsson, *Microporous and Mesoporous Materials* 2003, *59*, 167-176.
- [8] D.-G. Choi and S.-M. Yang, *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, *261*, 127-132.
- [9] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 6024-6036.
- [10] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo and F. Fajula, *Langmuir* 2001, *17*, 8328-8335.
- [11] a) S. Han, K. Schmitt, S. Schramm, P. Reischman, D. Shihabi and C. Chang, *The Journal of Physical Chemistry* 1994, *98*, 4118-4124; b) A. Sayari, I. Moudrakovski, C. Danumah, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester and K. F. Preston, *The Journal of Physical Chemistry* 1995, *99*, 16373-16379.
- [12] B. Sun, L. Li, Z. Fei, S. Gu, P. Lu and W. Ji, *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, *186*, 14-20.
- [13] M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz and M. Fröba, *The Journal of Physical Chemistry B* 1999, *103*, 2037-2041.
- [14] F. Martinez, Y.-J. Han, G. Stucky, J. L. Sotelo, G. Ovejero and J. A. Melero in *Synthesis and characterisation of iron-containing SBA-15 mesoporous silica*, Vol. Volume 142 Eds.: G. G. R. Aiello and F. Testa), Elsevier, 2002, pp. 1109-1116.
- [15] K. Lázár, G. Calleja, J. A. Melero, F. Martinez and R. Molina in *Influence of synthesis routes on the state of Fe-species in SBA-15 mesoporous materials*, Vol. Volume 154, Part A Eds.: I. M. C. E. van Steen and L. H. Callanan), Elsevier, 2004, pp. 805-812.
- [16] F.HAMIDI, *mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, université de Tlemcen* 2005.
- [17] Z.BAILICHE, *mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, université de tlemcen* 2008.
- [18] J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero and J. Moreno, *Microporous and Mesoporous Materials* 2010, *131*, 294-302.
- [19] K.Bendahou, *Thèse de doctorat d'état, université de Tlemcen* 2008.
- [20] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi and K. Soga, *Chem. Commun.* 1999, 733-734.
- [21] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez and J.-L. Guth, *Solid state sciences* 2003, *5*, 1303-1308.
- [22] a) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda and K. Kuroda, *Journal of Colloid and Interface Science* 1996, *180*, 623-624; b) J. Vartuli, C. Kresge, M. Leonowicz, A. Chu, S. McCullen, I. Johnson and E. Sheppard, *Chemistry of materials* 1994, *6*, 2070-2077.
- [23] F. El Berrichi, B. Louis, L. Cherif, M. Ledoux and C. P. Huu, *Studies in Surface Science and Catalysis* 2008, *174*, 1307-1310.
- [24] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. L. Tidahy, H. Benaïssa and A. Aboukaïs, *Applied Catalysis A: General* 2008, *351*, 82-87.
- [25] F. H. K.Bendahou, L.Chérif, S.Siffert, A.Bengueddach, A.Aissat, F.Casier, and A.Aboukaïs, *Soumis à Appl. Catal A: General*.
- [26] A. Singh and T. Selvam, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996, *113*, 489-497.

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Les réactifs utilisés:

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

Tableau II.1. Les réactifs utilisés:

réactifs	rôle	SBA-15	Quantités utilisées					
			Fe/SBA-15			Cr/SBA-15		
			Si/Fe= 100	Si/Fe= 60	Si/Fe= 20	Si/Cr= 100	Si/Cr= 60	Si/Cr= 20
Fe (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Source de fer	-	0,014g	0,023g	0,074g	-	-	-
Cr (NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Source de chrome	-	-	-	-	0,015g	0,025g	0,076g
H ₂ O distillé	Solvant	120 ml	-	-	-	-	-	-
Tétraéthyl orthosilicate (TEOS)	Source de silicium	9,15 ml	-	-	-	-	-	-
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ (Pluronic P123)	Agent structurant des mésoporeux	4 g	-	-	-	-	-	-
HCl	L'acidité du milieu	7,5 ml	-	-	-	-	-	-

Pour préparer les matériaux Me/SBA-15 par voie post synthèse, nous avons utilisé 0,5 g de SBA-15 calciné, 3 ml de H₂O et le sel précurseur, ce dernier, sa quantité dépend de rapport Si/Me.

II-2. Préparation des matériaux SBA-15 :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est préparé suivant le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Zhao ^[1]. Le mode opératoire est décrit sur le schéma. II.1 ; les réactifs utilisés sont : HCl, H₂O, TEOS et le pluronic 123.

