

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 Co/SBA-15.

Présenté Par :

- 1) M. BENAYAD Imad Kamel Eddine.
- 2) Melle BENCHENNI Kheira.

Soutenu publiquement le..., devant le jury composé de :

Président : Dr. KIBOU

(M.C.A) U.B.B.A.T.

Examinatrice : Dr. RAMDANNI Nassima

(M.C.B) U.B.B.A.T.

Encadrant :

Dr BAILICHE Zahra.

(M.C.A) UAT.B.B .

Année Universitaire 2020/2021

وعن أبي الدرداء قال : سمعت رسول الله صلى الله عليه وسلم يقول :
” مَنْ سَأَلَ طَرِيقًا يَبْتَغِي فِيهِ عِلْمًا سَهَّلَ اللَّهُ لَهُ طَرِيقًا إِلَى الْجَنَّةِ، وَإِنَّ
الْمَلَائِكَةَ لَتَضَعُ أجنحتها لِطالِبِ العِلْمِ رِضا بِما يَصنَعُ، وَإِنَّ العالِمَ
لَيَسْتَغْفِرُ لَهُ مَنْ فِي السَّمَوَاتِ وَمَنْ فِي الأَرْضِ حَتَّى الحِيتانُ فِي المائِ،
وَفَضَّلُ العالِمِ عَلَى العابِدِ كَفَضَّلِ القَمَرِ عَلَى سائِرِ الكَواكِبِ، وَإِنَّ العُلَماءَ
وَرَثَةُ الأنبياءِ وَإِنَّ الأنبياءَ لَمْ يُورَثُوا دِينارًا وَلا دِرْهَمًا وَإِنَّمَا وَرَثُوا
العِلْمَ، فَمَنْ أَخَذَهُ أَخَذَ بِحِظِّ وَافِرٍ“ . رواه أبو داود والترمذي.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH de m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans les quels ce travail n'aurait pu être réalisé.

*Tout d'abord, nous tenons à remercier mon encadreur Mme **Z. BAILICHE**, qui nous dirigeons ce mémoire dans la continuité de mon Master. Pour leurs Conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour
La bonne réussite de ce travail.*

*Nous aimerions également remercier mes professeurs du département du Science de la Matière, « Université de Belhadj Bouchaib, Ain Témouchent », les ingénieurs de laboratoire, pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été prépondérants pour la bonne réussite
de ce travail.*

Nous souhaiterions remercier chaleureusement toute ma famille, mes parents, ma sœur, mes frère pour m'avoir soutenu au cour de ces années, et pour m'avoir poussé à me dépasser depuis le début.

*Nous tenons à remercier tous ceux qui ont Contribuées à la réalisation de ce travail
et à tous mes collègues de la promo.*

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

Tous mes sincères remerciements et de respect.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à:

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,

que ALLAH les garde et les protège.

A mes chères frères: Wahid et Fathi

A mes chères sœurs: Aicha, Radia, Chaimae.

A mes neveux et mes nièces : Djihen, Ghozlen, Mohammed, Abd elkrim.

A mon fiancée qui ma encouragé, et a tout sa famille.

A mon binôme : Imad.

A mes chères amies : Lila, Imen, Hanane, Safia, Sabrina

A toute ma famille

A tous mes collègues de la promotion du master 2 (2020/2021)

A tous ce que j'aime et tous qui m'aiment.

DEDICACES

A la mémoire de mes grandes mères.

A mes chères parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé,

A mes chers frères : Walid, Ramzi

A ma petite sœur Maissa, ma tante Chahida, mon oncle Djawed et Abdelkader.

A mes chers amis : Amine, Yacine , Adel, Reda , Mourad.

*A toute ma famille et a tous mes collègues de la promotion du master 2
(2020/2021).*

A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant ce travail.

SOUMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERAL	1	
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	3	
CHAPITRE I : RAPPELLE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MATERIAUX MESOPOREUX		
INTRODUCTION	6	
LES MATERIAUX MESOPOREUX	6	
SYNTHESE DES MATERIAUX MESOPOREUX	7	
GENERALITES SUR TENSIOACTIFS	7	
CLASSIFICATION DES AGENTS TENSIOACTIFS	7	
LES APPLICATIONS DE MATERIAUX MESOPOREUX	8	
ADSORPTION ET SEPARATION	8	
CATALYSEURS ACIDES	8	
CATALYSEURS BASIQUES	9	
CATALYSEURS REDOX	9	
LES MATERIAUX MESOPOREUX DU TYPE SBA-15	9	
L'AVANTAGE DE L'UTILISATION DU MATERIAU SBA-15	10	
LE PROCEDE SOL-GEL	11	
LE PROCEDE GENERAL DE SYNTHESE	11	
LE MECANISME DE FORMATION DE SBA-15	12	
LE MECANISME (S + I -) (VOIE DE SYNTHESE "MOBIL")	12	
LE MECANISME (S - I +)	12	
LE MECANISME (S + X - I +)	13	
LE MECANISME (S - X + I -)	13	
LE MECANISME (S^oI^o)	13	
L'INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR L'EVOLUTION STRUCTURALE DU MATERIAU MESOPOREUX SBA-15		14
L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	14	
L'INFLUENCE DU PH DU MILIEU REACTIONNEL	14	

<i>L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU COPOLYMERE TRIBLOC</i>	15
CONCLUSION	15
REFERENCES	17

CHAPITRE II : TECHNIQUES DES CARACTERISATIONS

INTRODUCTION	19
<i>TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES</i>	19
<i>LES DIFFRACTIONS DES RAYONS X (DRX)</i>	19
<i>CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE ULTRA VIOLET</i>	20
<i>SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)</i>	21
<i>ISOTHERMES D'ADSORPTION-DESORPTION DE L'AZOTE (BET)</i>	22
<i>CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)</i>	25
<i>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)</i>	26

CHAPITRE III : ETUDE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION	29
<i>PARTIE 01 : ETUDE EXPERIMENTAL</i>	32
<i>PREPARATION DU MATERIAU MESOPOREUX DE TYPE SBA-15</i>	32
<i>SYNTHESE DE CO/SBA-15</i>	33
<i>GENERALITE SUR LE COBALT</i>	33
<i>SYNTHESE PAR VOIE POST-SYNTHETIQUE DE CO /SBA-15</i>	33
<i>PARTIE 02 : RESULTAT ET DISCUSSIONS</i>	34
<i>ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYON X (DRX)</i>	35
<i>CARACTERISATION PAR FTIR</i>	35
<i>BANDES D'ABSORPTION DES MATERIAUX SBA-15 ET CO/SBA-15</i>	35
<i>ETUDE PAR ADSORPTION D'AZOTE</i>	36
CONCLUSION	3ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
REFERENCES	38

CHAPITRE IV : SYNTHESE DE BIODIESEL

INTRODUCTION	41
<i>LES BIOCARBURANTS</i>	41
<i>DEFINITION</i>	41
<i>POURQUOI PRODUIRE DES BIOCARBURANTS</i>	41

<i>LES HUILES USAGEES COMME SOURCE DE BIODIESEL</i>	42
<i>DEFINITION DE BIODIESEL</i>	42
<i>PROCEDE DE PRODUCTION DE BIODIESEL</i>	42
<i>SYNTHESE PAR TRANSESTERIFICATION</i>	43
<i>SYNTHESE PAR ESTERIFICATION</i>	44
<i>SYNTHESE DE BIODIESEL PAR ESTERIFICATION DES ACIDES GRAS</i>	44
<i>LES ACIDES GRAS</i>	44
<i>ACIDE STEARIQUE</i>	44
<i>LA PARTIE EXPERIMENTALE:</i>	46
<i>SYNTHESE DE BIODIESEL</i>	46
<i>SYNTHESE DE L'ESTER ETHYLIQUE A PARTIR DE L'ACIDE STEARIQUE ET LE</i> <i>ETHANOL</i>	46
<i>PROTOCOLE DE LA SYNTHESE</i>	46
<i>LA REACTION (L'ESTERIFICATION)</i>	46
<i>L'EVAPORISATION DU SOLVANT</i>	47
<i>RESULTATS ET DISCUSSIONS</i>	48
<i>CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE FTIR</i> . <i>4ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</i>	
<i>CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE</i> <i>4ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</i>	
<i>LE RAPPORT FRONTAL EST REALISE PAR L'EQUATION SUIVANT</i>	49
<i>RENDEMENT DE LA REACTION D'ESTERIFICATION</i>	49
<i>CONCLUSION</i>	50
<i>REFERENCES</i>	51
<i>CONCLUSION GENERAL</i>	54

Liste figures

Figure I.1 : Structures des silices mésoporeuses de types SBA-15 et SBA-16.

Figure I.2 : Mécanisme de formation du SBA-15.

Figure I.3 : Constituants essentiels de la synthèse SBA-15.

Figure I.4 : Différentes interactions : silice/tensioactif.

Figure II-1 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

Figure II.2 : Appareil de l'Ultraviolet-visible VARIAN Cary 5000.

Figure II.3 : Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

Figure II.4 : Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption 1985.

Figure II.5 : Les quatre types de boucles d'hystérésis.

Figure II.6 : Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET.

Figure III -1 : copolymère à triblocs P123.

Figure III.2 : Synthèse de SBA-15 Calciné.

Figure III.3 : Protocole de synthèse des matériaux Co/SBA-15(n) par voie post-synthétique.

Figure III.4 : Caractérisation par des DRX des matériaux Co/SBA-15(60).

Figure III.5 : Isotherme d'adsorption-désorption de matériaux Co/SBA-15.

Figure IV.1 : La formule du Biodiesel.

Figure IV.2 : Réaction général d'estérification.

Figure IV.3 : La formule semi développée l'acide stéarique.

Figure IV.4 : Réaction d'estérification d'acide stéarique.

Figure IV.5 : Synthèse de l'ester éthylique à partir de l'acide stéarique et l'éthanol

Figure IV.6 : Le filtrat de catalyseur.

Figure IV.7 : L'évaporation du solvant dans un rotavapeur.

Figure IV.8 : Séchage de l'ester éthylique à l'air libre.

Figure IV.9 : Spectroscopie FTIR du Biodiesel

Figure IV.10 : Caractérisation par CCM.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques principales du support utilisé.

Tableau II.1 : Principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice.

Tableau III.1 : Caractéristiques du pluronic 123.

Tableau III.2 : Surface spécifique de Co/SBA-15.

Tableau IV.1 : Les bandes de caractérisation du Biodiesel.

Tableau IV.2 : Résultats du calcul de R_f .

Tableau IV.3 : Les résultats de rendement des biodiesel.

Liste des équations

Equation (1) : Lois de Bragg.

Equation (2) : Théorie de BET.

Equation (3) : Surface spécifique.

Equation (4) : Rapport frontal R_f .

Equation (5) : Rendement de réaction.

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X.

FTIR : Infrarouge à Transformer de Fourier.

BET : Analyse Brunauer-Emmet-Taylor.

BJH : Baret, Joyner, Helenda.

CCM: Chromatographie sur couche mince.

SBA-15: Santa Barbara Amorphes

HMS : Hexagonal Mesoporous Silica

MCM : Mobil Composition Matter

HCl : Acide chlorhydrique.

PI23 : Pluronic 123

TEOS : Tetraéthylorthosilicate.

DMC : Dichlorométhane.

EM : Méthode électrolyse.

PC : Pouvoir calorifique.

TPT: Température

IUPAC : Union International de Chimie Pure et Appliquée

INTRODUCTION
GENERAL

INTRODUCTION GENERAL

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes. De plus, il a rapidement été montré que les propriétés physico- chimiques des matériaux sous forme nanoscopique sont exploitées dans le domaine industriel.

Le confinement de molécules ou de particules à l'échelle nanoscopique nécessite donc la fabrication de matériaux hôtes possédant des sites qui possède une taille voisine de celle du système à insérer. Ce type de matériau est divisé en deux familles monopolisent l'intérêt, à savoir la silice mesoporeuse et les nanostructures carbonées.

En 1990 c'est le début du découvert des silices mésoporeuses organisées, ils ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. A cause de leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de (2 à 50 nm) supérieure à celle des zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure (à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent leur utilisation dans des domaines divers et variés comme l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme. Ainsi ils sont présents autant dans le monde industriel (support/catalyseur en raffinerie ou encore en chimie) [1], et on peut les retrouver dans des univers très différents tels que l'automobile, l'électronique, l'aéronautique ou encore la médecine.

