



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

KADDOUR Fatima

Sur le thème

**Préparation et caractérisation des catalyseurs à base d'argent,
application en catalyse d'oxydation**

Soutenu publiquement le 13 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	BENABDELLAH Mohamed	MCB	Université de Tlemcen
Encadrante	BANAIS-HAMIDI Fatiha	MCB	Université de Tlemcen
Examineur	DALI Ahmed	MCB	Université d'Ouargla
Examinatrice	BENDAHOU Karima	MCA	Université de Tlemcen

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à...

...À ma mère

*À la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma
vie et mon bonheur.*

*Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont elle ne cesse de me
combler. Que dieu procure bonne santé et longue vie*

...À mon père

*Pour leur confiance, Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me
portez depuis mon enfance*

*Que ce travail soit l'exaucement de tes vœux tant formules et le fruit de tes
innombrables sacrifices.*

Je ferai de mon mieux pour rester la fierté et ne jamais te décevoir.

À mes sœurs Hafida, Saliha

*En souvenir d'une enfance dont nous avons partagé les meilleurs et les plus
agréables moments. Pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent. Ce
travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour, leur amitié, leur
support et encouragement. et plus particulièrement*

*Ma très chers **Soumia**, Ta présence m'inspire la sérénité et la tranquillité de
l'âme. Merci pour tes encouragements, tu as toujours trouvé les mots qui
conviennent pour me remonter le morale dans les moments pénibles. Tu m'as
aussi aidé à réaliser ce travail que j'espère sera témoignage de mon profond amour
pour toi.*

À mon frère et sa femme

*À tous mes amis plus particulièrement **Fatima, Meriem, Abir et Hayet** qui m'ont
soutenu dans toutes les circonstances.*

Remerciements

*Avant tout nous tenons d'abord à remercier **Dieu** qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **N. CHOUKCHOU-BRAHAM**, professeur à l'université de Tlemcen.*

*Je voudrais tout d'abord remercier vivement le Professeur **N. CHOUKCHOU-BRAHAM** pour m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire.*

*Je tiens à remercier très sincèrement mon encadreur, Madame **F. Hamidi** Maître de conférence B à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir guidé avec patience et m'avoir fait profiter de son savoir et son expérience. Ses précieux conseils et son aide tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Mes sincères remerciements à Madame **S. BEDRANE** responsable de la filière master « chimie appliquée » pour son aide et sa gentillesse, Veuillez chère madame accepter l'expression de ma profonde reconnaissance et de mon plus grand respect.*

*Je tiens à remercier Monsieur **M. BENABDELLAH** Maître de conférence B à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je remercie également Madame **K. BENDAHOU** Maître de conférence A à l'Université de Tlemcen et Mr **A. DALI** Maître de conférence B à l'université de Ouargla pour m'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres du Laboratoire **LCSCO**, pour leurs aides et leur gentillesse.*

Sommaire

Dédicaces

Remerciements

Liste des Figures

Liste des Tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre I Etude Bibliographique

I.1) Zéolithes MFI.....3

I.1.1) Définition.....3

I.1.2) Mécanisme de formation de zéolithes MFI.....3

I.1.3) Conclusion.....4

I.2) Matériaux mésoporeux SBA-15.....5

I.2.1) Introduction.....5

I.2.2) Mécanisme de formation.....5

I.2.3) Conclusion.....6

I.3) Matériaux mésoporeux zéolithique.....6

I.3.1) Généralité.....6

I.3.2) Synthèse de matériaux mésoporeux zéolithiques.....7

I.3.3) Matériaux mésoporeux zéolithique à base du titane8

I.4) Catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux9

I.5) Conclusion.....11

Références bibliographiques.....12

Chapitre II Partie Expérimentale

II.1) Préparation des matériaux14

II.1.1) Produits utilisés.....14

II.1.2) Préparation des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Ti-MFI de rapport Si/Ti=20.....15

II.1.3) Préparation des catalyseurs à base d'Argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux (x%Ag/TiSM-20).....	15
II.2) Techniques de caractérisations des matériaux	16
II.2.1) Diffraction des rayons X (DRX).....	16
II.2.2) Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	17
II.2.3) Adsorption d'azote.....	18
II.2.4) Phénomène d'adsorption	18
II.2.4.a) Méthode BJH.....	18
II.2.4.b) Méthode BET.....	19
II.2.4.c) Appareillage et modes opératoires.....	19
II.2.5) Test d'oxydation du cyclohexène	20
II.2.5.a) Description du test catalytique	20
II.2.5.b) Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG).....	20
Références bibliographiques.....	23

Chapitre III Résultats et Discussion

III.1) Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux (x% Ag/TiSM-20).....	24
III.1.1) Diffraction des rayons X (DRX).....	24
III.1.2) Caractérisation par adsorption d'azote.....	25
III.1.3) Etude par spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR).....	28
III.2) Test catalytique	29
Références Bibliographiques	32
Conclusion Générale.....	33

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1 : Représentation schématique de la structure MFI (pores droits : canaux verticaux; pores zig-zag : canaux horizontaux) (droite) et des ouvertures à 10T (gauche).....3

Figure I.2 : Mécanisme de synthèse de la zéolithe silicate-1 (MFI) en présence du cation tétrapropylammonium, tel que proposé par Burkett et Davis^[7].....4

Figure I. 1: Structure de matériaux SBA-15.....5

Figure I. 2: Les catégories des matériaux mésoporeux.....6

Figure I. 3: Mécanisme de l'époxydation du cyclohexène avec H₂O₂ comme oxydant.....10

Chapitre II

Figure II. 1 : préparation des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes.....15

Figure II. 2: Protocole de synthèse des catalyseurs Ag/TiSM-20 en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC)^[1].....16

Figure II. 3: Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.....17

Figure II. 4: Image du spectromètre Infrarouge.....18

Figure II. 5: Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.....20

Chapitre III

Figure III.1 : Caractérisation par DRX des matériaux TiSM-20 et x%Ag/TiSM-20.....25

Figure III.2 : Isotherme d'adsorption-désorption des matériaux TiSM-20.....26

Figure III. 3 : Isotherme d'adsorption-désorption des catalyseurs x% Ag / TiSM-20.....26

Figure III. 4 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux TiSM-20.....27

Figure III.5: Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs x%Ag/TiSM-20
.....27

Figure III.6: Caractérisation par spectroscopie IR des matériaux TiSM-20 et x%Ag/TiSM-20 préparés par IRC.....29

Figure III.7 : Produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène.....30

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableaux I.1 : Propriétés physiques et techniques de l'argent.....	9
---	---

Chapitre II

Tableaux II.1: Les principaux réactifs utilisés.....	14
---	----

Tableaux II.2: Les conditions d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)...	21
--	----

Tableaux II.3 : Temps de rétention des produits purs sous les conditions d'analyse.....	22
--	----

Chapitre III

Tableau III.1. Caractérisation des matériaux TiSM et x% Ag/ TiSM.....	28
--	----

Tableau III.2 : Performances catalytiques en oxydation du cyclohexène des catalyseurs TiSM-20 et x% Ag/TiSM-20.....	30
--	----

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a porté sur l'élaboration des matériaux mésoporeux titanosilicates désigné par le générique TiSM préparé par assemblage de nanoparticules de zéolithes Ti-MFI autour du copolymère tribloc $((OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20})$, surfactant utilisé pour la synthèse du matériau mésoporeux de type SBA-15.

Parmi les métaux de transition introduits dans les matrices silicatées pour leur caractère redox, le titane est l'un des plus intéressants, les titanosilicates microporeux présentent un grand intérêt dans diverses réactions d'oxydations sélectives mais l'un des limitations de ces matériaux est leurs pores trop petits qui empêchent la diffusion des réactifs volumineux. Des matériaux titanosilicates mésoporeux avec des diamètres des pores plus importants sont employés pour faciliter la diffusion ; il faut cependant noter que comparativement avec les titanosilicates microporeux, les titanosilicates mésoporeux ont une activité oxydante et une stabilité thermique plus faibles, ce qui limite leur applications.

Dans le but de pallier ces inconvénients les chercheurs se sont dirigés vers la synthèse de nouveaux matériaux titanosilicates préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes (matériaux microporeux) autour de micelle de surfactant (agent structurant utilisé dans la synthèse des matériaux mésoporeux). Ces nouveaux matériaux présentent une stabilité thermique importante avec des diamètres des pores plus élevés.

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

I. Premier volet :

- ✓ Synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux titanosilicates par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI-20 ($Si/Ti=20$) autour du copolymère tribloc $((OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20})$, surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15.
- ✓ Synthèse et caractérisation des catalyseurs x% Ag/TiSM-20 ($x=0.25, 0.5, 1\%$)

II. deuxième volet :

- ✓ Applications catalytiques des catalyseurs préparés dans l'oxydation du cyclohexène.

INTRODUCTION GENERALE

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, le présent manuscrit est constitué de trois grands chapitres :

Le premier chapitre renferme une étude bibliographique consistante sur les titanosilicates mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes et les catalyseurs à base d'argent : propriétés et applications catalytiques.

Le deuxième chapitre est consacré au protocole de préparation des catalyseurs, ainsi que les différentes techniques utilisées pour la caractérisation.

Les résultats expérimentaux obtenus font l'objet du troisième chapitre. Ils concernent les propriétés structurales et texturales des catalyseurs préparés ainsi que l'application catalytique en oxydation du cyclohexène.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1) Zéolithes MFI :

I.1.1) Définition

Les zéolithes sont des matériaux de choix, utilisés comme catalyseurs, adsorbants et tamis moléculaire^[1]. Parmi ces zéolithes, un type a attiré notre attention c'est la zéolithe MFI en raison de ses propriétés particulières dans de nombreux procédés industriels, tels que le déparaffinage des huiles lourdes^[2], l'isomérisation des xylènes^[3], la trans-alkylation du toluène^[3a, 4], et la transformation du méthanol en un mélange d'hydrocarbures à indice d'octane élevé^[5].

