



UNIVERSITE ABOUBAKR BELKAÏD
- TLEMCEEN -



Faculté des Sciences

Département de Chimie

**MEMOIRE DE
MASTER**

SPECIALITE :

Catalyse et Chimie fine

Présenté par :

Mr : SEFIANE BAGHDAD

Synthèse et caractérisation des chromosilicates

mésoporeux

Soutenu, le : 30/06/2011

Devant le jury composé de

| | | |
|-------------------|---------------------------|---|
| Président | : RADOUANE .BACHIR | Professeur à l'université de Tlemcen |
| Examineurs | : SUMEYA.MERAD | Maître de conférences à l'Université de Tlemcen |
| | SANAA.EL KORSO | Maître assistance à l'Université de Tlemcen |
| Rapporteur | : KARIMA. BENDAHOU | Maître de conférences à l'Université de Tlemcen |

DEDICACES

A mes très chers parents

A mes frères

A tous mes amis (es)

*A tous ceux qui me sont chers
A tous ceux qui m'ont encouragé
et soutenu durant ce travail*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de l'Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie

Je remercie vivement, Monsieur **RADOUANE BACHIR**, Directeur du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **ABDERRAHIM CHOUKCHOU BRAHAM**, responsable de master de catalyse et chimie fine, de m'avoir permis, de suivre cette formation.

Je tiens également à remercier vivement Mme **LEILA CHERIF**, Professeur à l'Université de Tlemcen de m'avoir accueilli dans son équipe.

Je prie Madame **KARIMA.BENDAHOU**, Maître de conférence à l'Université de Tlemcen, de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements pour la bienveillance avec laquelle elle a guidé mes travaux, pour son soutien, ainsi que pour les précieux conseils qu'elle m'a prodigués. Elle n'a jamais ménagé ni sa personne ni son temps pour que ce travail puisse aboutir. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec elle.

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

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

Mes vifs remerciements vont également à Madame **SANAA. EL KORSO**, Maître assistance à l'Université de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je ne pourrais oublier d'exprimer ma reconnaissance la plus sincère à chacun des membres de laboratoire **LCSCO** de l'Université de Tlemcen et surtout Monsieur **AMINE ZIOUECHE** pour l'aide qui m'a apportée afin que ce travail puisse aboutir.

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

SOMMAIRE

| | |
|----------------------|---|
| Introduction général | 1 |
|----------------------|---|

Chapitre I

Etude bibliographique

| | |
|--|---|
| I. les matériaux mésoporeux : | 2 |
| I.1. Classification des matériaux mésoporeux siliciques : | 2 |
| I.1.1 Mésophase silicique de type M41S | 2 |
| I.1.2. Autres mésophases siliciques | 3 |
| I.1.3 Matériaux mésoporeux du type SBA-15 | 3 |
| I.2. Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 | 4 |
| I.2.1. Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic) | 4 |
| I.2.2. Influence de la concentration du tribloc copolymère | 4 |
| I.2.3. Influence de la source de la silice | 5 |
| I.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel | 5 |
| I.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique | 6 |
| I.2.6. Influence de la température | 6 |
| II. Les matériaux chromosilicates mésoporeux et leur applications | 7 |

Chapitre II

Techniques expérimentales

| | |
|---|----|
| I. Synthèse des Chromosilices mésoporeux | 10 |
| 1.1. Synthèse des SBA-15 | 10 |
| 1.2. Synthèse de Cr- SBA-15 par voie post-synthétique | 10 |
| 1.3. Synthèse directe en milieux faiblement acide | 12 |
| 1.4. Synthèse de Chromosilicate mésoporeux par assemblage de nanoparticules de CrSM | 12 |
| II. Techniques Expérimentales | 13 |
| II.1. Diffraction de rayon X | 13 |

| | |
|--|---------|
| II.2. Etude par adsorption d'azote | -----13 |
| II.3. Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse | -----15 |
| II.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique | -----16 |
| II.5 .Caractérisation en chromatographie en phase gazeux | -----17 |
| II.6.Dosage Iodométrique: | -----20 |

Chapitre III

Résultats et discussions

| | |
|--|----------|
| III.1.Matériaux Cr/SBA-15 synthétisé par voie post-synthétique | -----22 |
| III.2.1 Diffraction de rayon X | -----23 |
| III.2.2. Etude par adsorption d'azote | -----23 |
| III.2.3.Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible | -----24 |
| III.2.4 Spectroscopie d'absorption Atomique(SAA) | -----25 |
| III.2.Caractérisation des matériaux Cr-SBA-15 synthétisés en milieu faiblement acide | ---25 |
| III.1.1 Diffraction de rayon X | -----25 |
| III.1.2. Etude par adsorption d'azote | -----27 |
| III.1.3. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible | -----28 |
| III.1.4.Spectroscopie d'absorption Atomique(SAA) | -----29 |
| III.3.Caractérisation des matériaux CrSM synthétise par assemblage de nanoparticules : | 29 |
| III.3.1 Diffraction de rayon X | -----29 |
| III.3.2. Etude par adsorption d'azote | -----30 |
| III.3.3. Caractérisation par Spectroscopie UV-Visible | -----31 |
| III.3.4 Spectroscopie d'absorption Atomique(SAA) | -----32 |
| III.4. Oxydation du cyclohexane sur matériau chromosilctes mésoporeux | ----- 32 |
| III .5.Résultats du dosage iodometrique | -----33 |
| Conclusion générale | -----35 |

INTRODUCTION GENERALE

Les réactions catalytiques impliquant les matériaux microporeux vont être limitées à la transformation des substrats ayant des tailles des pores inférieures à environ 15Å, avec des molécules plus encombrantes, des limitations liées à la diffusion à l'intérieur des pores vont inévitablement restreindre les possibilités de transformation chimique. La communauté scientifique a donc orienté ses recherches vers la synthèse de matériaux dans le domaine mésoporeux permettant ainsi la diffusion des molécules plus volumineuses [1].

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil présentent une nouvelle famille des matériaux siliciques et alumino-siliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [2]. Ces matériaux font l'objet d'un nombre impressionnant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux, cependant, leur faible stabilité thermique et hydrothermique [3-4] limite leurs applications comparativement aux zéolithes.

En 1998 [5], un nouveau matériau mésoporeux silicique noté SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) est proposé par l'équipe de Stucky. Ces matériaux sont synthétisés en milieu acide en utilisant comme agent structurant des copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes. Ces matériaux sont analogues aux matériaux MCM-41 mais avec des murs plus épais ce qui a pour conséquence une meilleure stabilité thermique et hydrothermique.

Un grand intérêt a été porté par notre équipe au matériau du type SBA-15, en effet R. Bouri [6] a entamé la préparation du matériau SBA-15 et sa modification au cours de la synthèse (soit synthèse directe) ou post-synthèse.

Dans les réactions d'oxydation sélective, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernières années, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition et fonctionnant sous des conditions modérées.

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

Le premier volet concerne la synthèse des Chromosilicates mésoporeux ceci selon différents rapports Si/Cr (20-60).

Le deuxième volet concerne la caractérisation des différents matériaux synthétisés et leur application en oxydation du cyclohexane.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. les matériaux mésoporeux :

I.1. Classification des matériaux mésoporeux siliciques :

I.1.1. Mésophase silicique de type M41S :

Les matériaux mésoporeux notés M41S résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un tensioactif organique. Ces matériaux sont regroupés en quatre catégories [7] (**Figure I.1**).

Ces matériaux sont décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48) et lamellaires (MCM-50). Le matériau MCM-41 possède un système de pores unidimensionnel tandis que le matériau MCM-48 possède un système de pores tridimensionnel. La formation d'un octamère organique a également été observée et présente une structure instable [8]. 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.

Parmi les différents méthodologies rapportées pour la synthèse de matériaux mésoporeux, celle de la famille des matériaux mésoporeux M41S est la plus utilisée [9,10] ; la topologie unique des pores et la surface spécifique très élevée des matériaux MCM-41 en font des solides poreux exceptionnels. Un effort considérable est orienté vers le développement de divers aspects des matériaux MCM-41 pour leur utilisation commerciale.

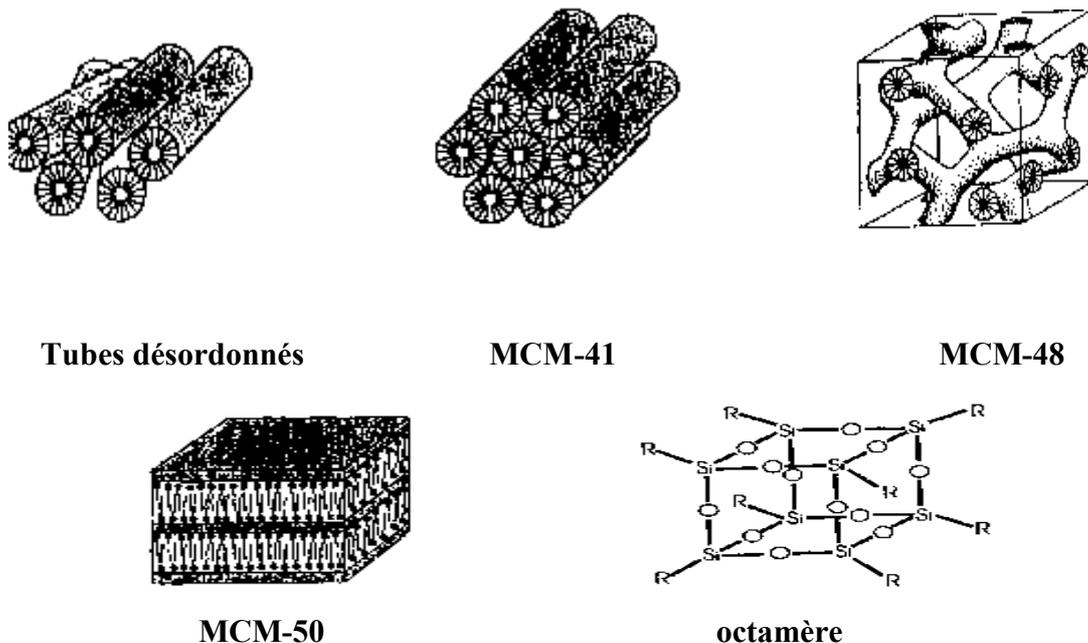


Figure I.1 : phases formées à partir de C₁₆TMA/SiO₂/H₂O [7]

I.1.2. Autres mésophases siliciques :

Yanagisawa et al. [11] ont obtenu un matériau mésoporeux silicique noté FSM-16 à partir de la Kanémite, composé polysilicique lamellaire de formule $\text{NaHSi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en échangeant les ions Na^+ , situés entre les feuillets par des ions alkyle triméthylammonium. Le matériau FSM16 a une structure semblable à celle du matériau mésoporeux MCM-41, les propriétés d'adsorption [12] et la chimie de la surface [13] de ces deux matériaux sont légèrement différentes. Bien que la majorité des études soit axée sur le matériau MCM-41, il y'a eu un intérêt continu pour le développement de nouvelles mésophases. Selon le choix du précurseur inorganique, de l'agent structurant organique, des conditions de la réaction et des voies de synthèse, une variété de nouveaux matériaux mésoporeux, peut en résulter.