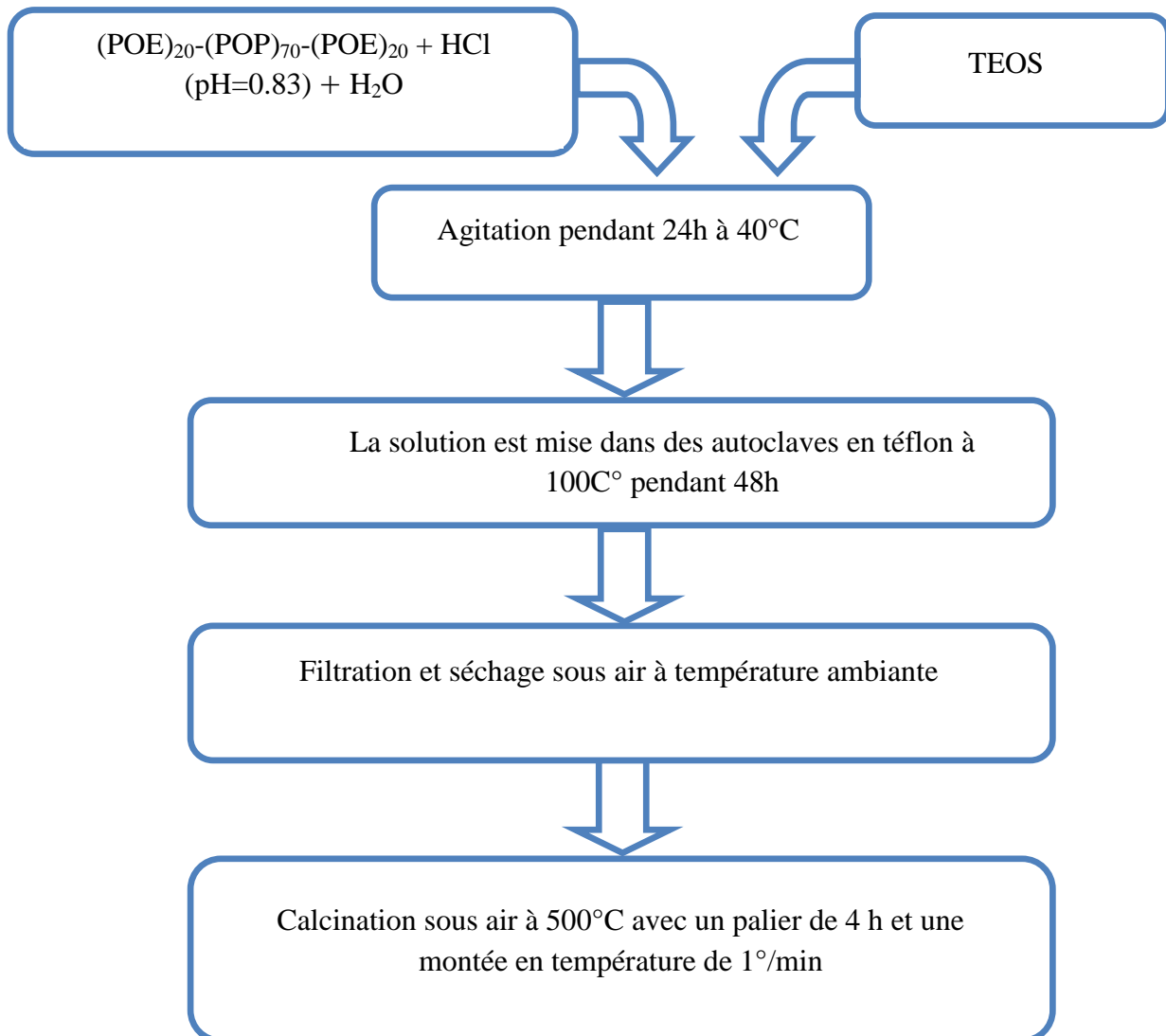


Schéma. II.1 : Protocole de synthèse du matériau SBA-15

II.3. Préparation des matériaux Me /SBA15 :

II.3.1. Préparation des matériaux Fe /SBA15 :

Les matériaux mésoporeux de type Fe/SBA-15 de différents rapports Si/Fe (20,60 et 100) sont préparés par incorporation « post-synthèse » du fer dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15, en utilisant la méthode d'imprégnation à humidité naissante qui suit le protocole représenté sur le schéma II.2. Le solvant et le sel précurseur utilisés sont respectivement H_2O et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

On utilise l'eau comme solvant parce que les nitrates se solubilisent facilement dans l'eau.

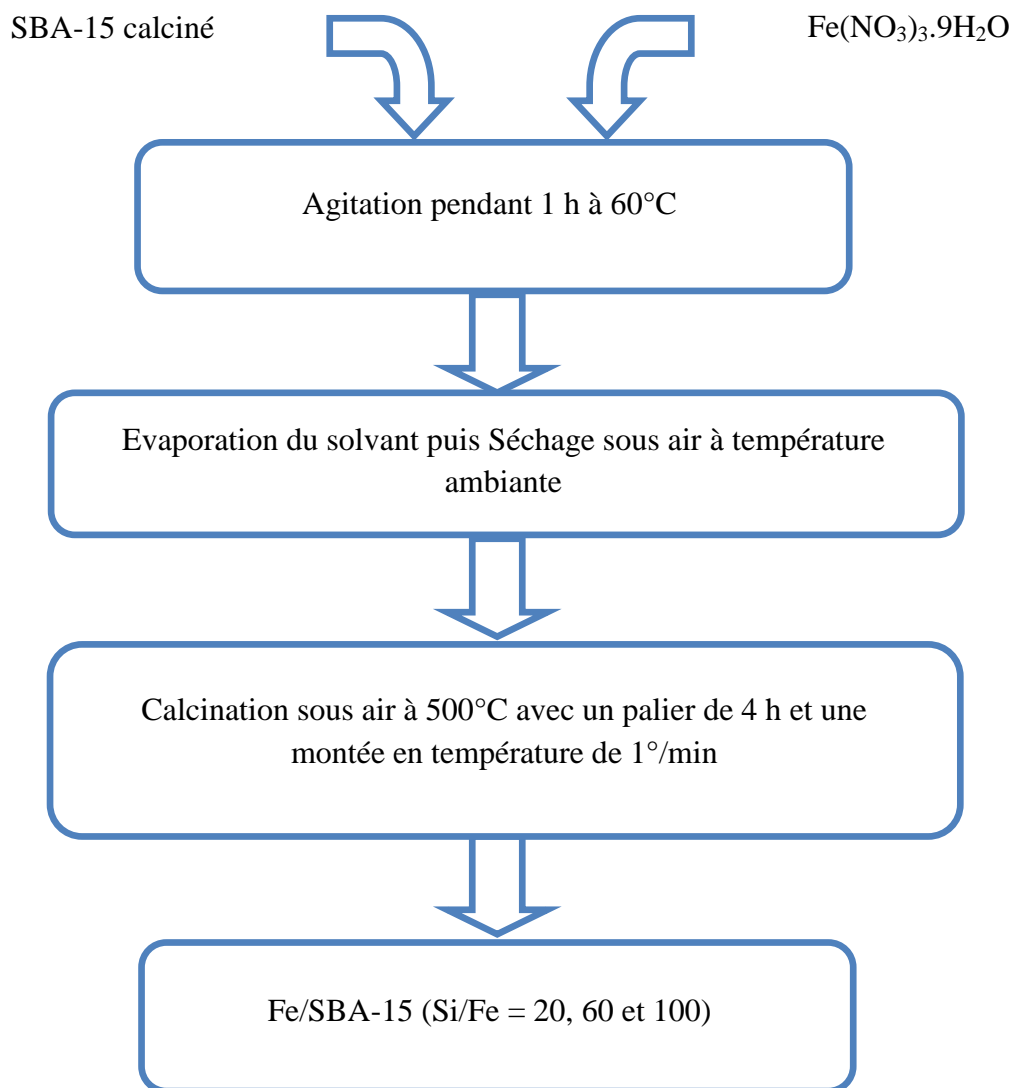


Schéma. II.2 : Protocole de synthèse de Fe/SBA-15 (Si/Fe = 20, 60 et 100)

II.3.2. Préparation des matériaux Cr /SBA15 :

Le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux type Cr/SBA-15 avec différents teneurs en chrome (Si/Cr=20,60 et 100) est analogue à celui du matériau Fe/SBA-15 ; en utilisant les nitrates du chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ comme sel précurseur (figure. II.3).

