

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République algérienne démocratique et populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب
Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de Science de la Matière



Projet de Fin de Cycle
Pour l'obtention du diplôme de Master en :
Domaine : Science de la Matière
Filière : Chimie.
Spécialité : Chimie macromoléculaire.
Thème :

Synthèse de biodiesel en utilisant les Nanomatériaux à base de Ni/SBA-15 et Cu /SBA-15

Présenté Par:

- 1) Melle. YOUSFI Yasmine.
- 2) Melle BELHADJTAHAR Amel.

Soutenu publiquement le 21/06/2022 devant le jury composé de :

Président : Dr. Z.KIBOU (M.C.A) UAT.B.B.

Examinatrice : Dr A.BERRICHI (M.C.A) UAT.B.B.

Encadrant : Dr Z.BAILICHE (M.C.A) UAT.B.B.

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

Nous tenons à exprimer notre très sincère gratitude envers notre encadrante Mme **Z.BAILICHE** pour la confiance qu'elle nous a témoigné, et pour nous avoir fait confiance tout au long de cette période de travail.

Nous tenons également à membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous adressons de chaleureux remerciements à nos enseignants et enseignantes du département de chimie pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour nous. Nous voudrions remercier les ingénieurs des laboratoires de chimie pour leur aide, Nous voudrions remercier les ingénieurs du laboratoire

Nous remercions également tous nos camarades de la promotion

2021/2022

pour leur aide au cours de ces années, et tous ceux qui ont contribué de Près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à:

A la mémoire de mes deux grands-parents décédés

A mes chères grands-mères

*Mon chère père, qui m'a encouragé à aller de l'avant et qui m'a donné
tout son amour pour continuer mes études.*

A ma chère mère qui n'est jamais

Cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de

M'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs,

Qu'ALLAH les garde et les protège.

A me chère sœur : AMINA qui a été toujours là pour moi

A mon chère frère : Mohamed.

A mon binôme : AMEL.

A mes chères amies : SABRINE, NARDJIS

*Et surtout a ABDELLAH et MADJID qui m'ont beaucoup aidé à
réaliser ce travail et que je ne remercierai jamais assez.*

A toute ma famille.

A tous mes collègues de la promotion du master 2 (2021/2022)

A tous ceux qui m'ont aidé et souhaité ma réussite.

YASMINE

DEDICACE

*J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs
intervenants.*

*Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour
moi.*

Je remercie ma sœur Sanaa pour son encouragement.

*Enfin, je remercie mon binôme Yasmine et mes amis Majid,
Abdallah qui ont toujours été là pour nous.*

*À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon
respect et ma gratitude.*

AMÉS

SOMMAIRE

SOMMAIRE

I	Introduction Générale	14
II	Référence	17

CHAPITRE II :

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE BIODIESEL

I	INTRODUCTION :	19
II	Les biocarburants:	19
II.1	Définition:	19
II.2	Pourquoi produire des biocarburants ?	20
II.3	Différentes générations de Biocarburants	20
II.3.1	Les biocarburants de 1ère génération:	20
II.3.2	Les biocarburants de 2ème génération :	22
II.3.3	Les biocarburants de 3ème génération :	22
II.4	Les huiles usages comme source de biodiesel :	23
III	Le biodiesel :	23
III.1	HISTORIQUE	23
III.2	Définition de biodiesel :	23
III.3	Procédé de production de biodiesel:	25
III.3.1	Synthèse par transesterification:	26
III.3.2	Synthèse par estérification :	26
IV	Synthèse de biodiesel par estérification des acides gras:	26
IV.1	Les acides gras :	26
IV.2	Acide stéarique :	26
V	CONCLUSION:	27
VI	Référence	28

CHAPITRE II :

RAPPEL SUR LES MATERIAUX MESOPOREUX

I	Introduction	31
II	Les matériaux mésoporeux:	31
III	Synthèse des matériaux mesoporeux :	31
IV	Mécanisme des matériaux mésoporeux :	33
IV.1	Le procédé sol-gel	33
IV.2	Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	33
IV.3	Le mécanisme transcriptif LCT :	34
V	La Classification des matériaux mésoporeux:	34
VI	Les applications de matériaux mésoporeux :	35
VI.1	Applications des matériaux mesoporeux de type SBA-15 :	35
VII	Conclusion	39
VIII	Référence :	40

CHAPITRE III:

TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I	Introduction	44
II	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES:	44
II.1	La diffraction des rayons X (DRX) :	44
II.2	Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (BET):	45
II.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):	49
II.4	Chromatographie sur couche mince (CCM):	51
IX	Référence :	53

CHAPITRE IV :

ETUDE EXPERIMENTALE

I	Introduction :	55
II	Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 :	56
III	Préparation des matériaux mésoporeux de type Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15:	57
III.1	Synthèse par voie Post-synthétique de Cu /SBA-15 --Ni/SBA-15 :	57
III.2	Résultat et discussion:	59
III.2.1	Caractérisation par spectroscopie FTIR :	59
III.2.2	Etude par diffraction des rayons X:	60

III.2.3	Etude par adsorption d'azote :	62
IV	Synthèse de biodiesel:	64
IV.1	Synthèse de l'ester méthylique à partir de l'acide stéarique et le méthanol:	64
IV.1.1	la réaction (l'estérification):	64
IV.1.2	L'évaporation du solvant :	66
IV.2	Résultats et discussions :	67
IV.2.1	Rendement de la reaction d'estérification:	67
1-	Caractérisation par spectroscopie FTIR:	68
2-	Chromatographie sur couche mince :	68
V	Concluoin:	69
VI	Référence:	70
	Conclusion Générale	72
	Résumé	75

Liste des figures

Figure 1: La filière des huiles végétales ou du biodiesel ^[6]	21
Figure 2: La filière bioéthanol ou filière alcool[6]	21
Figure 3: Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de	22
Figure 4: Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d'algues[10].	22
Figure 5: formule biodiesel	24
Figure 6: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	32
Figure 7: simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux avec	33
Figure 8: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM .4	34
Figure 9 : Mécanisme transcriptif LCT.....	34
Figure 10: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore	35
Figure 11: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).....	45
Figure 12: Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption 1985	46
Figure 13: Les quatre types de boucles d'hystérésis.....	47
Figure 14: Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET.....	49
Figure 15: Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	51
Figure 16:copolymère à triblocs P123	56
Figure 17: Synthèse de SBA-15Calciné	57
Figure 18:Protocole de synthèse des matériaux Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA-15(20,60) par voie	58
Figure 19:Caractérisation par spectroscopie FTIR du : (A). matériau SBA15 calciné, (B). matériau Ni/SBA15.....	59
Figure 20: Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) : SBA-15, (B) : Cu-SBA-15(20), (C) : Cu-SBA-15(60)	61
Figure 21:Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) : Ni/SBA15(20),(B) : Ni/SBA15(60).....	62
Figure 22:Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : Cu/SBA-15(20) calciné.....	63
Figure 23:Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : Ni/SBA-15(20) calciné.	63
Figure 24:Réaction d'estérification d'acide stéarique.	64
Figure 25:Synthèse de l'ester éthylique à partir de l'acide stéarique et Méthanol.....	65
Figure 26:Le filtrat de catalyseur.....	65
Figure 27: L'évaporation du solvant dans un rotavapeur.	66
Figure 28:Séchage de l'ester méthylique à l'air libre.	66
Figure 29:Spectroscopie FTIR du Biodiesel.	68
Figure 30: Caractérisation par CCM.....	69

Liste des tableaux

Tableau 1: spécification ASTM D 6751– 02 et EN 14214 pour le biodiesel B100[15]	24
Tableau 2: principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice	50
Tableau 3: caractéristiques du pluronic123.....	56
Tableau 4: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 , Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA15(20,60).....	60
Tableau 5: Les résultats de rendement des biodiesel.	67

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infrarouge à Transformer de Fourier.

BET : Analyse Brunauer-Emmet-Taylor.

BJH : Barrett, Joyner, Helenda.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

SBA-15: Santa Barbara Amorphes

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

MCM : Mobil Composition Matter

HCl : Acide chlorhydrique.

P123 : Pluronic 123

TEOS : Tetraéthylorthosilicate.

DMC : Dichlorométhane.

EM : Méthode électrolyse.

PC : Pouvoir calorifique.

T: Température

IUPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

Introduction Générale

I Introduction Générale

La situation énergétique mondiale actuelle a démontré un besoin urgent de développer des sources de combustibles alternatives aux réserves de combustibles fossiles en constante diminution. De nombreuses recherches pour résoudre ce problème se concentrent sur le développement de technologies financièrement viables pour la production de biocarburants. Le marché actuel des biocarburants, définis comme des produits énergétiques obtenus à partir de substrats organiques, est dominé par le bioéthanol, le biodiesel, le bio-butanol et le biogaz, reposant sur l'utilisation de substrats tels que les sucres, l'amidon et les oléagineux, les déchets agricoles et animaux et la biomasse lignocellulosique. Cette conversion de la biomasse en biocarburant par catalyse microbienne a pris beaucoup d'ampleur à mesure que la biotechnologie a évolué jusqu'à son statut actuel. Les extrêmophiles sont un groupe robuste d'organismes produisant des enzymes stables, qui sont souvent capables de tolérer des changements dans les conditions environnementales telles que le pH et la température. L'application potentielle de ces organismes et de leurs enzymes en biotechnologie est énorme, et une application particulière concerne la production de biocarburants. Les tendances passées et présentes de la production de biocarburants sont discutées et les perspectives futures de l'industrie sont mises en évidence. L'accent est mis sur l'application actuelle et future d'organismes et d'enzymes extrêmophiles dans les technologies pour développer et améliorer la production biotechnologique de biocarburants [1].

En raison de la grande consommation de combustibles fossiles depuis le siècle dernier et jusqu'à nos jours, elle a conduit à l'émergence d'un grave réchauffement climatique et d'une pollution environnementale [2] et le principal gaz qui contribue au réchauffement climatique est le dioxyde de carbone, qui est principalement émis par la combustion de combustibles fossiles. Ainsi, la recherche de sources alternatives d'énergie renouvelable et durable a acquis une grande importance dans la plupart des pays du monde, y compris les biocarburants. Ce qui est considéré comme l'une des sources d'énergie renouvelables, qui représente l'alternative la plus appropriée au fonctionnement des moteurs à combustion interne au lieu du carburant diesel [3]. En raison de son utilisation dans tous les domaines où il peut être transporté et stocké, il s'agit d'une source renouvelable et sûre en plus de son coût bon marché par rapport à d'autres sources d'énergie renouvelables [3]. De plus, les propriétés des biocarburants sont proches de celles du carburant diesel, ce qui en fait la meilleure alternative aux moteurs diesel actuellement utilisés [4].

La diversité et la disponibilité des sources de biocarburants sont l'un des facteurs les plus importants qui ont encouragé l'étude de l'utilisation généralisée des biocarburants dans toutes les régions du monde. Où le biodiesel est facilement produit à partir de sources biologiques renouvelables, telles que les huiles végétales et

les graisses animales [5]. Le jatropha et le soja sont parmi les cultures importantes à convenir pour la production de biodiesel. Le jatropha présente de nombreux avantages, car il peut pousser dans les régions arides et semi-arides. Il nécessite peu d'eau et d'engrais et peut survivre dans un sol stérile. Il est également résistant aux ravageurs et a un rendement élevé en graines, avec une durée de vie de 30 à 40 ans, et la teneur en huile des graines de jatropha est d'environ 30 à 40% [3]. Par conséquent, le but de cette étude était d'essayer d'étudier les possibilités d'utiliser l'huile de jatropha et de soja pour produire du biodiesel comme alternative aux combustibles fossiles.

Les biocarburants sont produits par transestérification à l'aide d'alcools (le méthanol et l'éthanol sont le plus souvent adoptés) en présence d'un catalyseur basique ou acide en fonction de la teneur en acides gras libres de la matière première [4].

En 1998 ont été décrits des matériaux apparentés, appelés SBA-15, (Santa BARbara numéro 15) sont des silices mésoporeuses synthétiques, dont l'arrangement des pores est 2D hexagonal ($p6mm$) et qui possède des murs poreux épais (entre 3 et 7 nm) et des tailles de pores ajustables de 4 à 15 nm environ [5][6]. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. La taille des pores dépend des conditions de synthèse, et elle est facilement contrôlée par la durée et la température de vieillissement du gel de synthèse.

L'une des caractéristiques les plus intéressantes des matériaux mésostructurés est la multitude des possibilités de modification concernant les propriétés texturales aura une influence directe sur la stabilité structurale.

Les propriétés hydrophobes ou hydrophiles des surfaces catalytiques sont également des paramètres structuraux importants dans le design de catalyseurs solides, en particulier pour les silices mésoporeux

Les biodiesels sont chimiquement simples, ils sont constitués essentiellement par des esters d'acides gras, qu'on peut extraire facilement des huiles végétales ou des graisses animales. Ils ont la texture d'un liquide de couleur jaunâtre et sont immiscibles dans l'eau. Ils ont en général un haut point d'ébullition et une tension de vapeur basse, sont peu inflammables (370 à 440 K), leurs densités sont inférieures à celle de l'eau ($\sim 0,86 \text{ g.cm}^{-3}$) et leurs viscosités sont semblables à celle du gazole. La méthode la plus généralement utilisée est la transestérification des huiles végétales ou des graisses animales [7]. Le biodiesel peut être utilisé pur dans un moteur ou mélangé avec du diesel classique. L'indice de lubrification des biodiesels est supérieur à celui du gazole, ce qui réduit le dépôt de résidus dans les parois internes du moteur. Actuellement, les huiles végétale et animale commencent à être utilisées pour les moteurs diesel. Mais le problème essentiel des huiles végétales étant leur haute viscosité, en effet la haute viscosité conduit à de faibles pulvérisations et volatilité du jet de carburant lors de l'injection ce qui conduit à une mauvaise combustion provoquant une augmentation des

émissions polluants. La mauvaise combustion conduit aussi à une formation des dépôts de carbone sur les injecteurs ainsi qu'au gommage des pistons[8].

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

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux Ni/SBA15 , et Cu/SBA15

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de ces matériaux en fonction du rapport Si/Me.