De nombreuses mésophases siliciques ont résulté de l'utilisation de différents surfactants [14]. Toutes ces approches sont principalement basées sur les forces intermoléculaires entre les diverses sources de silice et les molécules de l'agent tensio-actif, ces interactions peuvent être des interactions électrostatiques, liaisons par pont-hydrogène, liaisons covalentes ou interactions de Van-Der-Waals [15-16]. Selon le modèle de formation, régi par les forces électrostatiques.

I.1.3. Matériaux mésoporeux du type SBA-15 :

En 1998 [17], un groupe des chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

Les matériaux mésoporeux SBA-15 sont décrits par une structure hexagonale et présentent des tailles de pores uniformes très élevées dans une gamme allant de 46 à 300 Å avec des épaisseurs de mur allant de 31 à 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériaux MCM41 ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique [17].

I.1.3.1. Procédé général de synthèse :

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide Chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraethylorthosilicate (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 $\equiv Si-OH_2^+$; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type $(S^0H^+)(X^-T^+)$ (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-). Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41 ce qui leur confère une meilleure stabilité hydrothermique.

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

I.2.1. Influence de la longueur des chaînes du tribloc copolymère (pluronic) :

K.Flodstrom et al. [18] ont étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux obtenus en faisant varier la longueur des chaînes $(PO)_y$: (poly-oxyde de propylène) et $(EO)_x$: (poly-oxyde d'éthylène).

Dans la série des pluronics avec des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différentes longueurs des blocs OE ont été utilisées comme agents structurants. Il a été montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [18]. En effet l'utilisation du pluronic (avec 4 unités d'OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis qu'une mésostructure hexagonale (SBA-15) résulte de l'utilisation des pluronics avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités). L'utilisation de longues chaînes OE du pluronic (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16.

Dans la série avec des pluronics avec différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), on obtient une structure hexagonale (SBA-15) [18]. Il a été également montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée [18].

I.2.2. Influence de la concentration du tribloc copolymère:

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

- Une concentration en tribloc copolymère supérieur à 6% entraîne la formation d'un gel silicique ou ne conduit pas à la précipitation de la silice.
- L'équipe de Choi. [19] a montré l'influence du rapport SiO_2 /tribloc copolymère sur les propriétés texturales du matériau SBA-15 ; la taille des Pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

I.2.3. Influence de la source de la silice :

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15, parmi ces sources, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS), Stucky et al. [20] 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.

I.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel :

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au dessous du point isoélectrique de la silice [21]. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées [17] : HBr, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Pour des valeurs de pH comprise entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [20].

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.

D. Choi et al. [19] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le tribloc copolymère et la source de silice, l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. Les résultats de cette étude ont montré que pour un

accroissement du pH jusqu'à la valeur de $\text{pH}=4.54$, la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude ont expliqué la taille très importante des pores ($d=200\text{\AA}$) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

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

I.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique :

L'introduction des auxiliaires organiques tels que : TMB (triméthyl benzène), xylène, butanol, alcanes, durant la synthèse des matériaux mésoporeux est un moyen pour augmenter le volume hydrophobe et par conséquent augmenter la taille des pores. La taille des pores peut être ajustée en modifiant la variation relative de l'agent gonflant et du tensioactif.

I.2.6. Influence de la température :

Zhao et al. [17] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils obtiennent une silice amorphe. Galarneau et al [22,23] , par l'emploi du tribloc copolymère $(\text{poly oxyde d'éthylène})_{20}(\text{poly oxyde de propylène})_{70}(\text{poly oxyde d'éthylène})_{20}$, a montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d<1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15 ; l'accroissement de la température de synthèse , entre 35°C et 130°C , entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C . ces auteurs ont également montré que les matériaux synthétisés, entre 35°C et 60°C , présentent des micropores qui relient entre eux les mésopores ; par contre ceux synthétisés à 130°C montrent la présence de pores secondaires ($1.5\text{nm}<d<5\text{nm}$) qui relient entre eux les mésopores .

Lorsque la température augmente, l'hydrophylité du bloc poly oxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [22] ; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores.

Yamada et al. [24] ont étudié l'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des pores dans le cas du matériau mésoporeux SBA-15 et SBA-16.

II. Chromosilicates mésoporeux et leurs applications :

Les catalyseurs à base du chrome sont largement utilisés dans les réactions d'oxydation sélective de divers substrats organiques [25, 26] vue leur propriétés catalytiques redox.

Les tamis moléculaires contenant du chrome ont suscité un grand intérêt en catalyse. Parmi ces matériaux nous citons : (Cr) S-1[27], (Cr) β [28], (Cr) APSO-11[29], (Cr)-APSO-34[30], (Cr) APO-5[31]. Cependant, ces tamis moléculaires sont microporeux avec des tailles de pores inférieures à 15 Å donc trop étroits pour les réactions d'oxydation de molécules organiques volumineuses

Les catalyseurs Cr/SiO₂ connus comme catalyseurs de Philips sont utilisés pour la production du polyéthylène haute et basse pression [32]. Les catalyseurs Cr/Al₂O₃ sont industriellement employés pour la production de l'isobutène et du propène.

La taille des pores (15-100 Å) des matériaux mésoporeux du type M41S 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 le chrome. L'incorporation du chrome dans les matériaux mésoporeux a été reportée [33, 34] mais la nature du chrome dans ces matériaux n'a pas été élucidée.

Zhidong [35] en combinant diverses techniques spectroscopiques a montré que le chrome est hautement dispersé dans le matériau mésoporeux Cr-MCM-41 et que son état d'oxydation dépend du traitement que subit le matériau

Sakthivel et Selvam [36] ont également synthétisé les matériaux mésoporeux de type (Cr)MCM-41 avec différents rapports Si/Cr ; les résultats obtenus montrent un faible accroissement du paramètre de maille quand la teneur en chrome dans le gel de synthèse augmente. Ceci a été expliqué par une faible incorporation du chrome dans la matrice mésoporeuse car la substitution de Si(IV) (0.40 Å) par des cations plus larges tel que Cr(III)

(0.76 Å) doit entraîner un accroissement significatif du paramètre de maille. Les mêmes auteurs [36], en utilisant l'analyse thermogravimétrique et la RMN ^{29}Si , ont montré que les ions chrome sont stabilisés via les groupes silanol (Figure I.2) d'une manière similaire à celle rapportée dans le cas de Cr-MCM-48[37] et dans le cas des oxydes de chrome supportés sur Silice [38].

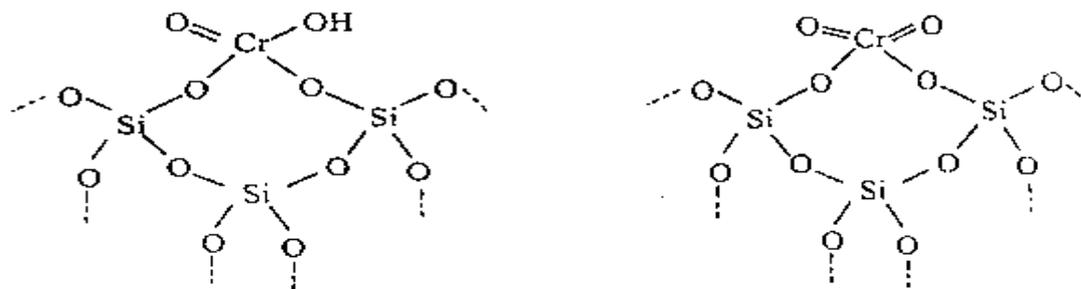


Figure I.2: Stabilisation des ions chrome via les groupes silanol [41]

L'incorporation du chrome dans les matériaux mésoporeux de type AlPO_4 et MCM-48 a été étudiée [39]. Les catalyseurs obtenus sont actifs en oxydation du toluène en phase gazeuse en présence de l'oxygène moléculaire. Sur le catalyseur CrAlPO_4 , l'oxydation et la désalkylation ont lieu car ce dernier exhibe des propriétés acides et redox. A l'inverse, le catalyseur Cr-MCM-48 possède seulement des propriétés redox.

Selvam et al. [36] ont rapporté également la synthèse des matériaux mésoporeux de type (Cr) MCM-48 à partir du nitrate du chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; les matériaux natifs obtenus montrent la présence du Cr(III) en coordination octaédrique alors que les matériaux calcinés montrent celle du Cr(V) en coordination tétraédrique; une quantité importante de chrome a pu être incorporée dans ces matériaux Cr-MCM-48; ces derniers ont par ailleurs montré une activité importante dans l'oxydation de l'éthylbenzène, cyclohexène et cyclohexane.

Ulagappan et Rao [41] ont synthétisé deux matériaux mésoporeux Cr-MCM-41 à partir de deux précurseurs différents: CrO_3 et $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Les matériaux obtenus à partir du premier précurseur possèdent du Cr^{IV} et une petite proportion de Cr^{III} tandis que ceux synthétisés à partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ne possèdent que du Cr^{III} . Toutefois, les deux Cr-MCM-41 ne montrent, après calcination, que la présence de Cr^{VI} . Les propriétés catalytiques des Cr-MCM-41 ont été évaluées dans le cadre de l'oxydation du naphthol et de l'aniline en présence de peroxyde d'hydrogène dilué. Concernant le naphthol, une conversion de 13.3 % avec 75%

de sélectivité pour la 2,4-naphtoquinone est atteinte tandis que pour l'aniline la conversion est de 18,6 % avec 61% de sélectivité pour l'azobenzène. Aucune indication n'est donnée quant à un éventuel lessivage du chrome.

Sakthivel et Selvam [40] rapportent que les matériaux mésoporeux échangés par le chrome type Cr-MCM-41 sont efficaces pour la réaction d'oxydation du cyclohexane sous des conditions modérées ($T=100^{\circ}\text{C}$), utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène comme oxydant et le méthyl éthyl cétone comme initiateur. Sur ces catalyseurs la réaction donne le cyclohexanol comme produit majoritaire avec d'autres produits en petites quantités à savoir la cyclohexanone et l'acétate cyclohexylique.

La réaction d'oxydation du cyclohexane sur le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48, a été étudiée sous diverses conditions [42]. En comparaison avec les matériaux mésoporeux Cr-MCM-41, les résultats obtenus montrent que le matériau mésoporeux de type Cr-MCM-48 est plus actif que le matériau Cr-MCM-41 et reste toujours actif après plusieurs traitements (lavage, recyclage) ; cela est dû au système tridimensionnel des pores dans le matériau mésoporeux de type MCM-48 qui stabilise les ions du chrome dans la matrice mésoporeuse et minimise le problème de lessivage des ions actifs ; ceci permet de réutiliser le catalyseur sans affecter l'activité ou les caractéristiques du catalyseur.

Dans l'oxydation de l'anthracène, Selvaraj et al. [43] ont rapportés que le catalyseur Cr-SBA15(4) (où 4 représente le pourcentage molaire de NH_4F utilisé lors de la synthèse) est plus performant que le catalyseur CrMCM-41 [44].