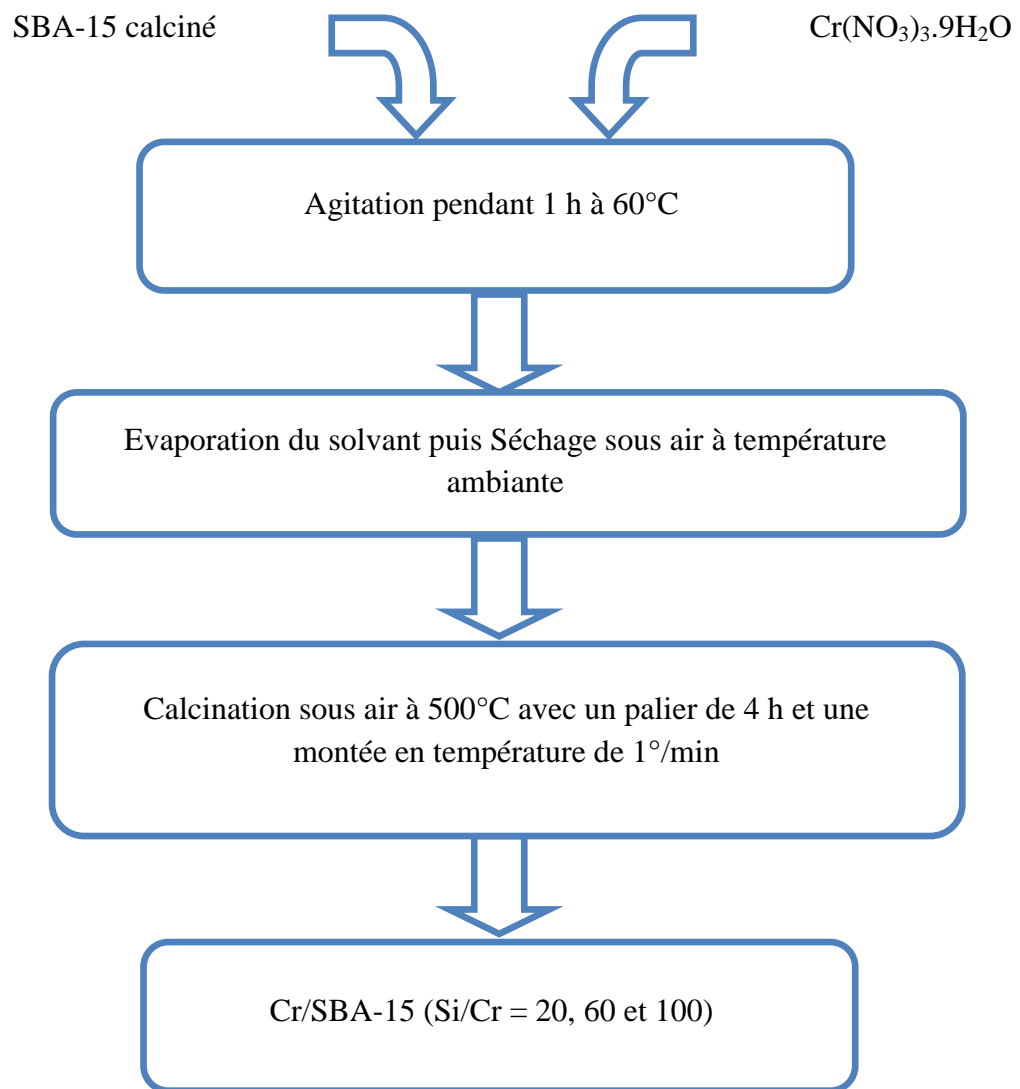


Schéma. II.3 : Protocole de synthèse de Cr/SBA-15 (Si/Cr = 20, 60 et 100)

II.4. Techniques de caractérisation :

II.4.1. L'adsorption-désorption 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 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°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.4.1.1. 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) ^[2]. Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

- La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée,
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide,
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Ce modèle ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET. En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

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

P : Pression d'équilibre,

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

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

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche.

II.4.1.2. Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total ^[3] d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à p/p₀ = 0,97 (exprimée en cm³.STP.g⁻¹) en cm³.liquide⁻¹ à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{liq} = \rho_{gaz} \cdot V_{ads} / \rho_{liquide} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{ads} \quad (2)$$

ρ : masse volumique de l'azote à l'état physique mentionne en indice

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

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

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

II.4.2.1. Principe :

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infrarouge 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 présentées au sein d'un échantillon.

II.4.2.2. Analyse par l'adsorption de la pyridine :

La pyridine est une des sondes les plus utilisées pour l'étude de l'acidité des solides. Elle est facile d'emploi, et permet de connaître le type de sites et leur quantité sur la surface. Parmi les

molécules sondes, c'est une base très forte, elle est protonnée sur les sites de Brønsted et se coordonne aux sites de Lewis. Les bandes de vibrations ν_{CN} de la pyridine qui, en fonction du site d'adsorption sont comme suit :

- 1545 cm^{-1} suite à la formation de l'ion pyridinium (PyH^+), résultant de la protonation de la pyridine sur un site de Brønsted.
- 1490 cm^{-1} associée à la fois aux sites de Brønsted et de Lewis.
- 1455 cm^{-1} pour la base coordonnée sur un site de Lewis (PyL).

II.4.3. 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.

L'oxydation de cyclohexane 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. Le cyclohexanol et la cyclohexanone sont principalement consommés, soit isolé ou en mélange, dans la production de nylon. Moins de 4% est consommé dans d'autres domaines que le nylon ; comme l'utilisation en tant que solvants pour les peintures et les colorants, les pesticides, et pour les produits pharmaceutiques, des savons et des revêtements^[4].

Aux États-Unis, plus de 95% de cyclohexanone et de cyclohexanol est consommé dans la production d'acide adipique et de caprolactame. Ces derniers sont utilisés dans la production des fibres et des résines à base de nylon 66 et nylon 6, respectivement. En conséquence, la production et la consommation de cyclohexanol et de cyclohexanone suivent les industries des fibres de nylon et des résines^[4].

La Chine est le plus grand consommateur de cyclohexanol et le cyclohexanone au monde, 43% de consommation totale en 2014. La figure suivante montre la consommation mondiale de cyclohexanol et la cyclohexanone^[4]:

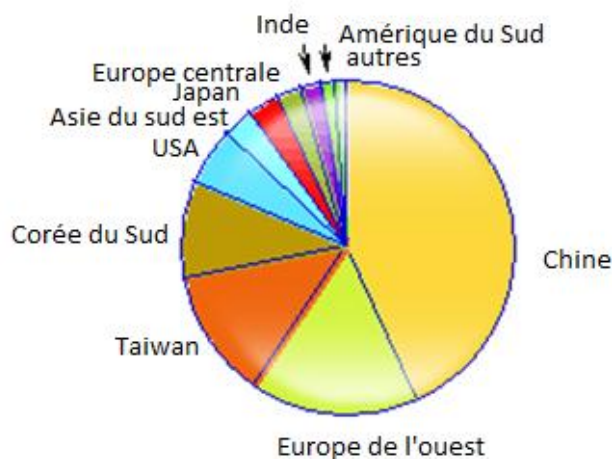


Figure II.4 : consommation mondiale de cyclohexanol et le cyclohexanone

II.4.3.1. Mode opératoire ^[5]:

La réaction de cyclohexane sur les matériaux Me/SBA-15 calcinés (100 mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffée dans un bain de sable à une température de 243°K, en utilisant le TBHP(Tert-Butyl HydroPéroxyde) (70%) comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant, Les rapports volumiques acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement : 10 : 2 : 2,7.

D'après les études cinétiques faites sur la réaction d'oxydation du cyclohexane avec le TBHP, des chercheurs ont trouvé que l'eau présentée dans cet oxydant est inhibitrice, il est donc impératif d'extraire cette eau. Pour cela il faut mélanger le cyclohexane avec une quantité appropriée du TBHP pendant 24h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

II.4.4 .Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie est une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée

phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres, après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ont été analysés par CPG à l'aide d'un chromatographe de type SCHIMADZU GC-14B couplé à une colonne HPFFAP avec un détecteur FID, couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-8A.

Les temps de rétention des produits sont comme suit:

Cyclohexane : 5,45 min

Acétonitrile : 7,23 min

Cyclohexanone : 12,55 min

Cyclohexanol : 14,14 min

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

$$C_i/C_{et} = (A_i/A_{et}) / (\lambda_i/\lambda_{et}) \quad (3)$$

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 λ

i : le coefficient de réponse du produit i , λ_{et} : le coefficient de réponse de l'étalon.