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en synthèse du biodiesel :

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres

- **CHAPITRE I: RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA SYNTHÈSE BIODIESEL**
- **Le chapitre II: LES MATÉRIAUX MÉSOPOREUX**
- **Le chapitre III: TECHNIQUES DES CARACTÉRISATIONS**
- **Le chapitre IV: PARTIE EXPÉRIMENTALE**

II REFERENCE

- [1] D. Barnard, A. Casanueva, M. Tuffin and D. Cowan, *Environmental technology* 2010, 31, 871-888.
- [2] M. Y. Koh and T. I. M. Ghazi, *Renewable and sustainable energy reviews* 2011, 15, 2240-2251.
- [3] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay and R. K. Malhotra, *Fuel* 2007, 86, 1365-1371.
- [4] C. Q. Nguyen, H. Yin, B. H. Lee, W. C. Carcamo, J. A. Chiorini and A. B. Peck, *Arthritis research & therapy* 2010, 12, 1-11.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *science* 1998, 279, 548-552.
- [6] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Nature* 1998, 396, 152-155.
- [7] M. Chamoumi, N. FAUCHEUX, J. P. JONES and D. BRUNEL in *Optimisation de la production du biodiesel à partir d'huiles de microalgues et d'huiles usées*, Vol. producteur non identifié, 2013.
- [8] M. Cissé, *Institut International d'Ingénierie de l'eau et de l'Environnement* 20

CHAPITRE I
RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA
SYNTHESE BIODIESEL

I INTRODUCTION :

Un des objectifs du développement durable et de protection de l'environnement est la substitution des énergies conventionnelles par des énergies renouvelables. Parmi ces dernières les biocarburants citent beaucoup d'attention depuis quelques années. Le biodiesel, un des exemples de biocarburants destinés à combiner ou remplacer les carburants classiques et réduire la pollution produite par ceux d'origine pétrolière [1, 2]

La production du biodiesel, un substitut renouvelable au pétro-diesel, À l'instar de la production d'éthanol, la production de biodiesel soulève plusieurs enjeux de nature environnementale et socioéconomique. Elle cite également la curiosité dans le monde agricole alors que les producteurs sont directement interpellés en tant que fournisseurs potentiels de la matière première utilisée dans sa fabrication.

Le biodiesel est généralement considéré comme un additif de lubrification pour le diesel pétrolier. Parce que le biodiesel est miscible avec du diesel pétrolier dans toutes les proportions, une addition de seulement (1%) en volume de biodiesel au diesel pétrolier améliore la propriété lubrifiante du diesel pétrolier [3]

En raison de ses divers avantages, en particulier des avantages environnementaux, de nombreux gouvernements du monde entier encouragent l'utilisation de ce carburant sous la forme d'incitations fiscales et d'implémentations de mandat. Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétro-diesel). Les mélanges de biodiesel–pétrodiesel sont identifié par l'abréviation «Bxx», où «xx» indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

II Les biocarburants:

II.1 Définition:

Les biocarburants sont des fluides produits à partir des matériaux organiques non fossiles et issus de la biomasse ou matière première considérée comme étant la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture et de leurs industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux. Le terme biocarburant est générique et inclut le bioéthanol, le biodiesel, la biohuile, le biogaz, Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et

peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique. Les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. En effet, ils contribuent à réduire les émissions de gaz à effet de serre et de ce fait, à améliorer la qualité de l'air. De plus, ils peuvent se substituer aux carburants fossiles et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique [4]

La production de biocarburants est intervenue dans un contexte énergétique et environnement mondial. Si l'Algérie est à l'abri de l'énergie fossile (pétrole et gaz) pour 40 à 50 ans à venir, beaucoup des pays sont déficients actuellement en particulier les gros importateurs (USA et Europe). La consommation mondiale du pétrole représente 97% dans les transports et plus de 50 % de l'énergie globale et cela ne cesse d'augmenter chaque année. Cette consommation galopante a engendré la cherté des énergies fossiles et la dégradation de l'environnement par l'augmentation des polluants notamment les gaz à effet de serre. Ces contraintes énergétiques et environnementales ont poussé plusieurs pays à mettre en œuvre des programmes production et de promotion des biocarburants surtout pour le transport. La valeur énergétique d'un biocarburant est mesurée par le pouvoir calorifique inférieur (PCI) qui mesure la quantité d'énergie libérée lors de la combustion. Le PCI. Des biocarburants est inférieur à ceux des carburants fossiles [5]

II.2 Pourquoi produire des biocarburants ?

Les biocarburants présentent plusieurs avantages par rapport aux ressources fossiles. Plus propres, ils pourraient permettre de lutter contre la pollution de l'air et les changements climatiques. Les biocarburants constituent des ressources renouvelables, ce qui permettrait de répondre à l'accroissement de la demande mondiale en carburant et de contribuer à combattre le problème causé par la disparition des réserves des combustibles le fossile, non renouvelable.

II.3 Différentes générations de Biocarburants

II.3.1 Les biocarburants de 1ère génération: Il existe deux grandes filières :

- **Le biodiesel** : est obtenu à partir de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja...) ou de graisses animales ou d'huiles alimentaires usagées. Il est obtenu par L'estérification, c'est-à-dire la transformation des corps gras en esters méthyliques d'acides gras (EMAG) par une réaction chimique de transestérification en présence d'un catalyseur (figure.1). Cette technologie permet de produire à partir d'une tonne d'huile et 110 kg de méthanol, 970 kg de biodiesel et 108 kg de glycérine [6]



Figure 1: La filière des huiles végétales ou du biodiesel[6].

- **Le bioéthanol** : est obtenu à partir de plantes sucrières ou de céréales (figure.2). Il est utilisé en mélange dans les essences : Soit de manière systématique dans les supercarburants SP95-E10 (jusqu'à 10 % en volume), SP95 et SP98 (jusqu'à 5% en volume). Soit à haute teneur dans le carburant super éthanol E85, qui contient entre 65 et 85% en volume d'éthanol. Ce carburant est disponible en stations-service depuis 2007 et est destiné à des véhicules dédiés, appelés véhicules à carburant modulable. L'éthanol carburant a surtout été développé dans deux pays ; le Brésil et les Etats-Unis[7].

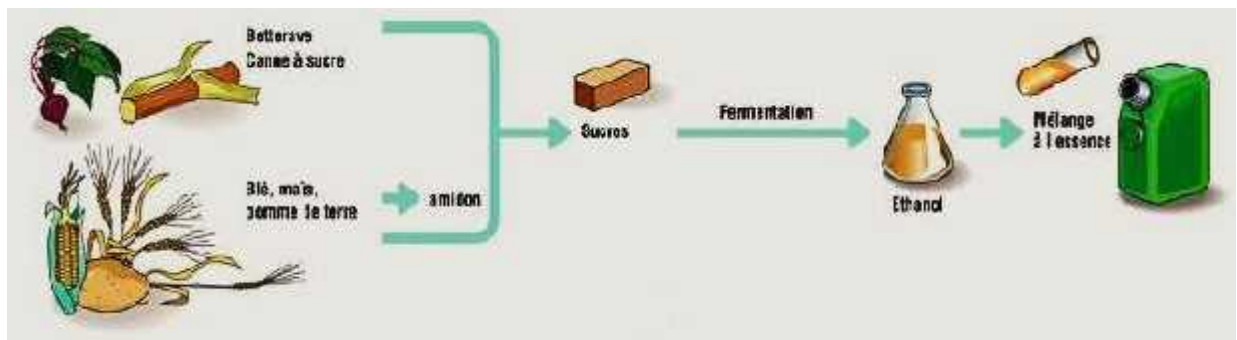


Figure 2: La filière bioéthanol ou filière alcool[6]

II.3.2 Les biocarburants de 2ème génération : Issus de la transformation de la lignocellulose contenue dans les résidus agricoles (paille) et forestiers (bois), ou dans des plantes provenant de cultures dédiées (taillis à croissance rapide) (figure.3). Les nouveaux procédés cherchent à améliorer le bilan énergétique en utilisant toute la plante. Pour cela les résidus(Figure.2) : La filière bioéthanol ou filière alcool[6] Figure.1 : La filière des huiles végétales ou du biodiesel[6] . Partie bibliographique 4 de sylviculture, les déchets organiques, des cultures comme la luzerne ou le miscanthus sont exploités. Ces procédés permettraient en outre de limiter le problème d’usage des surfaces agricoles, d’exploiter un éventail de culture beaucoup plus large que celui de la gamme alimentaire et d’obtenir de meilleurs bilans énergétiques et environnementaux que la première génération[8].

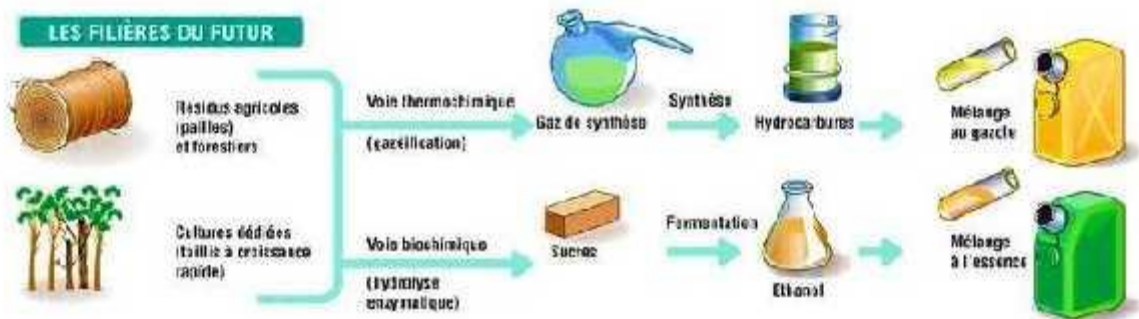


Figure 3: Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l’agriculture et de l’exploitation forestière[9].

II.3.3 Les biocarburants de 3ème génération :

les micro-algues Ils sont obtenus à partir de la production de lipides ou d’hydrogène par des micro-organismes (figure 4). Le soufre est un élément chimique nécessaire au processus de formation des protéines. Lorsque l’algue *Chlamydomonas reinhardtii* est privée de soufre, la photosynthèse diminue et elle met en place une autre voie énergétique : la production d’hydrogène. On peut cultiver les micro-algues avec deux procédés différents : l’utilisation d’une photo bioréacteur ou de bassins extérieurs. Les rendements prévus sont 3 à 30 fois supérieurs aux espèces oléagineuses (notamment car le taux de photosynthèse est plus important). Les biocarburants de 3ème génération sont un enjeu énergétique important[10].



Figure 4: Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d’algues[10].

II.4 Les huiles usages comme source de biodiesel :

Aujourd'hui, la majorité des huiles usagées provient de la procédure de friture des huiles alimentaires. Ces huiles sont généralement non dangereuses et aménageables. Cependant, elles peuvent contribuer à engendrer des problèmes graves comme des phénomènes de colmatage au niveau des stations d'épuration. Pour régler ce problème, leur valorisation devient une nécessité. La production de biocarburant de deuxième génération à partir des huiles alimentaires usagées (HAUs) est l'une parmi les voies de valorisation de plus en plus utilisée. La production de biodiesel par transestérification des HAUs fait l'objet de l'étude que nous avons menée dans notre laboratoire[11].

III Le biodiesel :

III.1 HISTORIQUE

Lors de l'exposition universelle de Paris en 1900, l'un des cinq moteurs diesel exposés fonctionnait à base d'huile d'arachide[12], et ce fut la première utilisation avérée d'une huile végétale en guise de gazole. Le gouvernement français de l'époque s'intéressait d'ores et déjà à une source d'énergie locale pour ses colonies africaines, comme l'affirmait Rudolf Diesel (1858 – 1913), l'inventeur du moteur qui porte son nom, dans certains de ses écrits. L'idée répandue selon laquelle Diesel avait inventé « son » moteur spécialement pour l'utilisation des huiles végétales en guise de carburant est donc fautive. L'objectif principal de Diesel était de développer un moteur plus efficace, tel qu'il l'avait annoncé dans le premier chapitre de son livre de 1913, intitulé *Die Entstehung des Diesel Motors* (Emergence du moteur Diesel). En revanche, Diesel a mené des expériences ultérieures en utilisant les huiles végétales en guise de carburant[13].

III.2 Définition de biodiesel :

Chimiquement, le biodiesel est défini comme les esters monoalkyliques d'acides gras à longue chaîne dérivés de biodiesel renouvelable. Le biodiesel est un carburant obtenu à partir d'huile végétale ou animale transformée par un procédé chimique appelé très souvent transestérification.^[5] en présence d'un catalyseur pour donner les esters méthyliques ou éthyliques (biodiesel) et de la glycérine. Les acides gras des esters éthyliques ou biodiesels sont fabriqués à partir d'huiles et de graisses naturelles. En règle générale, le méthanol est préférable pour la transestérification, car il est moins cher que l'éthanol[14].

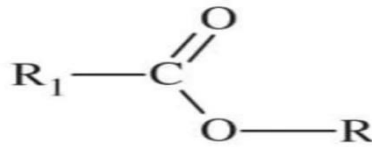


Figure 5: formule biodiesel

Tableau 1: spécification ASTM D 6751– 02 et EN 14214 pour le biodiesel B100[15] .

Propriétés	ASTM D 6751		EN 14214	
	Limite	Méthode	Limite	Méthode
Densité à 15 °C	870–890 kg/m ³	ASTM D4052-91	860–900 kg/m ³	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosité à 40 °C	1.9–6.0 mm ² /s	ASTM D445	3.5–5.0 mm ² /s	EN ISO 3140
Point d'écoulement	-	D97	-	-
Indice de cétane	47 (minimum)	ASTM D613	51 (minimum)	EN ISO 5165
Indice d'acide	0.50 mg KOH/g maximum	ASTM D664	0.50 mg KOH/g (maximum)	EN 14104
Indice d'iode	-	-	120 g diode/100 g (maximum)	EN 14111
Pouvoir calorifique	-	D4239	-	-
Nombre d'Aster	-	-	96.5	EN 14103

- En 2017 à l'Université Kasdi Merbah-Ouargla, ils ont synthétisé un biodiesel à partir de déchets agricoles par la transestérification de l'huile de noyaux de dattes *Phoenix dactylifera* L (Type Degla Bayda), obtenue suivant l'extraction de Soxhlet avec deux solvants, le n-hexane et le toluène. Les résultats obtenus montrent un bon rendement par les deux solvants, mais le toluène a montré un bon rendement par rapport à l'hexane. Avec 88.38% et 55.31% respectivement. [16]
- En 2020 à l'Université Ahmed Draïa d'Adrar ils ont synthétisé du biodiesel à partir d'huile de coton en utilisant le procédé de trans-estérification alcaline par voie homogène. L'extraction de l'huile de gossypium a été réalisée par la méthode Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant organique. L'huile et le biodiesel produits ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques, à savoir ; densité, viscosité, indice d'acide, indice de saponification, point d'éclair, point d'écoulement, point de trouble et infrarouge. Cette étude a révélé que le biodiesel peut être produit avec succès à partir d'huile de jatropha et de

soja .Les propriétés physico-chimiques du biodiesel de jatropha sont liées aux propriétés physico-chimiques d'huile de jatropha. Il était conforme à la norme de biodiesel applicable au niveau international. Sauf, l'indice de cétane, car le biodiesel de jatropha contient un indice de cétane élevé par rapport au biodiesel standard et au biodiesel de soja, ce qui en fait un carburant alternatif idéal et ne nécessite aucune réparation de moteur pour fonctionner. [21]

- En 2015 a l'université d'ADRAR ils se sont intéressés à la production d'un combustible à base de l'huile de ricin comme plante sauvage et non alimentaire .La production du biodiesel est obtenue par la réaction de transestérification, (qui consiste à ajouter à l'huile de l'éthanol ou du méthanol) avec un taux de conversion 91%, les propriétés physico-chimique déterminées ont été très intéressantes et proche de celle du diesel sauf la viscosité qui été supérieur aux normes nationale qui peut être corrigé en mélangeant leurs biodiesel avec d'autre carburant, pour constituer un substitut au carburant diesel.[17]

- En 2021 a l'université BELHADJ BOUCHAIB d'Ain Temouchent l'équipe a Mme Z.BAILICHE ils ont synthétisé le biodiesel à partir de nanomatériaux À base de Co/SBA-15 en utilisant le procédé d'estérification d'acide avec l'éthanol en présence de catalyseur, ce dernier ont été réalisée par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Les résultats de ce travail on montré que le catalyseur Co/SBA-15 était très actifs dans cette synthèse quel que soit le rapport Si/Me.