Donc depuis longtemps Les solides poreux et grâce à leur surface spécifique très élevée, ils sont utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytiques. Le développement de la catalyse hétérogène au cœur de l'industrie chimique c'est fortement accéléré depuis la découverte des matériaux mésoporeux organisés, [2.3]. Avec plus de 90% des procédés industriels qui l'utilisent. [4]

En 1998, une recherche importante se développe un nouveau matériau qui produit un réseau hexagonal de pores, comme SBA-15, avec une taille de pores plus grande (4,6 ; 30 nm), des pores plus épais (3,1 ; 6,4 nm) et une plus grande surface (jusqu'à $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$). [5]

INTRODUCTION GENERAL

Le SBA-15 présente également des propriétés de résistance thermique, mécanique et chimique supérieures qui en font un choix préférable aux autres types de catalyseurs [6]. Ce matériau a été préparé par voie hydrothermale et par une voie de post-synthèse qui consiste en un mélange d'une source minérale (silice) et d'une source organique

(Tensioactif). Tout d'abord nous avons utilisé des molécules de type copolymère tribloc (Pluronic 123) de formule $C_nH_{2n+1} - (EO)_x$, et en milieu acide après que la température se fixe on ajoute le TEOS et on laisse pendant 24h pour faire la calcination.

Les principaux objectifs de cette étude sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux de type SBA-15 et à base de cobalt (Co/SBA-15) et l'étude à l'aide des techniques de caractérisation telles que le DRX, FTIR, BET, structurales a été réalisée.

Le deuxième volet concerne la production du Biodiesel à partir d'un acide gras en présence de notre catalyseur Co/SBA-15.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

- **Le chapitre I :** présente une recherche bibliographique concernant les matériaux mésoporeux.
- **Le chapitre II :** décrit les techniques de caractérisation utilisées.
- **Le chapitre III :** présente la préparation de SBA-15 et Co/SBA-15 avec leur caractérisation.
- **Le chapitre IV :** l'application des matériaux Co/SBA-15 en estérification des acides gras, avec une recherche bibliographique sur le biodiesel.

INTRODUCTION GENERAL

Référence :

[1].Corma, A. Chem. Rev., (97), 2373-2419. **1997**.

[2].Taguchi, A.; Schuth, F. Microporous Mesoporous Mater, (77), 1-45. **2005**.

[3].Ford, D.M.; Simanek, E.E.; Schantz, D.F. Nanotechnology, (16), S458. **2005**.

[4].Hagen, J. Industrial Catalysis, Wiley VCH VerlagGmbH, Weinheim, 2nde Ed., pp. (1)-13. **2006**.

[5].Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. J Am Chem Soc ,(120), 6024–6036 4. **1998**.

[6].Li Q, Wu Z, Tu B, Park SS, Ha CS, Zhao D Microporous Mesoporous Mater, (135), 95–1045. **2010**

Chapitre I

Etude bibliographique sur les matériaux mésoporeux

Ce premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire.

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées.

La seconde partie est consacrée à l'étude des interactions ayant lieu entre le tensioactif et la phase inorganique afin de comprendre le mécanisme de formation de ce type de matériau.

Introduction :

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [1,2].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués [3]:

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

I. Les matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux organisés, découvert en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil, font actuellement l'objet de nombreuses études axées sur leur préparation, leur caractérisation et leurs potentielles applications.

Ces matériaux sont constitués de canaux, souvent organisés selon une symétrie hexagonale, mais il est également possible d'obtenir des structures cubiques et lamellaires.

Ces structures sont analogues aux cristaux liquides à base de tensioactifs. Les canaux peuvent également adopter une structure vermiforme qui correspond à une mauvaise structuration du matériau.

Les matériaux mésoporeux possèdent une surface spécifique élevée (de l'ordre de 1000 m². g⁻¹ dans le cas de la silice), une distribution homogène du diamètre des pores comprise entre 2 et 50 nm ainsi qu'un volume poreux important.

Du fait de leurs propriétés spécifiques, ces matériaux sont des candidats potentiels pour des applications dans des domaines très variés tels que la catalyse[4], l'optique et l'électronique [5], le domaine médical [6],(transfection génétique, IRM, délivrance de médicaments), les procédés de séparation [7], et d'adsorption [8].

L'obtention de ces mésostructures organisées nécessite des méthodes de synthèses spécifiques. Les agents structurants organiques sont intéressants pour diriger la condensation de précurseur inorganique soluble.

L'avantage des agents organiques est qu'ils permettent de modifier facilement la taille des pores en fonction de leur propre taille. Il s'agit donc de combiner deux types de chimie : la physico-chimie de la matière molle, des agents structurants, et la chimie inorganique dite « douce » qui fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation de précurseurs minéraux dans divers milieux de réaction. Cette association donne naissance à des matériaux hybrides organiques/inorganiques.

Cette catégorie de matériaux offre une grande diversité de compositions et de structures, liée à la grande variété d'agents structurants disponibles (ammonium quaternaire, copolymères séquencés amphiphiles, biopolymères, etc.) ainsi qu'aux conditions variées de condensation inorganique (nature des précurseurs, solvant, pH, agent complexant, conditions d'humidité contrôlée, etc.).

A. Synthèse des matériaux mésoporeux :

C'est à partir des sources siliques ou alumono-siliciques et tensioactifs organiques, qu'on peut synthétiser les matériaux mésoporeux et cela sous des conditions bien définies. Pour mieux comprendre le phénomène, on a fait tout une étude sur les différents constituants des matériaux mésoporeux, en commençant par la source de silice.

a) Généralités sur tensioactifs :

Les tensioactifs communément appelés détergents par les biologistes sont des composés amphiphiles comportant des domaines polaires et apolaires bien distincts présentant une solubilité marquée dans l'eau. Les tensioactifs ou « surfactants » sont des agents de surface capables de réduire la tension interfaciale de mélanges (ex, huile et eau) en s'adsorbant aux interfaces [9].

Ils ont une grande variété d'applications qui incluent la perméabilisations et la dissolution des membranes, la solubilisation de corps d'inclusion,.....etc. La partie hydrophile polaire de la molécule détergente est désignée comme « tête polaire » tandis que la partie hydrophobe est appelée « queue apolaire ». La partie hydrophobe est constituée d'une ou plusieurs chaînes carbonées aliphatiques pouvant être linéaires ou ramifiées et comportant généralement entre 8 et 18 atomes de carbone.

b) Classification des agents tensioactifs :

- Non-ioniques.
- Cationiques.

- Anioniques.
- Zwitterioniques.
- Fluorés.

B. Les applications de matériaux mésoporeux :

❖ Adsorption et séparation :

La MCM-41 est l'un des matériaux mésoporeux est concéderai comme référence pour l'étude de l'adsorption dans les mésopores. La distribution homogène de la taille de pore permet des études plus précises de la physique des phases adsorbées [10].

Les propriétés d'adsorption sont critiques pour des applications dans la séparation.

Le contrôle des propriétés du fluide dans les canaux ordonnées peut développer de nouvelles applications. En effet, la taille uniforme des pores est un facteur important dans plusieurs méthodes de chromatographie et de séparation.

Ainsi il a été proposé l'utilisation des matériaux mésoporeux structurés avec des tensioactifs pour colonne dans :

- ✓ la chromatographie d'exclusion [11], l'HPLC phase normal [12],
- ✓ la chromatographie en phase gazeuse et l'HPLC énantioselective [13].

La maîtrise de la structure des matériaux et en particulier de sa morphologie (particules sphériques) est des paramètres déterminants pour les applications réussies en chromatographie [14].

La sélectivité de taille à l'échelle du nanomètre a pu ouvrir de nouvelles applications dans la séparation de molécules biologiques. Dans le domaine de matériaux poreux, les MTS (micelle-templated silica) devraient concurrencer les matériaux bien établis, comme les zéolites et les gels de silice. Leurs propriétés particulières peuvent ouvrir de nouveaux champs d'application, mais la question qui se pose est si l'amélioration des méthodes par contrôle de la porosité justifie le choix d'un nouveau matériel au lieu du conventionnel lequel est meilleur marché.

Dans le domaine de stockage d'hydrogène, plusieurs travaux ont été réalisé dans ce domaine changeons les métaux de transitions incorpores pour avoir le meilleure taux d'adsorption [15,16].

❖ Catalyseurs acides :

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur de réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM. Il a été montré que c'est l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimiques transformées et une surface d'échange importante.

Dans ce cadre, tous les efforts se sont tournés vers l'augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de silicium et le nombre d'atomes d'Aluminium dans les MCM.

Le problème de la modification de la structure lors de la calcination a ensuite été abordé ; le nombre d'atomes d'Aluminium tétracoordinnés diminuant après calcination.

Les matériaux mésoporeux ont été largement étudiés en ce qui concerne leur utilisation dans des réactions de craquage et d'hydrocraquage. Malheureusement, les inconvénients de la faible acidité et de la basse stabilité hydrothermique des catalyseurs MCM41 réduisent les avantages de l'accessibilité des pores même pour les grosses molécules. [17]

❖ Catalyseurs basiques :

La condensation de Knoevenagel peut se faire par l'utilisation du MCM-41 non calciné [18]. La réaction de Michael [19] et de Claisen-Schmidt [20] sont catalysées soit par des amines ou par des solides tels que (HDTMA⁺), Si-MCM41 et Al-MCM41 après la neutralisation de la charge négative par [Na⁺, Cs⁺].

❖ Catalyseurs redox :

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup de cas c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux, parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables. Les Ti-zéolites, tels que TS-1, les TS-2 et le Ti-β, sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques [21, 22].

C. Les matériaux mésoporeux du type SBA-15 :

En 1998, un groupe de chercheurs de l'université de Santa-Barbara en Californie [23] a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15. Ces silices sont obtenues à partir des micelles copolymères triblocs non ioniques (EO)_x- (PO)_y- (EO)_x, (exemple : poly (oxyde d'éthylène) – poly (oxyde de propylène) nommés PEO-PPO-PEO (nommé P123), en présence du

tetraethylorthosilicate nommé TEOS en milieu fortement acide. La taille des pores des SBA est d'environ 7 nm et l'épaisseur des murs est de l'ordre de 3 nm.

Zhao et al. [24]. Ont rapporté seulement deux types de mésophases, une mésophase hexagonale correspondant au matériau mésoporeux SBA-15 et une mésophase cubique correspondant au matériau mésoporeux SBA-16. Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante, comprise entre (3,1 et 6,4 nm contre 0,8 à 1,0 nm) pour le matériau MCM-41.

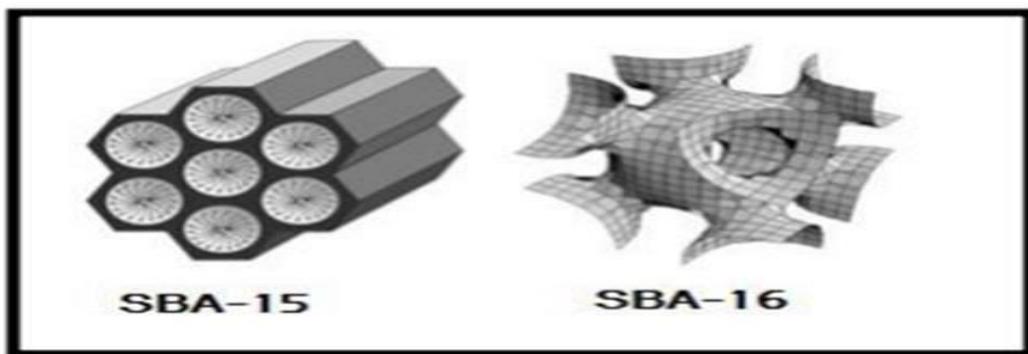


Figure I.1 : Structures des silices mésoporeuses de types SBA-15 et SBA-16.

1. L'avantage de l'utilisation du matériau SBA-15 :

- ✓ comme support inclut également -son rapport surface-volume élevé.
- ✓ ses compositions à structure variable.
- ✓ sa stabilité hydrothermale et thermique élevée [25-26].

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mécanism), selon le procédé sol-gel.

Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de tensioactif dans une solution aqueuse très acide [27].

Le processus de formation du matériau SBA-15 est représenté sur la **Figure I.2**

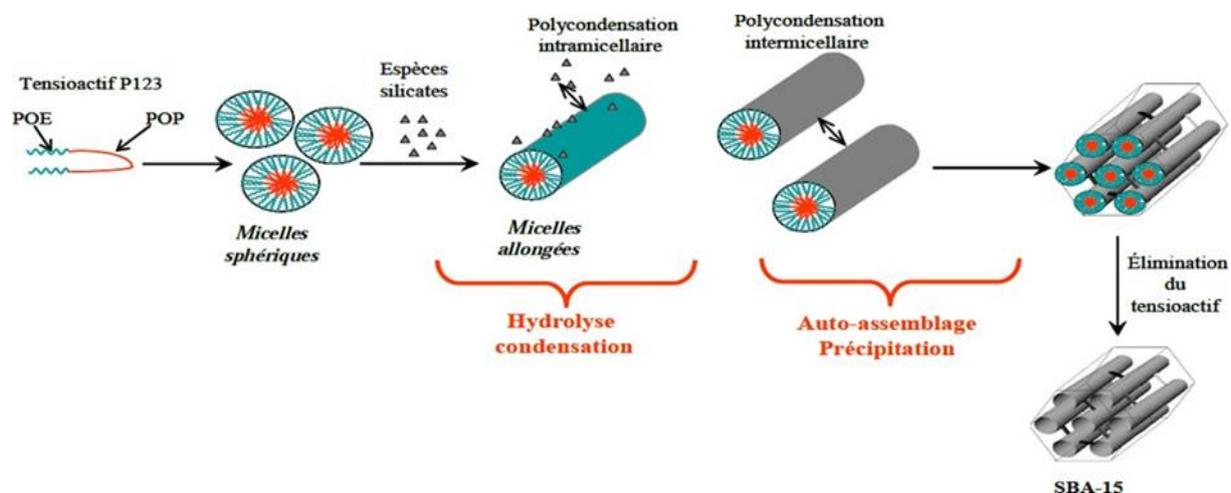


Figure I.2: Mécanisme de formation du SBA-15.