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

II.4.4.1. Principe de l'étalonnage :

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, 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 (03).

II.4.5. Dosage iodométrique:

Cette méthode nous permet 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 acidifie 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 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 calculer la quantité de TBHP consommé dans la réaction à l'instant t.

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant t est donc :

$$n = Ca \cdot Va / 2 \quad (4)$$

Ca : étant la concentration de $Na_2S_2O_3$ (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction d'oxydation à l'instant t est :

$$n_{TBHP} = n_0 - n$$

Où n_0 est le nombre de TBHP à l'instant t_0

Références bibliographiques:

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science* 1998, 279, 548-552.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 1938, 60, 309-319.
- [3] M. S. El Ouchdi, *memoire de magister, université de tlemcen* 2010.
- [4] in <https://www.ihs.com/products/cyclohexanol-chemical-economics-handbook.html>, Vol. 2014.
- [5] N. BELAIDI, *memoire de magister en Chimie Option : Catalyse et chimie fine, université de Tlemcen* 2010.

**CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MATERIAUX
A BASE DE FER ET/OU CHROME**

III.1. Caractérisations des matériaux Fe/SBA-15 :

III.1.1. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 et Fe/SBA-15 (Si/Fe= 20 et 100) sont représentées sur la Figure III.1. les isothermes sont du type IV ; ce qui est en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC ^[1], ce type d'isotherme caractérise les matériaux mésoporeux. Ce qui veut dire que la structure mésoporeuse du support SBA-15 est toujours préservée après introduction du fer. Ces isothermes montrent clairement des boucles d'hystérésis du type H1 qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores (Figure III.2) ; cette distribution est centrée à 45,35 Å pour le matériau SBA-15, 45,41 et 45,49 Å pour les matériaux Fe/SBA-15(100) et Fe/SBA-15(20) respectivement .

Tableau III.1: caractérisation des matériaux SBA-15 et Fe/SBA-15 :

matériaux	SBA-15	Fe/SBA-15	
		100	20
Si/Fe	/	100	20
Surface BET (m ² /g)	422	400	408
Volume poreux BJH (cm ³ /g)	0,39	0,35	0,38
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (Å)	45,35	45,41	45,49

D'après le tableau III.1, on observe que les matériaux Fe/SBA-15 de différentes teneurs en fer préparés par la méthode post-synthétique présentent des surfaces spécifiques et des volumes poreux importants et analogues à ceux des matériaux SBA-15, ce qui explique que ces matériaux sont des matériaux mésoporeux. D'autre part, on constate que la surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent après introduction du fer, cette diminution peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces du fer les rendant moins accessibles à l'adsorption d'azote.

Il est également important de noter que la surface spécifique et le volume poreux diminuent avec la diminution de la teneur en fer (c.-à-d. avec l'augmentation du rapport Si/Fe).

D'autre part on remarque d'après le tableau III.1 une légère augmentation du diamètre des pores après incorporation du fer montrant l'insertion du fer dans la charpente du matériau SBA-15.

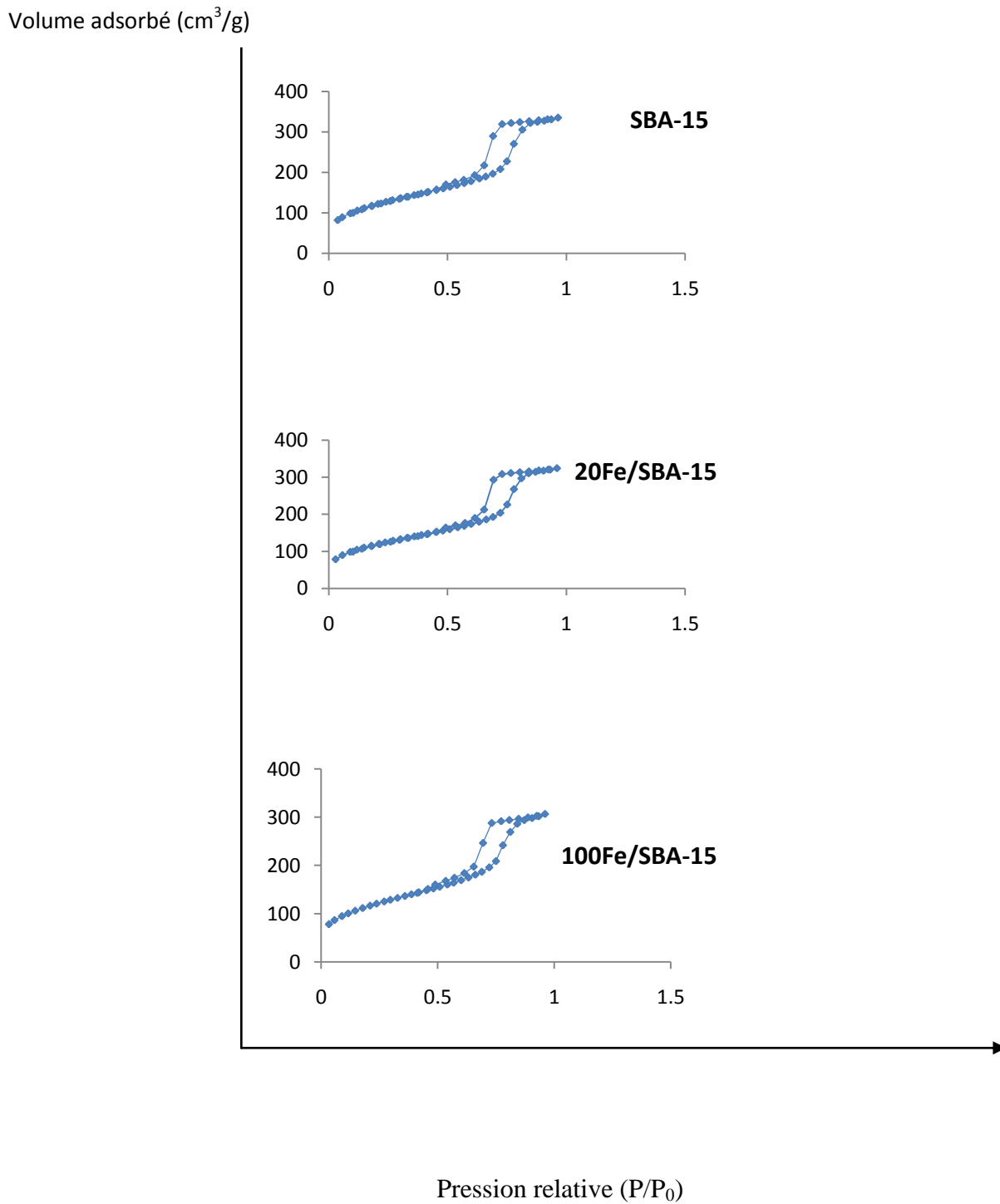


Figure III.1: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : SBA-15, Fe/SBA-15 (20,100) préparés par voie post synthèse