III.3 Procédé de production de biodiesel:

C'est un procédé permettant de modifier les propriétés physiques d'une huile végétale afin de le rapprocher le plus de celui d'un combustible diesel. Il consiste à modifier sa composition chimique pour la transformer en ester. Cette réaction est appelée transestérification. Elle consiste à faire réagir l'huile avec un alcool en présence de catalyseur. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel .Ce dernier est plus connu sous le nom debiodiesel .Ainsi lors de cette transformation on assistera à l'élimination de la glycérine, à la diminution du point d'ébullition de d'huile, de celle du point éclair. La glycérine sera utilisée dans l'industrie chimique, et les sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents [18].Le biodiesel obtenue est directement utilisable sur le moteur et contrairement au gazole, il ne présente aucun danger pour l'environnement Cependant ce procédé coûte cher et nécessite une technologie importante.

Le biodiesel peut être principalement produit par plusieurs méthodes de traitement comprenant:

III.3.1 Synthèse par transesterification:

La synthèse de biodiesel par transestérification d'huile peut être effectuée selon différents procédés. Il est déjà possible d'utiliser différents types de catalyseurs. En effet la réaction est réalisable en présence d'un catalyseur basique, d'un catalyseur acide mais aussi en présence d'un catalyseur enzymatique. De plus la réaction peut être effectuée par catalyse homogène, ou par catalyse hétérogène. Enfin, il a été montré que l'utilisation d'alcools supercritiques permettait de se passer de catalyseur. La réaction est constituée de trois étapes réversibles consécutives au cours desquelles les triglycérides sont convertis d'abord en diglycérides, puis en monoglycérides et en glycérol. Après chaque étape, un ester est formé. [5, 19]

III.3.2 Synthèse par estérification :

La réaction d'estérification est la transformation spontanée conduisant à la formation d'un ester $R - COO - R'$ et H_2O , à partir d'acide carboxylique $R - COOH$ et d'alcool $R' - OH$. En présence d'un catalyseur acide pour activer l'acide, est une réaction réversible et nécessite une quantité suffisante d'alcool [20]. L'eau peut être éliminée par évaporation en utilisant des tamis moléculaires ou des sels déshydratants [20]. Malgré le fait que les méthodes chimiques d'élimination de l'eau sont beaucoup plus efficaces [20].

IV Synthèse de biodiesel par estérification des acides gras:

IV.1 Les acides gras :

Sont des molécules peu abondantes sous forme libre dans les matières grasses fraîches, sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe, saturés ou non saturés selon qu'ils ne contiennent pas ou contiennent des doubles liaisons. Les acides gras les plus courants sont les C16 et C18. En deçà de cette longueur, on parle d'acide gras à courte ou moyenne chaîne et au-delà, d'acide gras à longue chaîne de carbone [20].

IV.2 Acide stéarique :

l'acide stéarique ou acide octadécanoïque est un acide gras à chaîne moyenne qu'on symbolise par les nombres 18:0 pour indiquer qu'il a 18 atomes de carbone et aucune liaison covalente double c'est un acide gras saturé. À température ambiante, il forme un solide blanc. L'acide stéarique est abondant dans toutes les graisses animales sous la forme de l'ester tristéarate de glycérine. Il est d'ailleurs le plus réparti des acides gras saturés.

L'une des utilisations les plus populaires de l'acide stéarique est la production de bougies. Il est souvent utilisé pour durcir la cire et renforcer la bougie. Il a également un impact sur le point de fusion de la

cire, améliorant la durabilité et la consistance de la bougie. Il est également couramment utilisé dans la production de savon, cet acide est généralement utilisé comme additif. Il peut durcir les savons et donner aux shampooings une couleur et une consistance nacrée.

Dans le monde des cosmétiques, l'acide stéarique est utilisé pour former une base stable pour les déodorants, les lotions et les crèmes, il est également utilisé dans de nombreux produits alimentaires car elle est stable pendant le stockage et la friture. De nombreuses margarines, pâtes à tartiner.

V CONCLUSION:

En conclusion, nous constatons qu'il existe plusieurs stratégies de production de biodiesel qui ont été envisagées en raison de leur importance dans notre siècle. Dans ce travail, nous étudierons la synthèse de biodiesel à l'aide de nanomatériaux à base de Cu/SBA15 et Ni/SBA15.

VI Référence

- [1] T. C. Kibbey, L. Chen, L. D. Do and D. A. Sabatini, *Fuel* 2014, 116, 432-437.
- [2] B. Liu, J. Liu, T. Chen, B. Yang, Y. Jiang, D. Wei and F. Chen, *International Journal of Molecular Sciences* 2015, 16, 7045-7056.
- [3] X. Lang, A. Dalai, M. Reaney and P. Hertz, *Tribotest* 2001, 8, 131-150.
- [4] F. Kallel, F. Bettaieb, R. Khiari, A. García, J. Bras and S. E. Chaabouni, *Industrial Crops and Products* 2016, 87, 287-296.
- [5] M. N. El-Mesbahi, R. Azcón, J. M. Ruiz-Lozano and R. Aroca, *Mycorrhiza* 2012, 22, 555-564.
- [6] H. Sall, *Dakar: Ministère du Développement Rural et de l'Agriculture* 2007.
- [7] C. Servais, E. Poitrat and C. Couturier, *Cler Infos* 2005.
- [8] D. Bouzo, N. N. Cokcetin, L. Li, G. Ballerin, A. L. Bottomley, J. Lazenby, C. B. Whitchurch, I. T. Paulsen, K. A. Hassan and E. J. Harry, *MSystems* 2020, 5, e00106-00120.
- [9] O. Faye, S. Azza, B. Adil, D. Doudou, M. Berthé, M. Ndiaye, J. Afoutou, C. Touré and P. Anthonioz, *Dakar Medical* 2007, 52, 204-208.
- [10] V. Dubreuil, N. Ramanantsoa, D. Trochet, V. Vaubourg, J. Amiel, J. Gallego, J.-F. Brunet and C. Goridis, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2008, 105, 1067-1072.
- [11] L. Touati in *Valorisation des grignons d'olive étude de cas: essai de valorisation en biocarburant, Vol.* Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2013.
- [12] G. Knothe, *Fuel processing technology* 2005, 86, 1059-1070.
- [13] R. Nusse, C. Fuerer, W. Ching, K. Harnish, C. Logan, A. Zeng, D. Ten Berge and Y. Kalani, *Cold Spring Harbor symposia on quantitative biology* 2008, pp. 59-66.
- [14] M. S. Graboski and R. L. McCormick, *Progress in energy and combustion science* 1998, 24, 125-164.
- [15] A. Silitonga, A. Atabani, T. Mahlia, H. Masjuki, I. A. Badruddin and S. Mekhilef, *Renewable and sustainable energy reviews* 2011, 15, 3733-3756.
- [16] B. C. F. Zohra.
- [17] B. Benali and A. Djaber in *Production du biodiesel à partir d'une plante spontanée, Vol.* Université Ahmed Draia-ADRAR, 2015.
- [18] H. Haidara, L. Vonna and J. Schultz, *Langmuir* 1996, 12, 3351-3355.
- [19] J. R. Perfect, W. E. Dismukes, F. Dromer, D. L. Goldman, J. R. Graybill, R. J. Hamill, T. S. Harrison, R. A. Larsen, O. Lortholary and M.-H. Nguyen, *Clinical infectious diseases* 2010, 50, 291-322.

[20] F. OUADAH BENSALAH in Synthèse de récepteurs moléculaires Fonctionnalisés: Complexation de cations métalliques, Vol. Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2011.

[21] Mémoire Production le biodiesel à partir d'huile de jatropha et d'huile de soja : une révision

CHAPITRE II
RAPPEL SUR LES MATERIAUX
MESOPOREUX

I Introduction

Au début des années 1992, un groupe de chercheurs scientifiques de la firme Mobil a synthétisé les matériaux mésoporeux connus par le générique M41S [1] avec un procédé sol-gel. Par la suite, un autre groupe de chercheurs de l'université Santa Barbara a synthétisé un nouveau matériau mésoporeux de type SBA-15 en 1998[2][3]. SBA-15 est un tamis de silice mésoporeux à base des pores hexagonaux uniformes avec une distribution étroite de la taille des pores et un diamètre de pores ajustable compris entre 5 et 15 nm. L'épaisseur des parois du cadre est d'environ 3,1 à 6,4 nm, ce qui confère au matériau une stabilité hygrothermique et mécanique plus élevée. La surface interne élevée de 400-900 m²/g fait du SBA-15 un matériau adapté à diverses applications. Il peut être utilisé dans l'analyse environnementale ou l'adsorption et la séparation, l'optique avancée, comme matériau de support pour les catalyseurs et comme modèle pour la production de répliques de carbone ou de platine nanostructures [4].

II Les matériaux mésoporeux:

Les silices mésoporeux ordonnées ont été découverts pour la première fois en 1992[1]. Depuis lors, des progrès significatifs ont été réalisés dans leur contrôle de la morphologie, l'ajustement de la taille des pores, la variation de la composition et le développement des applications. Diverses structures mésoporeuses ont été synthétisées, qui peuvent être grossièrement classées en trois catégories basées sur les types de pores: cage presque sphérique, canal cylindrique et canal bi continu. Parmi les différentes silices mésoporeuses ordonnées, les silices de type SBA sont les plus étudiées [5].

III Synthèse des matériaux mesoporeux :

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés[1]

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau,
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....)
- 3- Un solvant (eau, éthanol.....)
- 4- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La synthèse peut être schématisée comme suit:

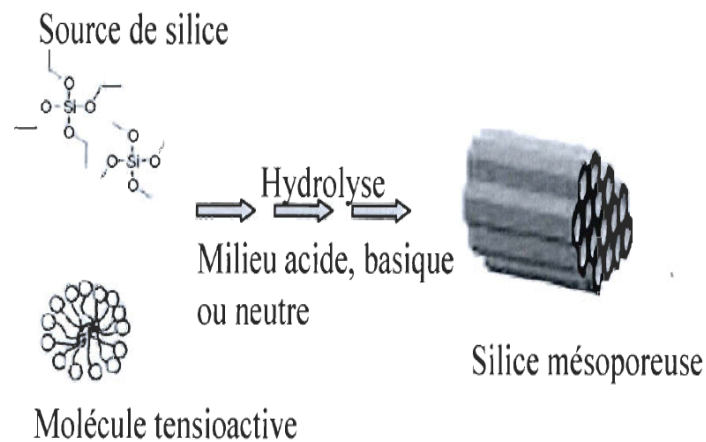


Figure 6: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante[6] Les Molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu: organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe:

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) L'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, Hexagonale ou lamellaire.
- c) La condensation de la phase inorganique.[7]

Mais pour passer des micelles de molécules tensioactives au matériau mésoporeux, plusieurs intermédiaires sont proposés : canaux désordonnés (1), structure lamellaire (2), double couche silicatée (3) (**Figure 7**) [8].

Ce qui est certain, c'est que compte tenu des quantités mises en jeu, la concentration en molécules tensioactives est insuffisante pour qu'avant le mélange avec la solution contenant la source de silice il y ait formation d'un cristal liquide hexagonal de tensioactif. Cependant, dans d'autres conditions de synthèse un tel mécanisme est envisageable [8].

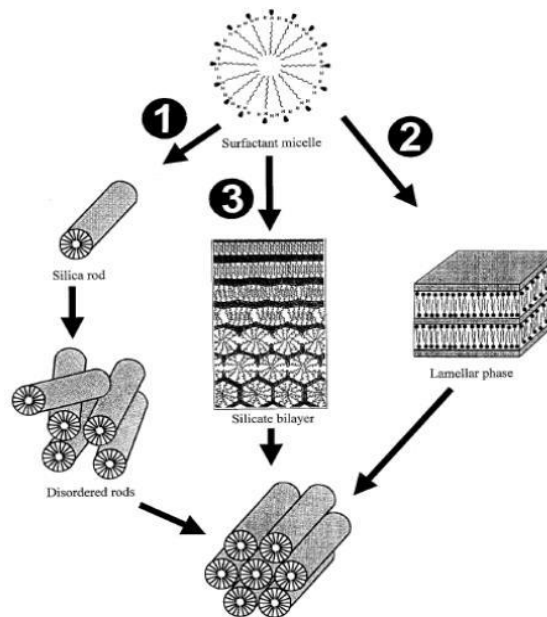


Figure 7: simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux avec Schéma 3 intermédiaires possibles

IV Mécanisme des matériaux mésoporeux :

IV.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 est utilisé pour préparer des matériaux mésoporeux à partir de Systèmes Moléculaires Organisés. La chimie du sol-gel est basée sur des réactions de polymérisation inorganique dans lesquelles un précurseur inorganique, le plus souvent un alcoxyde métallique $M(OR)_z$, s'hydrolyse et se condense. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

IV.2 Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique autour de micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. Ce mécanisme a été découvert en 1992 par les chercheurs de chez Mobil et appliqué à la Silice.

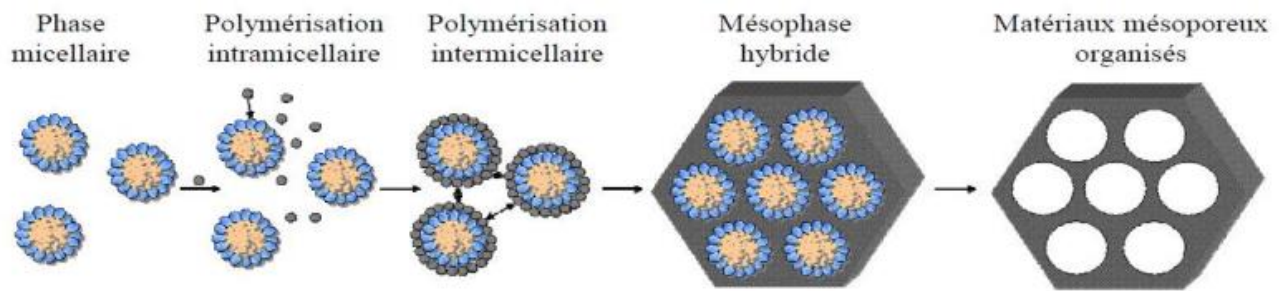


Figure 8: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM .4

IV.3 Le mécanisme transcriptif LCT :

Ce mécanisme consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte pour préparer des matériaux mésoporeux organisés. Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995 pour préparer des silices mésostructurées à partir de tensioactifs hydrogénés non ioniques.