Les matériaux CrMCM-41 sont actifs et très sélectifs en cétone (100%) dans l'oxydation en phase liquide des alcènes allyliques et benzyliques [34]. L'oxydation de l'éthyle benzène en utilisant le TBHP comme oxydant conduit à une conversion de 92% et une sélectivité en acétophénone de 95%.

Selvam et al. [45] ont rapporté que le catalyseur Cr-MCM-48 est très actif dans l'oxydation de l'éthylbenzène, cyclohexène et cyclohexane.

Selvam et al. [46] ont rapporté que la silicalite au chrome (CrS1) est plus active que la silicalite au vanadium (VS-1) dans l'oxydation du toluène en utilisant comme oxydant le TBHP ; le catalyseur Cr-S1 s'est révélé très stable ; en effet après le quatrième cycle l'activité ne diminue que légèrement.

R.van Grieken et al. [47] ont Synthétisé des matériaux Cr-SBA-15 par voie hydrothermale en variant le PH (1.5, 3,5). Les résultats d'absorption atomique ont montré que le rapport Si /Cr diminue avec l'augmentation du pH. En effet pour un rapport Si/Cr=30 dans le gel de synthèse l'analyse a donné un rapport Si/Cr=1000 à pH=1 alors qu'à pH=5 le rapport est Si/Cr=240.

G. Wang et al. [48] ont Synthétisé des matériaux CrO_x / SBA-15. Les résultats obtenus montrent la présence des espèces Cr^{6+} en partie majoritaire par rapport aux espèces Cr^{3+} .

P. Michorczyk et al.[49] ont synthétisé les catalyseur Cr-SBA-1 à différents rapports molaire (Cr/Si). Les résultats obtenus sont : une grande surface spécifique (plus de $900 \text{ m}^2/\text{g}$) avec une activité catalytique importante dans la déshydrogénation du propane avec CO_2 et une bonne sélectivité en propène .

J. Aguado et al. [50] ont repris la préparation de Cr-SBA-15 par voie post-synthétique après avoir modifié différents paramètres de synthèse de la SBA-15. Ils ont montré que : la diminution de la vitesse d'agitation conduit à un matériau moins bien ordonné avec de large pore et une surface spécifique plus faible, l'augmentation du rapport TEOS/P123 permet l'agglomération des particules, la variation du rapport TEOS/HCL modifie clairement la structure de la SBA-15, l'augmentation du volume par l'effet du co-solvant est dans l'ordre suivant triméthylbenzene > n-décane > Toluène. Les catalyseurs Cr- SBA-15 sont été testés dans la polymérisation d'éthylène

Bendahou et al. [51] ont synthétisé des Chromosilicates mesoporeux par assemblage de nanoparticule de CrMFI autour du copolymère tribloc $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20}$, en milieu acide. Ces matériaux sont purement mésoporeux, de structure hexagonale, présentant des surfaces spécifiques très importantes et des parois bien plus épaisses que celles de la SBA-15.

D'autre Chromosilicates ont été synthétisé au sein de notre laboratoire selon différents modes de synthèse : post-synthèse [52,53] et synthèse directe [53], ces catalyseurs on été testés en oxydation du toluène en phase liquide en utilisant comme oxydant le H_2O_2 . Ils se sont révélés actifs contrairement à ce qui été rapporté par Singh et al [54], dans la même réaction en présence de silicate de Chrome CrS-1 qui est totalement inactif.

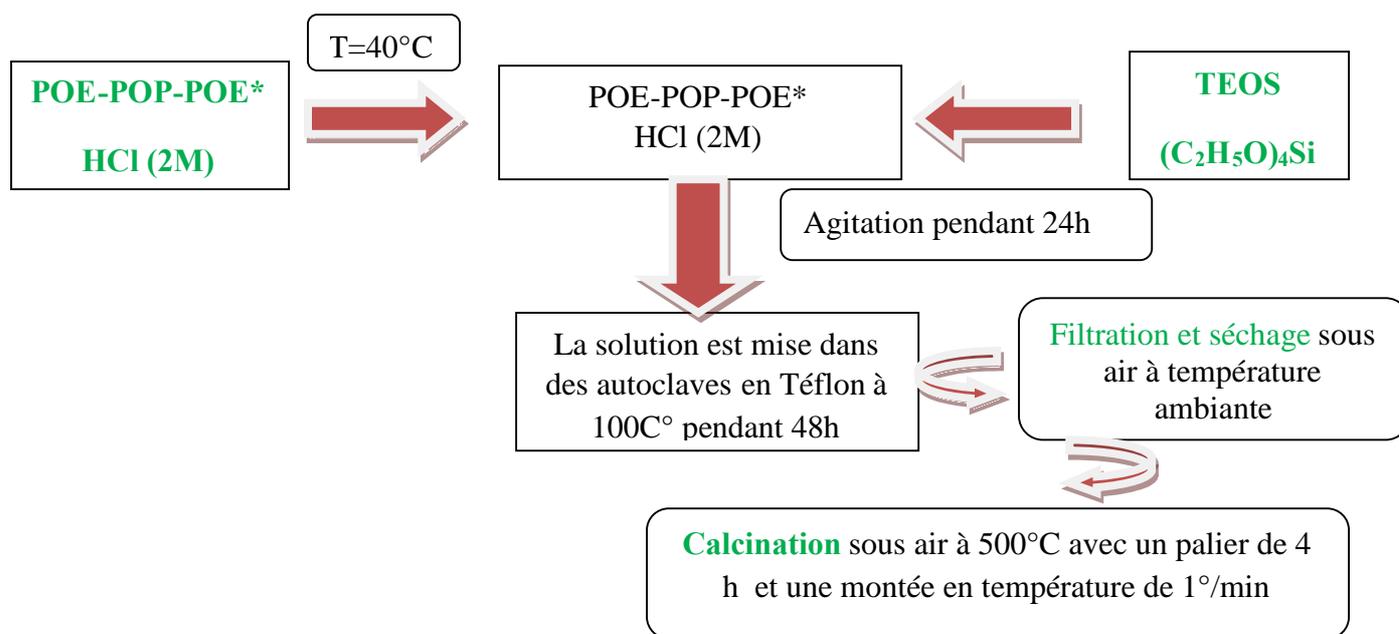
L'oxydation du cyclohexane sur le catalyseur Cr-SBA-15 [52] a été effectuée en utilisant comme oxydant le TBHP, la sélectivité en cyclohexanone est de 100% pour une température de 100°C et un temps de réaction de 8h.

Chapitre II

TECHNIQUE EXPERIMENTAL

I. Synthèse des Chromosilices mésoporeux :

I.1. Synthèse des SBA-15 :



POE-POP-POE*: poly (oxyde d' ethylène)₂₀poly(oxyde de propylène)₇₀ poly(oxyde d'ethylène)₂₀

Figure II.1 : protocole de Synthèse du matériau SBA-15

I.2. Synthèse de Cr / SBA-15 par voie post-synthétique :

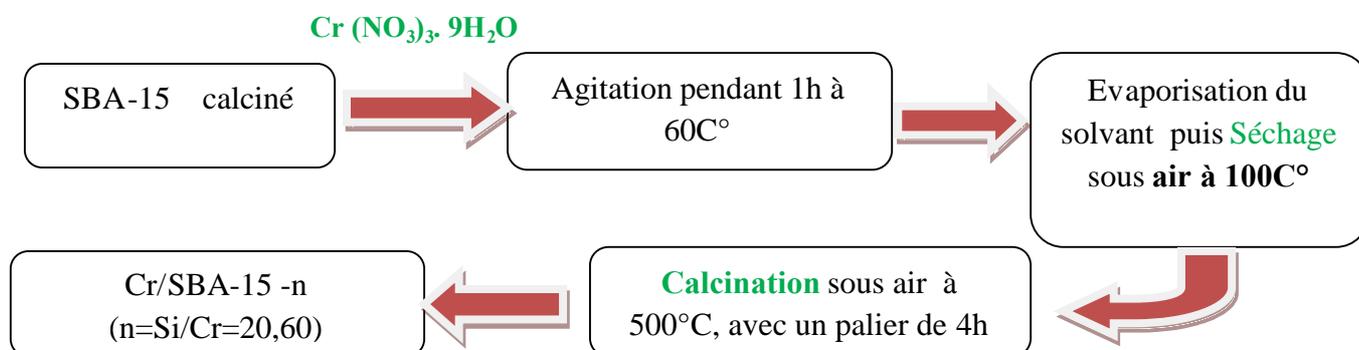


Figure II.2 : protocole de Synthèse des matériaux Cr / SBA-15-n

I.3. Synthèse directe (avec ajustement de PH à 6) :

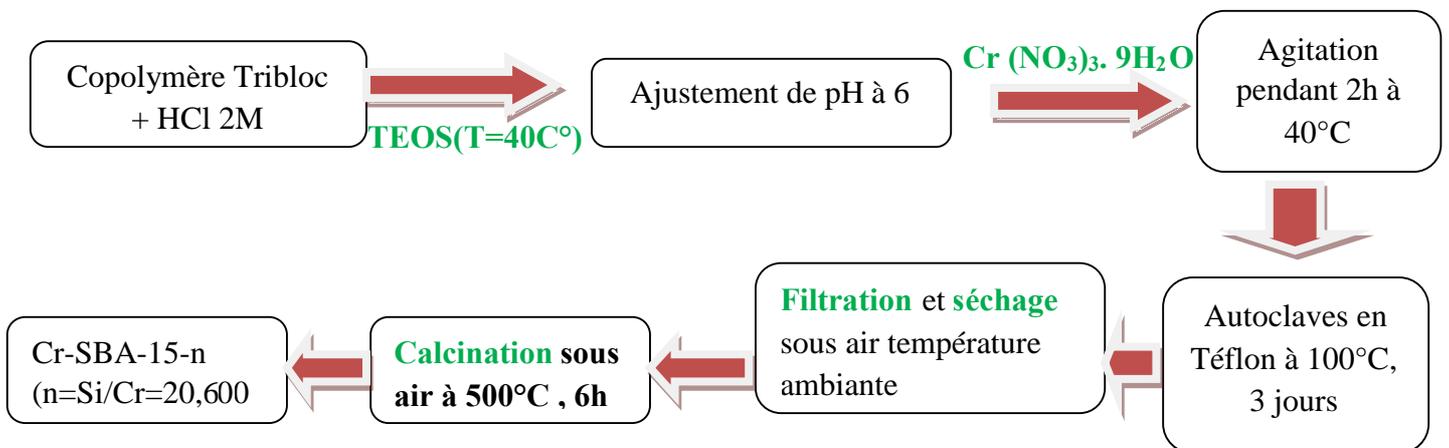


Figure II. 3. protocole de Synthèse des matériaux Cr -SBA-15-n

I.4. Synthèse de chromosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules :

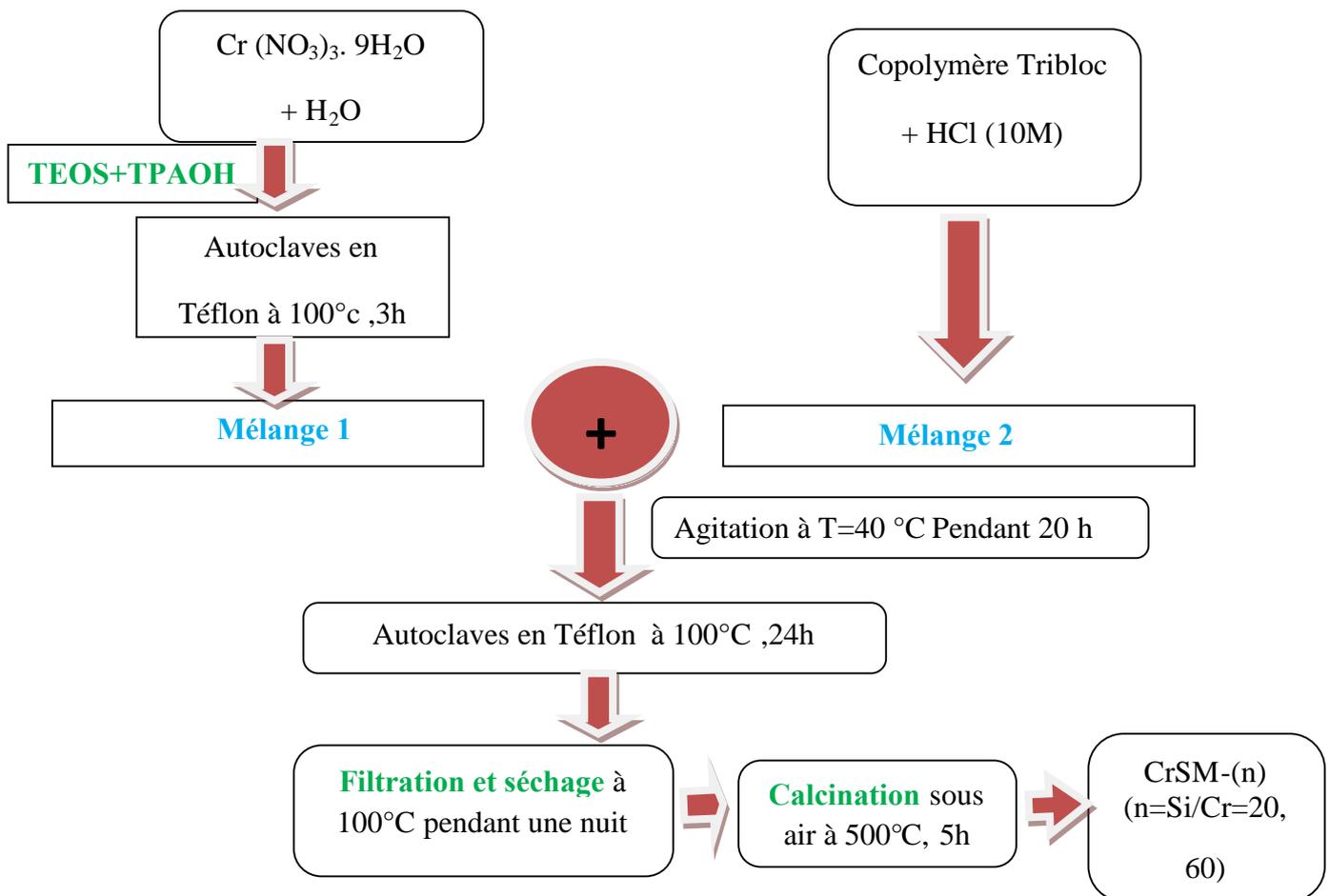


Figure II. 4 : Protocoles de Synthèse des matériaux Cr SM(n)

II. Techniques Expérimentales :

II.1. Diffraction des rayons X :

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

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

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

2θ (°) : représente l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés

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

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

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

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

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

II.2. Adsorption d'azote :

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification proposée initialement par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT) [55] a été reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC [56] qui a rajouté le cas des isothermes à marche. Les isothermes du type I correspondent à des échantillons microporeux ou ne présentant aucune porosité. Les isothermes des types II et

III sont obtenues pour des solides macroporeux (taille 50nm). Les solides mésoporeux sont représentés par les isothermes IV et V. les courbes III et V sont rarement observées, car elles correspondent à une enthalpie d'adsorption très faible. Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités [56]. Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues. Différentes formes de pores leur sont associées. La boucle H1 est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. Quand la distribution des pores et des tailles de particules est moins bien définie, la porosité intergranulaire est caractérisée par l'hystérésis de type H2. Les types H3 et H4 sont obtenus avec des pores en fentes ou dans le cas de particules sous forme de feuillets.

Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller). Le diamètre poreux moyen peut être déterminé par un calcul simple qui utilise l'équation de Kelvin ; le rayon de Kelvin, r_k , pour lequel la condensation capillaire apparaît peut être reliée à la pression relative, P/P_0 , de l'adsorbât par l'équation suivante :

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

Tel que : σ : est la tension superficielle du condensât V_M : le volume molaire à l'état liquide

α : l'angle de mouillage (par approximation, $\alpha = 0$)

R, T : sont, respectivement, la constante des gaz parfaits et la température.

Le rayon poreux, r_p , se déduit de r_k par : $r_p = r_k + t$; t étant l'épaisseur moyenne de la multicouche préalablement physisorbée.

Les deux méthodes les plus employées dans la littérature permettant d'obtenir la distribution poreuse des mésostructures sont celles de Harvath et Kawazoe notée HK [58], et de Barret, Joyner et Halenda, notée BJH [59].

Chen et al. [60] se servent de la méthode HK, ce n'est pas dans le but de déterminer la distribution mésoporeuse de leurs échantillons, mais au contraire, de vérifier si des micropores sont présents ou non.

La méthode BJH [59], plus ancienne, permet également d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon poreux. Celle-ci repose uniquement sur les deux

hypothèses suivantes : la géométrie décrivant le pore est cylindrique, la quantité d'adsorbât en équilibre avec la phase gazeuse est liée à l'adsorbant par deux mécanismes :

- a) l'adsorption physique sur les murs des pores
- b) la condensation capillaire (éq. de Kelvin)

II.3. Spectroscopie UV-Visible:

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge. Ces domaines sont illustrés dans la **figure II .5**.

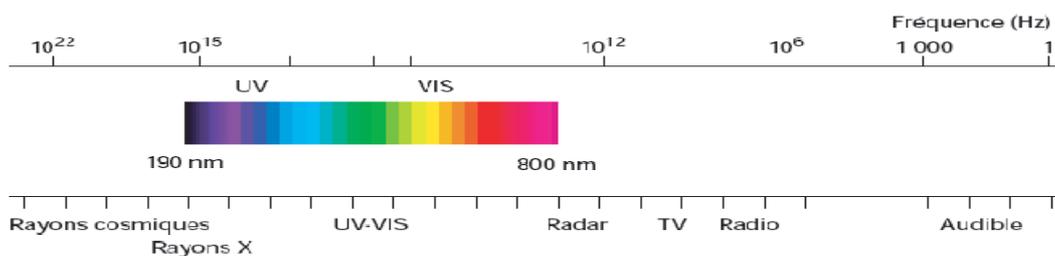


Figure II .5 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

II. 3.1. Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon).

La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflexion spéculaire (Rs) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflexion diffuse (Rd) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

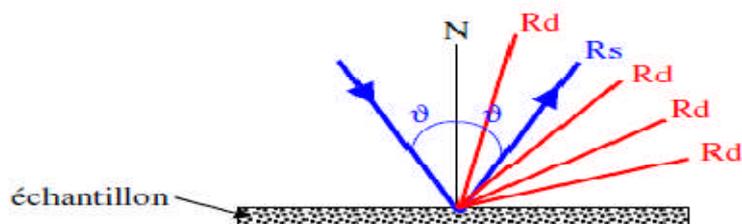


Figure II.6 : Les deux composantes de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchi est collectée pour 20 % de la surface de la sphère par 2 larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus Chemin optique de la mante religieuse :

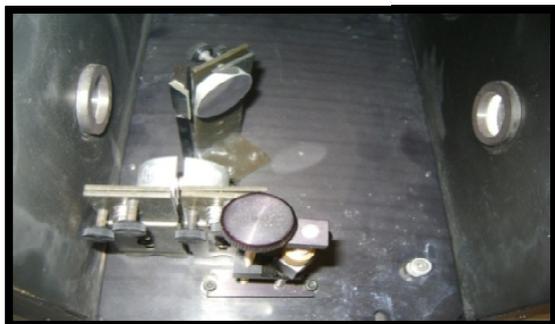


Figure II.7 : Schéma du système utilisant la réflexion diffuse



Figure II.8 : Appareil de l'Ultraviolet-visible

II.3.2. Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau). Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectrophotomètre.

II.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique :

II.4.1. Principe :

La méthode repose sur une mesure effectuée sur des éléments à l'état atomique libre. L'échantillon est porté à une température de plusieurs milliers de degrés, pour que les éléments présents dans l'échantillon passent sous forme de gaz à l'état atomique. Les mesures sont faites à longueurs d'ondes fixes, choisies en fonction des éléments recherchés.

Le dispositif thermique est constitué par un brûleur alimenté par un mélange comburant, l'échantillon, qui doit être en solution aqueuse, est nébulisé avant d'être entraîné dans le mélange combustible. Le parcours optique traverse la flamme qui crée sur quelques centimètres 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 : $\text{Log } I_0/I = K L C$ (3)

Avec : 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.

II.4.2. Protocole de dosage :

- choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer,
- sélectionner la longueur d'onde du monochromateur,
- 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.
- Les échantillons Cr-SBA-15 ont été analysées par la spectroscopie d'absorption atomique du type Perkin Elmer Analyste30 utilisant une lampe du Chrome (=357,9nm)

II.5. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :**II.5.1. Principe de la CPG :**

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 l'analyse quantitative est très aisée.

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.9 représente schématiquement les principaux éléments d'un chromatographe à gaz.