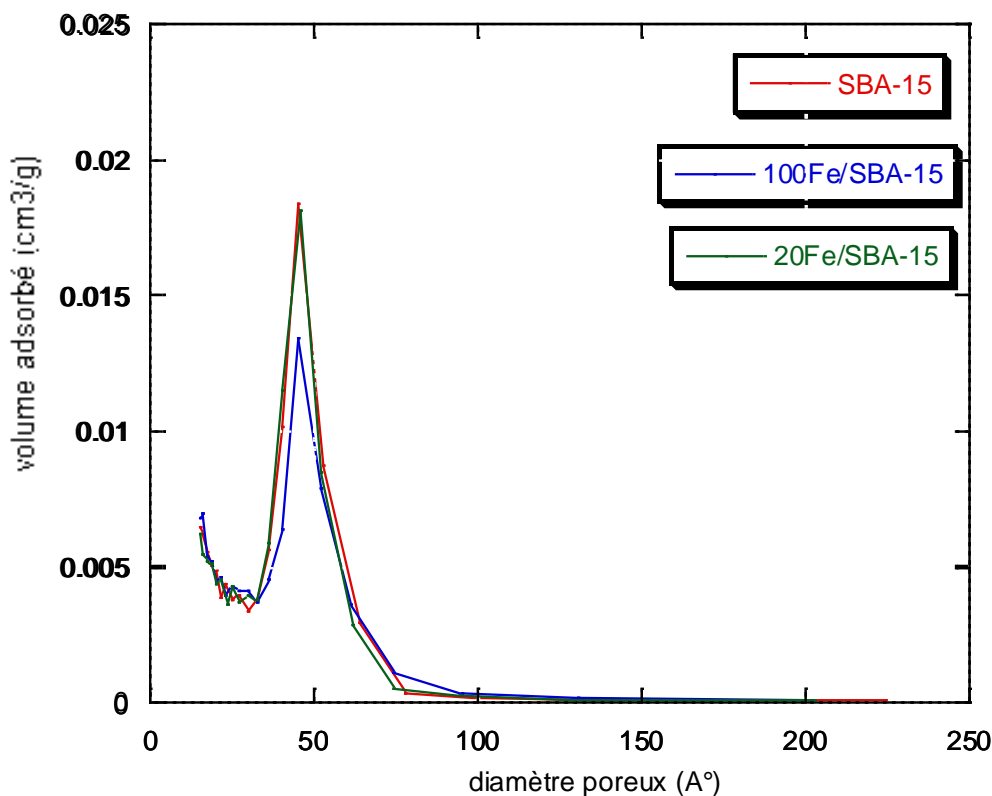


Figure III.2: courbes de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux : SBA-15, Fe/SBA-15 (20,100) préparés par voie post-synthèse

III.1.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres IR du matériau SBA-15 et ceux de Fe/SBA-15 préparés par post-synthèse des rapports Si/Fe=20,60 et 100 sont représentés sur la Figure III.3. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont regroupés dans le tableau III.2.

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Fe /SBA-15, Les spectres de tous les matériaux sont similaires à celui de la silice amorphe.

La longueur de la liaison Fe-O est $0.197\text{nm}^{[2]}$, elle est plus longue que celle de Si-O ($0.16\text{nm}^{[2]}$), 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 ^[3]. Ce qui a été trouvé pour nos matériaux.

Pour tous les échantillons, la bande autour de 960cm^{-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^[4]. On observe que l'intensité des différentes bandes d'absorption augmente avec l'augmentation du rapport Si/Fe (c.-à-d avec la diminution de la teneur en fer)

Tableau III.2 : Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Fe/SBA-15 :

Matériaux	Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
	SBA-15	Fe/SBA-15		
Si/Fe	/	100	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1085	1080	1080	1080
Bande de vibration Si-OH	960	960	960	960
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	800	800	800	800
Bande de déformation Si-O-Si	460	460	460	460

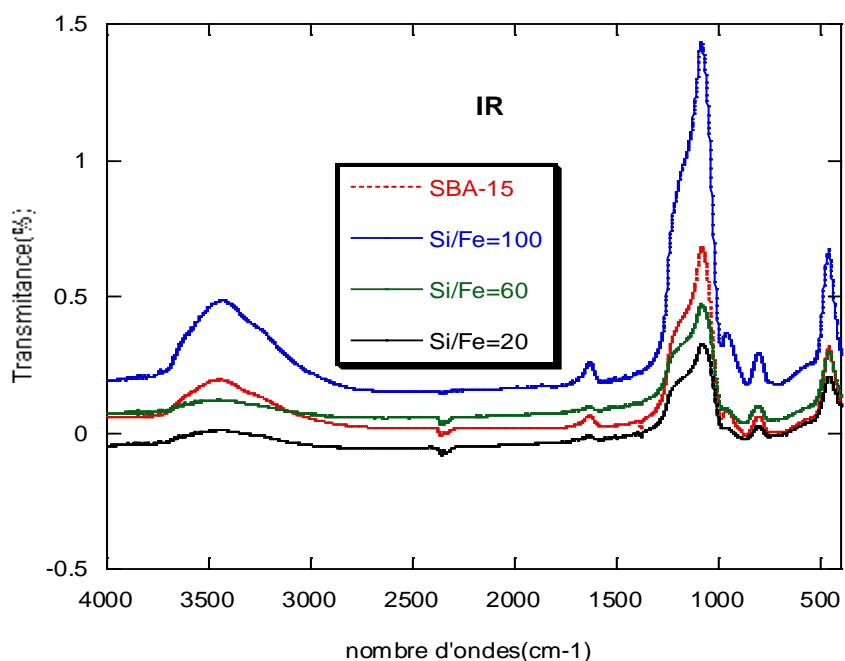


Figure III.3: Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux : SBA-15, Fe-SBA-15 (20, 60,100) préparés par voie post synthèse.

III.1.3. Adsorption de la pyridine : Analyse qualitative :

Dans notre travail, nous avons analysé un seule matériau Fe/SBA-15 (Si/Fe =20).

La pyridine est une base forte qui permet de bien distinguer l'acidité de type Brønsted et celle de type Lewis. Après adsorption, les bandes analysées sont celles correspondant aux vibrations ν_{CN} de la pyridine qui, en fonction du site d'adsorption apparaissent sur la figure III.4 :

- la bande située à 1545 cm^{-1} suite à la formation de l'ion pyridinium (PyH^+), résultant de la protonation de la pyridine sur un site de Brønsted.
- 1490 cm^{-1} associée à la fois aux sites de Brønsted et de Lewis.
- 1455 cm^{-1} pour la base coordonnée sur un site de Lewis (PyL).

Le matériau Fe/SBA-15 (20) présente peu des sites de Brønsted et de Lewis. Cependant ces deux sites acides retiennent la pyridine jusqu'à 150°C , après 1 heure la quantité d'ions pyridinium diminue, ce qui est un signe de leur faible force acide.

La quantité d'ions pyridinium diminue beaucoup plus rapidement pour des températures supérieures à 150°C , il semblerait dans ce cas se dégager l'existence de ces deux types de sites acides. Sun et al.^[5] ont trouvé que le matériau Fe-SBA-15 préparé par voie hydrothermale présente les deux sites acides Brønsted et Lewis et même les liaison H, par contre le SBA-15 ne présente que les bandes de liaison H, ceci révèle que le l'incorporation du fer a amélioré l'acidité du matériau SBA-15.