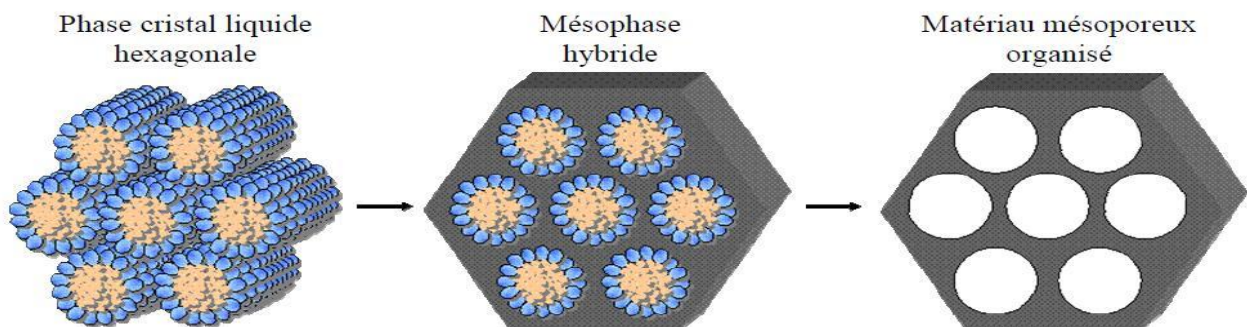


Figure 9 : Mécanisme transcriptif LCT

V La Classification des matériaux mésoporeux:

les matériaux poreux peuvent être classés en trois types selon la nomenclature de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [7] :

- microporeux, constitués des pores de diamètres moins de 2 nm.
- mésoporeux, le diamètre de pores entre 2 et 50 nm.
- macroporeux, le diamètre de pores et plus de 50 nm.

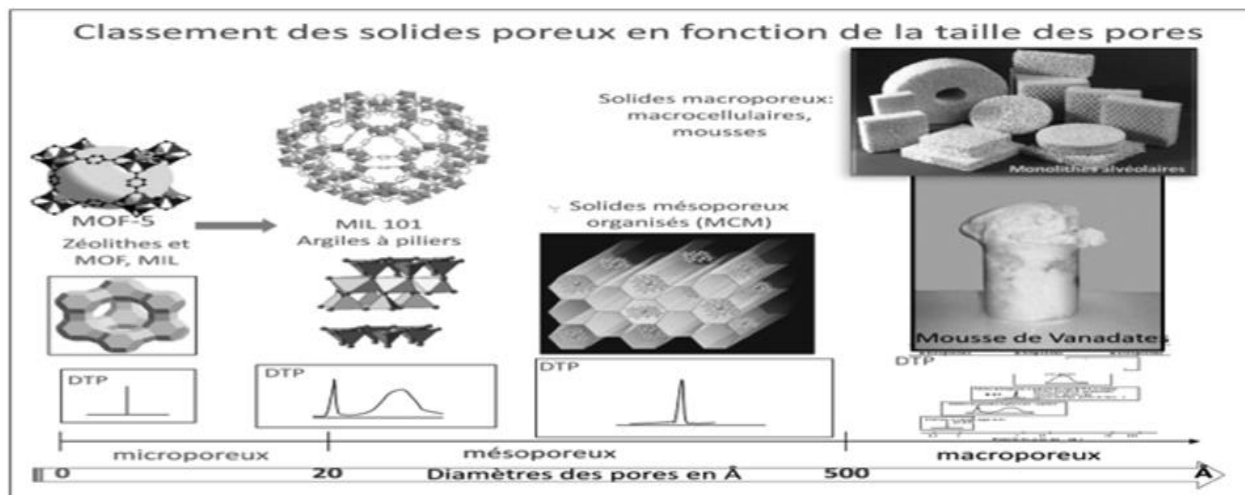


Figure 10: Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore

VI Les applications de matériaux mésoporeux :

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

la synthèse et des applications des matériaux mesoporous ont été intensivement étudiés. Bien que les matériaux mesoporous ont été employés pour beaucoup d'applications comprenant des sondes, l'adsorption, la catalyse et d'échange ionique, [8] électronique , livraison de drogue ou diagnostics médicaux[9] chromatographie[10].

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, fortement dispersé (Bi) les nanoparticules métalliques support (d'oxyde) (NPs) ont a suscité beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leur haute activité et/ou sélectivité dans l'oxydation importante et (De) - réactions d'hydrogénation support la plupart des applications catalytique dans le contrôle de la pollution environnemental, énergie, et chimie fine.

Nous citons quelques exemples de ces applications de matériaux mésoporeux de type SBA-15 :

VI.1 Applications des matériaux mesoporeux de type SBA-15 :

Les matériaux mésoporeux SBA-15 trouvent des applications dans divers domaines variés :

La SBA-15 est utilisée dans le domaine de la catalyse, la séparation[11], l'immobilisation

d'enzymes[12],l'adsorption [13],comme une phase stationnaire en chromatographie [14].

Rahmat et al. [15], montré la possibilité d'utilisation les silices SBA-15 comme support des catalyseurs d'hydrodésulfuration.

Laniecki et Wojtowski [16] suggèrent que le Ti-SBA-15 pourrait être un support approprié pour les catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène.

Les méthodes directe et post-synthèse ont été utilisées par Chandra Mouli et al.[17] pour la préparation de catalyseurs NiMo supportés par Al-SBA-15 (rapport molaire nominal SiO₂ / Al₂O₃ de 20). Dans la méthode de synthèse directe, lorsque la quantité de HCl dans le gel de synthèse est réduite, la teneur en aluminium dans le produit final était plus grande. Ceci a été attribué au pH du gel de synthèse, lequel alumine est condensé pour former des unités de construction structurales primaires, ce qui conduit en outre aux unités de construction secondaires. Le greffage du support post-synthèse avec Al a été effectué dans la plage de pH de $9,0 \pm 0,5$ en utilisant de l'hexafluoroaluminate d'ammonium comme précurseur d'Al. Au cours de ce processus, l'Al a été incorporé dans le cadre de SBA-15, ce qui a aidé à atteindre l'acidité et le diamètre de pores requis.

La méthode de post-synthèse a conduit à des catalyseurs avec un diamètre de pores beaucoup plus élevé (dans la plage de 10,6 à 18,2 nm) que ceux obtenus en utilisant la méthode de synthèse directe (7,0 nm). En conséquence, les catalyseurs sulfure NiMo / Al-SBA-15 préparés par le procédé de post-synthèse ont montré une activité plus élevée dans l'hydrotraitement du gazole lourd que leurs homologues préparés par la méthode de synthèse directe [15].

Les matériaux siliciques mésoporeux modifiés par les métaux de transition (Co, Ni, Mo,V....) sont des catalyseurs de choix dans l'oxydation des composés organiques volatils [18,19]. Les catalyseurs à base de cobalt présentent une meilleure activité et sélectivité en CO₂ et H₂O.

Szegedi et al,[20] montrent que les catalyseurs Co/MCM41 et Co/SBA-15 présentent la même activité catalytique dans l'oxydation du toluène. D'après ces auteurs, la haute dispersion des Co₃O₄ et la réductibilité sont responsables de la haute activité catalytique. Les catalyseurs Co/SBA-15 sont actifs également dans l'oxydation de l'éthyle benzène[21].

Les catalyseurs au sulfure Ni-Mo / Al-SBA-15 ayant des diamètres de pores différents ont été testés dans l'hydrotraitement du gazole lourd réalisé dans un réacteur continu à lit ruisselant Chandra Mouli et al.[22]Il a été constaté que les activités HDS (Hydrodesulfurization) et HDN (hydrodenitrogenation) augmentaient

avec l'augmentation du diamètre des pores.

Barros et al. [23] ont fabriqué un catalyseur SBA-15 mésoporeux en utilisant un copolymère tribloc (EO20-PO70-EO20, P123, Pluronic 123) et TEOS. Le catalyseur préfabriqué a été davantage fonctionnalisé avec MgO par une méthode d'humidité naissante afin d'être utilisé pour l'estérification.

Une méthode de synthèse directe pour l'incorporation de zircone sur SBA-15 mésoporeux dans des conditions acides fortes donnant une teneur élevée en zircone. Les performances catalytiques des échantillons de SiO₂-SZ (le zircone sulfatée) sont étudiées pour l'estérification des acides gras libres à longue chaîne[24].

Ziarani et al. [25] ont examiné l'utilisation de SBA-15 comme transporteurs de médicaments pour les médicaments peu solubles dans l'eau tels que la céphalexine, l'indométhacine, le kétoprofène, l'acide salicylique, l'aspirine, le fénofibrate et le furosemide

Les catalyseurs Co / SBA-15 et Co / SBA-16 ayant 20% en poids de cobalt ont été préparés par le procédé d'imprégnation classique. Ensuite, les traitements post-imprégnation, y compris les traitements sous vide et ultrason, ont été appliqués. Les catalyseurs synthétisés peuvent également diminuer l'interaction métal-support entraînant une activité accrue pour l'hydrogénation du CO₂ sous méthanation [26].

Les capacités du niobium et du manganèse à améliorer l'oxydation des groupes thiol dans le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (MPTMS) utilisées pour la fonctionnalisation des matériaux SBA-15 et MCF, par le peroxyde d'hydrogène afin de former des catalyseurs aux propriétés acides ont été évaluées, et Les activités catalytiques des matériaux obtenus ont été examinées dans l'estérification de l'acide acétique avec de l'éthanol et du 2-propanol.[27]

La réaction en phase liquide et en une étape pour le furfural hydrogéné en alcool tétrahydrofurfurylique (THFA) a été effectuée en employant des catalyseurs Ni-Co bimétalliques et sans métaux nobles et sans toxicité. Les catalyseurs bimétalliques Ni-Co avec un rapport molaire différent de Ni à Co et deux catalyseurs monométalliques (Ni, Co) ont été synthétisés par un procédé classique d'imprégnation naissante-humidité avec un SBA-15 à canal court comme support [28].

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

Un système alternatif d'oxydation 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) a été étudié, dans le but d'éviter

l'utilisation de coûteux catalyseurs de métaux précieux, de hautes pressions et de systèmes non respectueux de l'environnement. Les catalyseurs testés étaient des complexes Co (II), Fe (II) et Cu (II) Salen supportés sur SBA-15 (Co Salen / SBA-15, Fe Salen / SBA-15 et Cu Salen / SBA-15 respectivement).[29]

Une voie unique et respectueuse de l'environnement pour synthétiser des matériaux carbonés Ti-SBA-15 en tant qu'acides solides faiblement Lewis pour la transestérification de l'huile de Jatropha avec du méthanol en carburant biodiesel Jatropha de haute qualité a été développée avec succès [30].

Le Co / Al-SBA-15 peut être considéré comme un catalyseur très prometteur pour la production de biocarburants dans le domaine du diesel à partir d'huiles végétales ayant une activité L'hydrodésoxygénation (HDO) remarquable [31].

le catalyseur Cu-Mn / SBA-15 était hautement sélectif parmi tous les catalyseurs avec une conversion de 97,3% et un rendement en oxyde de styrène de 80,0%. [32].

Des catalyseurs à base de lithium / CaO et de cérium / silice ont été utilisés individuellement pour la préparation de biodiesel [33].

Ga/SBA-15/Bsic ; ce matériau étant performant dans la benzylation du benzène [34]. La même équipe a reporté que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [35]. et oxyde de cobalt mésoporeux sont très performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil modèle [36,37].

20-CeO₂ / Li / SBA-15 a été préparé par imprégnation humide et utilisé comme catalyseur hétérogène efficace pour l'estérification et la transestérification simultanées de l'huile de coton de qualité inférieure. Dans des conditions de réaction optimales (concentration de catalyseur 10% en poids, rapport molaire méthanol / huile de 40: 1 à 65 ° C), [33].

les matériaux de silice poreuse incorporés au Ti, y compris Ti-SBA-15, Ti-MCM-41, à greffé de Ti, pourraient être utilisés comme catalyseurs acides solides pour la transformation des huiles végétales en méthanol [30].

Dimitrov et al. [38] ont synthétisé le HMS modifié par W et le SBA-15 en utilisant du tungstate de sodium comme source de tungstène. Les deux supports ont été imprégnés d'une solution aqueuse de sel de nickel de l'acide 12-tungstophosphorique Ni₃ / 2PW₁₂O₄₀. L'activité des catalyseurs NiW testés dans le HDS du thiophène suit l'ordre NiW / W-SBA-15 > NiW / W-HMS > NiW / γ-Al₂O₃.

A.Sinha et al. [39] ont testé MnO₂ mesoporeux dans la décomposition de l'acétaldéhyde, du toluène et nhexane; après 1h la dégradation de l'acétaldéhyde est complète alors que 60% du toluène sont convertis à 25°C et 93% à 85°C . 2% seulement d'hexane sont convertis à 85°C. Après déposition de l'or sur MnO₂ mesoporeux, le toluène et l'hexane sont convertis respectivement à 95% et 30% à 25°C et à 99% et 77% à 85°C .

les catalyseurs à base de métaux nobles ,de phosphures métalliques ,nitrides , de carbures , de sulfures ,ou de métaux de transition de première rangée tels que Co ou Ni ,dispersés sur des zéolithes ou de la silice mésoporeuse modifiée, se sont avérés présenter une activité élevée pour l'hydrodésoxygénation de différentes charges d'alimentation. .[40].

L'équipe de professeur L. Chérif s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts[41,42] ; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau.Cette même équipe a également reporté que les catalyseurs Au/cérine mésoporeuse.

VII Conclusion

Au cours de cette analyse bibliographique, nous avons vu que les matériaux mésoporeux présentent un arrangement régulier des pores et d'importants surfaces spécifiques, de plus le matériau mésoporeux SBA-15 a une stabilité hydrothermique élevée faisant de ce matériau un matériau potentiel dans diverses applications.

VIII Référence :

- [1] a. C. Kresge, M. Leonowicz, W. J. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *Nature* 1992, 359, 710-712.
- [2] L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Environmental Science & Technology* 1998, 32, 2749-2754.
- [3] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *science* 1998, 279, 548-552.
- [4] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl and C. Hess, *Beilstein journal of nanotechnology* 2011, 2, 110-118.
- [5] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec and E. M. Rivera-Muñoz, *Materials* 2013, 6, 4139-4167.
- [6] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. H. Olson, E. Sheppard and S. McCullen, *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 10834-10843.
- [7] J. Beck, J. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt and C. TW, *J. Am. Chem. Soc* 1992, 114, 834.
- [8] N. ŞAHİN and A. ERASLAN, *Research Highlights in Education and Science 2016* 2016, 103.
- [9] D. Majda, W. Makowski, M. Mańko, K. Mlekodaj, A. Michalik-Zym, B. D. Napruszewska, M. Zimowska and E. M. Serwicka, *Microporous and mesoporous materials* 2015, 201, 141-150.
- [10] M. Mesa, L. Sierra, B. López, A. Ramirez and J.-L. Guth, *Solid State Sciences* 2003, 5, 1303-1308.
- [11] X. Liu, X. Shi, H. Wang and H. Zhang, *Microporous and mesoporous materials* 2014, 200, 165-173.
- [12] H. H. Yiu, P. A. Wright and N. P. Botting, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 2001, 15, 81-92.
- [13] S. Wang, K. Wang, C. Dai, H. Shi and J. Li, *Chemical Engineering Journal* 2015, 262, 897-903.
- [14] M. U. Martines, E. Yeong, M. Persin, A. Larbot, W. Voorhout, C. Kübel, P. Kooyman and E. Prouzet, *Comptes Rendus Chimie* 2005, 8, 627-634.
- [15] N. Rahmat, A. Z. Abdullah and A. R. Mohamed, *American Journal of Applied Sciences* 2010, 7, 1579.
- [16] M. Laniecki and M. Wojtowski in *Titania modified SBA-15 as the support for molybdenum based catalysts, Vol. 158* Elsevier, 2005, pp. 757-764.
- [17] K. C. Mouli, K. Soni, A. Dalai and J. Adjaye, *Applied Catalysis A: General* 2011, 404, 21-29.
- [18] J. Li, X. Xu, Z. Hao and W. Zhao, *Journal of Porous Materials* 2008, 15, 163-169.
- [20] S. Todorova, V. Parvulescu, G. Kadinov, K. Tenchev, S. Somacescu and B.-L. Su, *Microporous and mesoporous materials* 2008, 113, 22-30.
- [21] Á. Szegedi, M. Popova and C. Minchev, *Journal of materials science* 2009, 44, 6710-6716.