Les zéolithes de la structure MFI possèdent un système de canaux droits et de canaux zigzag interconnectés. Les pores (Figure I.1) sont constitués d'un enchaînement de 10 tétraèdres ont soit de forme elliptique ($5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$), soit une forme quasi circulaire ($5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$)^[6]

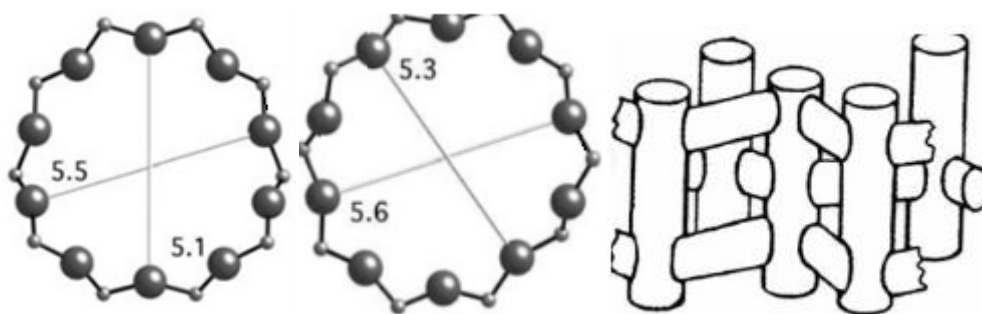


Figure I. 1: Représentation schématique de la structure MFI (pores droits: canaux verticaux; pores zig-zag: canaux horizontaux) (droite) et des ouvertures à 10T (gauche).

I.1.2) Mécanisme de formation de zéolithes MFI :

Depuis la première synthèse de la zéolithe MFI en 1972, ce matériau continue de susciter un intérêt croissant en raison de ses vastes applications dans l'industrie. L'agent structurant la plus utilisé dans la synthèse de cette zéolithe est l'ammonium quaternaire, le tétrapropylammonium (TPA). Le rôle de cette agent est de diriger sélectivement la cristallisation hydrothermale pour la structure désirée, ce qui le rend un structurant spécifique. Sur la base de la notion de balance hydrophile/hydrophobe, Burkett et Davis^[7] ont expliqué le mécanisme de formation de Zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence d'un agent structurant, le tétrapropylammonium (TPA^+). De manière schématique, le TPA entoure initialement d'une sphère d'hydratation par le biais de liaisons hydrogène. Si les molécules d'eau ont une très forte affinité envers l'agent structurant, elles ne peuvent pas être remplacées lors de la

synthèse par les éléments présents dans le milieu réactionnel inhibant donc le potentiel structurant de l'espèce organique.

Mais si l'hydrophilie de l'agent structurant est plus basse, cette substitution peut avoir lieu et servir de point de départ à la formation de germes zéolithiques, précurseurs aux cristaux.

Le mécanisme est schématisé sur la **Figure I.2**.

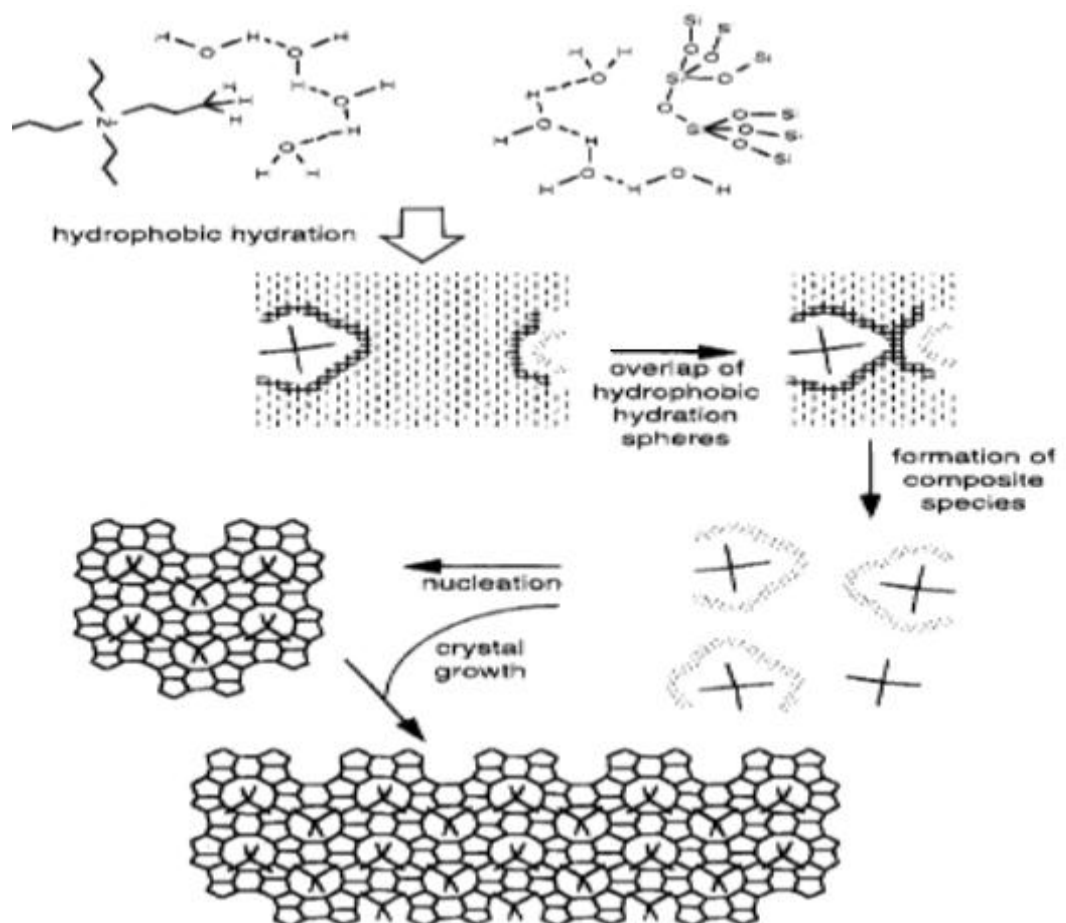


Figure I. 2: Mécanisme de synthèse de la zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence du cation tétrapropylammonium, tel que proposé par Burkett et Davis^[7]

I.1.3) Conclusion :

Les zéolithes sont actuellement parties des catégories les plus importantes de matériaux inorganiques en raison de ses multiples applications, non seulement en tant qu'échangeurs d'ions et tamis moléculaires, mais également en tant que catalyseurs. Leurs propriétés les rendent très intéressants au niveau industriel et expliquent à la recherche sur le siège de nombreuses applications notamment la catalyse et la séparation sélective. Cependant, le petit diamètre des pores des zéolithes limite ses applications impliquant de grosses molécules telles que les polymères et les protéines. Afin de remédier à ce problème, les chercheurs ont

commencé à développer une nouvelle famille de composés siliciques et aluminosiliciques mésoporeux avec une surface spécifique très étendue et une taille de pore uniforme.

I.2) Matériaux mésoporeux SBA-15 :

I.2.1) Introduction :

En 1998, L'équipe de Stucky^[8] dans l'Université de Santa Barbara ont développer de nouveaux matériaux mésoporeux notés SBA-15 (figure I.3) , synthétisés en milieu acide en utilisant le pluronic P123 $((\text{OE})_{20}(\text{OP})_{70}(\text{OE})_{20})$ ^[9] comme agent structurant , ces matériaux sont caractérisés par des pores plus large compris entre 20 et 500 Å^[10] et une grande stabilité thermique et hydrothermique .

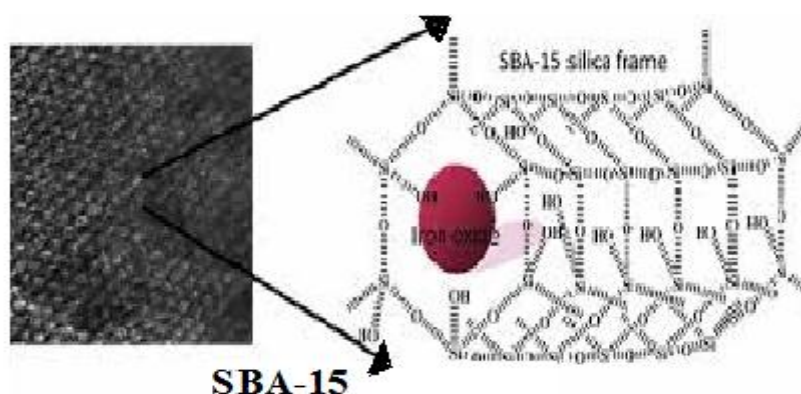


Figure I. 3: Structure de matériaux SBA-15

I.2.2) Mécanisme de formation :

Les matériaux mésoporeux peuvent être préparés à partir de Systèmes Moléculaires Structurés de deux manières^[11]: CTM et LTC tels que CTM est le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) et LTC c'est le mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating). Ces deux méthodes sont basées sur le procédé sol-gel^[12]. L'utilisation de l'agrégation du tensioactif en tant qu'agent structurant constitue la principale différence entre la synthèse des zéolithes et des matériaux mésoporeux .

L'interaction entre la partie organique et la partie minérale conduit à la formation de mésophases ordonnées. L'élimination du composant organique par calcination permet d'obtenir les matériaux mésoporeux ayant la même structure.

I.2.3) Conclusion :

En raison de la composition requise, de la taille des pores, ces matériaux présentent de très grandes surfaces, qui sont fournies à la base d'un grand nombre d'applications telles que la catalyse, la séparation, l'immobilisation d'enzymes, l'adsorption, et l'amplification à travers les pores ou les parois.

La faible acidité de ses matériaux limite leurs applications, en particulier dans le domaine du craquage catalytique qui nécessite une forte acidité. Pour résoudre ce problème les chercheurs se sont intéressés à la mise au point de la préparation de matériaux possédant une forte acidité et des ouvertures des pores dans le domaine mésoporeux ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$).

I.3) Matériaux mésoporeux zéolithique :

I.3.1) Généralité :

Les Zéolithes et les matériaux analogues aux zéolithes, avec leur taille uniforme, leur sélectivité de forme moléculaire unique, leur forte acidité et leur bonne résistance thermique et stabilité hydrothermale trouvent une large utilisation dans les domaines des procédés industriels de catalyse et d'adsorption. Cependant, la petite taille des micropores des zéolithes ($< 1\text{ nm}$) limite leur application dans le traitement des molécules volumineuses^[13], tandis que les matériaux mésoporeux facilitent la diffusion des grosses molécules, ils ont une faible sélectivité, stabilité et activité en comparaison avec les zéolithes^[14].