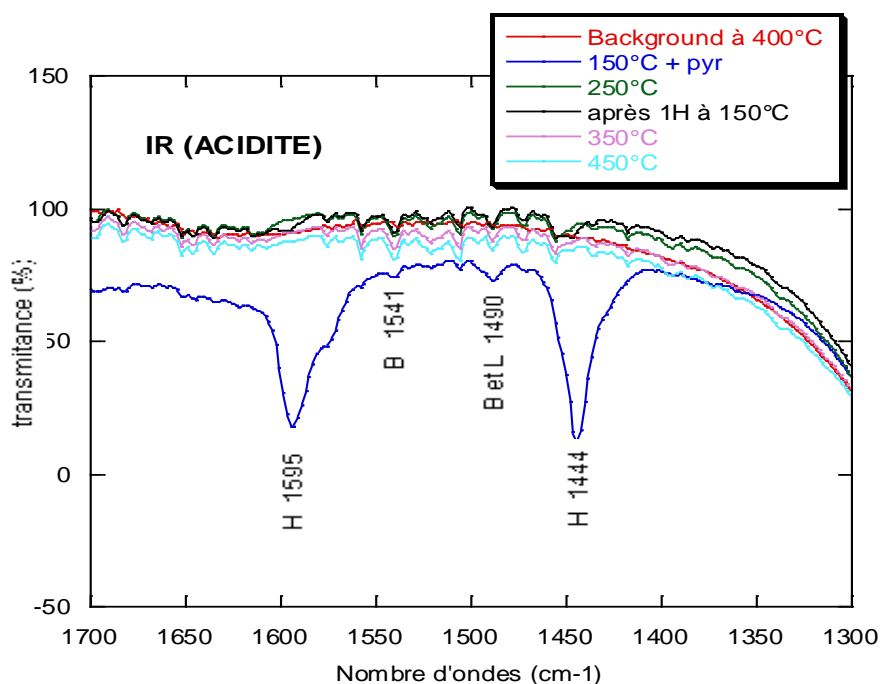


Figure III.4: Spectres IRTF après adsorption de pyridine sur le matériau Fe/SBA-15 (20) préparé par voie post synthèse

III.2. Caractérisations des matériaux Cr/SBA-15 :

Les matériaux natifs Cr/SBA-15 de différents rapports Si/Cr présentent une couleur verte qui vire au jaune après calcination. La couleur verte est due à la présence du chrome (III) en coordination octaédrique, alors que la couleur jaune provient de la présence des ions chromates et/ou polychromates en coordination tétraédrique^[6]. Une caractérisation par UV-visible est nécessaire pour confirmer ça.

III.2.1. Etude par adsorption d'azote:

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15 et Cr/SBA-15-20 calcinés à 500°C sous un débit d'air avec un palier de quatre heures sont représentées sur la Figure III.5.

Les isothermes représentées dans la figure III.5 des matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15(20) préparés par post-synthèse sont de type IV, ce type d'isotherme caractérise les matériaux mésoporeux. Elles montrent aussi les boucles d'hystérésis du type H1. L'hystérésis de type H1 correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités et des empilements rigides, ce qui montre une distribution de pores bien définie qui est centrée à 45,35 Å pour le matériau SBA-15 et à 46,08 Å pour le matériau Cr/SBA-15(20) (Figure III.6).

Tableau III.3: Caractérisation des matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15-20 :

matériaux	SBA-15	Cr/SBA-15
Si/Cr	/	20
Surface BET (m ² /g)	422	408
Volume poreux BJH (cm ³ /g)	0,39	0,38
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (Å)	45,35	46,08

D'après le tableau III.3, on constate que la surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent après introduction du chrome, cette diminution peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de chrome les rendant moins accessibles à l'adsorption d'azote.

D'autre part on remarque d'après le tableau III.3 l'augmentation du diamètre des pores après incorporation du chrome montrant l'insertion du chrome dans la charpente du matériau SBA-15.

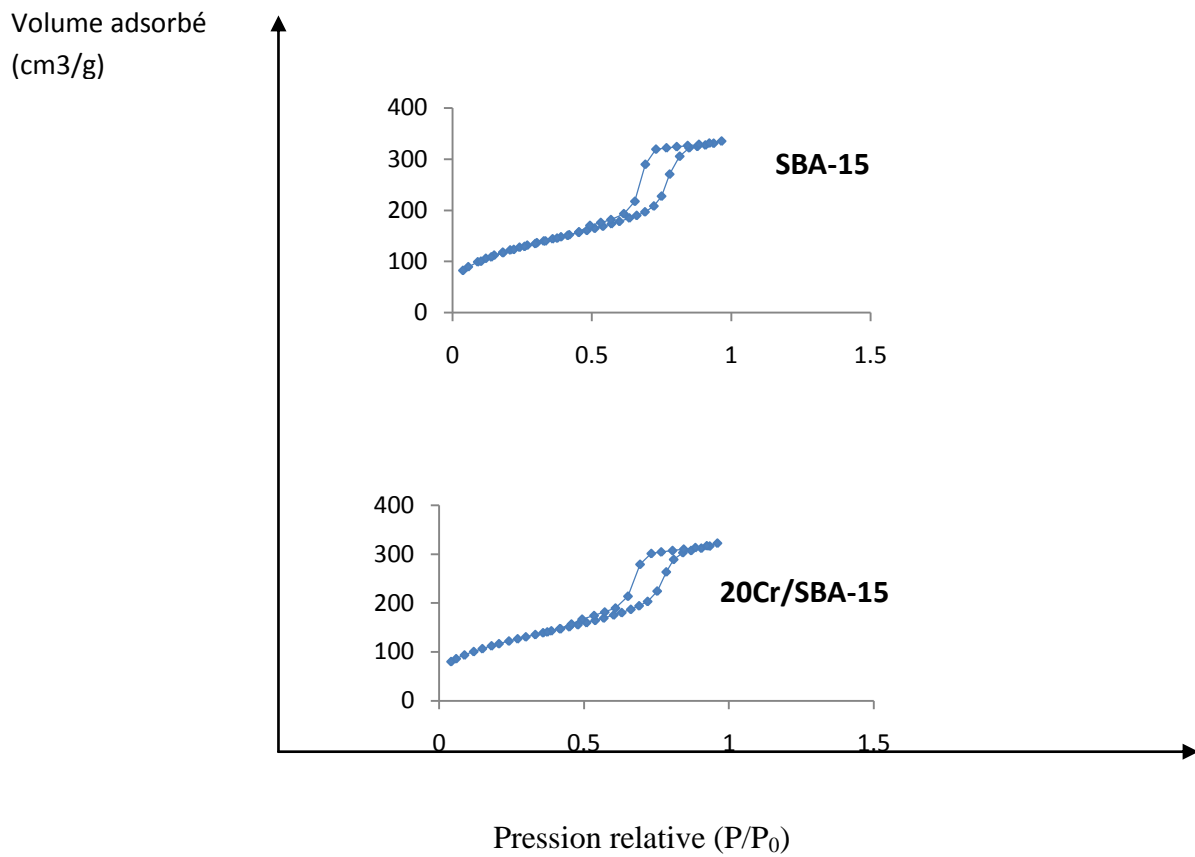


Figure III.5: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : SBA-15, Cr/SBA-15 (20) préparés par voie post synthèse