2. Le Procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846 [28], 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 ».

2-1) Le Procédé général de synthèse :

Une préparation typique de SBA-15, nécessite un tribloc copolymère neutre (P123) est une solution d'acide chlorhydrique à $pH < 1$ (point isoélectrique de la silice ($pH=2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte $60C^\circ$, on ajoute le tétraethylorthosilicate (TEOS) comme source de silice ; le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné (24 heures), Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante.

Tableau I -1 : Caractéristiques principales du support utilisé.

Nature chimique	Variété	L'obtention	Caractéristique principale
Silice mésoporeuse	SBA-15	Synthèse hydrothermale	Mésoporeux, interne, peu acide

La structure mésoporeuse SBA-15 subit ensuite une calcination à 500°C. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que $\equiv Si-OH^2+$; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type $(S^{\circ}H^+)(X^-I^+)$ (S° : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-). [29]

Il y'a des étapes mettre en oeuvre pour assurer l'obtention du matériau:

- ❖ Dispersion du tensioactif en milieu acide pH1 et en chauffant légèrement obtenus (au dessus de la concentration critique micellaire)
- ❖ Murissement pendant 24 h a 35 C°
- ❖ Vieillissement pendant 24 h.
- ❖ Récupération du précipité par filtration
- ❖ Séchage a l'air ambiant
- ❖ Elimination du tensioactif par calcination. [30]

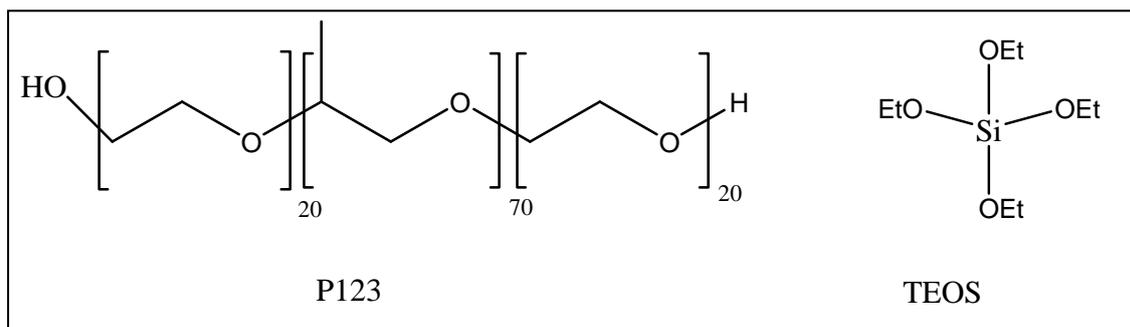


Figure I. 3 : Constituants essentiels de la synthèse SBA-15.

2-2) Le Mécanisme de formation de SBA-15 :

La synthèse effectuée avec des surfactants se produit généralement dans des solutions à pH bas ($\text{pH} \approx 2$), où l'interaction se fait par un mécanisme $(S^{\circ}H^+X^-I^+)$, entre le tensioactif organique et le précurseur minéral sont responsables de la formation de la mésophase hybride. [31]

a. Le mécanisme (S^+I^-) (voie de synthèse "Mobil"):

L'addition d'un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdal, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement (I^-) autour des micelles chargées positivement (S^+) où S représente le surfactant et I la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-

inorganique hexagonal (S^+I^-).

Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l'équipe de Stucky [32]. Outre le mécanisme (S^+I^-) correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

b. Le mécanisme (S^-I^+) :

Dans cette voie, c'est un agent structurant anionique (S^-) (par exemple $C_{16}H_{33}SO_3H$) qui est mis en œuvre pour diriger l'auto assemblage d'espèces inorganiques cationiques (I^+) (par exemple : Pb^{+2} ou Fe^{+2}) par les paires d'ions (S^-I^+). La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d'oxyde de plomb (Pb^{+2}) et de fer (Fe^{+2}) a été réalisée de cette façon [32, 33, 34]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

c. Le mécanisme ($S^+X^-I^+$) :

De façon surprenante l'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un contre-ion médiateur de charge opposée à ces dernières.

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et aluminosiliciques en milieu hautement acide (de 5 à 10 moles d'HCl ou de HBr pour une mole de précurseur silicique et environ 0,1 mole de surfactant) [32, 35].

La synthèse du matériau MCM41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n=12,14,16,18$) dans un milieu très acide ($pH < 1$).

d. Le mécanisme ($S^-X^+I^-$) :

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}PO_4^{3-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ .

Quelle que soit la voie suivie en se plaçant en milieu très acide (au dessous du point isoélectrique de la silice), l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que $-Si-OH_2^+$.

La forte concentration en acide HX ($X^- : Cl^-$ ou Br^-) entraîne la formation d'une couche (S^+X^-) dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Ces interactions électrostatiques (S^+X^-) sont les forces dominantes qui initient le

processus d'auto assemblage en milieu acide concentré). [33]

e. Le mécanisme ($S^{\circ}I^{\circ}$) :

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al [36,37] en utilisant des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) ont préparé une série des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène. Les matériaux préparés sont nommés HMS, MSU-n (n=1-4), MSU-V. [37]

Par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de poly oxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. [29,38].

On résumée les mécanismes en dessue dans **Figure I. 4** :

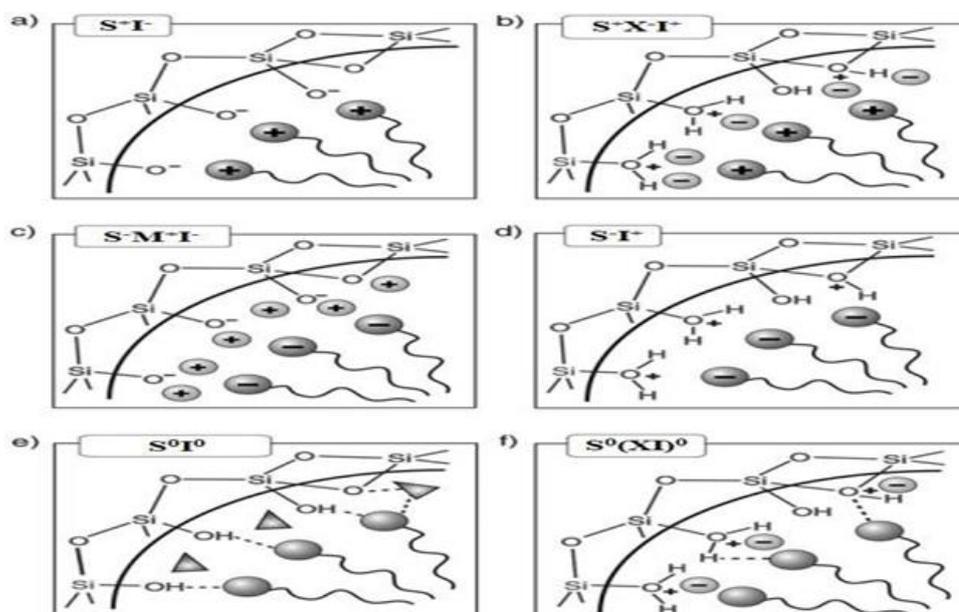


Figure I. 4 : Les différentes interactions : silice/tensioactif.

3- L'influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale du matériau mésoporeux SBA-15 :

3-1- L'influence de la température:

L'effet des conditions de synthèse (température de la réaction de formation du gel, température et durée de la phase de vieillissement) sur les propriétés texturales et structurales des matériaux SBA-15 a été étudié par Klimova et ses collaborateurs. [15]

Et Leur augmentation affecte positivement :

- la surface de Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- le volume total des pores.

- le diamètre des pores et le paramètre des cellules unitaires.
- produisant simultanément une diminution de la surface des micropores.
- l'épaisseur des parois des pores. [15]

Zhao et al. [3] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils obtiennent une silice amorphe.

3-2- L'influence du pH du milieu réactionnel :

Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées dans la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15. [4] : HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Dans un milieu très acide, la vitesse d'hydrolyse est très rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée.

Par contre en milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

La formation d'un gel silicique, ou l'absence de précipitation a un pH entre (2 < pH < 7). La formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée A un pH > 7 [4].

Ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le copolymère tribloc et la source de silice, l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. [16]

3-3-L'influence de la concentration du copolymère tribloc :

Les matériaux SBA-15 ont synthétisé avec différents rapports massiques de « TEOS/P123 » 2, 5 et 8 qui affectent les propriétés texturales et structurales du matériau SBA-15.

Quand le rapport augmente, la taille des pores, le volume poreux, la surface spécifique ainsi que le degré de structuration diminuent. [17]

Conclusion :

En conclusion, on constate que de nombreuses stratégies ont été envisagées dans le but notre travail on s'intéresse à la préparation des matériaux mésoporeuse a base de cobalt.

Référence :

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, (57), 603. **1985**.
- [2] P. Behrens, *Adv. Mater.*, (5), 127. **1993**.
- [3] Soler-Illia, G.J.d.A.A. ; Sanchez, C. ; Lebeau, B., Patarin, J., *Chemical Reviews.* (102), 4093-4138. **2002**.
- [4] A. Corma, *Chem. Rev.* (97), 2373-2420. **1997**.
- [5] F. Schüth and W. Schmidt, *Adv. Mater.* (14), 629-638. **2002**.
- [6] L. Raehm and J.-O. Durand, *Techniques de l'ingénieur*, 4050. **2009**.
- [7] H. Yiu, C. Botting, N. Botting and P. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.*(3), 2983-2985. **2001**.
- [8] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi and D.Y. Zhao, *Chem.* 1145-1146. **2000**.
- [9] M. Rosen, 3rd Ed., Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., (1666), 105-117. **2004**.
- [10] P.I. Ravikovitch., S.C. Ó. Domnhaill, A.V. Neimark, F. Schüth., Unger K.K, *Langmuir.* (11) 4765-4772. **1995**.
- [11] A.A. Kurganov, K.K. Unger, T. Issaeva, *J. Chromatogr. A.*, (753), 177-190. **1996**.
- [12] M. Grün, A.A. Kurganov, S. Schacht, K.K. Unger, *J. Chromatogr. A.*, (740), 1-9. **1996**.
- [13] C. Thoelen, J. Paul, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, *Tetrahedron Asym.* (11), 4819-4823. **2000**.
- [14] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Adv. Mater.*(9), 254-257. **1997**.
- [15] Wu. Chundong, Qiuming Gao, Juan Hu, Zhi Chen, Wei Shi., *Microporous and Mesoporous Materials.* (117), 165–169. **2009**.
- [16] P. Carraro, V. Elías, A.A. García Blanco, K. Sapag, G. Eimer, M. Oliva ; *international journal of hydrogen energy.* (39), 8749 - 8753. **2014**.
- [17] E. Byambajav, Y. Ohtuska, *Fuel.* (82), 1571. **2003**.
- [18] L. Martins, D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mater.* (106), 8–16. **2007**.
- [19] Aguado, J. D.P. Serrano, J.M. Escola, *Microporous Mesoporous Mater.* (34), 43-54. **2000**.
- [20] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J. Pelgrims, R.A. Schoonheydt, P. Bodart, G. Debras, O. Collart, P.V.D. Voort, E.F. Van Sant, *Chem. Eur. J.* (6), 2960. **2000**.
- [21] D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker, P.A. Jacobs, *Nature.* (345), 240. **1990**.
- [22] S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal A: Gen.* (118), 173. **1994**.
- [23] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Frederickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science.*, (279), 548, **1998**.
- [24] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, (120) 6024, **1998**.
- [25] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (11), 1387, **1994**.
- [26] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, (6), 1176, **1994**.
- [27] C. Serre, A. Auroux, A. Gervasini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (41), 1594, **2002**.
- [28] J.J. Ebelmen, *Ann. Chem. Phys.* (57). **1846**.