- [22] H. Ma, J. Xu, C. Chen, Q. Zhang, J. Ning, H. Miao, L. Zhou and X. Li, *Catalysis Letters* 2007, *113*, 104-108.
- [23] K. C. Mouli, K. Soni, A. Dalai and J. Adjaye, *Applied Catalysis A: General* 2011, *404*, 21-29.
- [24] M. C. Reis, F. A. Freitas, E. R. Lachter, R. A. San Gil, R. S. Nascimento, R. L. Poubel and L. B. Borré, *Química Nova* 2015, *38*, 1307-1312.
- [25] X.-R. Chen, Y.-H. Ju and C.-Y. Mou, *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, *111*, 18731-18737.
- [26] S. Pathan, P. Solanki and A. Patel, *Microporous and mesoporous materials* 2018, *258*, 114-121.
- [27] J. Kruatim, S. Jantasee and B. Jongsomjit, *Engineering Journal* 2017, *21*, 17-28.
- [28] M. Trejda, B. Pokora and M. Ziolk, *Catalysis today* 2015, *254*, 104-110.
- [29] S. Li, Y. Wang, L. Gao, Y. Wu, X. Yang, P. Sheng and G. Xiao, *Microporous and mesoporous materials* 2018, *262*, 154-165.
- [30] S.-Y. Chen, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, Y. Yoshimura, P. Somwongsa and S. Lao-ubol, *Applied Catalysis B: Environmental* 2016, *181*, 800-809.
- [31] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, A. Víctor, P. Pizarro, J. M. Coronado and D. P. Serrano, *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, *145*, 91-100.
- [32] S. A. Patel, P. Chaudhary, N. Chaudhary and H. L. Chaudhary, *J. Pharm. Phytochem* 2018, *7*, 1292-1295.
- [33] R. Malhotra and A. Ali, *Renewable Energy* 2018, *119*, 32-44.
- [34] 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.
- [35] K. Bendahou, L. Cherif, S. Siffert, H. Tidahy, H. Benaissa and A. Aboukais, *Applied Catalysis A: General* 2008, *351*, 82-87.
- [36] H. Azzi, K. Bendahou, L. Cherif-Aouali, F. Hamidi, S. Siffert, A. Bengueddach and A. Aboukais, *chimica oggi-chemistry today* 2012, *30*, 28-30.
- [37] A. Singh and T. Selvam, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1996, *113*, 489-497.
- [38] L. Dimitrov, R. Palcheva, A. Spojakina and K. Jiratova, *Journal of Porous Materials* 2011, *18*, 425-434.
- [39] A. K. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka and K. Fukumoto, *Angewandte Chemie International Edition* 2007, *46*, 2891-2894.
- [40] T. Sankaranarayanan, M. Kreider, A. Berenguer, S. Gutiérrez-Rubio, I. Moreno, P. Pizarro, J. Coronado and D. Serrano, *Fuel* 2018, *214*, 187-195.
- [41] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda and K. Kuroda, *Journal of colloid and interface science* 1996, *180*, 623-624.

[42] J. Vartuli, C. Kresge, M. Leonowicz, A. Chu, S. McCullen, I. Johnson and E. Sheppard, *Chemistry of Materials* 1994, 6, 2070-2077.

CHAPITRE III
TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I Introduction

Les matériaux mésoporeux sont caractérisés par diverses techniques de caractérisations. Ces caractérisations permettent de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques de ces matériaux qui sont utilisés pour de multiples applications. Les principales techniques des caractérisations pour identifier, les morphologies, les structures des pores, les liaisons et les mécanismes de formations des ces matériaux, sont proposés par la suite :

- Diffraction des Rayons X (DRX).
- Détermination de la surface spécifique SBET, volume poreux, dimension des pores).
- caractérisation d'UV- visible.

II TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES:

II.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement pour en analyser le degré de cristallinité. Dans les solides cristallins où les atomes ou groupe d'atome sont disposés de façon périodique , le rayonnement X diffracté n'est constructif (ou cohérent) que dans les directions pour les quelles les rayons diffractés sont en phase. Ce phénomène de diffraction des rayons X est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions sont exprimées par la loi de Bragg qui relie l'angle de diffraction θ à la distance interréticulaire d :

Où

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

d : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant
 θ : l'angle d'incidence

θ : l'angle d'incidence

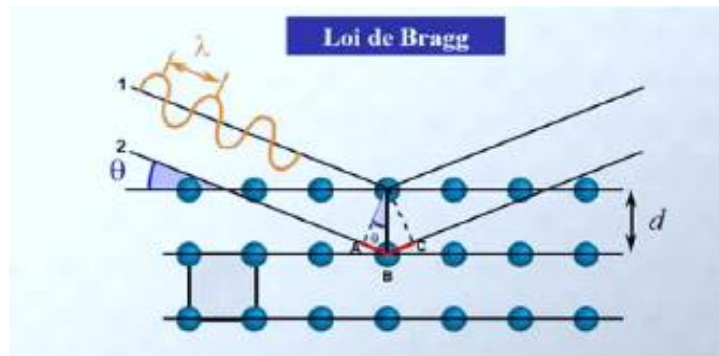


Figure 11: Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires (d est la distance interréticulaire entre eux familles de plans atomiques, et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident).

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables En fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Cette technique est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique [1].

II.2 Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (BET):

Le principe de la mesure repose sur le fait qu'un matériau peut adsorber et désorber un gaz (comme l'azote ou l'argon) à une température donnée, lorsqu'il est proche de la pression de vapeur saturante, que l'on appellera p° . La mesure se fait point par point. Un volume connu de gaz (dans notre cas l'azote) est introduit à 77 K dans le tube contenant l'échantillon préalablement dégazé, jusqu'à atteindre la pression p° . Le gaz commence alors à s'adsorber en phase liquide à la surface de l'échantillon, parce que l'on travaille à pression de vapeur saturante et température de condensation de l'azote. Conjointement à l'adsorption, la pression dans l'enceinte du tube baisse, puisque l'azote se condense. Une fois la pression à l'équilibre, on injecte un second volume d'azote, jusqu'à atteindre la pression p° , selon le même principe qu'avant. On répète ce procédé jusqu'à ce que la pression à l'équilibre après adsorption soit la pression p° . Chaque étape de cette expérience permet de tracer un point de l'isotherme d'adsorption. Les points de la branche de désorption sont mesurés en faisant la même expérience, mais en retirant un volume précis de gaz à chaque palier. (mulh) Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller il existe 5 types d'isothermes de physisorption [2]. Cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 [3] dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI. L'IUPAC a classifié les isothermes 5 en six types différents: I à VI [3] (Figure:12)

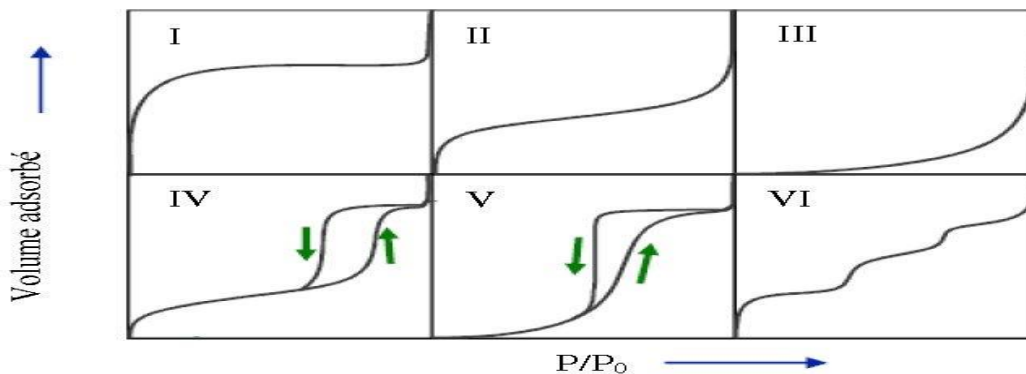


Figure 12: Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption 1985 .

- Les isothermes de **type I** sont souvent obtenus pour des matériaux microporeux dont la surface externe est plutôt faible (charbon actif, tamis moléculaires, certains oxydes poreux).
- Les isothermes de **type II** sont caractéristiques de matériaux non poreux, ou macroporeux. Le point B est la valeur de pression relative pour laquelle on suppose que la monocouche statistique est complétée, et que le début du remplissage de la multicouche commence.
- Les isothermes de type **III** et **V** sont plutôt rares (adsorption d'azote sur le polyéthylène par exemple). Ils sont obtenus lorsque les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles.
- Le type **IV** est obtenu pour des matériaux mésoporeux dont les pores cylindriques ont une distribution de taille assez étroite, et dont la largeur de pore est régulière sur toute la longueur, y compris aux orifices (c'est le cas des silices MCM-41 ou SBA-15). Ce type d'isotherme n'est pas réversible, à cause de la condensation capillaire dans les mésopores.
- Les isothermes de types **VI** sont caractéristiques d'une adsorption pas-à-pas de multicouches sur une surface non poreuse.

Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC[3](**Figure 13**).

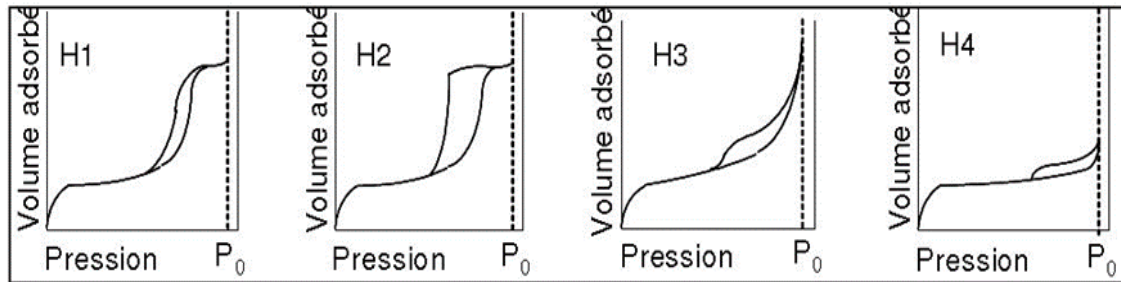


Figure 13: Les quatre types de boucles d'hystérésis.

De plus, lorsque la désorption n'est pas réversible, on observe un phénomène d'hystérèse. Ceux-ci sont également classifiés [2].

- Les hystérèses de type **H1** et **H2** peuvent être obtenues pour les isothermes de types **IV**, et présentent un palier de saturation, typique de solides mésoporeux.
- Le type **H1**, avec des branches d'adsorption et désorption parallèles, est généralement associé à des solides mésoporeux dont les pores ont une distribution de taille étroite (comme MCM-41 et SBA-15).
- Le type **H2**, en revanche, témoigne plutôt de mésopores coniques ou tubulaires déformés.
- Les hystérèses **H3** et **H4** sont obtenues pour les isothermes de type **III** et respectivement. Le premier est typique de matériaux constitués d'agrégats dont les pores sont des fentes, et le second de matériaux dont les pores sont des fentes très fines.

Mesure de surface spécifique: théorie BET

La surface spécifique est l'aire totale d'un matériau en comptant la surface externe, et la surface constituant la porosité. Elle s'exprime en surface par masse (m^2/g) en général. En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (BET) ont développé un modèle permettant d'estimer la surface spécifique en calculant la surface occupée par une monocouche de gaz inerte à la surface d'un matériau poreux. Plusieurs hypothèses sont faites pour que le modèle soit applicable: les molécules adsorbées à la surface (phase liquide) sont en équilibre avec les molécules en phase gazeuse, et il y a échanges entre les deux phases constamment. Ils ont ainsi démontré l'équation suivante:

$$\frac{p}{V(p^{\circ} - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p^{\circ}}$$

V = volume adsorbé par gramme de matériau poreux, à pression p .

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique.

P = pression partielle du gaz .

P° = pression de vapeur saturante du gaz à la température de travail (77 K pour l'azote).

C = constante caractéristique de la chaleur d'adsorption de la monocouche.

Cette équation linéaire n'est applicable que pour le domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 car l'hypothèse est faite qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui n'est plus valable pour des pressions relatives plus élevées. Ainsi, on peut remonter aux valeurs de V_m et grâce à l'ordonnée à l'origine et à la pente de la fonction.

Sachant également que la surface spécifique BET est la surface occupée par une molécule, multipliée par le nombre de molécules adsorbées, on obtient la formule:

$$S(BET) = \sigma \frac{V_m N}{V_M}$$

σ = surface occupée par une molécule d'adsorbat (16.2 Å² dans le cas de l'azote),

N = nombre d'Avogadro (6,023. 10²³ mol⁻¹),

V_m = volume de gaz nécessaire pour compléter une monocouche statistique,

V_M = volume occupé par une mole d'adsorbat.

Appareillage:



Figure 14: Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET

II.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un important outil pour étudier le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux [4]. C'est une méthode in-situ où on peut identifier la formation des groupements au cours des synthèses.

Dans le cas des silices mésoporeuses, le spectre IRTF dans les régions 400-1300 cm^{-1} procure des informations sur les détails structuraux incluant la substitution isomorphe dans le réseau, alors que les bandes entre 3000-4000 cm^{-1} permet de déterminer les différents sites acides de Lewis et Brönsted [5] et les groupements silanols [6].

Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

- les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques des élongations antisymétriques. _ les vibrations de déformation (δ). Dans le cas des matériaux qui nous distinguer les élongations symétriques

des élongations antisymétriques.

- les vibrations de déformation (δ). Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau 2

Tableau 2: principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice

Nombre d'onde/cm-1	Vibration
3300-3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H ² O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO ₄
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO ₄
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400 cm-1 à l'aide d'un spectrophotomètre IR-FT; AVATAR 320 FT-IR, THERMONICOLET.

Appareillage:



Figure 15: Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier**II.4 Chromatographiesurcouchemince(CCM):**

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption:

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrant à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant. Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- **La cuve chromatographique:** un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- **La phase stationnaire:** une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- **L'échantillon:** environ un microlitre (μl) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, de pose sur un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- **L'éluant:** un solvant pur ou un mélange, il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

Principe de cette technique. Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité.

En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et d'autre part, de la solubilité dans la phase mobile.

Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que quelques composants polaires.

De plus, étant donné que la chromatographie Sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction.

La chromatographie sur couche mince est également la technique habituellement employée pour rechercher le meilleur solvant, avant d'entreprendre une séparation par chromatographie sur colonne.