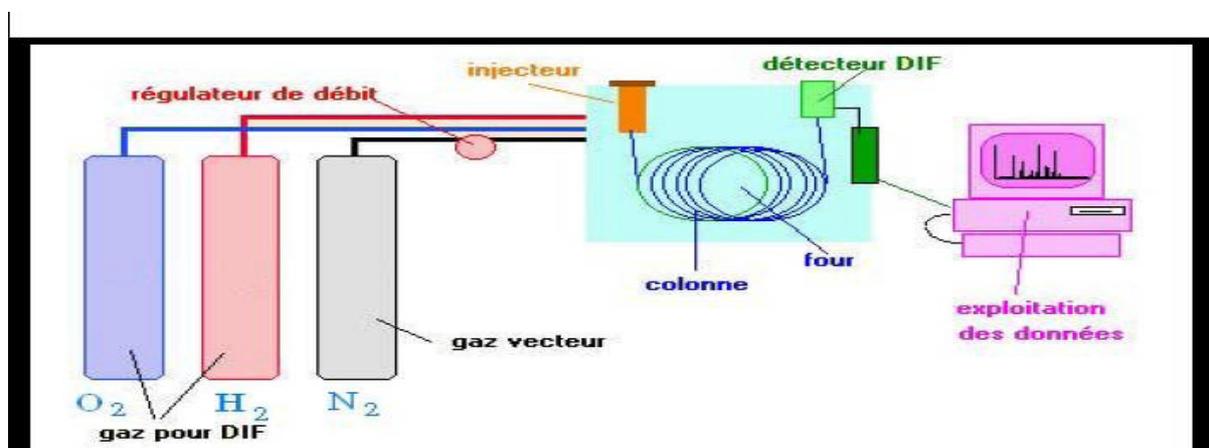


Figure II.9. Schéma simplifié d'un chromatographe à gaz

II.5.2. Condition 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 « HP-FFAP » 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 : $P(N_2) = 25 \text{ KPa}$ $P(O_2) = 20 \text{ KPa}$ $1.P(H_2) = 40 \text{ KPa}$

Température du four : de 80 à 120°C par une montée de 10°C/min

II.5.3. Etalonnage de la CPG :

- **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 (5).

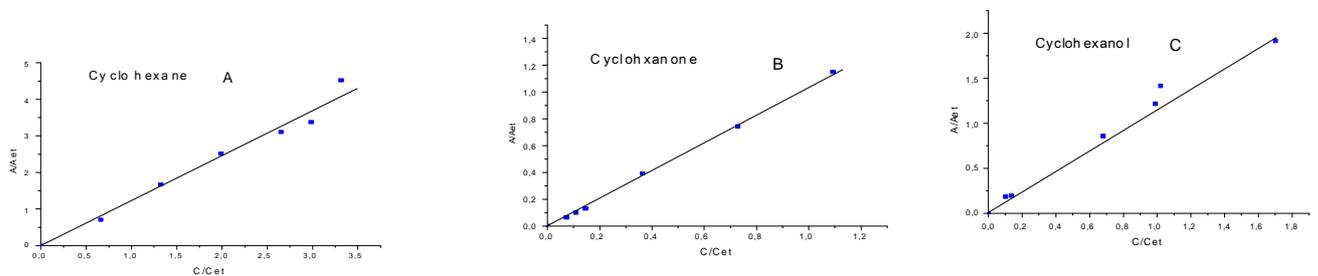


Figure II.10 : Courbes d'étalonnage

(A) cyclohexane, (B) cyclohexanone, (C) cyclohexanol

II.5.4. Calcul des concentrations :

Le principe de calcul des résultats des la CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C * \lambda \quad (4)$$

A : surface du pic C : concentration du produit λ : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement.

Ainsi on peut déterminer λ_x/λ_{et} , et par suite on calcul la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

$$C_x = A_x / A_{et} * \lambda_{et} / \lambda_x * C_{et} \quad (5)$$

Le rendement du mélange olone est calculé par la relation suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{(\text{cyclohexanol} + \text{cyclohexanone}) * 100}{\text{cyclohexane}_{\text{initial}}} \quad (6)$$

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

L'analyse des produits de transformation est réalisée par la CPG, qui nous permet de déterminer le taux de conversion et la sélectivité, en deux temps à t_0 et t_f

➤ Taux de conversion = $[(n_0 - n) / n_0] \cdot 100$ (7)

➤ Sélectivité(OH) (%) = $n(\text{cyclohexanol}) / (n_0 - n)$ (8)

II.6. Dosage Iodométrique:

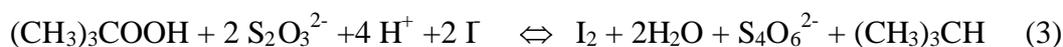
On prélève 1 ml de la phase aqueuse ou du mélange réactionnel, puis complète le volume à 10 ml par l'eau distillée, on acidifié le milieu par 0,5 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 95 – 97 %) dilué dans 20 ml d'eau distillée. Ce mélange est versé sur 1 g d'iodure de potassium (KI). On agite pendant 30 min à une température de 40 °C puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) 0,1 M.

II.6.1. Principe de la méthode :

La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur des phénomènes d'oxydoréduction, liés à la transformation de l'iode élémentaire en ion I^- ou inversement :



Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions I^- en iode I_2 (en milieu acide) (Eq 1) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Eq 2) ; l'équation 3 représente l'équation générale du dosage.



II.5.2. Méthode calcul:

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 . En examinant l'équation (3), on remarque qu'une mole de *TBHP* réagit avec 2 moles de $Na_2S_2O_3$.

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

$$n = C_a * V_a / 2 \quad \mathbf{C_a} : \text{étant la concentration de } Na_2S_2O_3 \text{ (0,1M)}$$

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

$$n_{TBHP} = n_0 - n \quad \mathbf{n_0} : \text{est le nombre de } TBHP \text{ à l'instant } t_0$$

Chapitre III

RESULTAT ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation 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 [36].

III.1.1. Diffraction des rayons X : [53]

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15 sont représentés dans la figure III.3; ils montrent trois pics indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale. La réflexion 100 traduit la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux et les réflexions 110 et 200 indiquent l'agencement régulier des canaux dans l'espace.

Le matériau SBA-15 montre un meilleur état d'organisation puisque l'intensité des pics dans les matériaux Cr-SBA-15 est plus faible.

D'autre part, la figure III.1 montre pour le matériau Cr-SBA-15 un déplacement du pic d_{100} vers les petits angles donc vers la distance interréticulaire plus élevée donnant un paramètre de maille plus élevé (Tableau III.1) ; ceci s'explique par le fait que les cations Cr(III) plus larges (0.76\AA) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si (IV) (0.40\AA).

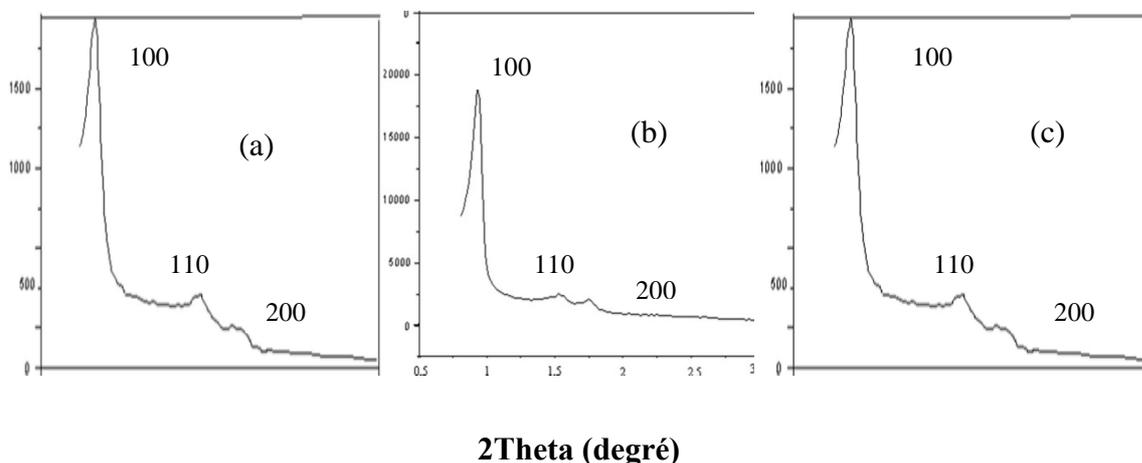


Figure III.1 : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux (a): SBA15, (b): Cr/BA15 -60, (c): Cr/BA15- 20.

Le tableau III.1 montre que plus le rapport Si/Cr est faible (teneur en chrome élevée) plus le paramètre de maille est élevé ce qui met en évidence une incorporation plus importante du chrome.

La diffraction des rayons X pour des valeurs 2θ comprises entre 10 et 60° montre la présence d'un anneau de diffusion ce qui caractérise la propriété amorphe des parois. Les raies correspondantes à l'oxyde de Chrome sont absentes ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase amorphe.

| Matériaux | SBA -15 | Cr/SBA-15 | |
|---------------|---------|-----------|-------|
| Si/Cr | / | 60 | 20 |
| d_{100} (Å) | 96 | 102 | 105.5 |
| a_0 (Å) | 110.8 | 117.7 | 121.8 |

Tableau III.1 Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux SBA-15, Cr/SBA-15-60 et Cr/SBA-15 -20.
 a_0 : paramètre de la maille calculé par la relation : $a_0 = 2 d_{100}/\sqrt{3}$.

III.1.2. Etude par adsorption d'azote : [53]

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons SBA-15 et Cr/SBA-15-n ($n=Si/Cr= 20, 60$) calcinés à 500°C sous débit d'air avec un palier de quatre heures sont représentées sur la Figure III.2.

Les matériaux SBA-15 et Cr/SBA-15 présentent des isothermes du type IV en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [55]. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type H_1 [55] ce qui montre une distribution de pores bien définie.

Les caractéristiques texturales des différents échantillons sont regroupées dans le tableau III.2

| Matériaux | SBA-15 | Cr/SBA-15 | |
|---|--------|-----------|------|
| Si/Cr | / | 60 | 20 |
| S_{BET} (m^2/g) | 1011 | 724 | 708 |
| Volume poreux (BJH désorption) (cm^3/g) | 1.22 | 0.86 | 0.96 |
| Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm) | 4.82 | 6.09 | 5.65 |

Tableau III.2 : caractérisations des matériaux mésoporeux SBA-15, Cr/SBA-15 -20, Cr/SBA-15 -60.

Le tableau III.2 montre que la surface spécifique ainsi que le volume poreux ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le Nitrate de chrome, ce qui confirme l'incorporation du chrome dans ce matériau ; en effet, cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les

espèces de chrome les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs [61-62]. L'imprégnation conduit aussi à une faible diminution de la concentration du support, l'effet de la dilution peut aussi contribuer à la diminution de la surface du catalyseur [61]. D'autre part, la caractérisation par diffraction des RX a montré que le matériau Cr/SBA-15 est moins bien ordonné ce qui peut également expliquer la diminution de la surface du catalyseur. Notons aussi qu'après incorporation du chrome, la distribution poreuse reste similaire à celle du matériau SBA-15 bien que le diamètre moyen des pores est plus élevé que celui du matériau SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'insertion du chrome dans la matrice silicique ce qui confirme les résultats trouvés par diffraction des rayons X.