Différentes méthodes sont proposées pour contourner ces limitations, à savoir la préparation des matériaux zéolithiques mésoporeux (figure I.4) de taille moyenne combinant l'acidité de la zéolite et des ouvertures de taille de mésopores^[15].

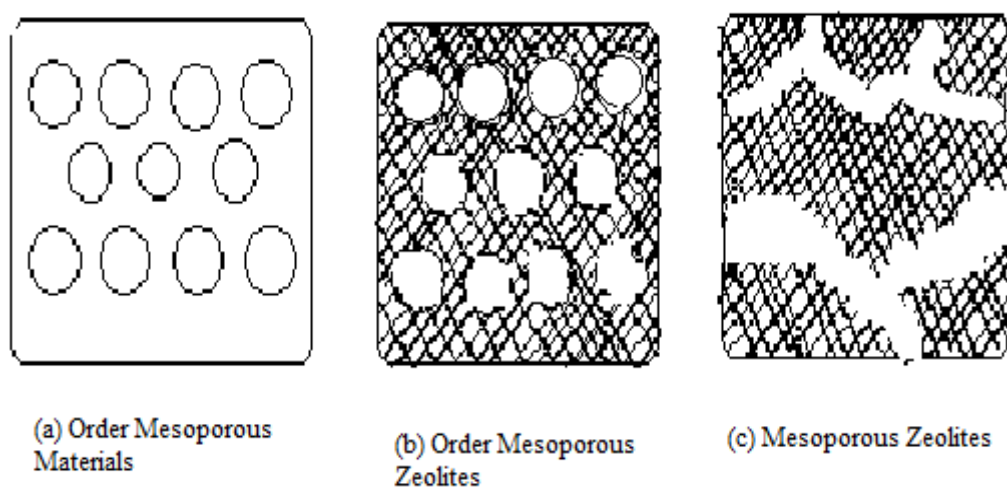


Figure I. 4: Les catégories des matériaux mésoporeux.

I.3.2) Synthèse de matériaux mésoporeux zéolithiques :

Différentes méthodes proposés pour la synthèse de cette nouvelle génération de matériaux tels que :

- ❖ Désalumination /désilicatio^[16].
- ❖ Recristallisation^[17] .
- ❖ Méthode à base de chrome ^[15a].
- ❖ Assemblage de nanoparticules de zéolithes : Cette méthode consiste à synthétiser des matériaux mésoporeux ordonnés par l'assemblage de nanoparticules de zéolithes autour de surfactant.

Y. Liu et al^[18].Ont reporté la synthèse d'aluminosilicates mésoporeux hexagonale de type MSU-S (Michigan State University) par assemblage de nanoparticules de zéolithe Y .Ce nouveau matériau est plus stable que le matériau Al-MCM-41 après un traitement hydrothermique à 800°C pendant 5h.

X. Wang et al^[19].ont synthétisé des aluminosilicates mésoporeux MSU-S par assemblage de nanoparticules de zéolithes BEA, ces nouveaux matériaux présentent une stabilité hydrothermale relativement élevée et sont significativement plus actives dans le craquage du gazole comparativement aux matériaux purement mésoporeux du type MCM-41.

Des aluminosilicates mésoporeux notés MAS-5 et MAS-9 ont été également préparés par assemblage de nanoparticules des zéolithes Beta et ZSM-5 respectivement et présentent une meilleure activité dans l'alkylation du butène-2 et le craquage du cumène et du 1, 3,5-triisopropylbenzène. Cette meilleure activité est due à la meilleure diffusion des produits dans les mésopores de ces matériaux^[20] .

A. Zioueché^[21] dans son travail de magister a préparé des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes Me-MFI tels que (Me=Co, V) autour du copolymère P123. Les différentes techniques utilisées pour caractériser ces matériaux montrent clairement que ces derniers sont mésoporeux et de structure hexagonale. Ces matériaux ont été testés on oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide.

F. Hamidi^[15a] a synthétisé des matériaux mésoporeux, ferrisilicates, titanosilicates et chromosilicates avec différents Si / Me (Me = Fe, Ti, Cr), dans des milieux fortement acides en assemblant des précurseurs de Me-MFI préformés avec un copolymère tribloc du type pluronique (P123). Cette étude montre clairement que ces matériaux mésoporeux ont une structure hexagonale avec des mésopores uniformes. Ces matériaux présentent une activité

catalytique élevée dans l'oxydation du toluène en phase gazeuse et du cyclohexane en phase liquide.

F. Chelili^[15b] dans son mémoire de master a reporté la synthèse des chromosilicates CrSM-n avec différentes teneurs en chrome (Si/Cr=20,60) par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du surfactant copolymère tribloc. Ces nouveaux matériaux ont été testés dans l'oxydation du cyclohexène.

I.3.3) Matériaux mésoporeux zéolithique à base du titane :

L'incorporation d'un métal de transition tel que le titane dans les matériaux mésoporeux et microporeux présente un grand intérêt pour la chimie fondamentale, la chimie industrielle et bien d'autres domaines tel que le domaine de l'environnement.

F. Xiao et al^[22] ont étudié l'oxydation des composés aromatiques par H₂O₂ sur divers catalyseurs, notamment MTS-9, Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 et TS-1 et ils ont montré que les titanosilicates MTS-9 préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes Ti-MFI autour de surfactant P123 et en milieu fortement acide présentent une très grande activité catalytique par rapport aux autres matériaux. Le MTS-9 possède des murs plus épais que les matériaux MCM-41 et SBA-15 ce qui explique la meilleure stabilité.

P. Lin et al^[23] ont mis au point sur l'hydroxylation du phénol et du 2, 3,6-triméthylphénol par H₂O₂ sur les catalyseurs MTS-5, MTS-8, Ti-MCM-41 et TS-1. Le Ti-MCM-41 présente une très faible activité catalytique (3,2%), mais les matériaux MTS-5 et MTS-8 présentent des activités catalytiques élevées (20,3% et 16,8% respectivement) comparables à celle des TS-1 (silicalites au titane). Par contre dans l'hydroxylation du 2,3,6-triméthylphénol, le TS-1 et le Ti-MCM-41 présentent des conversions très faibles à 1,2% et 4,1%, respectivement ; le matériau Ti-MCM-41 est inactif en raison de sa faible capacité d'oxydation des espèces de Ti dans les parois amorphes de matériaux mésoporeux, le matériau TS-1 est également inactif en raison de l'inaccessibilité des micropores de TS-1 aux molécules volumineuse comme le 2,3,6-triméthylphénol. Les matériaux MTS-5 et MTS-8 sont actifs pour cette réaction avec des conversions de 16,2% et 13,6%, ce qui indique que les deux catalyseurs sont des catalyseurs efficaces pour l'oxydation de molécules volumineuses. Cependant, après calcination à 550 ° C pendant 4 h, MTS-5 et MTS-8 présentent des activités catalytiques assez différentes. MTS-5 présente toujours une activité élevée, une conversion de 13,2%, alors que MTS-8 montre une conversion de 8,4%. Ceci a confirmé que les espèces de Ti dans MTS-5 sont stables après calcination.

F. Hamidi dans sa thèse de doctorat^[24] a préparé des titanosilicates (TiSM-n) par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI et avec différentes teneurs en titane (Si/Ti=20, 60, et 135) autour du surfactant neutre le copolymère tribloc, les matériaux résultants sont purement mésoporeux avec une structure hexagonale et des murs plus épais ce qui va leur conférer une meilleure stabilité hydrothermique. Les performances catalytiques de ces matériaux ont été comparées à celles des matériaux mésoporeux Ti-SBA-15 préparés par la méthode post-synthétique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide et en présence du TBHP comme oxydant.

I.4) Catalyseurs à base d'argent supporté sur les titanosilicates mésoporeux :

L'argent n'est pas spécialement connu pour sa force de pouvoir catalytique par rapport à d'autres métaux nobles tels que l'or, le platine, le palladium, etc. Bien que leur faible coût incite les chercheurs à l'utiliser dans diverses réactions catalytiques.

Il est assez malléable et ductile. Les sels d'argent sont utilisés en photographie pour leurs photosensibilités. Le **Tableau I.1** présente les propriétés chimiques et physiques de l'argent.

Tableau I. 1: Propriétés physiques et chimiques de l'argent

Numéro atomique	47
Masse atomique	107.87
Configuration électronique	4d ¹⁰ 5s ¹
Structure	CFC
Rayon métallique (nm)	0.153+
Densité (g cm⁻³)	10.5
Température de fusion (K)	1235.43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (Kj mol⁻¹)	758

Il est généralement connu que l'activité des catalyseurs à base d'argent supportés dépend principalement de la nature et la taille des particules ^[25] de l'état d'oxydation, en particulier l'interaction avec le support ^[26].

L'activité catalytique des catalyseurs à base d'argent dépend de plusieurs paramètres tels que la taille des particules, la méthode de préparation des catalyseurs, l'état d'oxydation, la teneur en argent, la nature et l'interaction avec le support et la dispersion des sites actifs à l'interface du support.

Les résultats expérimentaux des travaux de Wang et al. ^[27] Montrent que les particules d'Ag sont localisées à la surface de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, les morphologies et les structures des catalyseurs ont été étudié par les techniques XRD, SEM, EDS, BET, TEM et UV-Vis. En se basant sur ces résultats, il a proposé un mécanisme de formation ; les molécules CTAB (bromure de céthyltriméthylammonium) forment une micelle sphérique ^[28], les particules de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ chargé négativement interagissent avec la micelle des molécules CTAB chargée positivement par des interactions électrostatiques. C'est le principe de l'assemblage ^[29]. Après l'ajout de la solution aqueuse des nitrates d'argent AgNO_3 , des produits composés du type $\text{AgBr-TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont formés, le AgBr va précipiter à la surface puis va se décomposer en Ag et Br^- le surfactant CTAB sera détruit par calcination, une partie des particules d'Ag sera attachée à la surface de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, et les particules restantes restent à l'intérieur.