- [29] J.F.Q. D.Zhao, Huo,N.Melosh,G.H.Frederickson,B,F.Chmelka et G.D.Stusky., (279) .548. **1998**.
- [30] Paulin.Buchawlater. Thèse de doctorat. p37.
- [31] R.Huirache-Acuña, R.Nava.Materials .6(9), 4139-4167. **2013**.
- [32] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, Chem. Mater., (6), 1176, **1994**.
- [33] Chen.C.Y, S.L.Burkett, H.X.Li, M.E.Davis, Micro. Mate. (2), 27, **1993**.
- [34] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, J. Chem. Soc, Chem. 1387. **1994**.
- [35] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. F.Chmelka,F.Schuth,G.D.Stucky,Nature,(368),420,**1994**.
- [36] S. A.Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, Science. (269).1242. **1995**.
- [37] P. T.Tanev, Y. Liang , T. J. Pinnavia , J. Am. Chem. Soc. (119), 8616, **1997**.
- [38] D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G. D. Stucky, Chem. Mater. (11), 2668, **1999**.

CHAPITRE II
TECHNIQUE DES
CARACTIRISATIONS

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 S_{BET} , volume poreux, dimension des pores).
- Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge FTIR.
- Chromatographie sur couche mince CCM.
- Caractérisation d'UV- Visible.
- Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).

I. Techniques de caractérisation des matériaux solides :

1) Les diffractions des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X c'est 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 lesquelles 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 :

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

Où 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.

Le principe de cette technique est basé sur la mesure de l'angle de diffraction associé au vecteur d'onde diffracté dans une famille de plan parallèles (**figure. II-1**).

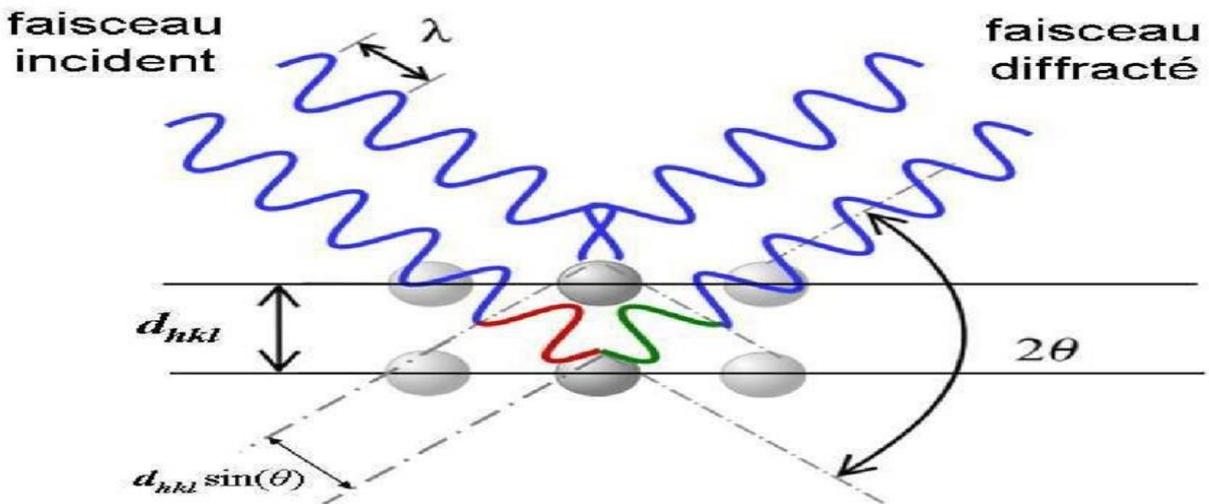


Figure II-1 : Diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

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]

2) Caractérisation par spectroscopie Ultra Violet :

L'analyse spectrophotométrique, basé sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, permet de calculer la concentration d'un constituant. En peut calculée par la mesure de l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse, non destructive, permet de travailler sur de faibles quantités de substances et peut s'appliquer à des échantillons solide, liquide ou gazeux. Le principe de la spectrophotométrie est de mesurer la quantité absorbée par l'échantillon en fonction de la valeur de la longueur d'onde reçue. Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou diffractant (réseau).

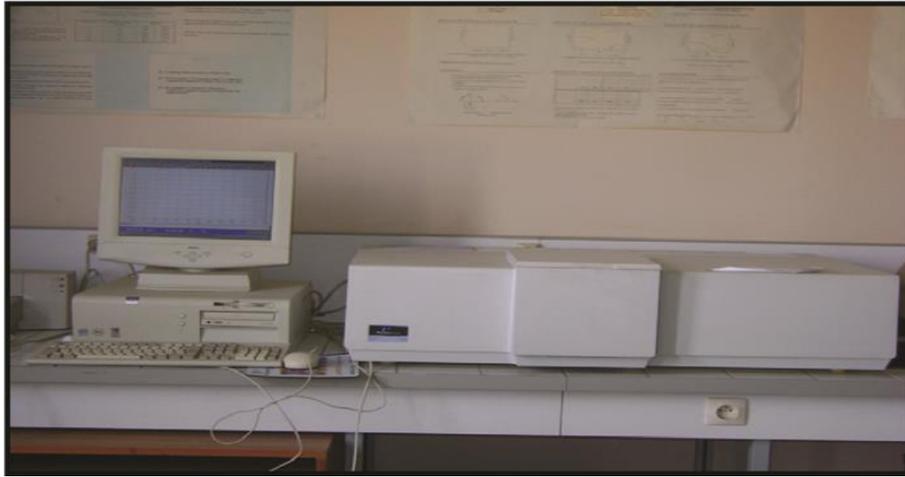


Figure II.2 : Appareil de l'Ultraviolet-visible VARIAN Cary 5000.

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 [2]. 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 ($400-1300\text{ cm}^{-1}$) procure des informations sur les détails structuraux incluant la substitution isomorphique dans le réseau, alors que les bandes entre ($3000-4000\text{ cm}^{-1}$) permettent de déterminer les différents sites acides de Lewis et Brönsted [3] et les groupements silanols [4].



Figure II.3 : Appareil de Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre $400-4000\text{ cm}^{-1}$. 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 II.1**.

Tableau II.1: 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

4) Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (BET) :

Cette technique donne accès à un grand nombre de caractéristiques physiques de l'échantillon analysé, en particulier, la porosité. La surface spécifique, la taille moyenne des pores, leur distribution de taille, ou encore le volume poreux peuvent ainsi être déterminés.

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. [5]

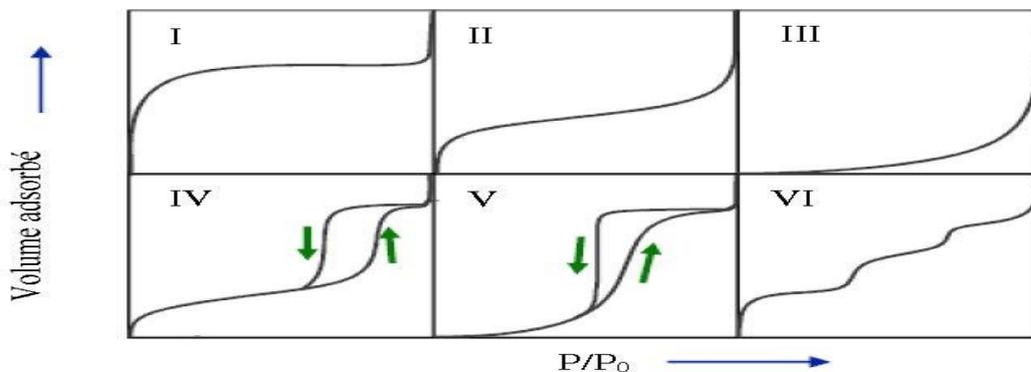


Figure II.4: Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption 1985.

L'IUPAC a classifié les isothermes 5 en six types différents: I à VI [6]. (**Figure II.4**)

- 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-adsorbant 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 [6]. (**Figure II.5**).

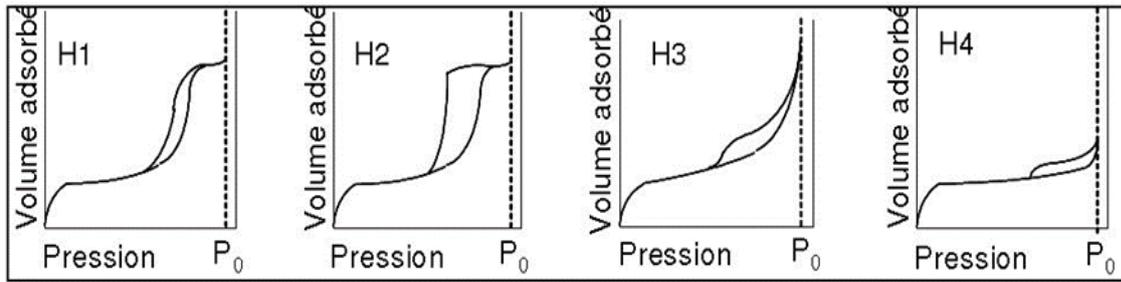


Figure II.5: Les quatre types de boucles d'hystérésis.

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 (m²/g) en général.

$$\frac{p}{V(p^{\circ}-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^{\circ}} \tag{2}$$

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.

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

$$S(BET) = \sigma \frac{V_m N_a}{VM} \tag{3}$$

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

Na: nombre d'Avogadro (6,023. 10²³ mol⁻¹).

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

VM: volume occupé par une mole d'adsorbat.

De plus, lorsque la désorption n'est pas réversible, on observe un phénomène d'hystérèse. Ceux-ci sont également classifiés [6].

- 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.



Figure II.6: Appareil NONOQAM employé pour les mesures BET.

5) Chromatographie sur couche mince (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 migrent 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, déposé en 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 sa 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 les 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.

6) Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) :

La quantification des produits liquides de réaction de conversion de la cellobiose est réalisée sur une HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) Agilent en présence d'un détecteur RID (détecteur par indice de réfraction). La colonne utilisée est une COREGEL

87°C, et l'éluant est de l'eau distillée acidifiée (0.01% mol H₂SO₄). Le débit d'éluant appliqué est de 0.5 ml/min, pour une température de colonne de 80°C. La quantification se fait à partir d'un étalonnage externe classique, en déterminant le coefficient de réponse de chaque produit connu de réaction :

$$A = K c \quad (4)$$

Où **A** : aire du composé à la concentration massique donnée.

K : coefficient de réponse du composé.

C : concentration massique du composé (g/L).

Référence :

- [1]. L. Marcoux, Thèse de Doctorat, Université Laval, **2013**.
- [2]. Llewellyn. P. L. Grillet. Y. Rouquerol. J. Surface Science. 352-354, 468-474. **1996**.
- [3]. Holmes. R. J; S. Zholobenko. M.; R. J.Thursfield. V. L.R. J. Chem. Soc. Faraday Trans, (94), 2025-2032. **1998**.
- [4]. C. C. Freyhardt; M. Tsapatsis; R. F. Lobo; K. J. Balkus; M. E. Davis; Nature, (381).295-298. **1996**.
- [5].S.Brunauer ,L.S. Deming , W.E.Deming et E.Teller , J. Am. Chem. Soc. (62) .1723. **1940**.
- [6].K.S.W.Sing, D.H.Evertt, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerotl et T.Siemieniewska, Pure.Appl.Chem. 57 - 603. **1985**.

CHAPITR III
PARTIE EXPEREMENTAL

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].

Le développement de la catalyse hétérogène s'est fortement accéléré depuis la découverte des matériaux mésoporeux. Ces derniers peuvent être utilisés comme matériaux modèles en raison de leurs grandes surfaces spécifiques, et de leurs distributions de taille des pores qui influent sur les propriétés chimiques.

A l'aide des techniques tel DRX, IR, BET, on peut vérifier la structure et la texture de ces matériaux. Nous avons utilisé :

- ✓ DRX pour déterminer la nature des phases cristallisées.
- ✓ IR pour identifier la formation des groupements fonctionnels.
- ✓ BET pour calculée la surface spécifique.

Les matériaux mésoporeux comme le SBA-15 offrent d'excellentes propriétés comme le support de catalyseur adsorbant en raison de ses caractéristiques texturales et de leur chimie de surface. L'objectif principal de cette étude était de supporter le cobalt (20 % w) dans le matériau mésoporeux ordonné de type SBA-15 et d'étendre la taille des pores avec l'introduction d'un " agent gonflant ", tel que le f, 3,5-triméthylbenzène (TMB), pour être évalué dans la dégradation du phénol. [3]

Par sa caractérisation physico-chimique, il a été confirmé qu'il s'agit d'un matériau mésoporeux ordonné avec une structure hexagonale bidimensionnelle (p6mm) avec une aire spécifique élevée, une distribution étroite des pores et une morphologie typique de ce matériau. [3]

La taille des pores du SBA-15 a été étendue à 19 nm par l'ajout de molécules organiques cosolvantes (TMB) et la taille des particules de cobalt a diminué de 18,8 nm dans le SBA-15 à 6,4 nm en moyenne en le supportant de ce dernier il été modifié avec du TMB ; cette

propriété semble conférer au matériau une plus grande sélectivité dans la conversion du CO₂, ce qui explique sa plus grande activité pour la dégradation du phénol. [3]

Les matériaux mésoporeux SBA-15 est utilisée dans le domaine de la catalyse [4], la séparation [5], l'immobilisation d'enzymes [6], l'adsorption [7], et comme une phase stationnaire en chromatographie [8].