IX Référence :

- [1] R. Marcoux and L. Richard, Francophonies d'Amérique 2018, 73-96.
- [2] E. Detsi, Z. Chen, W. Vellinga, P. Onck and J. De Hosson, Applied Physics Letters 2011, 99, 083104.
- [3] M. Z. Amine.
- [4] P. Llewellyn, Y. Grillet, J. Rouquerol, C. Martin and J.-P. Coulomb, Surface science 1996, 352, 468-474.
- [5] S. M. Holmes, V. L. Zholobenko, A. Thursfield, R. J. Plaisted, C. S. Cundy and J. Dwyer, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1998, 94, 2025-2032.
- [6] C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. Lobo, K. Balkus and M. Davis, Nature 1996, 381, 295-298.

CHAPITRE IV
ETUDE EXPERIMENTAL

I Introduction :

La catalyse par les métaux représente près de 70% de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie et chimie fine), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs à base de métaux (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités[1,2].

Ch.Neeli et al [3] ont utilisé le catalyseur Cu/SBA-15 avec des pourcentages de Cu de 5, 10, 15 et 20% dans L'oxydation Benzylque de l'alkyl aromatiques, le catalyseur 10Cu/SBA-15 avec le t-BuOOH comme oxydant dans des conditions exemptes de dissolvants. Un meilleur dépôt des nanoparticules de Cu sur la surface de SBA-15 avec des limitations réduites au minimum de diffusion est un facteur clé pour son rendement élevé.

Liu, L et al [4] découvert nouveaux catalyseurs à base de xMg-2.3Cu/SBA-15 L'incorporation du magnésium a amélioré la dispersion de l'oxyde de cuivre et empêchée l'oxydation profonde du cyclohexanol et cyclohexanone. La sélectivité d'huile de K/A était jusqu'à 99,3% avec la conversion de 12% decyclohexane sur les catalyseurs 1.2Mg- 2.3Cu/SBA-15.

El-Ouchdi a préparé des matériaux mésoporeux monométalliques de type Me-SBA-15 avec Me : (Me : Ni, Cu, Co et pd) sont obtenus par imprégnation humide (witness imprégnation). Dans le évapore formage de l'éthanol à 300°C sur les matériaux Me-SBA-15 est favorisée en présence du cuivre et du palladium, la présence du nickel et du cobalt est en faveur de la décomposition de l'éthanol. Tandis qu'en réalisant un test catalytique à 500°C, l'activité des catalyseurs peut être classée dans l'ordre : 10Ni-SBA-15 > 10Co-SBA-15 > 10Cu-SBA-15 > 10Pd-SBA-15. Un effet de synergie est observé en présence du nickel et du cuivre ; le cuivre active la réaction et inhibe le dépôt de coke, quant au nickel, il active la déshydrogénation de l'éthanol et améliore la sélectivité en hydrogène.

Williams et al [5-6] ont observé que le nano le catalyseur Ni/SiO₂ préparé par la méthode sol-gel a possédé une meilleure dispersion de Ni et une surface plus élevée. Simultanément, Srivastava et al [7] et

Kawamoto et al[8] ont rapporté la synthèse directe en une étape pour préparer NiO/SBA-15 pour la détection non-enzymatique de la nversion de gaz de glucose et de producteur, respectivement.

II Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 :

Le matériau mésoporeux de type SBA-15 est préparé selon le protocole suivant :

Dont 4g de du tribloc copolymère (Pluronic P123) est additionné à une solution d'acide chlorhydrique 7 ml a ($C= 0.24 \text{ mol}$; $\text{PH}=0.83$) et (6.67 mol , à 120 ml) l'eau ionisé. Le mélange est mis sous agitation. Une fois la température est atteinte les $40 \text{ }^\circ\text{C}$ on ajoute (9 ml ; 0.041 mol) de TEOS. On laissé la solution sous agitation pendant 24h.

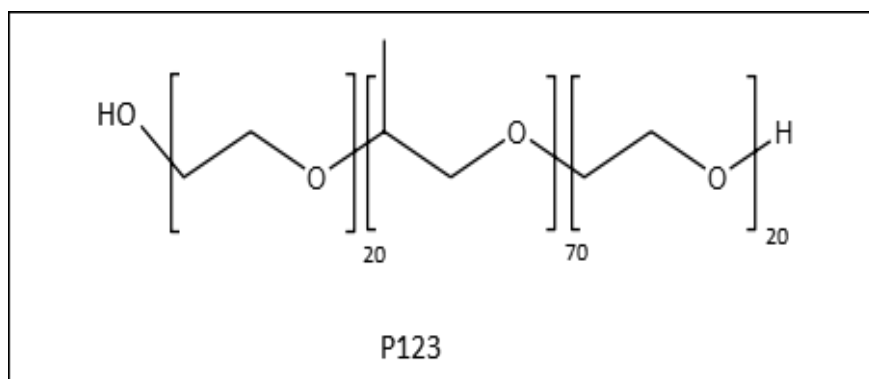


Figure 16:copolymère à triblocs P123

Tableau 3: caractéristiques du pluronic123

Nom BASF	Etat physique	Poids moléculaire g/mole	Valeur du PH	Densité g/cm ³	Solubilité dans l'eau	Formule Chimique
P123	Pate	5800	5-7,5	1,04	Soluble	EO20PO70EO20

La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C . Le solide est ensuite filtré, et on laissé séché sous air à température ambiante. Pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité, le matériau SBA-15 est calciné sous air à 500°C pendant 4 heures sous air statique avec polier de $1^\circ/\text{min}$.

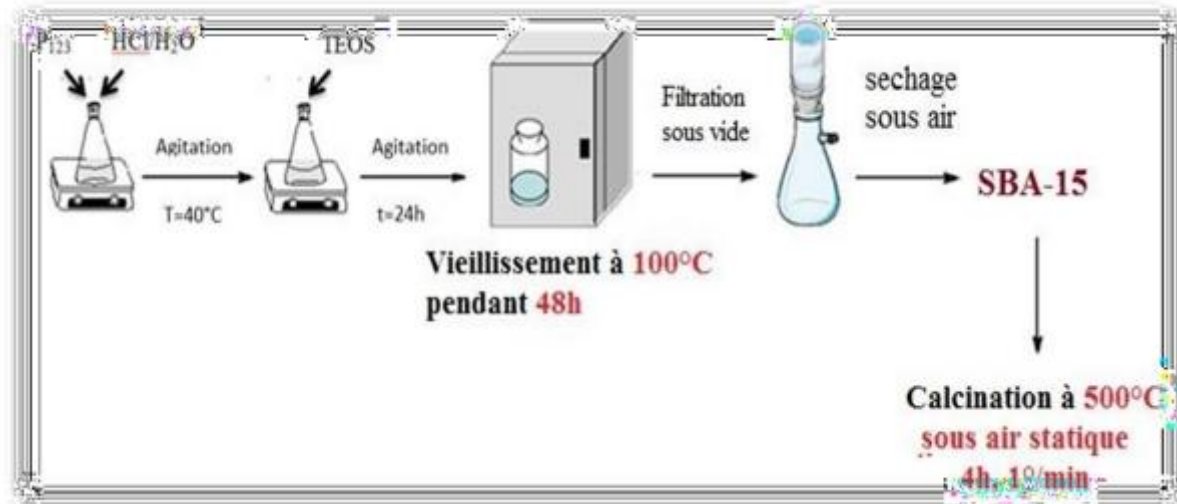


Figure 17: Synthèse de SBA-15 Calciné .

III Preparation des matériaux mésoporeux de type Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15:

III.1 Synthèse par voie Post-synthétique de Cu /SBA-15 --Ni/SBA-15 :

Les matériaux mésoporeux monométalliques de type Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Avec les rapports $Si/Cu= 20,60$ et $Si/Ni=20,60$.

Pour cela on utilise, une quantité du matériau SBA-15 calciné est mélangée avec un volume de l'eau bidistillé contenant une quantité adéquate de Copper Chloride , dans un ballon de rotavapeur dans le but d'obtenir respectivement $Si/Cu=20,60$ et $Si/Ni =20,60$.

Le mélange est mis sous agitation à une température de $60^{\circ}C$ pendant 1 heure. Le solvant est ensuite évaporé et le solide obtenu est séché à $100^{\circ}C$. Le matériau résultant est de couleur mauve après la calcination à $500^{\circ}C$. Le protocole est résumé selon le schéma suivant au dessus :

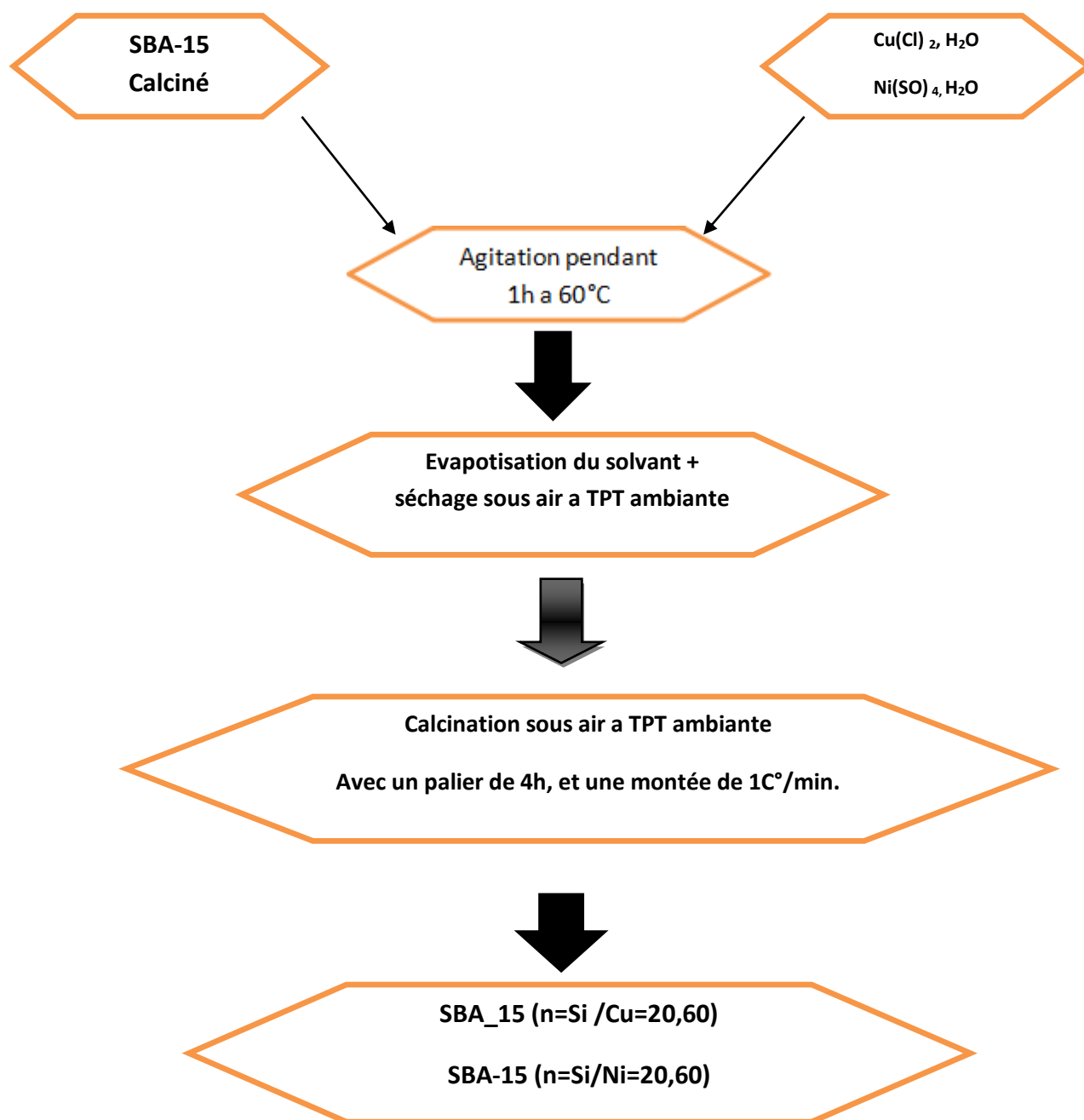


Figure 18: Protocole de synthèse des matériaux Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA-15(20,60) par voie Post-synthèse.

III.2 Résultat et discussion:

III.2.1 Caractérisation par spectroscopie FTIR :

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Cu/SBA-15 (Ni/SBA-15).

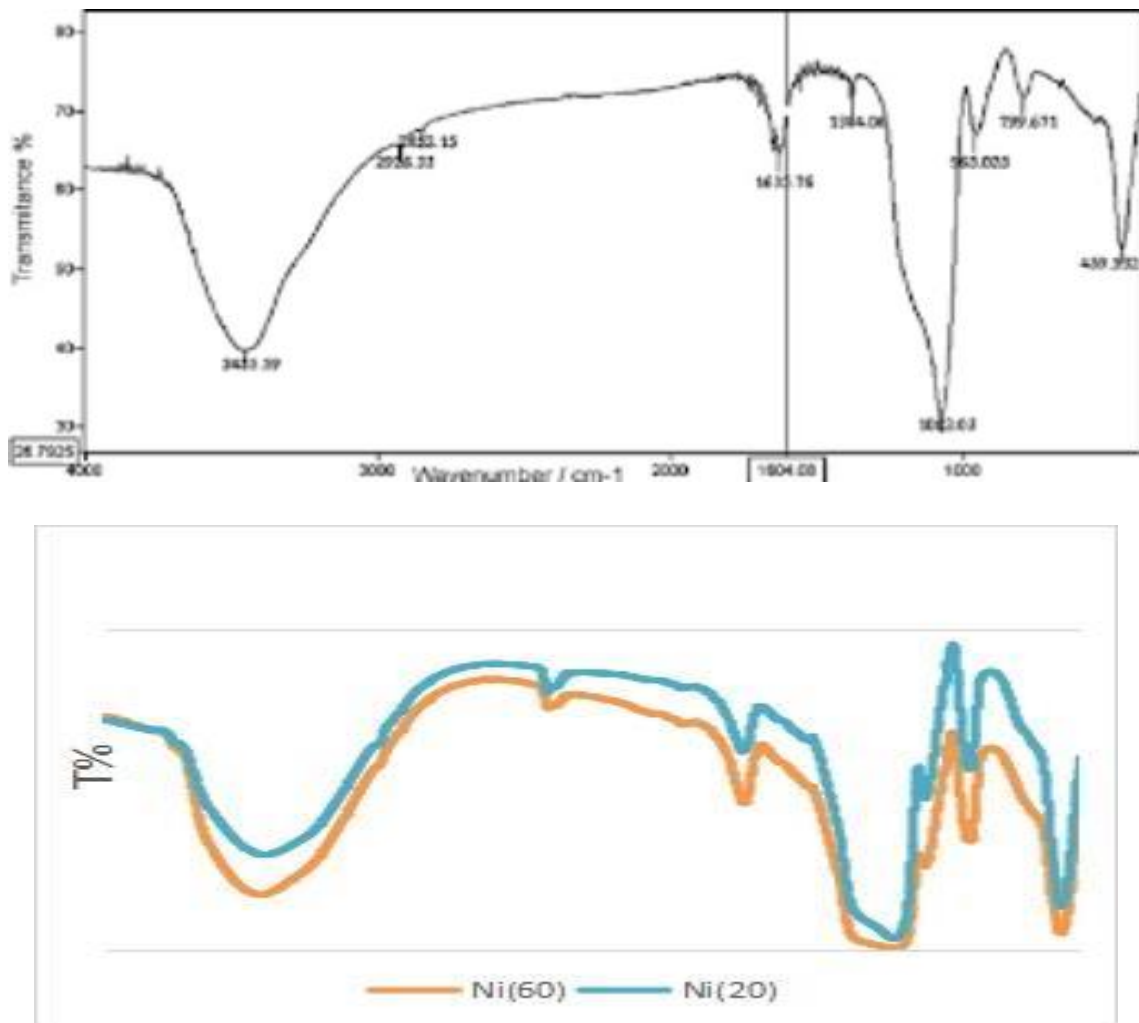


Figure 19:Caractérisation par spectroscopie FTIR du : (A). matériau SBA15 calciné, (B). matériau Ni/SBA15.