Wang a étudié l'activité catalytique du composite Ag-TS sans aucun agent réducteur, L'activité catalytique de composite Ag-TS pour l'époxydation du cyclohexène a été étudiée en fonction de la variation des températures de calcinations ; le produit calciné à 723°K donne la meilleure activité catalytique. Le mécanisme proposé pour cette réaction est donné sur la figure I.5.

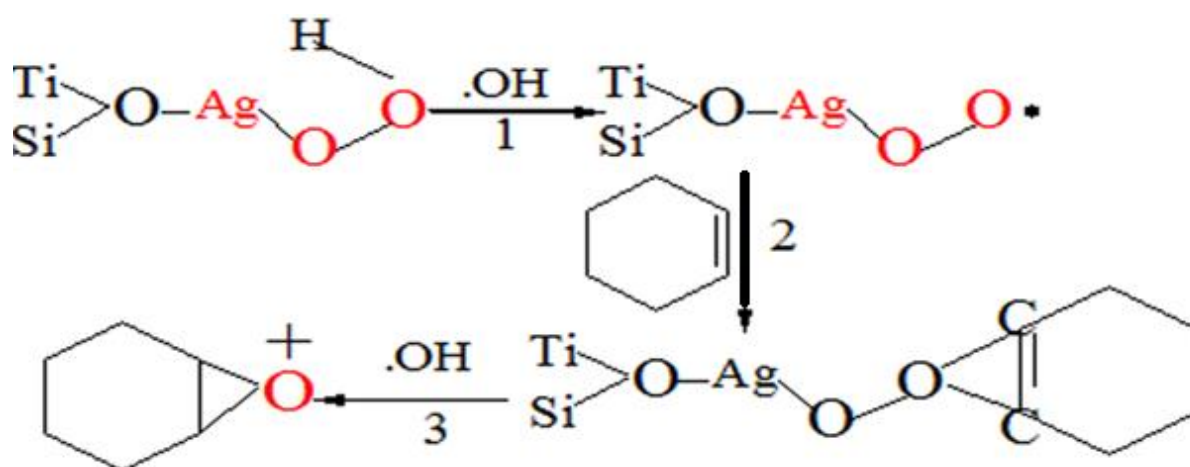


Figure I. 5: Mécanisme de l'époxydation du cyclohexène avec H_2O_2 comme oxydant

H.Chaker lors de sa thèse de doctorat a étudié l'évolution structurale et texturale des catalyseurs Ag/TiO₂ mésoporeux en fonction de la teneur en argent (pourcentage massique : 0,5, 1,5 et 3%) et de son mode d'introduction. Les performances des catalyseurs Ag/ TiO₂ sont employées dans la photodégradation du méthyle orange et de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée^[30].

I.5) Conclusion :

Il ressort de cette étude bibliographique que la synthèse de matériaux mésoporeux zéolithiques par assemblage de nanoparticules de zéolithes permet d'incorporer des unités primaires de zéolithe dans les parois de ces matériaux ce qui va leur conférer une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; l'accroissement de la stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives.

Ce travail concerne la préparation des catalyseurs à base d'un métal noble (Ag) supportés sur les titanosilicates mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI autour de surfactant neutre. Les catalyseurs obtenus sont testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide en utilisant le TBHP comme oxydant.

Références bibliographiques:

- [1] Y. Okamoto, M. Ogawa, A. Maezawa and T. Imanaka, *Journal of Catalysis* **1988**, 112, 427-436.
- [2] N. Chen, R. Gorrington, H. Ireland and T. Stein, *Oil Gas J* **1977**, 75, 165.
- [3] a) W. Kaeding, C. Chu, L. Young, B. Weinstein and S. Butter, *Journal of Catalysis* **1981**, 67, 159-174; b) E. G. Derouane, P. Dejaifve, Z. Gabelica and J. C. Védrine, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1981**, 72, 331-344.
- [4] N. Chen, W. Kaeding and F. Dwyer, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 6783-6784.
- [5] a) C. D. Chang and A. J. Silvestri, *Journal of catalysis* **1977**, 47, 249-259; b) E. G. Derouane and J. C. Vedrine, *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, 8, 479-483.
- [6] G. Kokotailo, S. Lawton, D. Olson and W. Meier, *Nature* **1978**, 272, 437.
- [7] S. L. Burkett and M. E. Davis, *Chemistry of materials* **1995**, 7, 1453-1463.
- [8] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *science* **1998**, 279, 548-552.
- [9] P. Linton and V. Alfredsson, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 2878-2880.
- [10] H. H. Yiu, P. A. Wright and N. P. Botting, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, 15, 81-92.
- [11] F. BENAIS Née HAMIDI, *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*.
- [12] D. Zhao, J. Sun, Q. Li and G. D. Stucky, *Chemistry of materials* **2000**, 12, 275-279.
- [13] S. P. Naik, A. S. Chiang, R. W. Thompson, F. Huang and H.-M. Kao, *Microporous and mesoporous materials* **2003**, 60, 213-224.
- [14] A. Karlsson, M. Stöcker and R. Schmidt, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 181-192.
- [15] a) F. BENAIS Née HAMIDI, *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*; b) F. CHELIHI, *Matériaux mésoporeux à base de chrome. Synthèse et application catalytique* **2018**.
- [16] A. H. Janssen, A. J. Koster and K. P. de Jong, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, 40, 1102-1104.
- [17] I. I. Ivanova, I. A. Kasyanov, A. A. Maerle and V. I. Zaikovskii, *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, 189, 163-172.
- [18] Y. Liu, W. Zhang and T. J. Pinnavaia, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 8791-8792.

- [19] K. Triantafyllidis, A. Lappas, I. Vasalos, Y. Liu, H. Wang and T. Pinnavaia, *Catalysis today* **2006**, *112*, 33-36.
- [20] a) S. Zeng, J. Blanchard, M. Breysse, Y. Shi, X. Su, H. Nie and D. Li, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *298*, 88-93; b) Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F.-S. Xiao, J. Liu and X. Zhang, *Chemistry of materials* **2002**, *14*, 1144-1148.
- [21] A. ZIOUECHE, Préparation de matériaux nanostructurés: Application en catalyse d'oxydation **2011**.
- [22] a) F.-S. Xiao, Y. Han, Y. Yu, X. Meng, M. Yang and S. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 888-889; b) F. El Berrichi, B. Louis, L. Cherif, M. Ledoux and C. P. Huu in *Benzoylation of anisole catalysed by Ga/SBA-15 supported on β -SiC*, Vol. 174 Elsevier, **2008**, pp. 1307-1310; c) K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaissa and A. Aboukais, *Applied Catalysis A: General* **2008**, *351*, 82-87.
- [23] F.-S. Xiao, *Topics in Catalysis* **2005**, *35*, 9-24.
- [24] F. BENAIS Née HAMIDI, *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*.
- [25] a) L. Kundakovic and M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis A: General* **1999**, *183*, 35-51; b) K. Shimizu, M. Hashimoto, J. Shibata, T. Hattori and A. Satsuma, *Catalysis Today* **2007**, *126*, 266-271.
- [26] X. Zhou, C. Hu, X. Hu and T. Peng, *Journal of hazardous materials* **2012**, *219*, 276-282.
- [27] X. Wang, J. Xue, X. Wang and X. Liu, *PloS one* **2017**.
- [28] D. Cao, X. Jin, L. Gan, T. Wang and Z. Chen, *Chemosphere* **2016**, *159*, 23-31.
- [29] C. A. Bradley, M. J. McMurdo and T. D. Tilley, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17570-17579.
- [30] H. CHAKER *Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques*, **2016**.

Chapitre II

Partie Expérimentale

I.1) Préparation des matériaux :

I.1.1) Produits utilisés :

Pour la préparation des matériaux mésoporeux titanosiliciques ainsi que les catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates, nous avons utilisé les produits qui sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1: Les principaux réactifs utilisés

Réactifs	Rôle	Pureté	Caractéristiques
Isopropoxide de titane TiC₁₂O₄H₂₈	Source de titane		M=284.22 g/mol
		97%	d=0.96
Tétraéthylorthosilicate (TEOS)	Source de		M=208.33g/mol
	silicium	98%	d=0.933g/ml
H₂O	Solvant		-
Pluronic (P123)	Agent structurant		-
	du matériau SBA-15	80%	d=1.018
Acide chlorhydrique (HCl)	L'acidité du		M=36.46g/mol
	milieu	37%	d=1.2g/ml
TPAOH l'hydroxyde de tétrapropylammonium	Agent structurant	40%	M=203.37g/mol
	de la zéolithe MFI		d=0.99g/ml
Nitrate d'argent AgNO₃	Source d'Argent		M=169.87g/mol
		≥99%	-
Citrate trisodique	Agent réducteur		M=294.1g/mol
		99%	-

I.1.2) Préparation des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules des zéolithes Ti-MFI de rapport Si/Ti=20 :

Les titanosilicates mésoporeux TiSM-20 ont été préparés selon le protocole décrit sur l'organigramme suivant (figure II.1) :