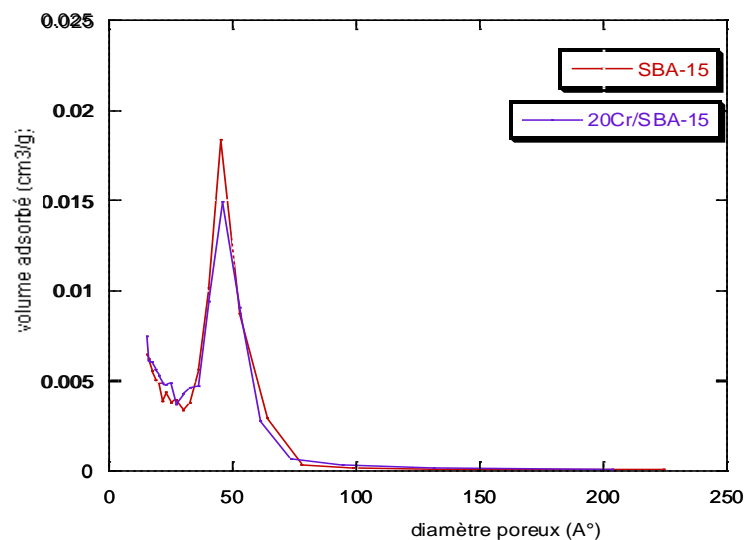


Figure III.6: courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux : SBA-15 et Cr-SBA-15 (20) préparés par voie post-synthèse

III.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR:

Les spectres IR du matériau SBA-15 et ceux de Cr/SBA-15 préparés par post-synthèse de différents rapports Si/Cr=20, 60,100 sont représentés sur la Figure III.7. Les nombres d’ondes des différentes bandes d’absorption sont reportés dans le tableau III.4.

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

La liaison Cr-O (0.19nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l’échange de Si par Cr doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si vers des nombres d’ondes plus faibles. Dans notre cas les bandes de vibrations asymétriques Si-O-Si sont déplacées vers des nombres d’ondes plus faibles après introduction du chrome et ceci quelque soit le rapport Si/Cr, ce qui a été également trouvé pour les matériaux Fe/SBA-15.

Pour tous les échantillons, la bande autour de 960cm⁻¹ est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence des ions du chrome (ou autres ions de la charpente).

Tableau III.4 : Bandes d’absorption des matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15(20, 60,100) :

Matériaux	Nombre d’onde (cm ⁻¹)			
	SBA-15	Cr/SBA-15		
Si/Cr	-	100	60	20
Bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si	1085	1080	1080	1080
Bande de vibration Si-OH	960	960	960	960
Bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si	800	800	800	800
Bande de déformation Si-O-Si	460	460	460	460

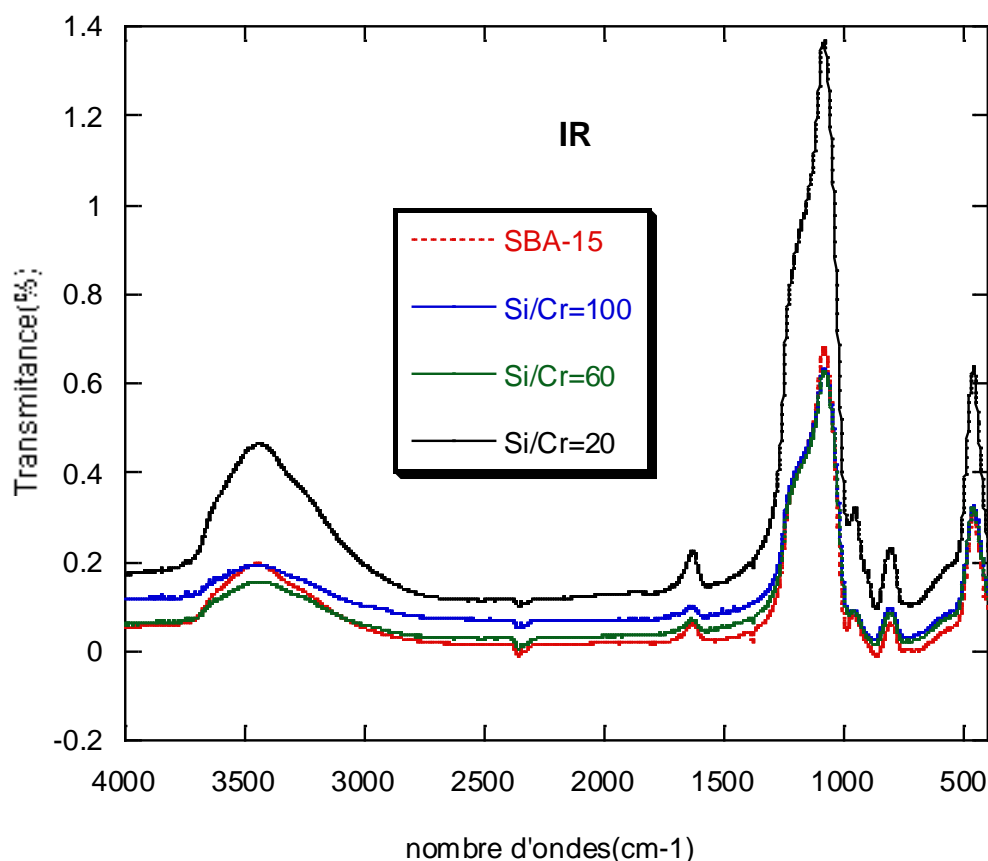


Figure III.7: Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux : SBA-15 et Cr/SBA-15(20, 60,100) préparés par voie post synthèse.

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

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane à savoir le cyclohexanol et la cyclohexanone sont des intermédiaires importants dans la production de l'acide adipique et du caprolactame qui sont employés dans la fabrication des polymères de type nylon-6 et nylon6,6. Parmi les chercheurs qui ont rapporté l'oxydation de cyclohexane, on trouve Baoshan Li et al.^[7], ils ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur le V-MCM-41, ils ont reporté que ce matériau présente une conversion de 22,57% et 99,53% pour la sélectivité en cyclohexanone.

Maksimchuk et al.^[8] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur les matériaux Cr-MIL-101 et Fe-MIL-101 en utilisant le TBHP comme oxydant, ils ont montré que ces matériaux présentent une activité remarquable, le Cr-MIL-101 a donné 92% de sélectivité en cyclohexanone et cyclohexanol de et une conversion de 25%, tandis que le Fe-MIL-101 a donné 99% de sélectivité et une conversion de 38%.