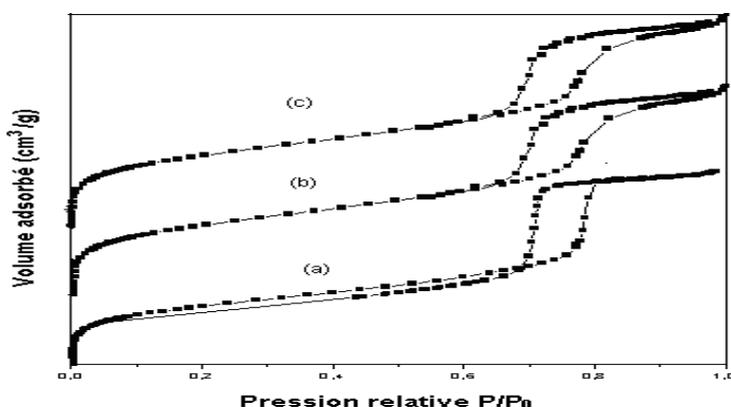


Figure III.2
Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :
SBA-15 et Cr/SBA-15-n
(n=Si/Cr= 20, 60)

III.1.3.Spectroscopie par UV-visible :

L'absorption d'énergie dans les régions visible et Ultraviolette est souvent utilisée afin d'obtenir des informations sur l'état de valence mais également sur l'état de coordination d'ions de métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs.

Sur la figure III.3 sont présentés les spectres UV-visible des deux échantillons Cr/SBA-15(20) et Cr/SBA-15(60) calcinés. Les spectres sont caractérisés par la présence de deux bandes intenses aux environs de 263 nm et 360 nm. Ces bandes sont habituellement attribuées au transfert de charge O-Cr (VI) des espèces chromates [43]. Le spectre montre également la présence d'une bande aux environs de 440 nm caractéristique de Cr (VI) des espèces polychromates. Cette dernière bande a été observée pour les CrMCM-48 à teneur élevée en Chrome [43,63]. Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption des Cr/SBA-15 augmente quand la teneur en chrome augmente

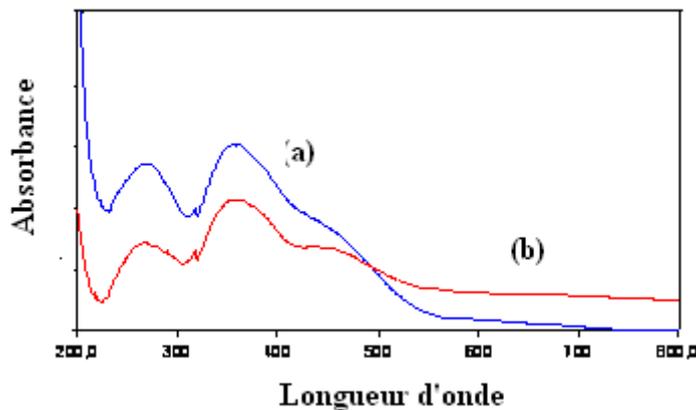


Figure III.3 : Caractérisation par UV-visible en réflexion diffuse:
(a): Cr-SBA-15(60) ;
(b): Cr-SBA-15(20).

III.1.1.5. Etude par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

| matériau | Si/Cr ^(a) | Si/Cr ^(b) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| Cr/SBA-15 | 60 | 212 |
| | 20 | 48 |

Tableau III.3: analyse par spectroscopie d'absorption atomique des échantillons Cr-SBA-15 de rapports Si/Cr=20 et 60.

(a) : rapport Si/Cr théorique

(b) : rapport Si/Cr déterminé par absorption atomique.

La comparaison des rapports Si/Cr théoriques et ceux déterminés par absorption atomique après incorporation du Chrome montre que le Cr est presque totalement incorporé dans le matériau SBA-15 pour le rapport (Si/Cr=20), par contre on a une incorporation moins importante pour le rapport (Si /Cr=60) ; d'autre part la coloration des matériaux Cr/SBA-15 natifs est verte et après calcination elle vire au jaune, ce qui laisse suggérer la présence du chrome extra-réseau.

III.2. Caractérisation des matériaux Cr-SBA-15 synthétisés en milieu faiblement acide :

III.2.1. Diffraction des rayons X : [53]

Les spectres de diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et Cr-SBA-15 de rapport Si/Cr = 60 sont reportés sur la Figure III.4.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont également présentes dans le matériau Cr-SBA-15 ; il faut cependant noter que dans le matériau Cr-SBA-15 la raie 100 est plus large et que les raies 110 et 200 sont moins

bien résolues et se présentent sous forme d'une large raie ce qui met en évidence que la structure du matériau Cr-SBA-15 est moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15. L'incorporation d'hétéroéléments au sein de charpentes silicatées provoque en général des destructurations et des distorsions au sein des parois résultant en des matériaux moins homogènes comme cela a été observé pour l'incorporation de l'aluminium [64 -65].

Les longueurs de liaison Si-O et Cr-O ne sont pas identiques ce qui crée des distorsions au niveau du réseau. De plus les ions nitrates supplémentaires dans le mélange de synthèse peuvent affecter le comportement du surfactant ainsi qu'intervenir dans la cinétique de formation des réseaux inorganiques [66]. Notons également la présence supplémentaire de NH_4^+ (NH_4OH a été ajouté pour ajuster le pH à 6) qui peut perturber le mécanisme de formation de la structure mésoporeuse.

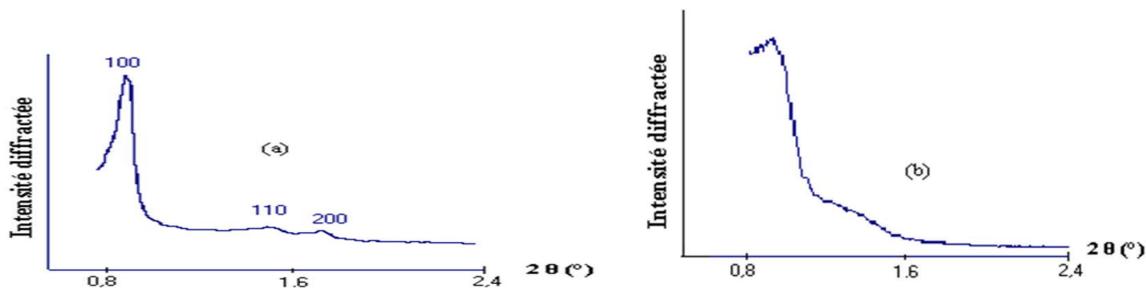


Figure III.4. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux (a): SBA15, (b): Cr-SBA15 (60).

| matériaux | SBA-15 | Cr-SBA-15 |
|---------------|--------|-----------|
| Si/Cr | / | 60 |
| d_{100} (Å) | 96 | 124 |
| a_0 (Å) | 110.8 | 144 |

Tableau III.4 : Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau SBA-15, Cr-SBA15(60).

D'autre part, le tableau III.4 montre que le matériau Cr-SBA15(60) a un paramètre de maille plus élevé que celui du matériau purement silicaté SBA-15 ; ceci peut s'expliquer par le fait que la liaison Cr-O (0.19 nm) est plus large que la liaison Si-O (0.16nm).

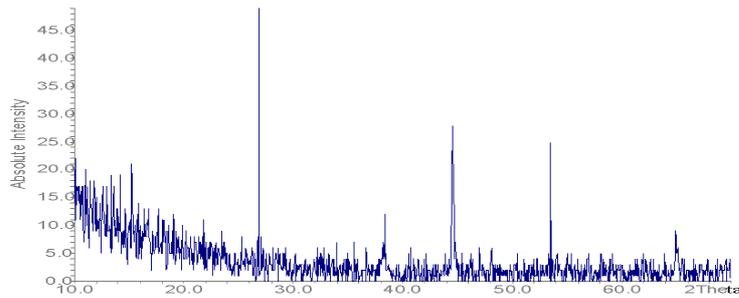


Figure III.5. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau Cr-SBA15(60).

La diffraction des rayons X pour les valeurs 2θ comprises entre 10 et 60° (figure III.5) montrent des raies à $2\theta = 26,5^\circ$; $38,2^\circ$; 45° et $54,8^\circ$ attribuées à la phase hexagonale Cr_2O_3 (JCPDS No. : 84-1616) [67].

La formation de Cr_2O_3 peut s'expliquer par le fait que la synthèse a été effectuée en milieu très faiblement acide. Les ions métalliques sont sous forme isolée en milieu fortement acide par contre en milieu basique, ils peuvent facilement précipiter pour former des oxydes métalliques.

III.2.2 Etude par adsorption d'azote : [53]

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote du matériau SBA-15 ainsi que celles des matériaux Cr-SBA-15 (60) et Cr-SBA-15(20) sont représentées dans la Figure III.6.

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [55] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux.

Il faut cependant noter que contrairement au matériau SBA-15 qui présente une boucle d'hystérésis de type H1, les matériaux Cr-SBA-15 présentent des boucles d'hystérésis de type H3, boucles obtenues avec des pores en fente ou dans le cas des particules sous forme de feuillets.

Ce résultat laisse suggérer que le mode de structuration des matériaux Cr-SBA-15 est différent de celui de la SBA-15 ; le mécanisme de structuration de la SBA-15 est de type $\text{S}^0\text{I}^+(\text{X}^-)\text{H}^+$ (S^0 : surfactant neutre, I : source inorganique (TEOS), X^- : Cl^-), celui des Cr-SBA-15 que nous proposons est de type $\text{S}^0(\text{Cr}^{3+} + \text{H}^+)\text{I}$, H^+ étant également produit par l'hydrolyse de Cr^{3+} dans l'eau ; rappelons que les matériaux Cr-SBA15(20) et Cr-SBA15(60) ont été synthétisés en ajustant le pH à 6 par l'ajout de l'ammoniaque.

La figure III.6 montre pour le matériau Cr-SBA-15(20) la présence d'une deuxième boucle d'hystérésis aux pressions relatives élevées ce qui peut s'expliquer par une porosité secondaire ou interparticulaire comme cela a été observé par Z. Y. Yuan et al [68] dans le cas du matériau Ga/MCM41 et J. Aguado et al. [69] dans le cas du matériau Cr/SBA-15 ; ceci peut être attribué à la différence de la taille et de la forme des particules de Cr-SBA-15(20).

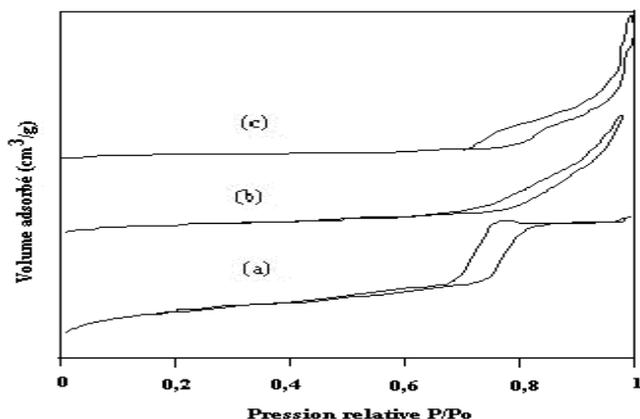


Figure III.6 : Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :
 (a): SBA-15 calciné
 (b): Cr-SBA-15 (60)
 (c): Cr-SBA-15(20).

| échantillon | Surface spécifique (m ² /g) | Volume poreux (cm ³ /g) |
|---------------|--|------------------------------------|
| SBA-15 | 1011 | 1.22 |
| Cr-SBA-15 -20 | 187 | 0.84 |
| Cr-SBA-15 -60 | 282 | 0.64 |

Tableau III.5.
 Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et Cr-SBA-15 (n = 20 et 60)

Le tableau III.5 montre également que la surface spécifique et le volume poreux des matériaux Cr-SBA-15 préparés en milieu très faiblement acide diminue de façon drastique comparativement aux matériaux SBA-15. Ce résultat peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure, les rayons X ayant montré que le catalyseur Cr-SBA-15(60) est moins bien ordonné.