Les spectres IR (**Figure 19**) Présentent la bande d'absorption caractéristique des groupements O-H environ 3200 cm^{-1} qui confirme la présence de la fonction alcool et le groupements COOH environ 1600 cm^{-1} qui confirme la présence de la fonction acide.

Tableau 4: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 , Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA15(20,60).

Echantillon	$\nu\text{ (cm-1)}$				
	SBA-15	Cu/SBA-15		Ni/SBA-15	
Si = Cu , Ni	--	20	60	20	60
Bande de vibration Si-OH	1458	1463	1441	1460	1459
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	1067	1065	1054	1063	1063
Bande de déformation Si-O-Si	792	808	815	811	799

III.2.2 Etude par diffraction des rayons X:

- **De Cu/SBA15:**

La caractérisation structurale par la diffraction des rayons X (XRD) des 'échantillons Cu/SBA- 15 est illustrée dans la (**figure 20**). Consisté de trois pics dans le $2\theta = (34^\circ ; 38^\circ ; 65^\circ)$.indiqué la présence de Cu° et CuO. Les diffractogrammes montrent qu'on maintient la structure amorphe du SBA15 après l'introduction du cuivre.

Les diffractogrammes de Cu/SBA15(20) présente une pointe à au lequel (111), (200) et (220) correspond à la phase cubique. Contrairement au Cu/SBA15(60) où on observe l'absence totale de ces pics ce qui montre qu'au faible teneur en cuivre l'ordre structurel est sensiblement amélioré avec l'introduction de cuivre [9].

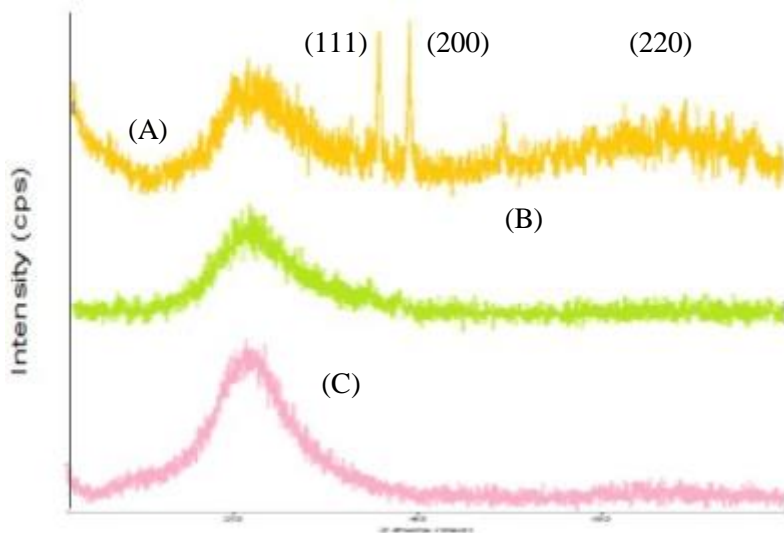


Figure 20: Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) : SBA-15, (B) : Cu-SBA-15(20), (C) : Cu-SBA-15(60)

- **De Ni/SBA-15:**

Nous avons étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux NiSBA15 de rapport Si/Ni = 20 et 60. Préparé par post synthèse. Les spectres de diffraction des rayons X de ces matériaux sont reportés sur(**la figure 21**).

Les diffractogrammes montrent La basse large bande à $2\theta=22^\circ$ est assigné à la silice amorphe. Les pics à $2\theta = 37^\circ$ et 43° , 62.9° , 75.4° et 79.3° caractéristiques de NiO (fiche JCPDS 78 – 0643) [10].

Le diffractogramme du catalyseur Ni/SBA-15(20) montre des pics plus intense par rapport au Ni/SBA-15(60) peut être attribué à la quantité du nickel introduit. L'imprégnation du nickel sur SBA-15 n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Ni utilisé.

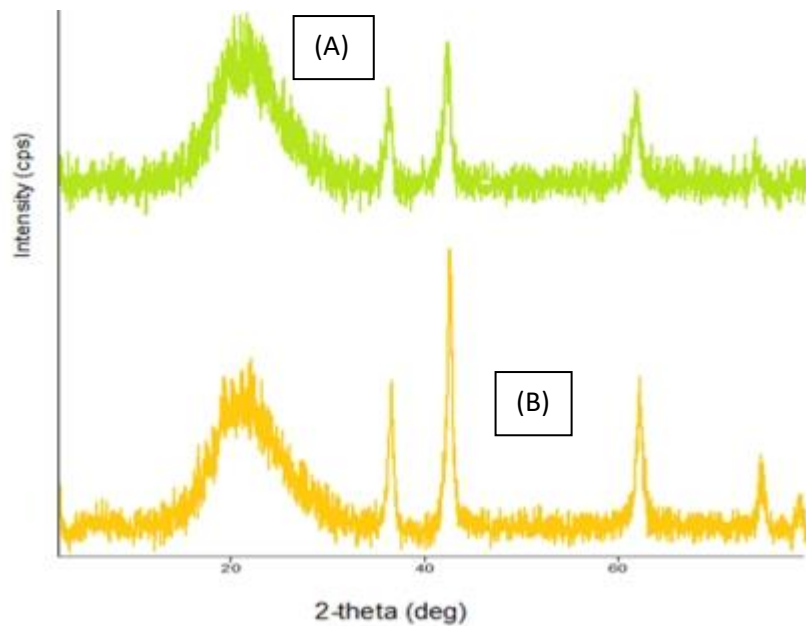


Figure 21:Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) : Ni/SBA15(20),(B) : Ni/SBA15(60).

III.2.3 Etude par adsorption d'azote :

- **Cu/SBA-15 :**

D'après la définition l'IUPAC [11] l'isotherme de Cu/SBA-15(20) préparé par post synthèse est de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux méso poreux. Ce isotherme montrent clairement une boucle d'hystérésis du type H1 qui est souvent obtenue avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme. La condensation capillaire pointue l'étape de l'isotherme du matériel indique la condensation d'azote dans des mesopores et même après l'incorporation de cuivre la commande des mesopores est fortement uniforme. Une diminution significative dans la quantité d'adsorption d'azote est observé avec l'incorporation du cuivre dans SBA-15, d'où la surface spécifique des du SBA-15 est de l'ordre de 960 m² /g et la surface spécifique de Cu/SBA-15(20) est de 832 m² /g.

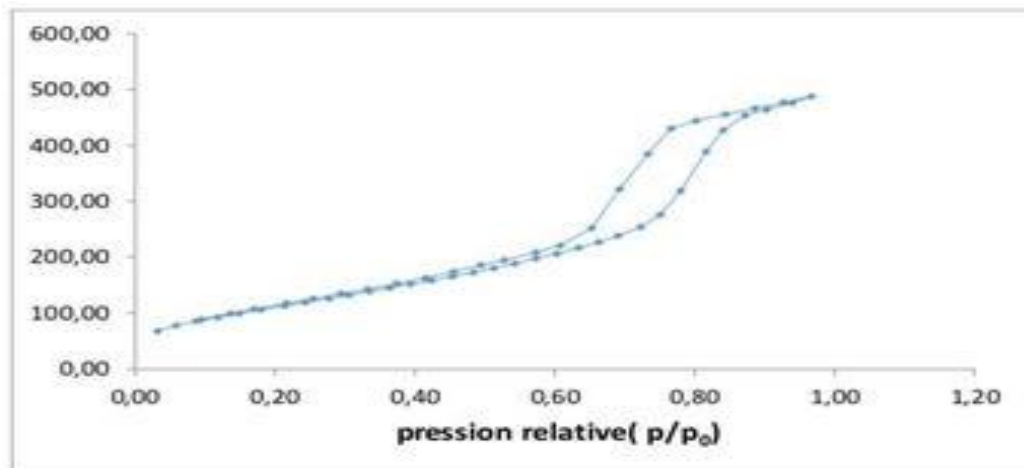


Figure 22: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : Cu/SBA-15(20) calciné.

- Ni/SBA-15 :

Les isothermes pour l'échantillon SBA-15 calciné étaient du type IV et ont exhibé un H1 bien défini boucle d'hystérésis selon l'IUPAC classification relativement aux matériaux mesoporeux Moralès et al, 2011 [12].

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau Ni/SBA15 (20) préparé par voie post synthétique sont représentée sur la (figure 23).

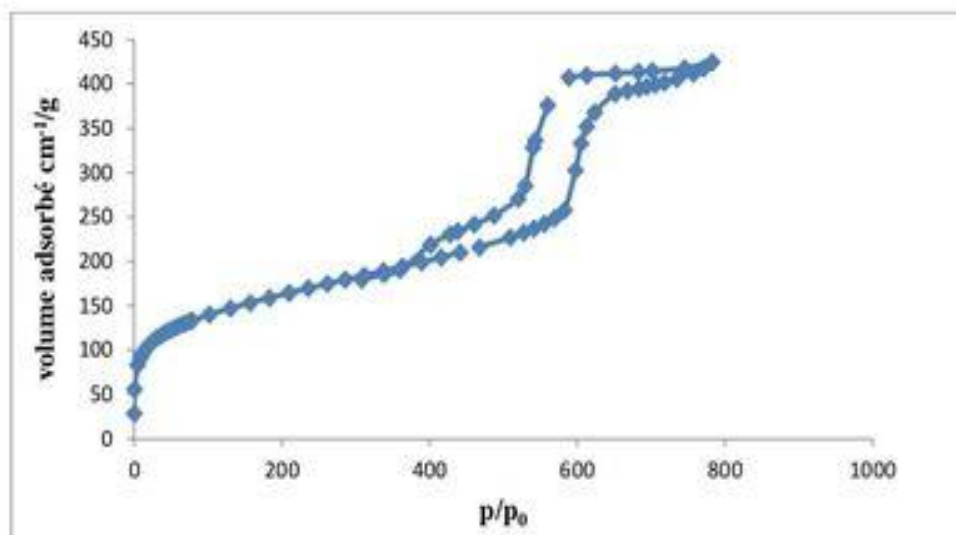


Figure 23: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux : Ni/SBA-15(20) calciné.

Le Catalyseur Ni/SBA-15 également montré profils semblable, typique du type IV. La désorption la courbe pour ce catalyseur a également montré H1 boucle d'hystérésis pour les pressions partielles (P/P0) entre 400 et 800, qui peuvent être attribués à la capillaire condensation et évaporation dans l'interne structure mesoporous des tubes (Jacobson et al, 2008 ; Moralès et al, 2011) [13]. La condensation capillaire pointue l'étape de l'isotherme du matériel indique la condensation d'azote dans des mesopores et même après l'incorporation de nickel la commande des mesopores est fortement uniforme. Une diminution significative dans la quantité d'adsorption d'azote est observée avec l'incorporation du cuivre dans SBA-15, d'où la surface spécifique des du SBA-15 est de l'ordre de 960 m² /g et la surface spécifique de Ni/SBA-15(20) est de 630 m² /g.

Ni/SBA15(20) préparé par voie post-synthétique. La diminution importante de la surface spécifique et du volume poreux du matériau Ni /SBA15 (20) peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de nickel les rendant moins accessibles à l'adsorption de l'azote.

IV Synthèse de biodiesel:

IV.1 Synthèse de l'ester méthylique à partir de l'acide stéarique et le méthanol:

Les matériaux synthétisés sont testé en estérification de l'acide stéarique. Le Protocole de la synthèse de biodiesel se fait en quatre étapes suivantes:

IV.1.1 La réaction (l'estérification):

Faire dissoudre 0.05 g du catalyseur dans 32ml (0.002mol) de méthanol sous une agitation et un chauffage léger.



Figure 24: Réaction d'estérification d'acide stéarique.

Verser cette solution à 0.56g (0.002mol) de l'acide stéarique sous agitation vigoureuse dans un bain d'huile à une température de 70°C pendant 4h/8h et 24h (montage à reflux).



Figure 25: Synthèse de l'ester éthylique à partir de l'acide stéarique et Méthanol.

Après 4h, 8h et 24h d'agitation laisser reposer le mélange pour que la récupération du catalyseur s'effectue par une simple filtration.



Figure 26: Le filtrat de catalyseur.

IV.1.2 L'évaporation du solvant :

La solution obtenue doit être évaporé pour éliminer l'alcool. Placer la solution dans un rotavapeur avec 75C° pendant 1h.



Figure 27: L'évaporation du solvant dans un rotavapeur.

A la fin on obtient le produit d'ester méthylique, on laisse sécher à l'air à la température ambiante et on peser.



Figure 28: Séchage de l'ester méthylique à l'air libre.

IV.2 Résultats et discussions:

IV.2.1 Rendement de la réaction d'estérification:

On doit calcul le rendement de biodiesel avec les deux rapports du catalyseur (20,60)

$$\eta = \frac{\text{masse expérimentale de biodiesel}}{\text{masse théorique de biodiesel}}$$

Ce tableau résume les résultats de rendement des biodiesel.

Tableau 5: Les résultats de rendement des biodiesel.

Catalyseur	R% (24h)	R% (8h)	R% (4h)
Cu/SBA-15(20)	62,5	83,9	78,5
Cu/SBA-15(60)	62,5	73,2	71,4
Ni/SBA-15(20)	78,5	76,7	80,3
Ni/SBA-15(60)	73,2	85,7	78,5

A titre de comparaison, on remarque que: Cu/SBA-15(20) > Cu/SBA-15(60) et

Ni/SBA-15(20) > Ni/SBA-15(60), donc on conclut que le rapport (20) est plus actif que le rapport (60).

Pour un même rapport Si/Me=20,60 les catalyseurs Cu/SBA-15, Ni/SBA-15 montrent une activité similaire selon l'ordre suivant:

Ni/SBA-15(20,24h) > Cu/SBA-15(20,24h) , Ni/SBA-15(20,8h) < Cu/SBA-15(20,8h),

Ni/SBA-15(20,4h) > Cu/SBA-15(20,4h)

Ni/SBA-15(60,24h) > Cu/SBA-15(60,24h) , Ni/SBA-15(60,8h) > Cu/SBA-15(60,8h),

Ni/SBA-15(60,4h) > Cu/SBA-15(60,4h)

En tenant compte de tous les temps de réaction 4h, 8h et 24h; On note que 4h est suffisante pour la réalisation pour les deux catalyseurs Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA-15(20,60).