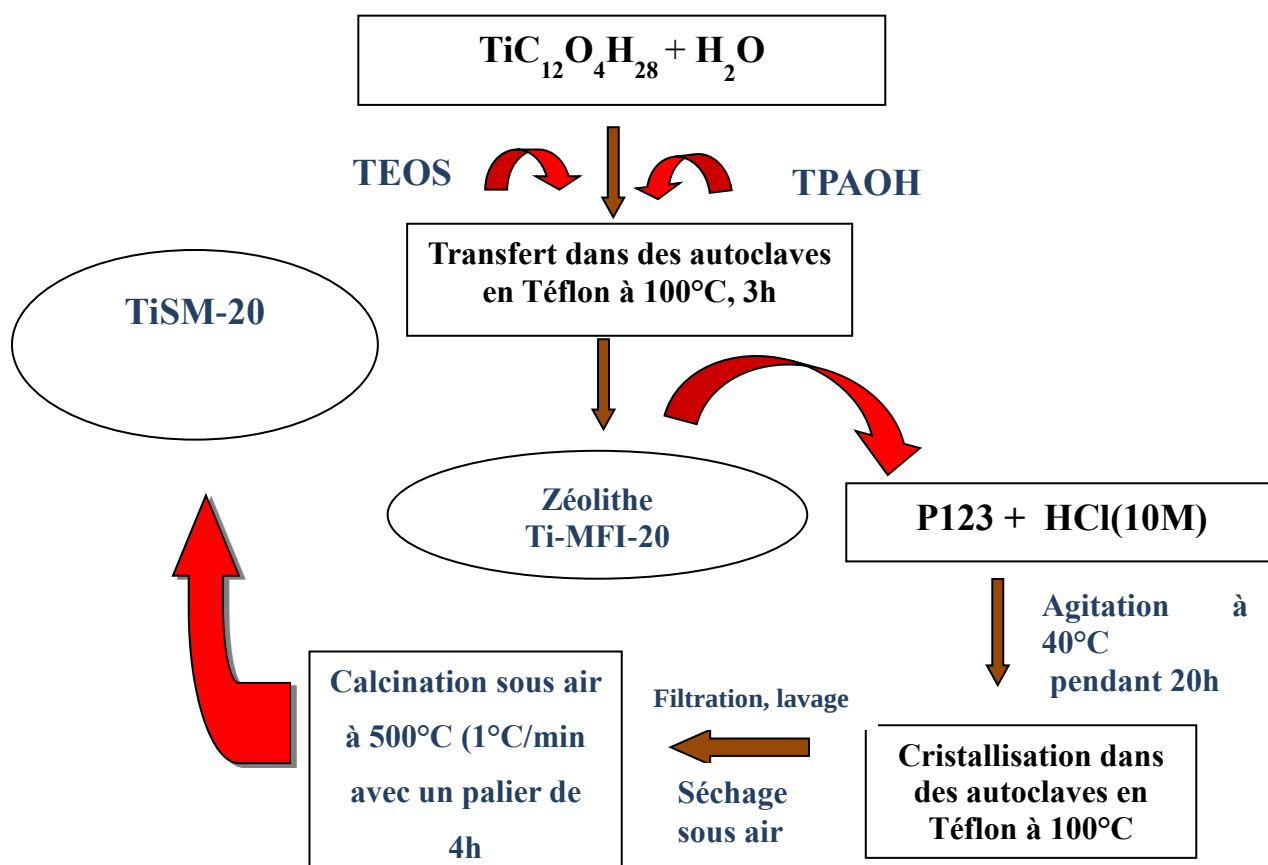


Figure II. 1 : préparation des titanosilicates mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zéolithes

I.1.3) Préparation des catalyseurs à base d'Argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux (x%Ag/TiSM-20) :

Les nanoparticules d'Ag dispersées sur des titanosilicates mésoporeux ont été préparées par un procédé chimique développé par Naik et al.^[1] (Figure II.2). Les matériaux obtenus sont nommés 0.25, 0.5 et 1%Ag/TiSM (IRC).

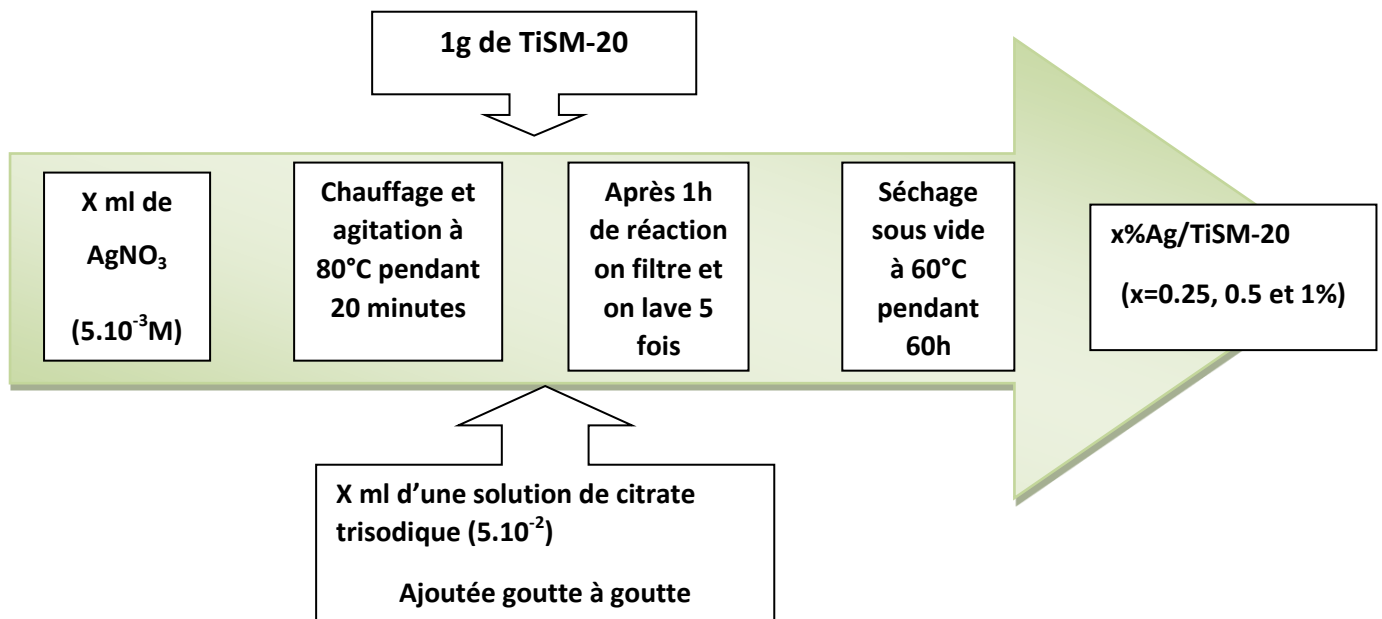


Figure II. 2: Protocole de synthèse des catalyseurs Ag/TiSM-20 en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur (IRC)^[1]

I.2) Techniques de caractérisations des matériaux :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- ❖ Diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- ❖ Adsorption d'azote.
- ❖ Test d'oxydation du cyclohexène.

I.2.1) Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la principale technique de caractérisation, elle permet de déterminer les phases cristallines de l'échantillon, ainsi que ses structures et ses paramètres de maille. La courbe obtenue lorsqu'on trace l'intensité des paramètres de diffraction des rayons X en fonction de l'angle 2θ du faisceau s'appelle le diffractogramme^[2]. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Simens D5000, équipé par une anticathode en cuivre utilisant la raie K α de la longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Les échantillons sont bien broyés et déposés sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe pour mesurer l'intensité du faisceau diffracté, ce dernier est donc détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg (Figure II.3) qui s'écrit sous la forme : $2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$ avec

d_{hkl} : La distance interréticulaire d'un faisceau (Å)

θ : L'angle de diffraction ou angle de Bragg (°)

λ : La longueur d'onde du faisceau incident (Å)

n : Nombre entier représente l'ordre de diffraction de Bragg

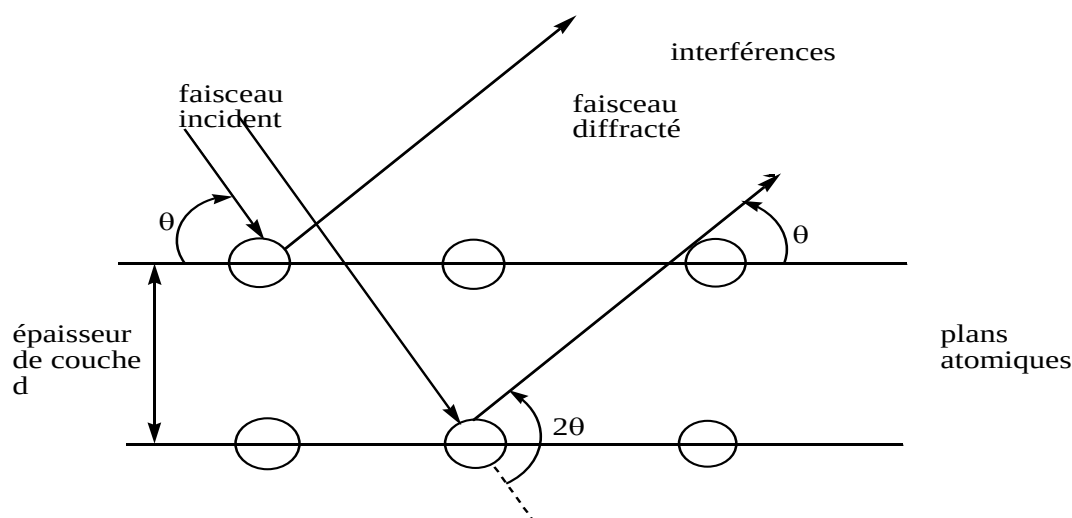


Figure II. 3: Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d .

I.2.2) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

En catalyse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse permettant d'identifier les groupes présents à la surface des titanosilicates et même la réaction qui sera réaliser à cette surface. Ainsi, il est possible de déterminer les différents intermédiaires pendant la réaction et les propriétés des sites catalytiques.

Lorsque la fréquence du rayonnement infrarouge correspond à la fréquence naturelle de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement. Cela crée une fluctuation dans l'amplitude de vibration de la molécule ce qui entraîne un changement dans le moment dipolaire de la molécule. De même, les molécules asymétriques tournent autour de leur centre de gravité, ce qui provoque un changement périodique du dipôle. Les molécules qui subissent un changement dans leur moment dipolaire peuvent absorber les rayonnements infrarouges.

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier au LCSCO (**Figure. II.4**).



Figure II. 4: Image du spectromètre Infrarouge.

I.2.3) Adsorption d'azote :

I.2.4) Phénomène d'adsorption :

A l'interface solide-gaz, les molécules provenant de la phase gazeuse peuvent soit rebondir sur la surface du solide, conformément au modèle simple de la théorie des gaz, soit se fixer à la surface pendant un temps plus ou moins long entraînant une surconcentration ou une quantité en excès à la surface du solide. Lorsque les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit d'adsorption physique.

Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77K$ dans le cas d'azote)^[3].

Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC^[4]. Les structures mésoporeuses sont caractérisées par l'isotherme du type IV.

a) Méthode BJH :

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda ou méthode BJH est la plus utilisée pour calculer la distribution de la taille des pores. Elle est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme et est basée sur l'équation de Kelvin. Cette méthode suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et tient compte de la variation de l'épaisseur de la couche d'adsorption dans les grands pores. Elle permet de relier, pour un rayon de pore calculé, le volume adsorbé pour une pression P ; la dérivée du volume par rapport au rayon de pore en fonction de ce dernier donne l'allure de la distribution de la taille de pores ($dV/dr=f(r)$)^[3].

b) Méthode BET :

L'aire spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) qui s'appuie sur l'équation BET suivante^[3].

$$X/Va(1-X) = 1/(Vm.C) + X*(C-1)/Vm.C$$

X : pression relative comprise entre 0,05 et 0,35.