Rahmat et al. [9], montré la possibilité d'utilisation de silice SBA-15 comme support des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Ainsi que le Ti-SBA-15 a suggèrent pourrait être un support approprié pour les catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène. [10]

La fabrication d'un catalyseur SBA-15 mésoporeux par l'utilisation d'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. [11]

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 (la zircone sulfatée) sont étudiées pour l'estérification des acides gras libres à longue chaîne [12].

Fan et al [13]. Examiné Cu-Mn / CeO₂ / SBA-15 pour le processus d'oxydation avancée et prouvé que le support SBA-15 est adapté pour les réactions d'oxydation [13].

Ces dernières années, des catalyseurs à tamis moléculaire sans vanadium à base de Mn, à base de Ce et à base de Co ont été largement étudiés pour le NH₃-SCR à basse température [14-15]. Le SBA-15 pur, qui est composé de SiO₂ amorphe, est électriquement neutre et manque de sites acides et de capacités redox, ce qui limite son utilisation dans le domaine de la catalyse. Le chargement de métaux (Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Ce, Ni, Mo, etc.) sur des tamis moléculaires SBA-15 peut augmenter leur activité catalytique.

Le chargement de métaux (Cu, Fe, Mn, Cr, Co, Ce, Ni, Mo, etc.) sur des tamis moléculaires SBA-15 peut augmenter leur activité catalytique. Cependant, la plupart des études se sont concentrées sur le chargement d'ions métalliques sur SBA-15 qui ont été synthétisés en utilisant des sources de Si pur, c'est-à-dire TEOS [16-17].

Les tamis moléculaires mésoporeux SBA-15 dérivés de cendres volantes de métaux de transition (Fe / Mn) ont été préparés par la méthode d'imprégnation humide et caractérisés par

diffraction des rayons X, isothermes d'adsorption-désorption N₂, température H₂ programmée réduction, spectroscopie photoélectronique par rayons X et microscopie électronique à balayage. [18]

La norfloxacin, une sorte d'antibiotique fluoroquinolone largement utilisé, a été dégradée par le procédé MnOx / SBA-15 / O₃. Le catalyseur préparé possédait une grande surface allant de 405 à 671 m² g⁻¹, ce qui était bénéfique pour la réaction de surface. Le MnOx chargé sur SBA-15 a augmenté avec succès la capacité d'adsorption et l'activité catalytique, et ses propriétés de surface ont joué un rôle important dans le processus catalytique [19].

MnOx / SBA-15 a été choisi comme catalyseur. Les principaux objectifs de cette étude étaient d'évaluer l'activité catalytique de MnOx / SBA-15 et d'explorer le mécanisme de réaction dans l'ozonation de Norfloxacin. Des tests toxicologiques ont également été effectués pour évaluer la capacité de détoxification des processus d'ozonation unique et d'ozonation catalytique [19].

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 [20].

Étude des catalyseurs Co/SBA-15 préparés par des méthodes de chauffage par micro-ondes et conventionnelles et application à la synthèse de Fischer-Tropsch. On déduire deux méthodes de synthèse des tamis moléculaires SBA-15 ont été évaluées : micro-ondes (Co/SBA15-MW) et chauffage conventionnel (Co/SBA15-CH). [21]

Les catalyseurs Co/SBA-15 ont été préparés par imprégnation à l'humidité et ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectrophotométrie de dispersion énergétique, adsorption-désorption de N₂, réduction programmée en température et microscopie électronique à transmission. [21]

Cette synthèse a été réalisée pour évaluer l'activité du catalyseur. L'ajout de cobalt dans le SBA-15 a diminué la surface spécifique du tamis moléculaire. [21]

Tous les SBA-15 imprégnés ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation par voie humide. La présentation de nickel et cobalt été sous forme d'oxyde métallique de NiO et Co₃O₄ après la calcination. [22]

L'analyse XRD à angle faible a montré que tous les catalyseurs synthétisés possédaient une cellule unitaire hexagonale reflétant le SBA-15 à canaux courts. Sa structure a également été bien préservée même après le chargement de Ni et Co. [22]

PARTIE 01 : ETUDE EXPERIMENTAL

I. Préparation du matériau mésoporeux de type SBA-15 :

Le matériau mésoporeux de type SBA-15 est préparé selon le protocole suivant. [23]

Dont 4g de du tribloc copolymère (Pluronic P123) est additionné à une solution d'acide chlorhydrique 7.5 ml a (C= 0.24 mol ; 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 60 °C on ajoute (9.15 ml ; 0.041 mol) de TEOS. On laissé la solution sous agitation pendant 24h.

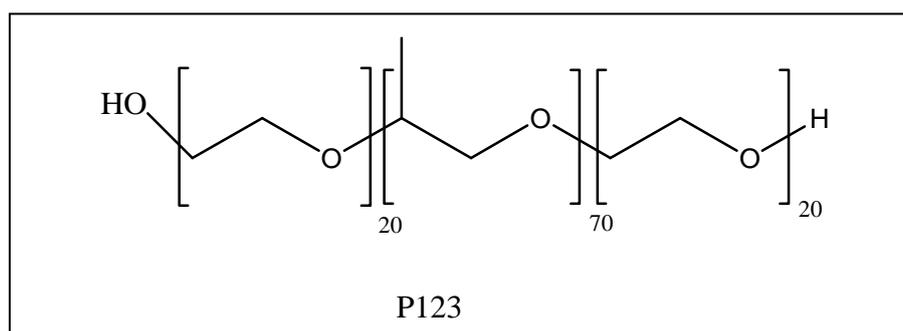


Figure III -1 : copolymère à triblocs P123.

Tableau III -1 : caractéristiques du pluronic 123.

Nom BASF	Etat physique	Poids moléculaire e g/mole	Valeur du PH	Densité g /cm ³	Solubilité dans l'eau	Formule chimique
P123	Pate	5800	5-7,5	1,04	Soluble	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀

La solution est ensuite mise dans des autoclaves en Téflon pendant 48h à 100°C.

Le solide est ensuite filtré, et on l'a 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°/min.

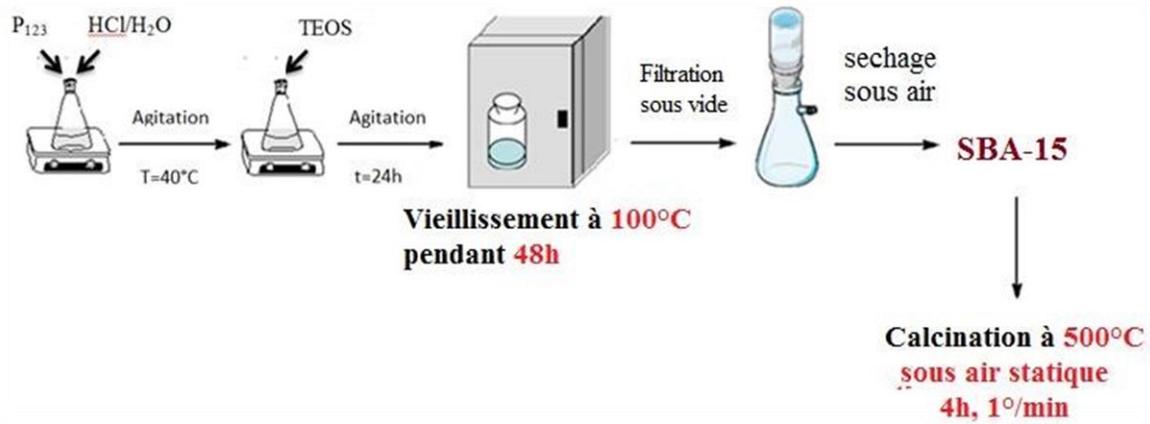


Figure III.2: Synthèse de SBA-15 Calciné [24].

II. Synthèse de Co/SBA-15 :

Nous présentons dans la seconde partie la synthèse des nanoparticules de Cobalt par la méthode de post synthèse suivi d'un aperçu sur les techniques expérimentales utilisées.

Le but principal de cette partie est de mettre en application ce catalyseur dans l'estérification de l'acide gras stéarique pour la production de biodiesel.

1. Généralité sur le Cobalt :

Le cobalt est de la famille de métal de transition, le corps simple cobalt à des propriétés physiques assez voisines de celles du fer et du nickel. D'un point de vue chimique, il est moins réactif que le fer.

C'est un l'élément chimique de numéro atomique (27), de symbole Co, aussi c'est un élément du groupe (9), dont les trois premiers Co, Rh et Ir constituent le groupe du cobalt.

- ✓ Configuration électronique : [Ar] 3d⁷ 4s².
- ✓ Masse atomique : 58,933 g/mol.
- ✓ Etat ordinaire : solide (ferromagnétique).
- ✓ Masse volumique : 8,9 g.cm⁻³ (20° C).

2. Synthèse par voie Post-synthétique de Co /SBA-15 :

Les matériaux mésoporeux monométalliques de type Co/SBA-15 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type SBA-15. Avec les rapports Si/Co= 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 nitrates de cobalt, dans un ballon de rotavapeur dans le but d'obtenir respectivement Si/Co =60.

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

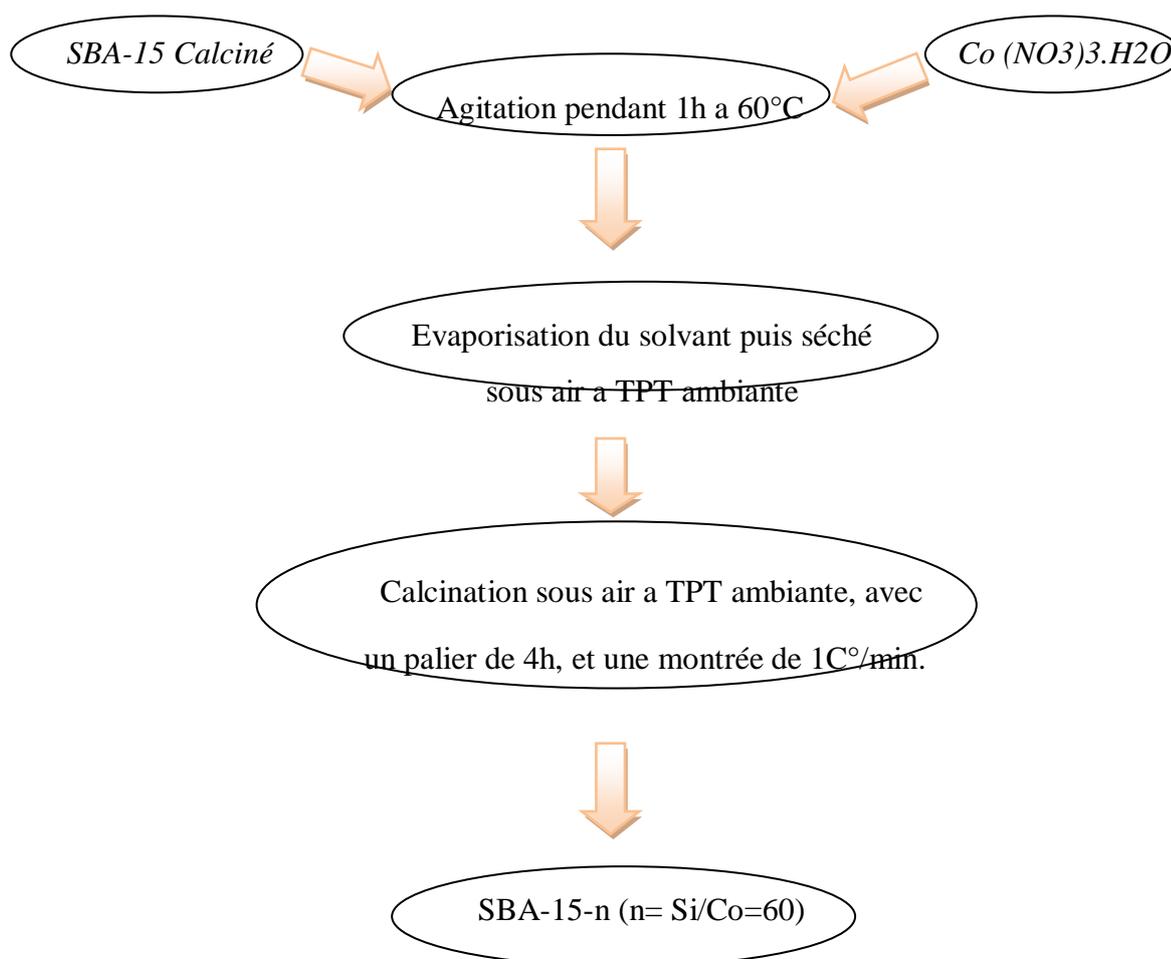


Figure III.3 : Protocole de synthèse des matériaux Co/SBA-15(n) par voie post-synthétique.