Caractérisation par spectroscopie FTIR:

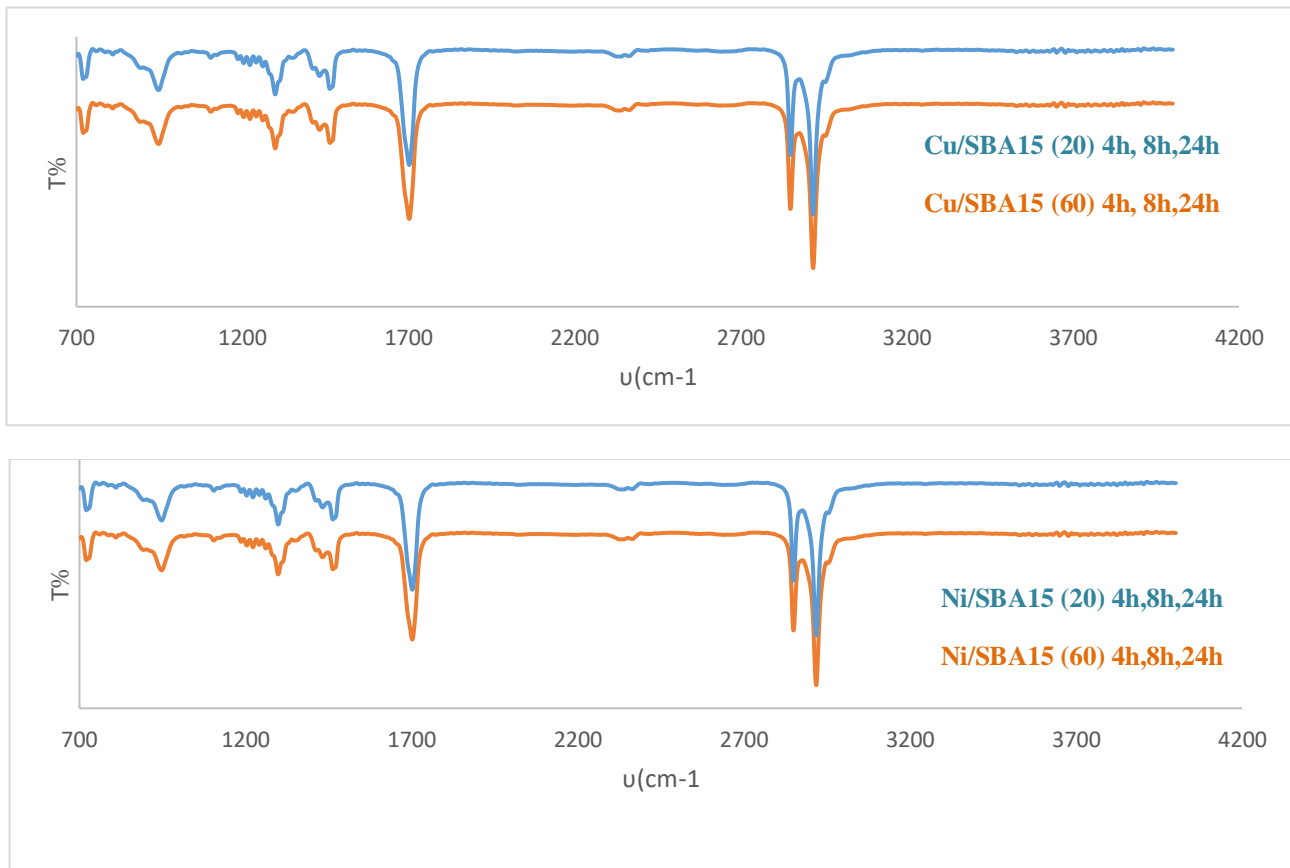


Figure 29: Spectroscopie FTIR du Biodiesel.

Les spectres IR (Figure 29) Présentent la bande d'absorption caractéristique des groupements

C = O environ 1700 cm^{-1} qui confirme la presence de la fonction ester.

Chromatographie sur couche mince :

D'après la caractérisation de produit obtenu chromatographie sur couche mince CCM, en utilisant un éluant avec un rapport de 3/2 (3 ml de DMC (dichlorométhane) et 2ml de méthanol).

Les résultats visuels par une lampe UV montrent l'existence d'un nouveau produit bien clair par des spots qui est l'ester méthylique.



Figure 30: Caractérisation par CCM.

V Conclusion:

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du cuivre et nickel dans le matériau mésoporeux SBA-15 par post-synthèse avec différents rapports Si/Me (Me=Cu, Ni)(20,60) utilisés, n'entraîne pas de modification structurale des matériaux SBA-15 et maintient la structure mésoscopique.

Cette étude a montré qu'il est possible d'utiliser des catalyseurs solides tels que les matériaux mésoporeux dans la réaction d'estérification de l'acide stéarique en stéarate de méthyle.

Ce rapport a présenté un bon rendement avec une faible quantité du catalyseur. Il serait intéressant par la suite d'étudier l'influence des paramètres de synthèse sur ce type de réaction.

Le catalyseur Ni/SBA-15(20,60) est meilleur que Cu/SBA-15.

VI Référence:

- [1] M. Srinivas, P. Srinivasu, S. K. Bhargava and M. L. Kantam, *Catalysis today* 2013, 208, 66-71.
- [2] S. Li, K. Li, J. Hao, P. Ning, L. Tang and X. Sun, *Chemical Engineering Journal* 2016, 302, 69-76.
- [3] C. K. P. Neeli, A. Narani, R. K. Marella, K. S. R. Rao and D. R. Burri, *Catalysis Communications* 2013, 39, 5-9.
- [4] B.-L. Xiang, L. Fu, Y. Li and Y. Liu, *Journal of Chemistry* 2019, 2019.
- [5] C. Wu and P. T. Williams, *Environmental Science & Technology* 2010, 44, 5993-5998.
- [6] C. Wu and P. T. Williams, *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 102, 251-259.
- [7] M. A. Prathap, B. Kaur and R. Srivastava, *Journal of colloid and interface science* 2012, 381, 143-151.
- [8] B. Lu and K. Kawamoto, *RSC advances* 2012, 2, 6800-6805.
- [9] S.-J. Park and S.-Y. Lee, *Journal of colloid and interface science* 2010, 346, 194-198.
- [10] H. Liu, H. Wang, J. Shen, Y. Sun and Z. Liu, *Applied Catalysis A: General* 2008, 337, 138-147.
- [11] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer and J. C. Vartuli, *Chemistry of Materials* 1999, 11, 2633-2656.
- [12] I. Jiménez-Morales, J. Santamaría-González, P. Maireles-Torres and A. Jiménez-López, *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 105, 199-205.
- [13] K. Jacobson, R. Gopinath, L. C. Meher and A. K. Dalai, *Applied Catalysis B: Environmental* 2008, 85, 86-91.

Conclusion Générale

Les objectifs de Ce travail sont :

1. La préparation des matériaux mésoporeux à base de Cuivre, Nickel..

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X, BET, et spectroscopie IR nous avons montré que :

- L'introduction des métaux (Cuivre, Nickel) n'entraîne pas de modifications structurales du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier. et ceci quel que soit le rapport Si/Me (Me=Cu,Ni)(20,60) utilisé dans le gel de synthèse.
2. L'application des matériaux préparés en catalyse acide :

Dans l'estérification des acides stéarique.

Les principaux résultats de cette partie ont montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

- le temps de réaction

Pour les trois temps de réactions (24h, 8h, 4h) les catalyseurs montrent une activité et un rendement similaire.

- la teneur du métal

Les catalyseurs Me/SBA15(20,60) sont très actifs quel que soit le rapport Si/Me.

- la nature du métal

Pour un même rapport Si/Me=20,60 les catalyseurs Cu/SBA-15, Ni/SBA-15 montrent une activité similaire selon l'ordre suivant:

Ni/SBA-15(20,24h) > Cu/SBA-15(20,24h) , Ni/SBA-15(20,8h) < Cu/SBA-15(20,8h),

Ni/SBA-15(20,4h) > Cu/SBA-15(20,4h)

Ni/SBA-15(60,24h) > Cu/SBA-15(60,24h) , Ni/SBA-15(60,8h) > Cu/SBA-15(60,8h),

Ni/SBA-15(60,4h) > Cu/SBA-15(60,4h)

L'estérification de l'acide stéarique sur les différents catalyseurs mésoporeux avec différents rapports présente de très bon rendement. L'activité des catalyseurs dépend de la nature de metal, la teneur en metal et le temps de réaction.

La caractérisation de nos biodiesel a été entamée par la suite, On a utilisé la Spectroscopie infrarouge pour identifier le biodiesel retenu, chose qui nous confirme que les biodiesels synthétisés sont bien des esters méthyliques des acides gras.

Il serait intéressant par la suite d'étudier l'influence des paramètres de synthèse (pourcentage en masse du catalyseur, température,) sur ce type de réaction.

Résumé

Résumé

La présente étude visait à préparer des tamis moléculaires méso-poreux SBA-15, Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15 avec des rapports Si/Cu=20,60 et Si/Ni=20,60, et à les utiliser dans l'estérification d'acide stéarique avec le méthanol pour la production de biodiesel. Les catalyseurs Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15 (Si/Ni, Cu=20,60) ont été sélectionnés et testés en réaction pour produire de l'ester méthylique. Le tamis méso-poreux Cu/SBA-15 et Ni/SBA-15 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau méso-poreux de type SBA-15, et la source du nickel et cuivre utilisée était à partir de sulfate de nickel II et chlorure de cuivre. Tous les échantillons ont été caractérisés en ce qui concerne leurs structures et leurs textures par DRX. De plus, ils ont été caractérisés par BET, et FTIR. La réaction d'estérification d'acide stéarique a été réalisée dans un montage à reflux, avec agitation, pour des temps de réaction de 4, 8 et 24 heures à 70 °C en utilisant 0.56g d'acide, 32ml d'alcool et 0.05 de catalyseur (Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA-15(20,60)). Les produits de réaction ont été caractérisés par CCM. Le succès de la synthèse des tamis moléculaires (Cu/SBA-15(20,60) et Ni/SBA-15(20,60)) a été observé pour toutes les techniques utilisées. Le résultat des rendements obtenus pour le Ni/SBA-15(20,60) et Cu/SBA-15(20,60) avec 4,8 et 24 heures de réaction sont des résultats presque similaires avec des quelques différences entre les deux catalyseurs. Les catalyseurs sélectionnés Ni/SBA-15(20,60) et Cu/SBA-15(20,60) ont été soumis à une réaction d'estérification d'acide stéarique avec du méthanol et le catalyseur Ni/SBA-15(20,60) était plus efficace que le Cu/SBA-15(20,60). La valeur de rendement pour le catalyseur Ni/SBA-15(20,60) était entre 73.2 % et 85.5%.

Mots clés: mésoporeux, SBA-15, Cu,Ni, post-synthèse, estérification d'acide gras, ester méthylique, biodiesel

ABSTRACT

The present study aimed to prepare mesoporous molecular sieves SBA-15, Cu/SBA-15 and Ni/SBA-15 with Si/Cu=20.60 and Si/Ni=20.60 ratios. and to use them in the esterification of stearic acid with methanol for the production of biodiesel. Cu/SBA-15 and Ni/SBA-15 (Si/Ni, Cu=20.60) catalysts were selected and tested in reaction to produce methyl ester. The Cu/SBA-15 and Ni/SBA-15 mesoporous sieves are prepared by "post-synthesis" incorporation of the metal into the matrix of the mesoporous SBA-15 type material, and the source of nickel and copper used was from sulphate of nickel II and copper chloride. All samples were characterized with respect to their structures and textures by XRD. In addition, they were characterized by BET and FTIR. The stearic acid esterification reaction was carried out in a reflux assembly, with stirring, for reaction times of 4, 8 and 24 hours at 70° C using 0.56g of acid, 32ml of alcohol and 0.05 of catalyst (Cu/SBA-15(20.60) and Ni/SBA-15(20.60)). The reaction products were characterized by TLC. The success of the synthesis of molecular sieves (Cu/SBA-15(20.60) and Ni/SBA-15(20.60)) was observed for all the techniques used. The result of the yields obtained for Ni/SBA-15(20.60) and Cu/SBA-15(20.60) with 4.8 and 24 hours of reaction are almost similar results with some difference between the two catalysts. Ni/SBA-15(20.60) and Cu/SBA-15(20.60) were subjected to an esterification reaction of stearic acid with methanol and the Ni/SBA-15(20.60) catalyst was more efficient than Cu/SBA-15(20,60). The yield value for the Ni/SBA-15 catalyst (20.60) was between 73.2% and 85.5%.

Keywords: mesoporous, SBA-15, Cu,Ni, post-synthesis, fatty acid esterification, methyl ester, biodiesel.

ملخص

هدفت الدراسة الحالية إلى تحضير المحفزات الميسوبورية SBA-15 و Cu / SBA-15 و Ni / SBA-15 بنسب Si / Ni = 20.60 و Si / Cu = 20.60 واستخدامها في أسترة حمض ستيريك بالميثانول من أجل إنتاج وقود الديزل الحيوي. تم اختيار محفزات Cu / SBA-15 و Ni / SBA-15 (Si / Ni و Cu / SBA-15 و Ni / SBA-15) في اختبارها في التفاعل لإنتاج إستر المثلث. يتم تحضير المحفزات المسامية Cu / SBA-15 و Ni / SBA-15 عن طريق دمج المعدن "بعد التوليف" في مصفوفة المادة المسامية من النوع SBA-15. كان مصدر النيكل والنحاس المستخدم من كبريتات النيكل و كلوريد النحاس. تم تمييز جميع العينات من حيث تركيبها و هيكلها عن طريق حيود الأشعة السينية بالإضافة إلى أنها تميزت بواسطة تقنية BET والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. تم إجراء تفاعل أسترة حمض ستيريك في مجموعة ارتجاع ، مع التقليب ، لأوقات تفاعل تبلغ 4 و 8 و 24 ساعة عند 70 درجة مئوية باستخدام 0.56 جم من الحمض ، و 32 مل من الكحول و 0.05 من المحفز (نحاس / SBA-15 (20.60) و Ni / SBA-15 (20.60)). تميزت نواتج التفاعل بكمياتها الجغرافية الرقيقة. التوليف الناجح للمحفزات ((Cu / SBA-15 (20.60) و Ni / SBA-15 (20.60)) لوحظ لجميع التقنيات المستخدمة. نتيجة المرود التي تم الحصول عليها لـ Ni / SBA-15 (20.60) و ((Cu / SBA-15 (20.60) مع 4.8 و 24 ساعة من التفاعل هي نتائج متشابهة تقريباً مع بعض الاختلاف بين المحفزين. تعرضت المحفزات المختارة Ni / SBA-15 (20.60) و Cu / SBA-15 (20.60) لتفاعل أسترة لحمض ستيريك مع الميثانول. كان محفز (Ni / SBA-15 (20.60)) أكثر فعالية مقارنة بالمحفز الآخر كانت قيمة العائد لمحفز (Ni / SBA-15 (20.60)) بين 73.2% و 85.5%.

الكلمات المفتاحية: الميسوبورية Cu,Ni، SBA-15، "بعد التوليف"، أسترة الأحماض الدهنية، إستر المثلث، وقود الديزل الحيوي