Selon le protocole décrit dans le chapitre II, la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux incorporés au fer et le chrome est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain de sable à une température de 70°C, en utilisant le TBHP comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. 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
- TBHP: 2.7ml
- Cyclohexane : 2ml
- Température : 70 °C
- Temps de réaction : 6 hr

III.3.1. Oxydation du cyclohexane sur les matériaux Fe/SBA-15:

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur les matériaux mésoporeux à base de fer préparés par la méthode post-synthétique de différents rapports Si/Fe et calcinés à 500°C. Les performances catalytiques sont reportées dans le tableau III.5 :

Tableau III.5. Performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs Fe/SBA-15:

catalyseurs	Si/Fe	Masse de fer introduite en gr	Conversion en %	Sélectivité en %	
				ol	one
Fe/SBA-15	100	0,014	29	74	35
	60	0,023	12	64	36
	20	0,074	35	-	100

Le tableau III.5 montre que lorsque le rapport Si/Fe varie de 60 à 20, la conversion augmente et passe de 12% à 35%. Par contre quand le rapport Si/Fe passe de 100 à 60 la conversion diminue et passe de 29% à 12%. ; Pour la sélectivité et pour les rapports 60 et 100 les catalyseurs Fe/SBA-15 sont sélectif en cyclohexanol alors que pour une teneur élevé en fer, les catalyseurs Fe/SBA-15 sont totalement sélectif en cyclohexanone. Au cours de la réaction, la lixiviation des ions du fer n'a pas été remarquée, la solution obtenue à la fin de la réaction est transparente, ce qui veut dire que le fer est stabilisé par la matrice mésoporeuse du matériau SBA-15.

III.3.2. Oxydation du cyclohexane sur les matériaux Cr/SBA-15:

Tableau III.6. Performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs Cr/SBA-15 :

catalyseurs	Si/Cr	Masse de chrome introduite en g	Conversion en %	sélectivité	
				ol	one
Cr/SBA-15	100	0,015	18	17	83
	60	0,025	23	4	96
	20	0,076	19	23	77

Le tableau III.6 montre que lorsque le rapport Si/Cr varie de 60 à 20, la conversion diminue et passe de 23% à 19%. Par contre quand le rapport Si/Cr passe de 100 à 60 la conversion augmente et passe de 18% à 23% contrairement à ce qui a été trouvé pour les catalyseurs Fe/SBA-15. Pour la sélectivité et quelque soit le rapport Si/Cr, les catalyseurs Cr/SBA-15 sont sélectifs en cyclohexanone.

Pour des teneurs élevées en fer (Si/Fe=20) la conversion est importante et aucune lixiviation n’a été observé alors que pour le cas des teneurs élevées en chrome (Si/Cr=20) la conversion est faible et ceci est du au problème de la lixiviation du chrome probablement le chrome extra-réseau comme il a été observé avec les catalyseurs Cr-MCM-41 [6] (un changement de coloration de la solution du transparent au jaune).

III.4. Dosage iodométrique :

Un dosage iodométrique du TBHP a été effectué pour calculer sa quantité consommée dans la réaction, le tableau suivant (tableau III.7) regroupe les résultats obtenus :

Tableau III.7: Dosage iodométrique du TBHP avant et après réaction :

Catalyseurs	TBHP utilisé (mmol)	TBHP en phase aqueuse (mmol)	TBHP en phase organique (mmol)	TBHP consommé en (mmol)
Fe/SBA-15 (100)	22,87	0,62	1,32	20,93
Fe/SBA-15 (60)	22,87	0,63	1,17	21,07
Fe/SBA-15 (20)	22,87	0,73	1,16	20,98
Cr/SBA-15 (100)	22,87	0,5	0,77	21,6
Cr/SBA-15 (60)	22,87	0,46	0,82	21,59
Cr/SBA-15 (20)	22,87	0,77	0,43	21,67

Nous constatons que toute la quantité du TBHP a été consommée, cela ne veut pas dire que la totalité a réagit, mais c'est possible que le TBHP a été décomposé au cours de la réaction.

III.5. Conclusion :

- L'introduction du fer ou chrome par voie post synthèse dans le matériau SBA-15 n'entraînent pas de modification structurale et maintient la structure mésoscopique de ce matériau.
- L'introduction de ces métaux dans le matériau SBA-15 améliore l'acidité et crée des sites acides.
- Les catalyseurs Me/SBA-15 (Me : Cr, Fe) sont très actifs en oxydation du cyclohexane et sélectifs en cyclohexanone.
- Une lixiviation du chrome probablement le chrome extra-réseau est observé lors du premier cycle. A l'inverse aucune lixiviation des ions de fer n'est observée avec les catalyseurs Fe/SBA-15 montrant ainsi que le fer est stabilisé par la matrice mésoporeuse du matériau SBA-15.

Références bibliographiques :

- [1] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer and J. C. Vartuli, *Chemistry of materials* 1999, 11, 2633-2656.
- [2] F.HAMIDI, *mémoire de magister en Catalyse et Chimie fine, université de Tlemcen* 2005.
- [3] H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin and R. Fricke, *Microporous Materials* 1997, 9, 13-33.
- [4] S. Schwarz, D. Corbin and A. Vega, *MRS Proceedings* 1996, p. 137.
- [5] B. Sun, L. Li, Z. Fei, S. Gu, P. Lu and W. Ji, *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, 186, 14-20.
- [6] A. Sakthivel and P. Selvam, *Journal of Catalysis* 2002, 211, 134-143.
- [7] K. Wu, B. Li, C. Han and J. Liu, *Applied Catalysis A: General* 2014, 479, 70-75.
- [8] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *Chemical Communications* 2012, 48, 6812-6814.

Conclusion générale

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

- La mésostructure des matériaux SBA-15 est préservée après introduction du fer ou chrome et la surface spécifique des matériaux mésoporeux diminuent après introduction du fer ou le chrome, ceci peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de fer ou le chrome.
- L'introduction de fer ou chrome crée des sites acides en rendant les catalyseurs actifs.

Le deuxième volet de ce travail est l'étude de l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs Fe/SBA-15(20, 60,100) et Cr/SBA-15(20, 60,100) ; les principaux résultats de cette étude ont montré que :

- Les catalyseurs Fe/SBA-15(20, 60,100) sont actifs en oxydation du cyclohexane et leur activité augmente avec la teneur du métal sur le support. aucun lessivage des ions de fer n'est observé avec les catalyseurs Fe/SBA-15 montrant ainsi que le fer est stabilisé par la matrice mésoporeuse du matériau SBA-15.
- Les catalyseurs Cr/SBA-15(20, 60,100) sont actifs et plus sélectifs en cyclohexanone. Une lixiviation importante du chrome probablement le chrome extra-réseau est observé lors du premier cycle de la réaction.
- Contrairement aux matériaux Cr/SBA-15 dont l'activité diminue avec l'accroissement de la teneur en chrome, avec les matériaux Fe/SBA-15, l'activité augmente avec la teneur en fer. Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans le cas des matériaux Cr/SBA-15, il y'a probablement formation des clusters Cr_2O_3 à teneur élevée en chrome ; Avec les matériaux Fe/SBA-15, la formation de clusters à teneur élevée en fer est peu probable puisque l'activité augmente ; ceci montre que dans le cas des catalyseurs Fe/SBA-15, les espèces actives sont bien dispersées même à des teneurs en fer élevées. La dispersion des espèces actives est un facteur de première importance dans l'élaboration des catalyseurs solides.