Va : volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

Vm : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

A partir de cette équation, on peut déterminer les valeurs C et Vm. Donc, on peut ainsi obtenir l'aire SBET en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur S de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Dans le cas de l'azote ($\delta N_2 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), cas le plus courant, l'aire spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée selon l'équation suivante :

$$S_{\text{BET}} = 4,37 \cdot 10^6 \cdot Vm$$

c) Appareillage et modes opératoires :

Les mesures ont été effectuées au niveau du laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (**Figure. II. 9**). L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure et est mis dans la partie « **A** », il subit un dégazage sous vide à 250 °C, pendant une nuit. Ensuite, la cellule est placée dans la partie « **B** » pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide. Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui contient l'échantillon et l'analyse est lancée ; le temps de l'analyse dépend de la nature de chaque matériau, ainsi que la masse introduite dans la cellule.



Figure II. 5: Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.

I.2.5) Test d'oxydation du cyclohexène :

a) Description du test catalytique :

La réaction d'oxydation du cyclohexène sur les titanosilicate mésoporeux TiSM-20 ainsi que les catalyseurs x% Ag/TiSM-20 mésoporeux calcinés ($m=100$ mg) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain de sable à une température de 373K, en utilisant comme oxydant l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP) et l'acétonitrile comme solvant.

Les rapports volumiques acétonitrile :cyclohexène : TBHP sont respectivement 10 : 3 : 5,5.

Le système est maintenu sous agitation magnétique pendant 6 heures à 100°C.

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

b) Description du chromatographe en phase gazeuse (CPG) :

Le mélange réactionnel d'oxydation du cyclohexène est analysé à l'aide d'un chromatographe (SCHIMADZU GC14-B), équipé d'une colonne capillaire (HP-FFAP) d'une longueur de 3000cm, diamètre 0.3mm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID relié à un enregistreur SCHIMADZU CR8A ; débit de split 200 mL/min. Les analyses sont effectuées pendant 26min dans les conditions suivantes :

Tableau II.2. Les conditions d'analyse de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Temps initial (min)	3
Temps final (min)	12
Montrée de la température	10°C
Température initiale	60°C
Température finale	170°C
Pression de N₂	8 ml/min
Pression de H₂	30 ml/min
Pression d'air	300 ml/min
Colonne	HP-FFAP

Les temps de rétention des réactifs et produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.3: Temps de rétention des produits purs sous les conditions d'analyse

Composé	Temps de rétention (min)
Cyclohexène	4.5
ES	5.20
Acétonitrile	6.04
Epoxyde	8.20
Cyclohexènone	10.64
Cyclohexénol	12.28
Cyclohexénone	13.20
Cyclohexénol	13.42
Cis-diol	22.32
Trans-diol	23.61

L'activité (conversion du cyclohexène) et la sélectivité des différents catalyseurs testés en oxydation du cyclohexène peuvent être évalués comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = [(C_{\text{Cyclohexène}}(t_0) - C_{\text{Cyclohexène}}(t_f)) / C_{\text{Cyclohexène}}(t_0)] * 100$$

$$\text{Conversion} = [(C_0 - C_1) / C_0] * 100$$

Avec :

C_0 : la concentration initiale du cyclohexène.

C_1 : la concentration finale du cyclohexène.

$$\text{Sélectivité (\%)} = (C [\text{produit désiré}] / C [\text{cyclohexène transformé}]) * 100$$

Références bibliographiques

- [1] B. Naik, V. Prasad and N. N. Ghosh, *Powder Technology* 2010, 199, 197-201.
- [2] M. M. Sassi and M. A. Hasnaoui.
- [3] M. Hosseini, 2008.
- [4] J. Iupac, *Pure Appl Chem* 1972, 31, 578.

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1 Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux (x% Ag/TiSM-20) :

A l'aide de plusieurs techniques (DRX , IR et adsorption d'azote) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des titanosilicates mésoporeux TiSM-20 préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithes Ti-MFI-20 autour de surfactant neutre P123 , ainsi que les catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates (x% Ag/TiSM-20) préparés par la méthode (IRC) en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur et ceci en fonction de la teneur en argent (pourcentage massique : 0,25, 0,5 et 1%) .

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes aux grands angles des matériaux TiSM-20 et les catalyseurs (x% Ag/TiSM-20) calcinés à 500°C pendant 4 heures sont représentés sur la **figure III.1**. Les matériaux TiSM-20 présentent une large bande à $2\theta = 22^\circ$ caractéristique de la structure amorphe de la silice, une caractérisation par DRX aux petits angles (entre 0 et 2°) est nécessaire pour justifier la mésoporosité de la structure de TiSM-20.

F.Hamidi a déjà vérifié que les matériaux TiSM-20 préparés par assemblage ont des structures mésoporeuses hexagonales^[1].

Les diffractogrammes des catalyseurs à base d'Argent montrent la présence des raies Ag (111), Ag (200), Ag(220), et Ag(311) (JCPDS Card NO. 04±0784), ces raies sont attribuées à la présence de la structure cubique de l'argent métallique Ag^0 et ceci quelle que soit la teneur en argent sur le support^[2]. On observe également que l'intensité des pics diminue avec l'augmentation de la teneur en argent (1%) sur le support et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent est en trop faible quantité pour être détecté. Une caractérisation par MET est nécessaire pour déterminer la taille des particules d'argent.

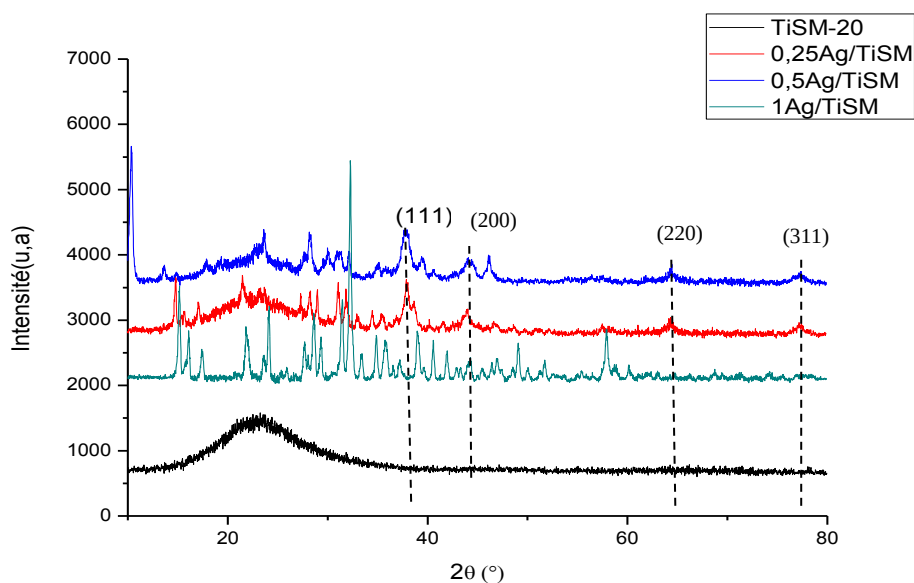


Figure III.1 : Caractérisation par DRX des matériaux TiSM-20 et x%Ag/TiSM-20

III.1.2. Caractérisation par adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux TiSM-20 calcinés ainsi que les catalyseurs dopés à l'argent à différentes teneurs 0,25, 0,5 et 1% sont représentées sur la **Figure III.2 et Figure III.3**.

L'isotherme d'adsorption et de désorption de N_2 des matériaux TiSM-20 est représentée dans la figure III.2. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC^[3], cette isotherme d'adsorption et désorption est de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux ce qui confirme la mésoporosité des matériaux

TiSM-20 synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe MFI. Cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis de type H1, ce qui est souvent obtenu avec des emplacements rigides de particules sphériques de taille uniforme ; ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores qui est centrée à 1,9nm (**figure III.4**).

La comparaison des isothermes des catalyseurs x%Ag/TiSM-20 calcinés montre que la structure mésoporeuse est retenue après dopage à l'argent et ceci quelle que soit la teneur en argent utilisée (**figure III.3**).

Les distributions poreuses des catalyseurs x%Ag/TiSM-20 préparés par (IRC) (**figure III.4**) sont similaires à celles des matériaux TiSM-20.

A des teneurs en Ag plus importantes (1%) les distributions deviennent plus larges.

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des catalyseurs x%Ag/TiSM-20 sont plus faibles que celles du support seul (**Tableau III.1**) ; la diminution de la surface spécifique est plus importante pour le catalyseur 1%Ag/TiSM-20 ; ceci peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'Ag et/ou par un effondrement partiel de la structure mésoporeuse.