PARTIE 02 : Résultat et discussions**1) Etude par diffraction des Rayon X (DRX) :**

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs (Co/SBA-15(60)) sont montrés à la figure ci-dessous Dans la région de faible angle ou 2Θ est entre (10° et 80°) :

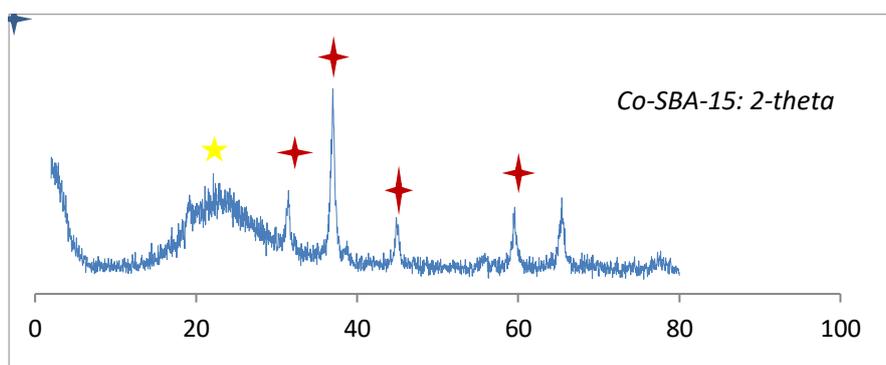


Figure III.4 : Caractérisation par des DRX des matériaux Co/SBA-15(60).

La figure montre que pour les matériaux SBA-15 incorporés de cobalt, un pic caractéristique d'un copolymère a été détecté

Dans la matrice du SBA-15 ou sous forme d'une phase amorphe. Une large bande est observée pour des valeurs de θ comprises entre ($2\Theta = 15^\circ - 25^\circ$) caractéristique de la propriété amorphe des parois. La structure mésoporeuse ordonnée est restée intacte après chargement des espèces Co.

Il faut également noter que la diffraction des rayons X pour des valeurs comprise entre 40° et 80° ne montre pas de raies de diffraction pour le rapport Si/Co= 60 ce qui montre que les espèces de Co_3O_4 sont bien dispersées ou en très faible quantité pour être détectables.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux Co-SBA15(n) montrent la présence de quatre pics à $2\theta = 32^\circ, 37^\circ, 45^\circ, 58^\circ$ caractéristiques de Co_3O_4 . [10]

2) Caractérisation par FTIR :

Le tableau en dessous résumé les bande d'adsorption du matériau SBA-15 et Co/SBA-15 :

Tableau III.1: Bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co/SBA-15.

Echantillon	SBA-15	Co/SBA-15
Si/Co	–	60
Bande d'élongation Si-O-Si	1083	1069,15
Bande de vibration Si-OH	959	966,18
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	807,2	805,30
Bande de déformation Si-O-Si	471	466,31

La bande autour de (960 cm^{-1}) a été attribuée à la vibration Si-O dans le groupe SiOH dans le matériau SBA-15 purement silicaté. Dans les matériaux Co/SBA-15, la bande autour de (960 cm^{-1}) peut être interprétée comme enveloppant deux bandes de vibrations SiOH et Co-O-Si [25].

3) Etude par adsorption d'azote:

Tableau III .2 : Surface spécifique de Co/SBA-15 :

	Surface spécifique (m^2/g)	Volume de pore (cm^3/g)
BJH: adsorption	234,72	0,44
BJH : désorption	328,74	0,48
P/P₀	402,73	-
BET	410,034	-

Le tableau montre que la surface spécifique après imprégnation du matériau mésoporeux par le Cobalt diminue ce qui confirme l'incorporation du Cobalt dans ce matériau ; en effet cette diminution de la surface spécifique peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de Cobalt les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'Azote. Cette observation est en accord avec celle d'autres auteurs [26-27].

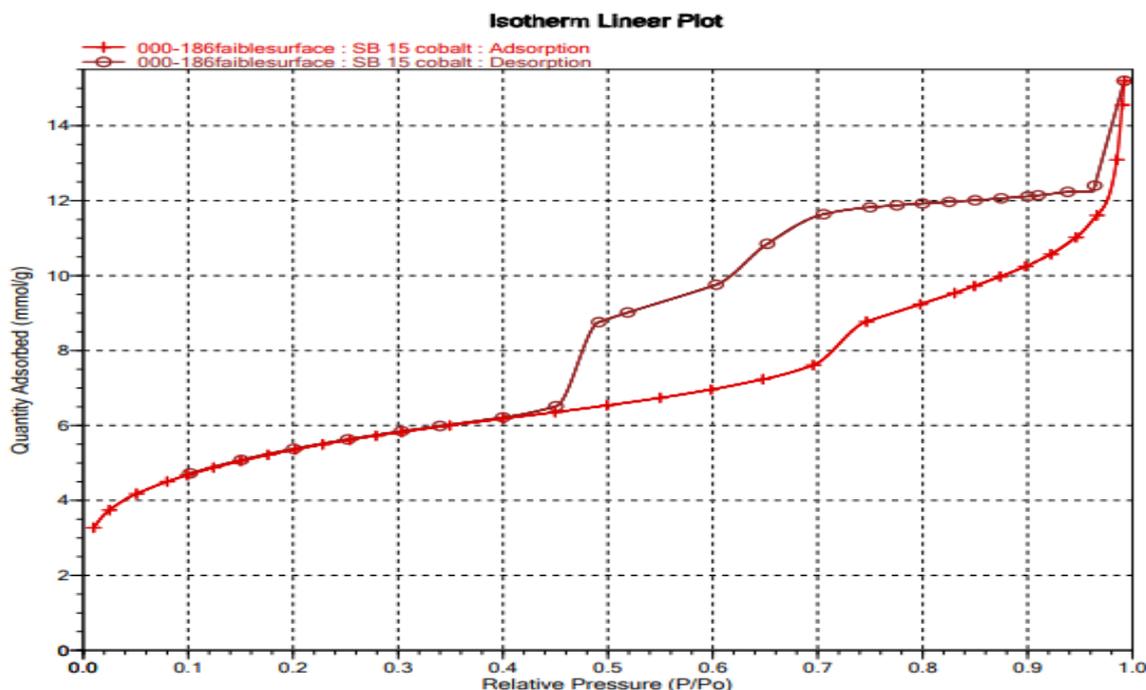


Figure III.5 : Isotherme d'adsorption-désorption de matériaux Co/SBA-15.

Le Catalyseur Co/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 mésoporeux des tubes (Jacobson et al, 2008 ; Moralès et al, 2011) [28,29].

La condensation capillaire pointue l'étape de l'isotherme du matériel indique la condensation d'azote dans des mésopores et même après l'incorporation de nickel la commande des mésopores 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 Co/SBA-15(60) est de (410,034 m²/g). Co/SBA15(60), préparé par voie post-synthétique.

La diminution importante de la surface spécifique et du volume poreux du matériau Co/SBA15 (60) peut s'expliquer par l'obstruction partielle des pores par les espèces de nickel les rendant moins accessibles à l'adsorption de l'azote.

Conclusion :

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du cobalt dans le matériau mésoporeux SBA-15 par la voie post-synthèse, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Co utilisé dans le gel de synthèse.

La synthèse de l'oxyde de cobalt en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux de surface spécifique bien inférieure à celle de la SBA-15.

Référence :

- [1]. Srinivasa.M, Srinivasua.P, Bhargava.K, Kantama.M, Catalysis Today (208), 66– 71, **2013**.
- [2]. Li .Sh, Li .K, Hao.J, Ning.P, Tang .L, Sun.X. Chemical Engineering Journal (302), 69–76, **2016**.
- [3]. Co/sba-15 modifié au TMB dans la dégradation du phénol : J. appl. restechmol (16) no.5 Ciudad de México oct. **2018**.
- [4]. Guerba .H .thèse de Doctorat. université ferhat abbas –setif-1. **2014**.
- [5]. X. Liu, X.Shi, H. Wang, H.Zhang, Microporous and Mesoporous Materials, (200), 165. **2014**.
- [6]. Humphrey H.P. Yiu, Paul A. Wright, Nigel P. Botting, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, (15), 81. **2001**.
- [7]. S.Wang, K.Wang, C.Dai, H. Shi, J. Li, Chemical Engineering Journal, (262), 897. **2015**.
- [8]. M. U. Martines, E.Yeong, M. Persin, A. Larbot,W.F.Voorhout, C.K.U. Kübel, P. Kooyman, E.Prouzet, C. R. Chimie (8),627. **2005**.
- [9]. Rahmat, N.; Zuhairi, A.A.; Rahman Mohamed, A. Am. J. Appl. Sci. (7), 1579–1586. **2010**.
- [10]. Laniecki, M.; Wojtowski, M. Titania modified SBA-15 as the support for molybdenum based catalysts. Stud. Surf. Sci.Catal. (158), 757–764. **2005**.
- [11].Barros SDT, Coelho AV, Lachter ER, San Gil RAS, Dahmouche K, Pais da Silva. Renew Energy; (50), 585–9. **2013**.
- [12]. X-Rong. Chen, Y.Hsu Ju, C.Yuan Mou. J. Phys. Chem. C. (111), 18731-18737. **2007**.
- [13]. J. Fan, X. Jiang, H. Min, D. Li, X. Ran, L. Zou, Y. Sun, W. Li, J. Yang, W. Tang, G. Li, D. Zhao, J. Mater. Chem. A (2), 10654-10661. **2014**.
- [14]. J.H. Li, H.Z. Chang, L. Ma, J.M. Hao, R.T. Yang. Catal. Today (175), 147–156. **2011**.
- [15]. C. Wang, J. Wang, J.Q. Wang.T. Yu, M.Q. Shen, W.L. Wang, W.Li. Appl.Catal.BEnviron. (204), 239–249. **2017**.
- [16]. H.Y. Yan, H.X. Qu, H.P. Bai, Q. Zhong, Property, active species and reaction mechanism of NO and NH₃ over mesoporous Fe-Al-SBA-15 via microwave assisted synthesis for NH₃-SCR, J. Mol. Catal. A Chem. (403). 1–9. **2015**.
- [17]. J. Li, C.W. Yang, Q. Zhang, Z. Li, W. Huang. Catal. Commun. (62), 24–28. **2015**.

- [18]. Ge Lia, b, Baodong Wanga. Catal Communi. (108), 82–87. **2018**.
- [19]. W. Chen et al. Separation and Purification Technology (173).99–104. **2017**.
- [20]. C.Ochoa-Hernández, Y.Yang, P.Pizarro, Catalysis Today (210).81 –88. **2013**.
- [21]. J. R. Jocielys, A. N. F. Fabiano and G. F. R. Meiry, Appl. Catal., A: General (468), 32–37. **2013**.
- [22]. Synthèse et caractérisation des espèces de nickel et de cobalt dans le SBA-15 : Sans accès Publié en ligne. **2019**.
- [23]. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepparg, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schelenker, J. Am. Chem. Soc., (114), 10834. **1992**.
- [24]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, science (279), 548-552. 1998.
- [25]. X.J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. (34), 2694. 1995.
- [26]. A. Khodakov, A.G. Constant, R. Bechara and V.L. Zholobenko, J.Cata. (206), 230. 2002.
- [27]. S. Bessell, Appl. Cata., (126), 235, 1995.
- [28] Morales I. J., Gonzalez J., Torres S., Lopez P. M., A. J. Aluminum doped SBA-15 silica as acid catalyst for the methanolysis of sunflower oil. Applied Catalysis B: Environmental, (105).p.199-205, 2011.
- [29] Jacobson, K., Gopinath R., Meher L. C., Dalai, A. K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B: Environmental. (85), p. 86-91, 2008

CHAPITRE IV
SYNTHESE DU BIODIESEL

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 suscitent 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 socio-économique. Elle suscite 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-pétro-diesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange.

I. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE :**A. Les biocarburants :****1. Définition :**

Les biocarburants sont des carburants produits à partir de matériaux organiques renouvelables et non-fossiles. Ils sont des sources énergétiques qui les distinguent des autres sources d'énergie non fossiles, à l'instar de l'énergie des vagues, et l'éolienne. De plus, quel que soit la forme des biocarburants (solide, liquide, ou gazeux), il est clair que c'est une énergie durable, et renouvelable puisqu'elle est d'origine végétale et animale, et donc elle peut être remplacée après une courte période [4].

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 de combustibles fossiles, non renouvelables.