Cette diminution importante de la surface spécifique peut également s'expliquer par une obstruction plus importante des pores comparativement aux matériaux préparés en milieu acide

III.2.3. Spectroscopie par UV-visible :

Les spectres UV-visible en réflexion diffuse des deux échantillons Cr-SBA-15(20) et Cr-SBA-15(60) (Figure III.7) montrent la présence de deux bandes aux environs de 263 nm et 360 nm et qui sont attribuées au transfert de charge O-Cr (VI) des espèces chromate [43]. Notons que la bande aux environs de 440 nm caractéristique du Cr (VI) des espèces polychromates est présente pour les deux matériaux.

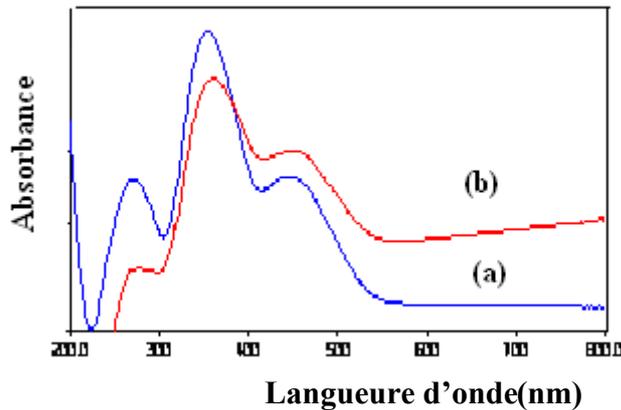


Figure III.7
Caractérisation par UV- visible en réflexion diffuse :
(a)Cr-SBA-15(20) et(b) Cr-SBA-15(60).

III.2.4. Etude par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

La caractérisation de ces matériaux par absorption atomique montre que le Chrome est moins incorporé dans la matrice silicique du matériau SBA-15 (tableau III.6). Ce résultat est en accord avec ce qui a été trouvé par R.van Grieken et al. [47] qui ont trouvé $Si/Cr=240$ pour un rapport $Si/Cr=30$ dans le gel de synthèse à $pH=5$.

| matériau | Si/Cr ^(a) | Si/Cr ^(b) |
|-----------|----------------------|----------------------|
| Cr-SBA-15 | 60 | 260 |
| | 20 | 195 |

Tableau III.6
Analyse par spectroscopie d'absorption atomique des matériaux Cr-SBA-15 de rapports $Si/Cr=20$, et 60 .

(a) : rapport Si/Cr dans le gel de synthèse

(b) : rapport Si/Cr déterminé par absorption atomique.

II.3. Caractérisation des matériaux CrSM :

III.3.1. Diffraction des rayons X : [51-53]

Les spectres de diffraction des rayons X du matériau SBA-15 et CrSM sont reportés sur la Figure III.8.

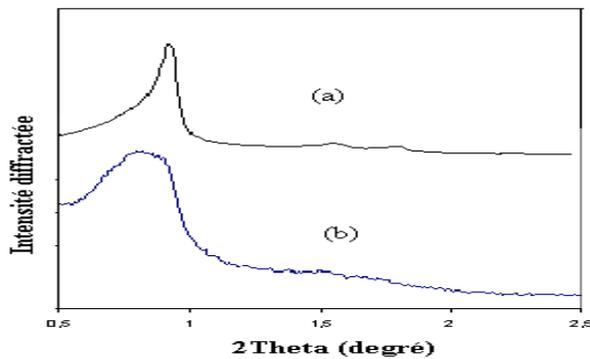
La comparaison de ces spectres montre que les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont également présentes dans le matériau CrSM ; il faut cependant noter que pour le matériau CrSM la raie 100 est plus large et que les raies 110 et 200 sont moins bien résolues et se présentent sous forme d'une large raie ce qui met en évidence que la structure du matériau CrSM est moins bien ordonnée que celle du matériau SBA-15.

Notons également que la diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 10 et 60° exclue la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome. Le matériau CrSM est donc purement mésoporeux.

Ce résultat peut être attribué à la forte acidité du milieu lors de la seconde étape de la synthèse laquelle prévient la formation de phase zéolithique et d'oxyde de chrome.

Tableau III.7:

Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux :SBA-15 et CrSM(60).



| Matériaux | SBA-15 | CrSM |
|---------------------|--------|-------|
| Si/Cr | / | 60 |
| $d_{100}(\text{Å})$ | 96 | 105.3 |
| $a_0(\text{Å})$ | 110.8 | 120 |

Figure III.8 : Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux :(a): SBA15, (b): CrSM(60).

Par ailleurs le tableau III.7 montre pour le matériau CrSM(60) un paramètre de maille plus élevé que celui du matériau purement silicaté SBA-15; ceci s'explique par le fait que les cations Cr(III) plus larges (rayon ionique 0.76Å°) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Si(IV) (rayon ionique 0.40Å°).

III.3.2. Etude par adsorption d'azote : [51-53]

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau SBA-15 ainsi que celles des matériaux CrSM(60), et CrSM(20) sont représentées dans la Figure III.9.

En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [55] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux. Il faut cependant noter que les boucles d'hystérésis des matériaux CrSM sont étroites ce qui laisse suggérer que les mésopores sont non cylindriques.

D'autre part le tableau III.8 montre que la surface spécifique des matériaux CrSM(60) est importante notamment pour le rapport Si/Cr=60 ce qui est en accord avec les résultats des rayons X qui montrent que la structure hexagonale est préservée. Il est également important de noter que l'épaisseur des murs du matériau CrSM est nettement supérieure à celle du matériau SBA-15 purement silicaté ce qui va conférer au matériau une meilleure stabilité hydrothermique.

Tableau III.8. Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15,CrSM (n = 20 et 60)

| Matériaux | SBA-15 | CrSM | |
|---|--------|------|-------|
| | | 20 | 60 |
| Si/Cr | / | 20 | 60 |
| S_{BET} (m ² /g) | 1011 | 645 | 808 |
| Volume poreux (BJH désorption) (cm ³ /g) | 1.22 | 1,64 | 1,38 |
| Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm) | 4.82 | 4,9 | 4,6 |
| d_{100} (nm) | 9.6 | / | 10,53 |
| Paramètre de maille a_0 (nm) ^a | 11.07 | / | 12 |
| Épaisseur des murs (t) ^b | 5.17 | / | 74 |

a: paramètre de la maille calculé par la relation : $a_0 = 2 d_{100}/\sqrt{3}$.

b: épaisseur du mur = a_0 -diamètre des pores.

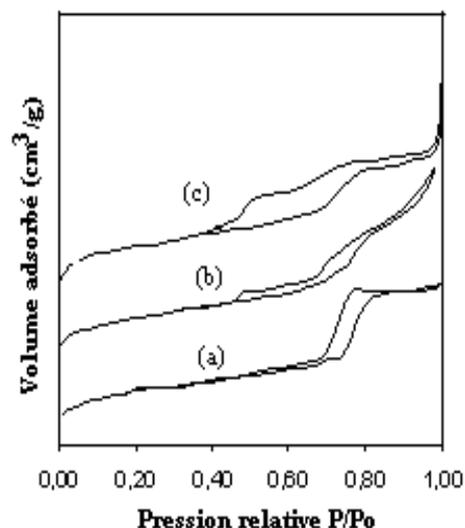


Figure III.9:

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :

(a): SBA15;(b):CrSM(60);(c):CrSM(20).

III.3.3. Caractérisation par UV-visible :

Sur la figure III.10 sont présentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des deux échantillons CrSM(20) et CrSM(60) calcinés. Les spectres sont caractérisés par la présence de deux bandes intenses aux environs de 263 nm et 360 nm. Pour matériaux CrSM (20) et une bande à 360nm, pour matériaux CrSM(60).

La bande aux environs de 440 nm caractéristique de Cr (VI) des espèces polychromates est absente pour CrSM(60), en effet cette bande a été observée pour les CrMCM-48 à teneur élevée en Chrome [43,63].

Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption des Cr-SBA-15 augmente quand la teneur en chrome augmente.

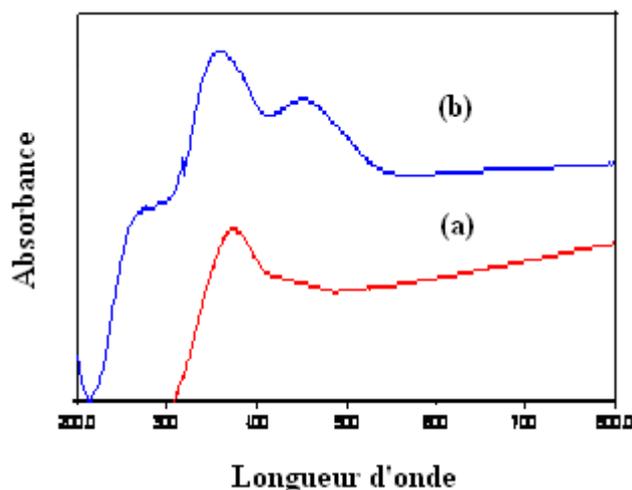


Figure III.10 :
Caractérisation par UV visible :
(a): CrSM(60) ;
(b): CrSM(20).

III. 3.4. Etude par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

La couleur verte qui vire au jaune après calcination montre que le chrome est incorporé dans le réseau du matériau SBA-15.

La comparaison des rapports Si/Cr dans le gel de synthèse et ceux déterminés par absorption atomique après incorporation du Cr montre que le chrome est presque totalement incorporé dans le matériau SBA-15 (tableau III.9).

| matériau | Si/Cr ^(a) | Si/Cr ^(b) |
|----------|----------------------|----------------------|
| CrSM | 60 | 110 |
| | 20 | 40 |

(a) : rapport Si/Cr dans le gel de synthèse

(b) : rapport Si/Cr déterminé par absorption atomique.

Tableau III.9:
Analyse par spectroscopie
d'absorption atomique des
matériaux CrSM de
rapports Si/Cr=20, et 60.

III.4. Oxydation du cyclohexane sur le matériau Chromosilicats mesoporeux :

L'activité catalytique des catalyseurs préparés a été testée sur la réaction d'oxydation du cyclohexane par l'hydro peroxyde de tertio-butyle.

III.4.1. Test catalytique :

Pour l'extraction de l'eau, nous mélangeons le cyclohexane 2 ml (18,5mmol) avec la quantité appropriée de TBHP 4,3ml (43mmol) pendant 24 h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique.

Selon le protocole décrit par W.A.Carvalho [70], la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les chromosilicates mésoporeux calciné (100mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 100°C pendant 8h, en utilisant

TBHP(70%) comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports molaire en mmol de l'acétonitrile : cyclohexane : TBHP sont respectivement 190:18 ,5:43.

Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

III.4.2. Analyse par Chromatographie en phase gaz :

On prélève 1 ml de la phase organique, à l'instant $t=0$ (avant d'ajouter le catalyseur) et à $t= 8h$ de réaction ; et on ajoute 0,1 ml de pentanol (étalon interne) et 0,1 ml de triphénylphosphine pour la décomposition du hydroperoxyde de cyclohexyl et du TBHP restant pour ne pas abimer la colonne, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue 0,1 μ l de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

III.4.3. Résultats :

Le tableau III .10 montre que les catalyseurs Chromosilicates mésoporeux sont actifs dans l'oxydation de cyclohexane en phase liquide. Le catalyseur CrSM (20) s'est révélé plus actif que le catalyseur Cr /SBA-15(20) et Cr-SBA-15(20), cela peut être attribué au fait que l'épaisseur des murs du CrSM (20) est plus élevée.

La faible activité du catalyseur Cr-SBA-15(20) peut être due à la faible incorporation du chrome donc moins de sites actifs.

Les catalyseurs sont plus sélectifs en cyclohexanone contrairement à ce qu'il a été trouvé sur les matériaux MCM-41 qui sont sélectifs en cyclohexanol [36], le matériau SBA-15 a des murs plus épais que les matériaux MCM-41 ce qui rend la désorption du cyclohexanol plus difficile favorisant ainsi l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexone . Ainsi le catalyseur CrSM(20) est plus sélectif en cyclohexanone que le catalyseur Cr /SBA-15(20)

Tableau III.10. Conversion et sélectivité des catalyseurs chromosilicates mésoporeux .

| Chromosilicates mésoporeux Si /Cr =20 | Conversion % | Sélectivité % | |
|--|-----------------|---------------|--------|
| | | ONE | OLE |
| Cr-SBA-15 | 31 ,50 | 60,15 | 27 ,75 |
| Cr /SBA-15 | 37,99 | 74,55 | 16 ,48 |
| CrSM | 42 ,18 | 81,23 | 17 ,39 |

III.5. Résultats du dosage iodométrique :

Nous constatons que la majorité du TBHP a été consommé cela ne veut pas dire que la totalité a réagi, mais possible qu'il s'est décomposé au cours de la réaction comme nous travaillons dans un autoclave.

Tableau 11: Dosage iodométrique du TBHP avant et après réaction

| Matériau | Quantité du TBHP Initialement introduit (mmol) | Quantité du TBHP restante (mmol) | Pourcentage du TBHP consommés (%) |
|------------|--|----------------------------------|-----------------------------------|
| Cr /SBA-15 | 43 | 1 | 96,67 |
| Cr-SBA-15 | 43 | 1 ,4 | 96,74 |
| CrMS | 43 | 0,6 | 98,60 |

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Ce travail est divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux nanostructurés présentant un potentiel et principalement dans le domaine de la catalyse. Nous nous sommes intéressés en particulier aux chromosilicates mésoporeux.

Notre premier objectif était de modifier le matériau Si-SBA-15 en incorporant de chrome dans la matrice silicatée et d'étudier l'évolution structurale et texturale des Chromosilicates en fonction du rapport Si/Cr et ceci selon trois modes de préparation, incorporation du Chrome par voie post-synthétique, synthèse directe en milieu faiblement acide et par assemblage de nanoparticule.

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

- ✓ L'introduction du chrome, n'entraîne pas de modifications structurales du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier.
- ✓ Le chrome est en coordination octaédrique dans le matériau natif puis adopte une coordination tétraédrique après calcination.
- ✓ l'insertion du Chrome dans la matrice mésoporeuse SBA-15 par assemblage de nanoparticules montre q'une quantité appréciable de Chrome est incorporée contrairement à ce qui est obtenu par synthèse directe et post-synthétique

Le deuxième volet de cette étude est l'étude de l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs Cr/SBA-15(20), Cr-SBA-15(20), CrSM(20) ; les principaux résultats de cette partie ont montré que :

- ✓ ces catalyseurs sont actifs en oxydation du cyclohexane et sélectifs en cyclohexanone.
- ✓ le catalyseur CrSM(20) s'est révélé le plus actif et le plus sélectif vu que son épaisseur des murs est plus élevée et l'incorporation du chrome est plus importante.

Références Bibliographique

- [1] : K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienieuska, *Pure. Appl. Chem.*, 57(4), 603 (1985).
- [2] : C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, 359, 710 (1992).
- [3]: J. M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, 99, 16742 (1995).
- [4]: D. Trong , S. M. J. Zaidi and S. Kaliaguine, *Micro. Meso. Mater.*, 22, 211(1998).
- [5]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science.*, 279, 548 (1998)
- [6]: R. Bouri, Thèse de Magister, Université de Tlemcen., (2004).
- [7]: M. E. Davis, S. L. Burkett, *Zeolites* .,12, 33(1995).
- [8]: J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen and E. W. Sheppard : *State of Art; J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hoderich, Eds.; Elsevier: Amsterdam (1994).*
- [9] : C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, 359, 710 (1992).
- [10]: J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10835 (1992).
- [11]: J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson and E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6, 2070(1994).
- [12]: T. Ishikawa, M. Matsuda, A. Yasukawa, K. Kandori, S. Inagaki, T. Fukushima and S. Kondo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 1985(1996).
- [13]: Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth and G. D. Stucky, *Nature.*, 367, 317(1994).
- [14]: Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8, 1147(1996).
- [15]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science* ., 269, 1242(1995).
- [16]: P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia, *Science.*, 267, 865(1995).
- [17]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Science*, 279, 548, (1998).
- [18]: K. Flodstrom , V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.*, 59, 167 (2003).
- [19]: D. -G. Choi and S. -M. Yang, *J. Colloid. Interface. Science.*, 261, 127(2003)

- [20]: Q. Huo, D. I. Margalose, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature.*, 368, 317 (1994).
- [21]: S. Namba and A. Mochizuki, *Res. Chem. Int.*, 24, 561(1998).
- [22]: A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir.*, 17 , 8328 (2001).
- [23]: A. Galarneau, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F.Fajula, *New. J. Chem.*, 2, 73 (2003).
- [24]: T. Yamada, H. Zhou, K. Asai and I. Honma, *Materials. Letters.*, 56, 93(2002).
98
- [25]: B. M. Weckhuysen, E. I. Wachs and R. A. Schoonheydt, *Chem. Rev.*, 96, 3327 (1996).
- [26]: J. Muzart, *Chem. Rev.*, 92, 113 (1992).
- [27]: T.Chapus, A.Tuel, Y. Taarit and C. Naccache, *Zeolites.*, 88, 2071(1994).
- [28]: S. Yuvaraj, M. Palanichamy and V. Krishnasamy, *Chem. Commun.*, 2707 (1996).
- [29]: Z. Zhu, T. Wasowicz and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B.*, 101 , 10763 (1997).
- [30]: N. Rajic, D. Stojakovic, S. Hocevar and V. Kaucic, *Zeolites.*, 13, 384 (1993).
- [31]: H. E. B. Lempers and R. A. Sheldon, *J. Catal.*, 175, 62 (1998).
- [32]: (a) M. McDaniel, *Adv. Catal.*, 33, 47(1985), (b) M. McDaniel, *Ind. Eng. Chem. Rev.*, 27, 1559 (1988).
- [33]: S.K. Mohapatra, P. Selvam, *J.Catal.*, 249, 394 (2007).
- [34]: W. Zhang and T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, 38, 261(1996).
- [35]: Z. Zhu, Z. Chang, and L. Kevan, *J. Phys. Chem., B*, 103, 2680 (1999).
- [36]: A. Sakthivel and P. Selvam, *J. Catal.*, 211, 134 (2002)
- [37]: A. Zecchina, E. Garrone, G. Ghiotti, C. Morterra and E. Borello, *J. Phys. Chem.*, 79,
- [38]: U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. S. Cruz, M. C. Guerreiro, D.
- [39]: C. Subrahmanyam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan, A. Renken and T.K. Varadarajan, *Appl. Catal. A : General.*, 241, 205 (2003).
- [40]: X. Zhang, Y. Yue and Z. Gao, *Catal. Letters.*, 83, 19 (2002).
- [41]: N. Ulagappan and C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 38, 261(1996).).
- [42]: S. E. Dapurkar, A. Sakthivel and P. Selvam, *New. J. Chem.*, 27, 1184(2003).
- [43]: M. Selvaraj, S. Kawi, *Micro.Meso. Mater.*, 101,240 (2007).
- [44]: N. Srinivas, V. Radha Rani, S.J. Kulkarni, K.V. Raghavan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179, 221 (2002) 221.
- [45]: G. Calleja, J. Aguado, A. Carrero, J. Moreno, *Stud. Surf. Sci. Catal.B* ,158 1453 (2005).

- [46]: A.P. Singh , T. Selvam, J Mol. Catal A: Chemical, 113, 489 (1996)
- [47]: R. van Grieken et al. / Chemical Engineering Journal 155 (2009) 442–450
- [48]: G. Wang et al. / Applied Catalysis A: General 355 (2009) 192–201
- [49]: P. Michorczyk et al. / Applied Catalysis A: General 374 (2010) 142–149
- [50]: Aguado et al. / Microporous and Mesoporous Materials 131 (2010) 294–3
- [51]: Chem. Chem.eng. 5 (2011) 177-181
- [52]: M^{me} Hamidi Fatiha, mémoire de magister , Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, 2005
- [53]: M^{me} Bendahou, mémoire de doctorat , Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, 2008
- [54]: A.P. Singh , T. Selvam, J Mol. Catal A: Chemical, 113, 489 (1996).
- [55]: : T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, Chem. Mater.
- [56]: S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723(1940).
- [57]: S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, New York, 2^{ème} Edition, Chap 3, (1982)
- [58]: G. Horvath and K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Jpn., 16, 470 (1983)
- [59]: E. P. Barrett, L G. Joyner and P. P. Halende, J. Am. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- [60]: C. Y. Chen, S. Q. Xiao and M. E. Davis, Micro. Mater., 4, 1 (1995).
- [61]: A. Khodakov, A. G. Constant, R. Bechara and V. L. Zholobenko, J. Catal., 206, 230 (2002).
- [62]: S. Bessel, Appl. Catal. A ., 126, 235 (1995).
- [63]: B. M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R. A. Schoonheydt, Chem. Rev. 96, 3327 (1996).
- [64]: Z. Luan, C.F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 99, 1018 (1995).
- [65]: R.B. Borade, A. Clearfield, Catal. Lett., 31, 267 (1995).
- [66]: D. Zao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc., 120, 9024 (1998).
- [67]: X. Zhao, X. Wang, J. Mol. Catal. A ., 261, 225 (2007).
- [68] : Z. Y. Yuan, S. Q. Liu, T. H. Chen, J. Z. Wang and H. X. Li, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 673 (1995); S. K. Badamali, A. Sakthivel and P. Selvam, Catal. Lett .65, 153 (2000).
- [69]: J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero , J. Moreno, Chemical Engineering Journal., 137, 443(2008).
- [70]: W.A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, J. Mol. Catal. A: Chem., 144, 91 (1999).