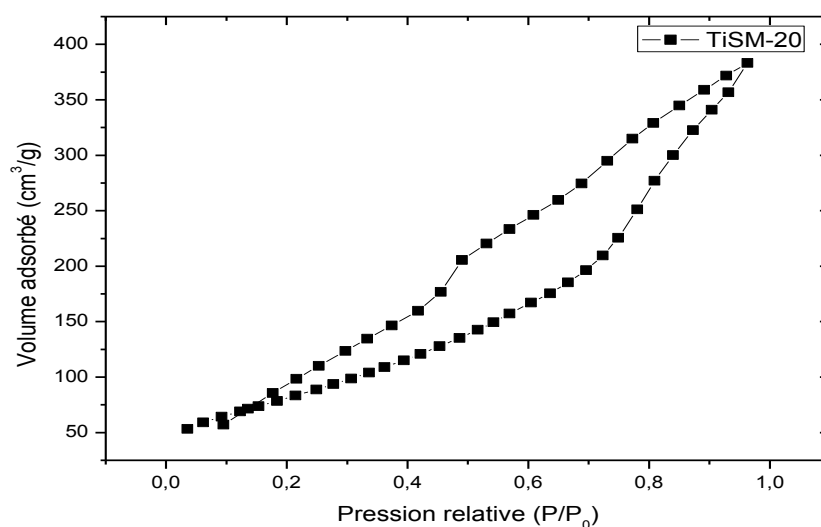


Figure III.2 : Isotherme d'adsorption-désorption des matériaux TiSM-20

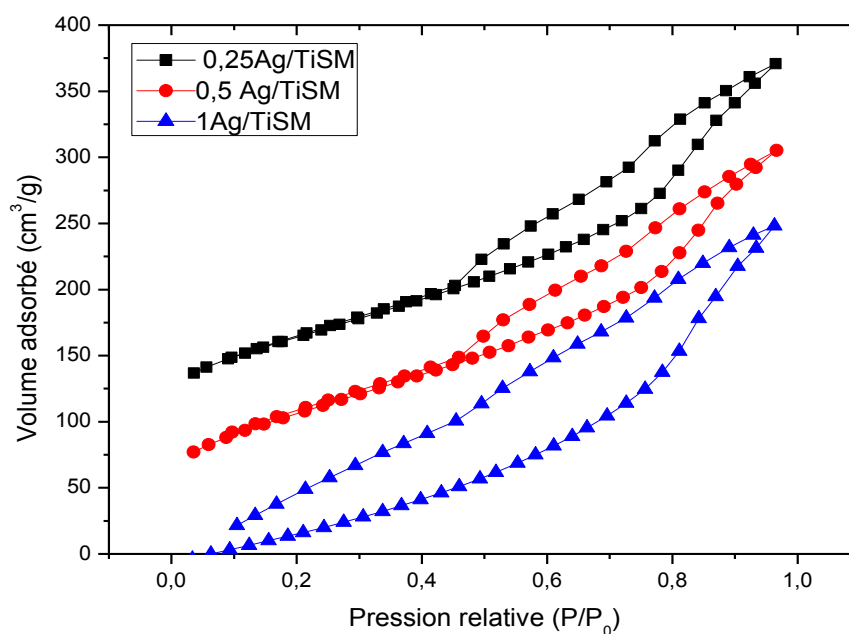


Figure III. 3 : Isotherme d'adsorption-désorption des catalyseurs x% Ag / TiSM-20

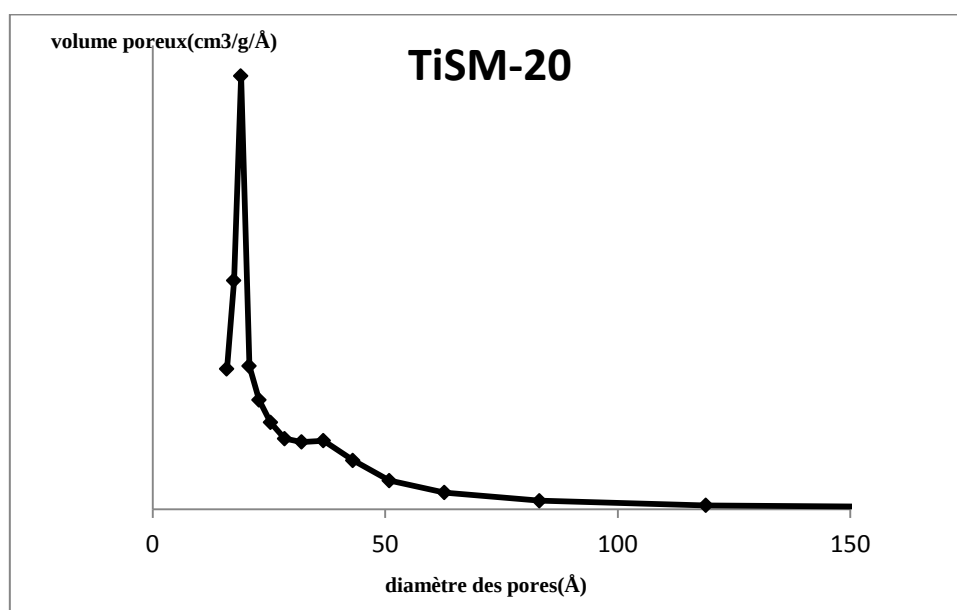


Figure III. 4 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux TiSM-20

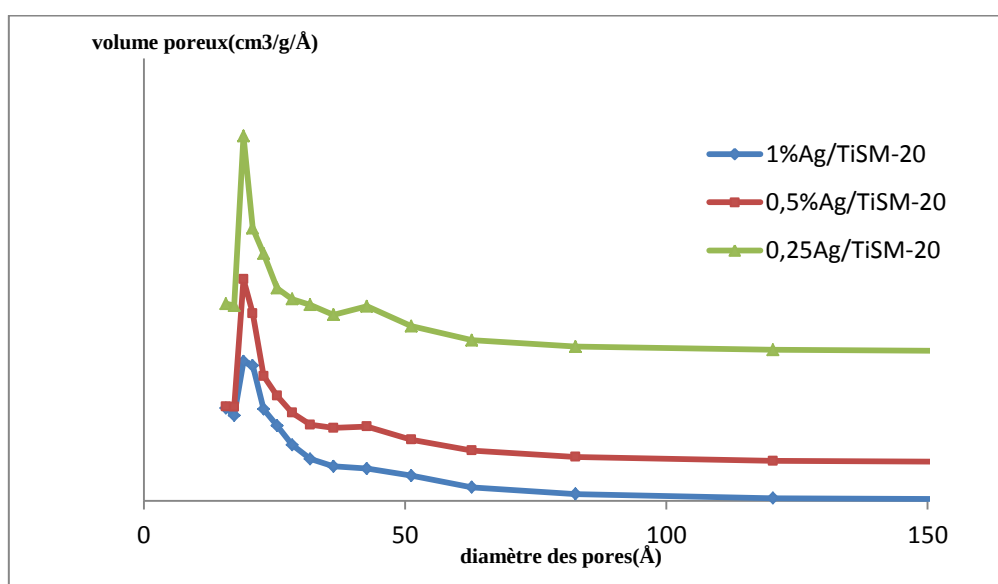


Figure III.5 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des catalyseurs x%Ag/TiSM-20

Tableau III.1. Caractérisation des matériaux TiSM et x% Ag/ TiSM

Matériaux	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre principal des pores (nm)
TiSM-20	313	0,59	1,89
0.25% Ag/ TiSM-20	260	0,42	1,9
0.5% Ag/ TiSM-20	271	0,41	1,9
1% Ag/ TiSM-20	194	0,43	1,9

III.1.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres IR des matériaux TiSM-20 calcinés ainsi que les catalyseurs dopés à l'argent à différentes teneurs 0,25, 0,5 et 1% sont représentées sur la **Figure III.6**.

Les spectres de ces catalyseurs sont similaires à ceux de la silice amorphe. On retrouve les mêmes bandes de vibrations présentes dans le cas des supports TiSM-20 après introduction de l'argent sur le support. On constate la présence de la bande de vibration de valence symétrique Si-O-Si à 800 cm^{-1} , la bande d'environ 960 cm^{-1} a été largement utilisée pour justifier l'incorporation d'ions métalliques dans la matrice silicique^[4]. D'après Gao et al.^[5] et Kochkar et al.^[6], la vibration infrarouge Ti-O-Si est généralement observée entre 910 et 960 cm^{-1} , la position exacte de la bande dépendant de la composition chimique de l'échantillon ainsi que de l'étalonnage et de la résolution de l'instrument. Par conséquent, la présence de la bande à 960 cm^{-1} est une preuve directe de la substitution isomorphe de Si par des ions Ti dans les titanosilicates préparés.

On observe également la bande de vibration de valence asymétrique Si-O-Si à 1060 cm^{-1} , et la bande à environ 550 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation des anneaux à 5 côtés des cristaux de la zéolithe MFI; ce résultat indique que les parois des matériaux TiSM-20 et x%Ag/TiSM-20 contiennent des unités primaires de la zéolithe MFI.

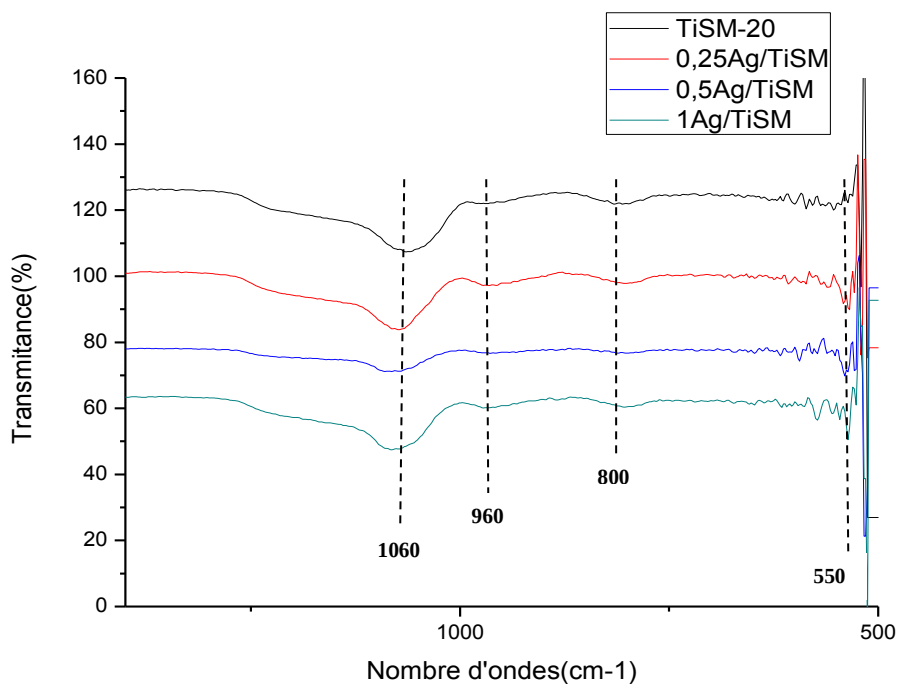


Figure III.6 : Caractérisation par spectroscopie IR des matériaux TiSM-20 et x%Ag/TiSM-20 préparés par IRC.