3. Les huiles usagées comme source de biodiesel :

Comme toutes les activités économiques, le secteur de la restauration est un producteur de déchets et plus particulièrement des huiles alimentaires usagées, essentiellement des huiles de friture. La valorisation de ces huiles usées en biodiesel évite leur déversement dans le réseau d'assainissement et par conséquent la protection des installations de traitement des eaux et l'environnement.

Toutes les études montrent que l'utilisation des huiles de cuisson (friture) usées est plus rentable que celle des huiles vierges. Le coût de production du biodiesel à partir des huiles usées est non seulement inférieur à celui obtenu à partir des huiles vierges mais également inférieur à celui du diesel. [5]

B. Définition de biodiesel :

Le biodiesel est défini comme un ester d'acide gras monoalkyle (de préférence les esters méthyliques et éthyliques), représente un carburant alternatif similaire au diesel conventionnel.

Il est généralement produit à partir d'huile végétal pure, de graisse animale, de suif, d'huile végétal non comestible et huile de cuisson usagée.

Sa biodégradabilité, sa non-toxicité et son absence de soufre et d'aromatiques le rendent avantageux par rapport à la diesel essence conventionnelle. Il émet moins de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre autres que les oxydes d'azote. [6]

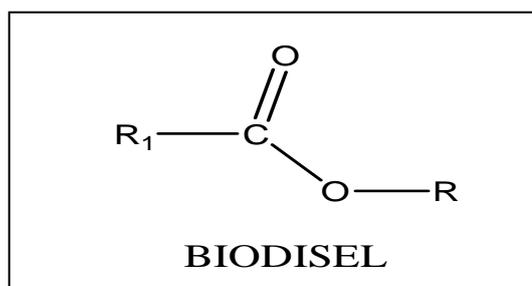


Figure IV.1 : La formule du Biodiesel.

1. Procédé de production de biodiesel :

La production de biodiesel est caractérisée par le type de catalyse et son mode de fonctionnement. A cet effet, il existe deux principaux types de catalyses à savoir :

Une catalyse homogène et une autre hétérogène qui fonctionnent soit en mode continu ou discontinu. Il est à rappeler que, la catalyse est par définition, l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but d'accélérer la cinétique de cette conversion.

La production de biodiesel, utilisable dans tout type de moteur Diesel à combustion, est envisageable par différentes voies de synthèse, et l'utilisation d'huiles dans un moteur Diesel est même envisageable sans passer par une modification préalable.

On trouve quatre grandes voies d'utilisation des huiles dans un moteur Diesel [7, 8, 9] :

- ✓ Utilisation directe ou par mélange.
- ✓ Microémulsion.
- ✓ Craquage thermique par pyrolyse.
- ✓ Transestérification.

L'utilisation directe ou par mélange avec du Diesel standard a pour avantage d'être utilisable dans tous les moteurs Diesels, d'avoir un pouvoir Calorifique (PC) relativement élevé et d'être facile à mettre en œuvre. En revanche le mélange possède une viscosité élevée, l'huile étant environ dix fois plus visqueuse que le Diesel, une réactivité élevée des espèces non saturées présentes dans le mélange et une volatilité faible. [9]

Conformément au besoin d'une production verte et plus propre, l'objectif de la présente étude est de fabriquer un catalyseur recyclable hybride organique-inorganique avec les sites acides de Bronsted et de Lewis pour la production en un seul pot de biodiesel à partir des matières premières d'huile acide à faible coût. [10]

Selon l'EASAC, l'évolution du biodiesel est classée en quatre générations. La culture sur des terres ou des eaux arides et semi-arides, le rendement des cultures, l'effet sur l'approvisionnement alimentaire, le rendement du biodiesel, le contenu énergétique, l'économie neutre en carbone, la disponibilité facile et la viabilité économique sont les principaux facteurs à l'origine de l'évolution des générations de biodiesel. [11]

Les matières premières à base d'algues de troisième génération sont meilleures que celles de première et deuxième génération en raison de leur teneur élevée en énergie, de leur teneur élevée en huile et de leur nature moins polluante. Quatrième génération de biodiesel produit à partir de la biologie synthétique, qui améliorera les diverses propriétés physicochimiques du biodiesel pour atteindre une économie neutre en carbone. Parmi tous les procédés de production de biodiesel ; la transestérification est le procédé le plus adapté, car il produit du biodiesel à haut rendement, aux propriétés comparables au diesel. [11]

D'un autre côté, à cause de la complexité et de la non-linéarité des processus de production et d'utilisation du biodiesel, des outils de modélisation rapides et précis sont nécessaires pour leur conception, leur optimisation, leur surveillance et leur contrôle. Les techniques d'apprentissage automatique (ML) basées sur les données ont démontré une capacité prédictive supérieure par rapport aux méthodes conventionnelles de modélisation de processus aussi complexes. Parmi les techniques de ML disponibles, la technologie du réseau de neurones artificiels (ANN) est l'approche la plus largement utilisée dans la recherche sur biodiesel. [12]

a) Synthèse par transestérification :

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.

b) 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 [13]. L'eau peut être éliminée par évaporation en utilisant des tamis

moléculaires ou des sels déshydratants [13]. Malgré le fait que les méthodes chimiques d'élimination de l'eau sont beaucoup plus efficaces [13].

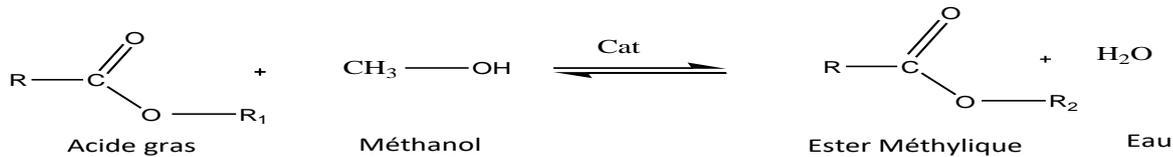


Figure IV.2 : Réaction général d'estérification.

c) Synthèse de biodiesel par estérification des acides gras :

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 [14].

2) Acide stéarique :

- **Rappel :** C'est un acide gras aliphatique carboxylique donc à chaîne carbonée linéaire saturé, c'est à dire sans aucune double liaison entre les atomes de carbone. Son nom scientifique est l'acide octadécanoïque.
- **Particularité :** C'est un solide blanc de point de fusion assez bas : 70°C et à haut pouvoir calorifique : 40 MJ/kg ou 4x10⁷ J/kg.

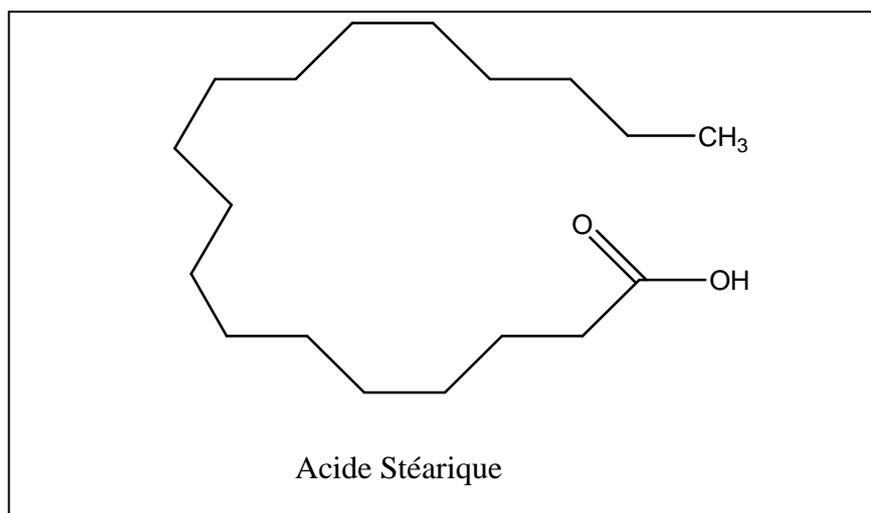


Figure IV.3 : La formule semi développée l'acide stéarique.

Le biodiesel est un carburant écologiquement viable en raison de l'épuisement des ressources en combustibles fossiles. Dans cette recherche, la méthode d'électrolyse (EM) avec électrode en graphite a été utilisée pour cette synthèse à partir d'huile de cuisson usagée (WCO) comme matière première durable.

Pour réaliser le processus de transestérification des huiles de cuisine usagées, la température ambiante a été choisie. Les effets du rapport méthanol/WCOs et de la concentration d'hydroxyde de sodium ou de potassium comme catalyseur sur la conversion du biodiesel ont été soigneusement étudiés. [15].

Malgré tous ces avantages environnementaux, le biodiesel n'a pas pu être utilisé à grande échelle comme carburant de remplacement complet du diesel conventionnel. La principale raison, mentionnée à plusieurs reprises par de nombreux chercheurs, est son coût de production plus élevé. La réduction du coût de production du biodiesel (coût unitaire de production) peut être obtenue en améliorant la productivité des technologies pour augmenter le rendement, en réduisant le coût des investissements et en réduisant le coût des matières premières. [16] pour la préparation de biodiesel

Des catalyseurs à base de lithium/CaO et de cérium/silice ont été utilisés individuellement. [17]

L'huile de Cozla a l'ajout de catalyseur d'hydroxyde de potassium été utilisée par réaction de transestérification. [18]

Le catalyseur basé sur le MgO/SBA-15 en estérification des acides gras,

L'huile de Jatropha à partir du méthanol et d'éthanol et ont obtenu de rendements respectifs de 92 et 90%. Pour le méthanol, ils utilisèrent comme catalyseur NaOH à 1%, le temps de réaction 1h .En ce qui concerne l'éthanol, la du catalyseur KOH est de 1% Pendant 5h. [19]

Des catalyseurs enzymatiques efficaces ont également été utilisés dans les réactions d'estérification et de transestérification, mais utilisés dans certains cas avec parcimonie en raison de leur désactivation à des températures plus élevées et d'une séparation difficile (seulement améliorée dans les biocatalyseurs immobilisés, c'est-à-dire les lipases). [2]

II. La Partie expérimentale:

a) Synthèse de biodiesel

1- Synthèse de l'ester éthylique à partir de l'acide stéarique et le éthanol :

On a essayé d'effectuer cette réaction d'estérification en 70°C mettant l'acide dans l'éthanol en présence d'un catalyseur mésoporeux Co/SBA-15 pour un rapport (70) et une masse de catalyseur pendant 8h.

2- Protocole de la synthèse :

La synthèse de biodiesel se fait en quatre étapes suivantes :

2-1- la réaction (l'estérification) :

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

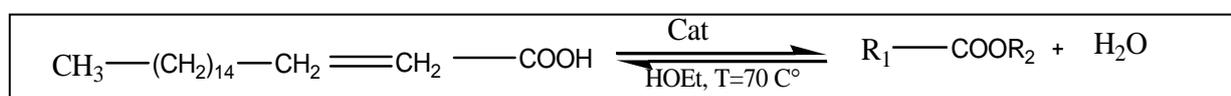


Figure IV.4 : Réaction d'estérification d'acide stéarique.

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 8h (montage à reflux).

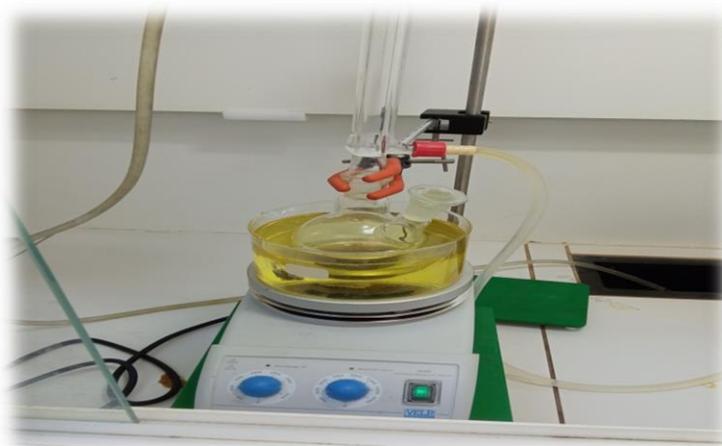


Figure IV.5 : Synthèse de l'ester éthylique à partir de l'acide stéarique et l'éthanol.

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



Figure IV.6 : Le filtrat de catalyseur.

3- L'évaporation du solvant :

La solution obtenue doit être évaporé le solvant pour éliminer l'alcool. Placer la solution dans un rotavapeur avec 40C°, et de 130 de Toure. (*Figure III.5*)



Figure IV.7 : 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 pèse.



Figure IV.8 : Séchage de l'ester éthylique à l'air libre.