III.2. Test catalytique :

L'oxydation de cyclohexène est une réaction très importante pour la production d'acide adipique qui est l'intermédiaire clé dans la fabrication du polymère Nylon-6,6^[7]. Cette réaction entraîne de grandes quantités de sous-produits résultant dans les réactions secondaires :

- L'oxydation de la liaison double C=C produit l'époxyde et après réaction avec de l'eau produit le diol
- L'oxydation allylique de la liaison C-H produit le 2-cyclohexène-1-ol qui sera oxydé pour donner le 2-cyclohexène-1-one (figure III.5)

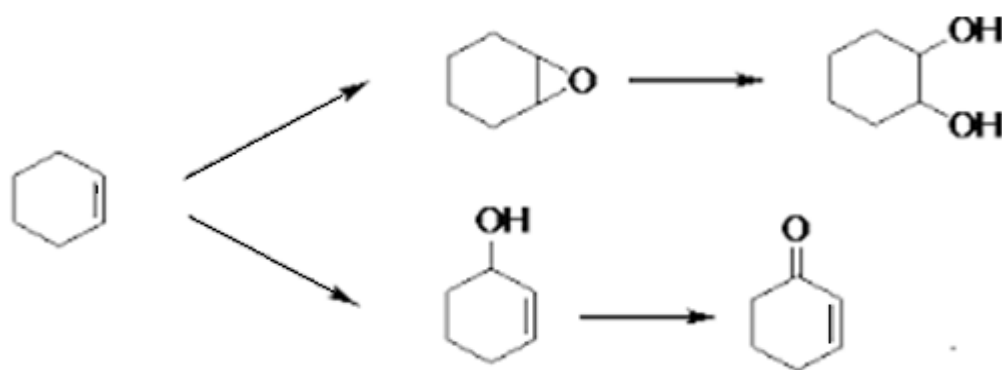


Figure III.5 : Produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Nous avons testés les catalyseurs TiSM-20 et x% Ag/TiSM-20 préparés par la méthode IRC dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, les résultats obtenus sont reportés dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2 : Performances catalytiques en oxydation du cyclohexène des catalyseurs TiSM-20 et x% Ag/TiSM-20.

Catalyseurs	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Conversion en %	Sélectivité						
			Epoxide	one	ol	enone	enol	Cis- diol	Trans- diol
TiSM-20	313	20	11	36	14	11	28	/	/
0.25% Ag/TiSM- 20	260	37	0	97	1	2	/	/	/
0.5% Ag/TiSM- 20	271	46	/	98	0	1	1	/	/
1% Ag/TiSM- 20	194	55	7	54	5	18	16	/	/

D'après le tableau III.2, on constate que l'activité catalytique des matériaux TiSM-20 augmente après dépôts de l'argent et ceci quelle que soit la teneur en argent sur le support ; ce qui indique que les particules d'Ag peuvent oxyder le cyclohexène. La conversion augmente avec l'augmentation du pourcentage massique de l'argent et atteint une conversion de 55% pour le catalyseur 1% Ag/TiSM-20. Rappelons que le catalyseur 1% Ag/TiSM-20 présente

une faible surface spécifique, l'activité n'est donc pas corrélée à la surface spécifique. Quant à la sélectivité, tous les catalyseurs préparés sont sélectif en cyclohexanone ; un résultat analogue a été constaté par J.Bu et al.^[8] dans l'époxydation du cyclohexène sur les catalyseurs TS-1, Ti-MCM-41 et Ti-Beta où il a trouvé que l'époxyde est le produit principal sur les silicalites au titane TS-1 et Ti-Beta ; ce qui peut être dû aux limitations diffusionnelles de la structure microporeuse du TS-1, alors que le matériau Ti-MCM-41 préfère former les sous-produits (cyclohexane-1-ol, qui peut encore être oxydé en 1-one.), ce résultat a été justifié par la nature hydrophile des matériaux Ti-MCM-41.

Le choix du solvant est indispensable dans la distribution des produits, en effet nous avons utilisé l'acétonitrile comme solvant (un solvant polaire protique) qui diminue la sélectivité en époxyde, on peut expliquer ce résultat par l'interaction forte entre l'acétonitrile et le TBHP qui conduit à la formation des peracides (peroxyacétique) qui favorisent la réaction d'oxydation.

Références bibliographiques :

- [1] F. BENAIS Née HAMIDI, *SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX PAR ASSEMBLAGE DE NANOPARTICULES DE ZEOLITHES. APPLICATION EN CATALYSE D'OXYDATION*
- [2] X. Wang, J. Xue, X. Wang and X. Liu, **2017**, 12, e0176332.
- [3] V. Antonov, T. Ivanina, I. Berezin and K. Martinek, *Doklady Akademii nauk SSSR* **1968**, 183, 1435.
- [4] a) V. Parvulescu, C. Anastasescu, C. Constantin and B. Su, *Catalysis Today* **2003**, 78, 477-485; b) P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, *Journal of Catalysis* **2001**, 202, 245-255.
- [5] X. Gao and I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1999**, 51, 233-254.
- [6] H. Kochkar and F. Figueras, *Herdillia Chemicals*, 10/02/97 **1997**.
- [7] M. Timofeeva, O. Kholdeeva, S. Jhung and J.-S. Chang, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 345, 195-200.
- [8] J. Bu, S.-H. Yun and H.-K. Rhee, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2000**, 17, 76-80.

Conclusion Générale

Ce travail de mémoire est divisé en deux volets.

Le premier objectif de ce premier volet a concerné la synthèse de titanosilicates par assemblage de nanoparticules de zéolithes Ti-MFI avec un rapport molaire Si/Ti=20 autour du surfactant neutre le copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ (OE:oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide. Différentes techniques (DRX, Adsorption d'azote et IR) ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux ; nous avons montré que :

- La synthèse de titanosilicates (TiSM-20) par assemblage de nanoparticules de Ti-MFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc conduit à des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale .
- Les matériaux mésoporeux TiSM-20 contiennent des unités primaires de zéolithe TiMFI

Le deuxième objectif de ce premier volet est de préparer des catalyseurs à base d'argent supportés sur les matériaux mésoporeux TiSM-20 préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI autour du copolymère tribloc $((OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20})$. Les catalyseurs à base d'Ag ont été préparés par la méthode (IRC) en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur et ceci en fonction de la teneur en argent (pourcentage massique : 0,25, 0,5 et 1%) . Les catalyseurs à base d'Ag ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, Adsorption d'azote et IR) ; nous avons montré que :

- La structure mésoporeuse de matériaux TiSM-20 est préservée après incorporation de l'argent quelle que soit la teneur en argent.
- Les diffractogrammes des RX des catalyseurs à base d'Argent montrent la présence des raies Ag(111), Ag(200), Ag(220), et Ag(311) (JCPDS Card NO. 04-0784), ces raies sont attribuées à la présence de la structure cubique de l'argent métallique Ag^0 et ceci quelle que soit la teneur en argent sur le support.
- L'introduction de l'argent dans les matériaux TiSM-20 entraîne une diminution de la surface spécifique qui peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'argent.

Le deuxième volet de ce travail a concerné l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle, le cyclohexène.

La réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide et en présence de TBHP comme oxydant a été effectuée sur les matériaux mésoporeux préparés par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI-20; les performances catalytiques de ces matériaux ont été

Conclusion Générale

comparées à celles des catalyseurs dopés à l'argent $x\%Ag/TiSM-20$ et avec différents pourcentages massiques en argent ($x=0,25, 0,5$ et 1%).

Les résultats obtenus ont montré que :

- l'activité catalytique des matériaux $TiSM-20$ augmente après dépôts de l'argent et ceci quelle que soit la teneur en argent sur le support ; ce qui indique que les particules d'Ag peuvent oxyder le cyclohexène.
- Les matériaux $TiSM-20$ ainsi que les catalyseurs $x\%Ag/TiSM-20$ sont sélectifs en cyclohexanone.

ملخص:

تم تقسيم أهداف هذا البحث إلى قسمين رئيسيين:

الهدف الأول من الجزء الأول هو تحضير المواد الميزوبورية التالية في وسط حمضي: التيتانوسيليكات المحضرة بطريقة تجميع دقائق نانومترية حول الكوبوليمار الثلاثي الأقسام.

الهدف الثاني من الجزء الأول هو تحضير محفزات من الفضة المحملة على المواد الميزوبورية السابقة التحضير.

الجزء الثاني من هذه الدراسة يتعلق بتطبيق مختلف المحفزات المحضرة في أكسدة مادة عضوية وهي السيكلوهكزان في وسط سائلي.

Résumé

Ce travail de mémoire est divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux nanostructurés présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Le premier objectif de ce premier volet est la synthèse des matériaux mésoporeux, titanosilicates, en milieu acide par assemblage de nanoparticules de zéolithe Ti-MFI-20 autour du copolymère tribloc de type pluronic(P123) via la procédure à deux étapes. Les différentes techniques de caractérisation mettent bien en évidence que ces matériaux sont mésoporeux et de structure hexagonale et que les murs mésoporeux contiennent des unités primaires de zéolithe Ti-MFI-20.

Le deuxième objectif de ce premier volet concerne la préparation des catalyseurs à base d'argent supportés sur les titanosilicates mésoporeux ; nous avons montré que la structure mésoporeuse n'est pas altérée après dépôt de l'argent.

Le deuxième volet de cette étude concerne l'oxydation en phase liquide d'une molécule organique modèle le cyclohexène.

Mots clés : oxydes mésoporeux, titanosilicates, argent, oxydation, cyclohexène

Abstract

This work has been divided in the study of two main topics.

The first part was devoted to the study of nanostructured materials which present a real potential in catalysis. Our first objective was the synthesis of mesoporous materials, titanosilicates in strong acidic media by assembly of preformed Ti- MFI precursors with triblock copolymer of the pluronic type (P123) by a two steps procedure. This study clearly shows that these mesoporous materials have a hexagonal structure with uniform mesopores and that the mesoporous walls contain the Ti-MFI structure building units.

The second objective of this first part concerns the preparation of silver catalysts supported on mesoporous titanosilicates; we have shown that the mesoporous structure has not been altered after silver deposition .

The second part of this study concerns the cyclohexene oxidation in the liquid phase on Ag/mesoporous oxide catalysts.

Key words: mesoporous oxides, titanosilicates, silver, oxidation, cyclohexene.