III. Résultats et discussions :

1. Caractérisation par spectroscopie FTIR:

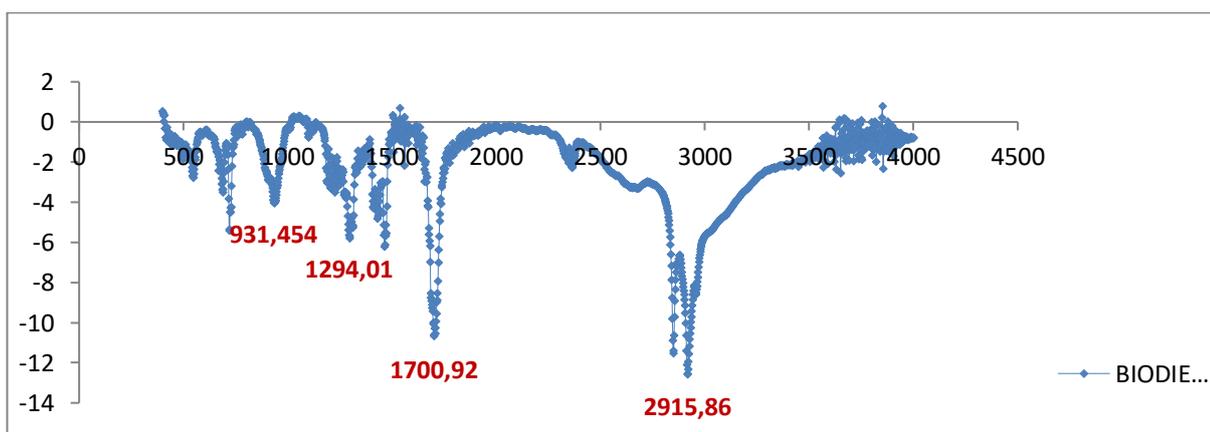


Figure IV.9 : Spectroscopie FTIR du Biodiesel.

Dans notre spectre, la bande d'acide carboxylique (O-H) attribuées au large pic entre est présenté autour de (3000-3500 cm^{-1}).

On remarquer une bande est également présente d'ester autour de (1000-1300 cm^{-1}), qui interprète ainsi une bande de (1680-1750 cm^{-1}) présente les composés carboxyliques, donc cette interprétation indique que notre produit le biodiesel été bien interprété.

Tableau IV.1 : Les bandes de caractérisation du Biodiesel.

	ϑ (cm^{-1})
Bande de composé carboxylique C=O	1700,92
Bande d'acide carboxylique O-H	2915,86
Bande d'ester C-O	1294,01

2. 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 éthanol).

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

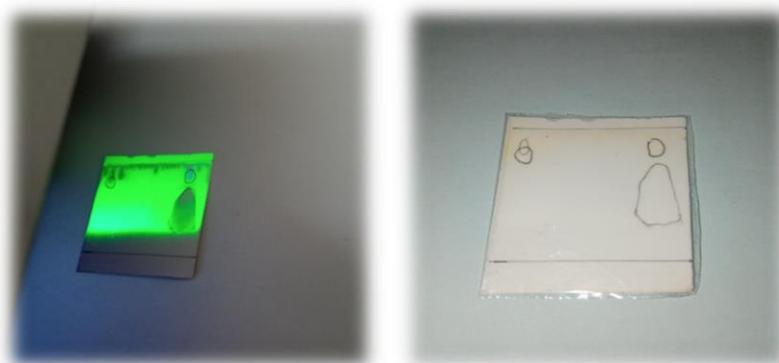


Figure IV.10 : Caractérisation par CCM.

A. Le rapport frontal est réalisé par l'équation suivant :

$$R_f = \frac{l}{d} \quad (R_f < 1) \quad (4)$$

Tableau IV.2 : Résultats du calcul de R_f .

d (cm)	l (cm)	R_f
3,1	1,5	0,43

B. Rendement de la réaction d'estérification:

On doit calculer le rendement de biodiesel du catalyseur (70) :

$$R = \frac{\text{masse expérimental du biodiesel}}{\text{masse théorique de biodiesel}} \times 100 \quad (5)$$

Le tableau ci-dessous résume le résultat de rendement de notre synthèse :

Tableau IV.3 : Les résultats de rendement des biodiesel.

<i>Produit</i>	<i>R%(7h)</i>	<i>R%(24h)</i>
Biodiesel	80	71

A titre de comparaison, on réalise deux différents rendements, le premier à (7h) du la fin de la réaction, et le deuxième c'est après (24h) quand notre produit a été séché à l'air libre la quantité diminue.

Conclusion :

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 d'éthyle.

La réaction d'estérification de l'acide stéarique et l'éthanol sur les catalyseurs de cobalt supportés sur SBA-15 conduit à la formation d'ester éthylique sous le nom de biodiesel et ceci quel que soit le rapport utilisé Si/Co = (70).

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.

Références :

- [1].T.C.G. Kibbey, L. Chen, L.D. Do and D.A. Sabatini, Fuel, 116-432, **2014**.
- [2].G.H. Huang, F. Chen, D. Wei, X.W. Zhang and G. Chen, Appl. Energy, 87-38, **2010** .
- [3].Lang X, Dalai AK, Reaney MJ, Hertz PB. Biodiesel esters as lubricity additives: effects of process variables and evaluation of low-temperature properties. Fuels International pp 207-227, **2001**.
- [4].H. Scragg Alan, biofuels Production, application and development, CAB International, (2009).
- [5].C. Dobarganes, Formation and analysis of high molecular-weight compounds in frying fats and oils. OCL, Vol. 5, n°1, p. 41-47, **1998**.
- [6].Sulaiman Al-Zuhair, Biofuels, Bioproducts and Biorefining: Innovation for sustainable economy 1 (1), 57-66, **2007**.
- [7].D.Y.C. Leung, X. Wu, and M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy, 87(4):1083–1095, **2010**.
- [8].F. Ma and M.A. Hanna. Biodiesel production: a review. Bioresource technology, 70 (1):1–15, **1999**.
- [9].A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan. Use of vegetable oils as i.c. engine fuels-a review. Renewable Energy, 29(5):727–742, **2004**.
- [10].Wenlei Xie, Fei Wan. Journal de génie chimique (365), 40-50, **2019**.
- [11].Digambar Singh, Dilip Sharma, SL Soni, Sumit Sharma, Pushpendra Kumar Sharma, Amit Jhalani. Carburant (262), 116553, **2020**.
- [12].Mortaza Aghbashlo, Wanxi Peng, Meisam Tabatabaei, Soteris A. Kalogirou, Salman Soltania. Progrès en sciences de l'énergie et de la combustion (85), 100904, **2021**.
- [13].Ouadah .F; cour de chimie organique.
- [14] P.B. Rasmussen, E. Friis, E. Chemiewinkel, Research and Consultancy Centre on Chemistry, Amsterdam, **1994**.

[15].Synthèse écologique de biodiesel à partir d'huiles moteur usées en utilisant une technique d'électrolyse avec des électrodes en graphite: (270), 117582, **2020**.

[16].Activation hétérogène du peroxymonosulfate renforcée par les ultrasons par un catalyseur bimétallique Fe-Co/SBA-15 pour la dégradation de l'orange II dans l'eau : Économie de la production de biodiesel : (168), P : 74-84 , **2018**.

[17].R.Malhotra, A.Ali. RENE 9498. S0960-1481(17)31197-7. **2017**.

[18].Synthèse écologique de biodiesel à partir d'huiles moteur usées en utilisant une technique d'électrolyse avec des électrodes en graphite. (270),117582 , **2020**.

[19].L. Meher C, Vaidya, S. Dharmagadda, S. Naik, N, Bioresource, Technol, 97,1392-7, **2006**.

[20].Hamad B.thèse doctorat .université claud bernard-lyon-1.page 34. **2009**.

CONCLUSION

GENERAL

Conclusion générale

Ce travail est divisé en deux volets :

1) Le premier volet concerne la préparation des matériaux mésoporeux à base de cobalt

- ✓ L'objectif principal de ce dernier est la préparation de catalyseur à base nanoparticules de Cobalt supporté par un matériau mésoporeux de type SBA-15 appliqués à la réaction d'estérification des acides carboxyliques.
- ✓ La méthode qui été élaborée pour cette synthèse: synthèse par voie post-synthétique.

A l'aide des techniques des caractérisations tel que le DRX, FTIR, BET, CCM nous avons montré que :

- L'introduction de métal (Cobalt) 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/Co utilisé dans le gel de synthèse.

2) Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en catalyse acide:

Les résultats de l'estérification des acides stéarique sur le catalyseur synthétisé qui ont montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

- le temps de réaction :

Le temps de réactions (8h) jeu un rôle nécessaire pour que le catalyseur montre une activité et un rendement similaire.

- la teneur du métal

Le catalyseur Co/SBA-15(60) est très actifs quel que soit le rapport Si/Me.

- la nature du métal

Pour le rapport Si/Co=60 nous donne un très bon rendement pour la masse de (0.43 g).

Ces résultat montrent que l'activité de catalyseur dépend de la teneur de métal ajouté au SBA-15, ainsi que l'estérification de l'acide stéarique sur une masse connu de catalyseur mésoporeux, présent un bon rendement. Ensuite on a étudié l'influence des paramètres tel que pH de milieu, la température, copolymère tribloc..., sur cette réaction.

A l'aide de la spectroscopie infrarouge nous avons identifié le biodiesel retenu, sa nous confirme que le biodiesel synthétisé est bien d'esters éthylique des acides gras.

ملخص:

تنقسم أطروحة الماجستير هذه إلى جزأين:

الجزء الأول هو مساهمة في دراسة المواد المسامية والتي تلعب دورًا رئيسيًا في مجال الحفز الكيميائي. لقد قمنا بتكوين مادة مسامية من النوع Co / SBA -15 ، في ظل ظروف حمضية في وجود بوليمر تريبيوك كوبوليمر (Pluronic 123) ومصدر سيليكات (TEOS)

لقد قمنا بتطوير مادة Co / SBA-15 mesoporous من خلال مسار ما بعد التوليف ، لتعديل الهيكل السداسي والسطح المحدد للمواد المسامية.

تتميز المواد المعدة بتقنيات تحليلية مختلفة DRX ، BET ، FTIR ، تعرض الهيكل السداسي والسطح المحدد للمادة ودراسة العلاقة مع النشاط التحفيزي.

يتعلق الجزء الثاني بتطبيق هذه المحفزات في أسترة الأحماض الدهنية) حمض الستريك (في وجود كحول) ميثيل / إيثيل (للحصول على وقود الديزل الحيوي.

من تفسير دالة $C = O$ التي تشير إلى وجود إستر إيثيل الأحماض الدهنية ومحفز Co / SBA-15 ، وإنتاجية إستر جيدة جدًا ونشاط محفز مرتفع.

الكلمات المفتاحية : ميسوبوروس ، Co، SBA-15 ، مابعدالتخليق ، أسترة الأحماض الدهنية ، إستر إيثيلي،بيوكربير ، بيوديزل.

Résumé :

Ce travail de master est divisé en deux parties :

La première partie est une contribution à l'étude des matériaux mésoporeux qui présentent un rôle principal dans le domaine de la catalyse. Nous avons synthétisé le matériau mésoporeux de type Co/SBA -15, dans des conditions acides à la présence d'un copolymère tribloc (Pluronic 123) et d'une source de silice (TEOS).

Nous avons élaboré le matériau mésoporeux de type Co/SBA-15 par la voie post-synthèse, pour modifier la structure hexagonale et de surface spécifique des matériaux mésoporeux.

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse : DRX, BET, FTIR, présente la structure hexagonale et la surface spécifique élevée du matériau et l'étude des relations avec l'activité catalytique.

La deuxième partie concerne l'application de ces catalyseurs dans l'estérification des acides gras (Acide Stérique) en présence d'un alcool (méthyle/éthyle) pour obtenir le biodiesel.

D'après l'interprétation de la fonction $C=O$ qui indique la présence d'ester éthylique d'acide gras et le catalyseur Co/SBA-15, un très bon rendement de l'ester et une importante activité de catalyseur.

Mots clés: mésoporeux, SBA-15, Co, post-synthèse, estérification d'acide gras, ester éthylique, biocarburant, biodiesel.

Abstract:

This master thesis is divided into two parts:

The first part is a contribution to the study of mesoporous materials which present a main role in the field of catalysis. We have synthesized the mesoporous material of type Co/SBA -15, under acidic conditions in the presence of a triblock copolymer (Pluronic 123) and a silica source (TEOS).

We have elaborated the Co/SBA-15 mesoporous material by the post-synthesis route, to modify the hexagonal structure and specific surface of the mesoporous materials.

The prepared materials are characterized by different analytical techniques: DRX, BET, FTIR, presents the hexagonal structure and the specific surface of the material and the study of the relationship with the catalytic activity.

The second part concerns the application of these catalysts in the esterification of fatty acids (Steric Acid) in the presence of an alcohol (methyl/ethyl) to obtain biodiesel.

From the interpretation of the C=O function which indicates the presence of fatty acid ethyl ester and the Co/SBA-15 catalyst, a very good ester yield and high catalyst activity.

Keywords: mesoporous, SBA-15, Co, post-synthesis, fatty acid esterification, ethyl ester, biofuel, biodiesel.